

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B29C 33/56

//(B29K683:00,21

:00,B29L30:00)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99123554.1

[43]公开日 2000年6月21日

[11]公开号 CN 1256995A

[22]申请日 1999.11.11 [21]申请号 99123554.1

[30]优先权

[32]1998.11.11 [33]DE [31]19851945.1

[71]申请人 莱茵化学莱茵瑞有限公司

地址 联邦德国曼海姆

[72]发明人 W·格拉佩 J·克罗特

F·R·齐尔默 H·瓦格纳

K·H·舒马赫尔

B·肖兰德

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 脱模剂

[57]摘要

本发明涉及一种无填料脱模剂,包含一种水乳液,它包含可彼此起反应的硅氧烷体系,并包含一种硅溶胶。该脱模剂特别适合作为脱模剂用于轮胎的生产。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种脱模剂，它包含在水乳液中的：

i) 包含至少 2 种彼此反应并交联的硅氧烷成分的体系，所述体系选自，

5 (A) 彼此通过缩合起反应的硅氧烷成分，或者

(B) 彼此通过加成起反应的硅氧烷成分，以及

ii) 含水胶体沉淀法白炭黑(硅溶胶)。

2. 权利要求 1 的脱模剂，其中通过缩合起反应的硅氧烷成分体系
10 (A) 包含水乳液中的含 Si-OH 端基基团的聚二甲基硅氧烷(A-1) 以及
能够交联的硅氧烷(A-2)。

3. 权利要求 1 的脱模剂，其中通过缩合起反应的硅氧烷成分体系
(B) 包含水乳液中的含至少 2 个不饱和烃基基团的有机聚硅氧烷(B-1)
以及甲基氢聚硅氧烷(B-2)。

4. 权利要求 1 的脱模剂，其中含水胶体沉淀法白炭黑包含，以该
15 硅溶胶为基准，15-40 wt% 平均粒度 6-50 nm 的沉淀法白炭黑。

5. 权利要求 1 的脱模剂，它包含 5-35 wt% 能通过缩合彼此起反
应的硅氧烷成分(A)的乳液及 0.5-5 wt% 含水胶体沉淀法白炭黑，其
中每种情况均以脱模剂总量为基准。

6. 权利要求 1 的脱模剂，它包含 5-35 wt% 能通过加成彼此起反
20 应的硅氧烷成分(B)的乳液及 0.5-5 wt% 含水胶体沉淀法白炭黑，其
中每种情况均以脱模剂总量为基准。

7. 权利要求 1 的脱模剂，它包含附加成分，这些成分选自抗菌剂、
防腐剂、润湿剂、增稠剂、稳定剂、消泡剂、缓蚀剂以及着色剂。

8. 一种充气轮胎的硫化方法，包括在硫化前将一种脱模剂施涂到
25 胶囊和/或轮胎胶坯上的步骤，其中所述脱模剂包含在水乳液中的：

i) 包含至少 2 种彼此反应并交联的硅氧烷成分的体系，所述体系
选自，

(A) 彼此通过缩合起反应的硅氧烷成分，或者

(B) 彼此通过加成起反应的硅氧烷成分，以及

30 ii) 含水胶体沉淀法白炭黑(硅溶胶)。

9. 权利要求 8 的方法，其中所述施涂是采用喷涂或刷涂完成的。

10. 权利要求 8 的方法，其中脱模剂的施涂量在 5-50 g/m² 的范

围。

11. 一种包含脱模剂的水乳液，该脱模剂包含在水乳液中的：

i) 包含至少 2 种彼此反应并交联的硅氧烷成分的体系，所述体系选自，

5 (A) 彼此通过缩合起反应的硅氧烷成分，或者

(B) 彼此通过加成起反应的硅氧烷成分，以及

ii) 含水胶体沉淀法白炭黑。

12. 权利要求 11 的水乳液，它用于充气轮胎的生产。

10 13. 权利要求 11 的水乳液，它用于在轮胎胶坯硫化之前涂布胶囊和/或内衬。

14. 权利要求 13 的水乳液，其中涂覆表面的施涂量为 $8 \sim 50 \text{ g/m}^2$ 。

说明书

脱模剂

5 本发明涉及一种无填料脱模剂，该脱模剂包含可彼此起反应的硅氧烷体系的水乳液并包含一种硅溶胶，它另外还赋予以其处理过的表面以良好的滑动性能。该脱模剂特别适合作为脱模剂用于轮胎及其他橡胶制品的生产，并在所述制品的模塑及硫化过程中使用。

10 按照先有技术，轮胎的模塑和硫化过程包括，将轮胎胶坯插入模具中并利用加热膜(胶囊或隔膜)将其压抵在模具表面上，然后借助热的作用使其发生硫化。加热膜必须能够在胶坯内滑动，还必须能够在硫化后与轮胎分离。为此，轮胎胶坯被引入到喷粉间，在喷粉间内它们由机械装置带动旋转。用于将脱模剂溶液分布到胶坯内表面上的喷
15 枪被引入到所述旋转胶坯中。多余的喷雾将大部分通过水幕除掉并在水中处理。然后，胶坯在硫化设备中借助加热膜的作用进行模塑和硫化，加热膜的作用是对轮胎胶坯加热并利用高压将轮胎压入到阴模中。

有机聚硅氧烷水乳液及其作为脱模剂在轮胎模塑及硫化操作中的应用已从先有技术中得知。US-4, 184, 880 公开了一种脱模剂乳液，然而，它包含相当大量的无机硅酸盐作为填料，该填料预先经过有机硅化合物的处理以赋予其表面疏水性。

US-4, 431, 452 公开了一种含水脱模剂组合物，由下列成分组成：

25 1) 包含 SiOH 端基、25℃下粘度最高为 25,000,000 厘沱的聚二甲基硅氧烷；

2) 包含 SiOH 端基、25℃下粘度最高为 120,000 厘沱的聚二甲基硅氧烷；

3) 聚(亚烷基)二醇；

4) 膨润土；以及

30 5) 表面活性剂。

US-4, 359, 340 公开了一种用于轮胎模塑的含水脱模剂制剂。该乳液由下列成分组成：

1) 25℃下粘度最高为 25,000,000 厘沲的聚二甲基硅氧烷;
2) 粘度为 20~40 厘沲的甲基氢硅烷或粘度为 80~120 厘沲的二甲基氢硅烷;

3) 有机酸的金属盐; 以及

5 4) 表面活性剂。

EP-A-0, 279, 372 公开了有机聚硅氧烷水乳液, 它可用于轮胎模塑及硫化中的脱模剂, 特别是用于涂布胶囊, 由下列成分组成:

1) 包含 SiOH 端基、塑性值为 50~100 的聚二甲基硅氧烷聚合物;

2) 每分子包含至少 2 个硅键合的氢原子的有机氢聚硅氧烷;

10 3) 熔点 25~80℃的润滑剂;

4) 无机硅酸盐(云母);

5) 增稠剂;

6) 表面活性剂; 以及

7) 水。

15 迄今所公开的含水脱模剂组合物的缺点是, 首先, 它们含有较大量无机硅酸盐作为填料, 这对乳液稳定性具有负面影响, 其次, 它们通过 SiOH 基团与 SiH 之间的反应发生交联, 同时分离出氢气; 这由于会构成爆炸的危险故而不可取。

EP-A-0, 635, 559 公开了一种轮胎模塑用脱模剂组合物, 它在无
20 这种不希望的氢气产生的情况下起作用。所描述的乳液用于涂布胶囊, 由下列成分组成:

1) 至少 1 种 25℃下运动粘度在 50~30,000,000 mm s⁻¹之间的非活性聚二甲基硅氧烷;

25 2) 至少 1 种运动粘度在 15~5,000,000 mm s⁻¹的活性聚二甲基硅氧烷;

3) 交联剂;

4) 表面活性剂; 以及

5) 水。

EP-A-0, 111, 100 公开了一种轮胎生产用的基于硅氧烷的脱模
30 剂, 它不仅可溶解在有机溶剂中并因而必须使用有机溶剂, 而且还必须包含高岭土、白垩、粉状岩石(powdered rock)、沉淀法白炭黑、炭黑或石墨, 倘若加热膜尚不具有足以保证使空气满意地逃逸的粗糙

度的话。

满意的滑动和脱模效果单靠使用润滑剂，如硅油或硅油乳液就可以达到，但是遗憾的是，完全的“脱气”，即令胶囊与轮胎胶坯之间的空气得以逃逸却做不到。

- 5 胶囊与轮胎胶坯之间空气的存在就意味着废品轮胎，因为，在有气泡的情况下不能实现满意的硫化。

在胶囊与轮胎胶坯之间需要填料(矿物填料或其他种类)作为隔离剂，以便在硫化之前使空气得以逃逸。

- 10 迄今一直不可能仅仅使用由润滑剂或脱模剂组合构成的无填料胎内侧溶液，主要原因在于脱气的需要。填料在胶囊与轮胎胶坯内衬之间起着隔离剂的作用。

迄今所使用的传统硅油总是引起轮胎表面出现麻烦的脱开现象。

- 15 由此可见，目前仍像以往一样，存在着对这样一种含水、无溶剂脱模剂的需要，它可喷洒到轮胎胶坯内侧和/或胶囊的表面上，该脱模剂能满足硫化的全部要求，即，滑动、分离及脱气，与此同时，它又不表现出上面所述的种种缺点，如含有填料和/或交联时分离出氢气。另外，胎面处的脱开现象也应得到防止。

- 20 本发明涉及一种脱模剂，它包含在水乳液中的：

-由至少 2 种彼此反应并交联的硅氧烷成分组成的体系，所述体系选自，

(A)彼此通过缩合起反应的硅氧烷成分，或者

(B)彼此通过加成起反应的硅氧烷成分，以及

- 25 -含水胶体沉淀法白炭黑(硅溶胶)。

相应地，本发明还涉及一种充气轮胎的硫化方法，其特征在于，硫化之前在胶囊和/或轮胎表面上施涂本发明的脱模剂组合物。

- 30 本发明方法对环境极其友好，因为，它仅使用相当于传统先有技术方法中所用脱模材料有效固体含量的 10%，并因此从整体上也更为经济。

可起反应并交联的本发明的硅氧烷体系(A)和(B)，包含通过缩合

彼此起反应(交联)的硅氧烷成分(A)的乳液混合物, 或者通过加成彼此起反应(交联)的硅氧烷成分(B)的乳液混合物, 在下面还将对其做详细的描述。这两种反应体系均通过适当的催化剂来催化。

A. 通过缩合彼此交联的硅氧烷体系

5 这类体系是, 包含 SiOH 端基基团的聚二甲基硅氧烷(A-1), 以及烷氧基官能的硅氧烷(A-2)的水乳液混合物。

包含 SiOH 端基基团的聚二甲基硅氧烷(A-1)乳液包含, 以乳液 A-1 为基准, 20~80 wt%, 优选 30~60 wt%的硅氧烷。

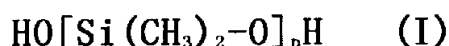
10 可交联的烷氧基官能硅氧烷(A-2)的乳液包含, 以乳液 A-2 为基准, 20~80 wt%, 优选 25~60 wt%的硅氧烷。

这两种乳液按照 A-1 比 A-2 的数量比 20:80~80:20, 优选 40:60~60:40 的比例彼此混合。当然, 这两种乳液均包含合适的乳化剂, 具体根据它们的制备方法来确定。

15 由乳液 A-1 与乳液 A-2 制备的乳液 A 包含, 以乳液 A 为基准, 20~80 wt%, 优选 30~60 wt%的硅氧烷。

A-1: 包含 SiOH 端基基团的聚二甲基硅氧烷乳液

包含 SiOH 端基基团的聚二甲基硅氧烷是通式 I 的聚合物



其中 $p=400\sim 3000$, 优选 $800\sim 2000$ 。

20 通过乳液聚合制备包含 SiOH 端基基团的长链硅油乳液的方法乃是本领域技术人员了解的, 例如可参见 US--2, 891, 920 或 GB-A-1, 024, 024。GB-A-1, 024, 024 中所公开的方法采用烷基苯磺酸作为催化剂, 乃是最优选的, 因为, 这里的乳化剂与聚合催化剂作为同一种物质存在。聚合反应完成之后, 将酸中和, 于是催化剂性质便从此被遮蔽, 然而乳化剂性质却完全保留着, 或者反而有所增强。因此, 乳
25 化剂的浓度可维持在低水平, 而且, 乳液制备之后, 最终产物中不存在引起麻烦的源于催化剂的外来分子。也可用正烷基-磺酸代替上述烷基苯磺酸。还可以, 除了具有催化活性的磺酸之外, 也可以使用其他乳化剂作为助乳化剂。

30 此种助乳化剂既可以是非离子性质的, 也可以是阴离子性质的。合适的阴离子助乳化剂包括上述正烷基-或烷基苯磺酸的盐。非离子助乳化剂是脂肪醇、脂肪酸之类的聚氧乙烯衍生物。此类乳化剂的例

子包括 POE(3)-月桂醇、POE(20)油醇、POE(7)壬基酚及 POE(10)-硬脂酸酯(命名法 POE(3)-月桂醇指的是, 3 个环氧乙烷单元被加成到一个月桂醇分子上, 其中数字 3 表示平均值)。这类非离子乳化剂, 原则上是本领域技术人员熟悉的。这类添加的助乳化剂, 第一, 能提高乳液聚合后生成的乳液的稳定性, 第二, 它们对包含 SiOH 端基基团并由该聚合方法生成的长链硅油的链长同时具有影响。

一般地, 像这种通过非离子助乳化剂存在下的乳液聚合所制备的硅油, 其分子量比不使用助乳化剂制备的要低。包含 SiOH 端基基团和通过乳液聚合制备的硅油的分子量, 还可通过硅氧烷、水及由硅氧烷开环后首先生成的硅醇这三者之间出现平衡的温度来控制。

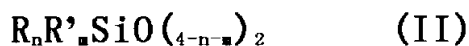
下面所描述的方法尤其优选用于生产包含 OH 端基基团的长链硅油乳液。

八甲基环四硅氧烷(D4)作为单体的用量是能形成 40%乳液的数量。作为乳液聚合催化剂的磺酸是正烷基磺酸。此种磺酸的用量为 D4 数量的 4%。用作催化剂的该磺酸的钠盐以及 POE(5)月桂醇被用作助乳化剂。乳液聚合反应过程的温度为 60℃, 中和则采用三乙醇胺来实现。

一种特别优选的由端基基团封端的聚二甲基硅氧烷乳液是 40wt% 的、那些在通式 I 中 p 为 800~2000 的聚二甲基硅氧烷乳液。

A-2: 烷氧基官能硅油乳液:

本发明乳液 A-2 中包含的并能够交联的硅油, 由通式 (II) 结构的单元组成:



其中

R 代表相同或不同烃基或羟氧基, 它们任选地为取代的, 且每个包含 1~18 个碳原子,

R' 代表相同或不同的硅-碳键合的、包含极性基团的取代烃基,

n 是 0、1、2 或 3 的整数, 以及

m 是 0、1、2 或 3 的整数,

其中 n+m 之和的平均值为 1.8~2.2, 且 m 选自使该聚有机硅氧烷包含至少 1 个 R' 基团的数值。

优选的是, n+m 之和的平均值为 1.9~2.1。烃基基团 R 的例子包

括:烷基基团,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基或叔戊基基团;己基基团,如正己基基团;庚基基团,如正庚基基团;辛基基团,如正辛基基团及异辛基基团,例如2,2,4-三甲基戊基基团;壬基基团,如正壬基基团;癸基基团,如正癸基基团;十二烷基基团,如正十二烷基基团;十八烷基基团,如正十八烷基基团;链烯基基团,如乙烯基、烯丙基及5-己烯-1-基基团;环烷基基团,如环戊基、环己基及环庚基基团以及甲基环己基基团;芳基基团,如苯基、萘基、蒽基及菲基基团;烷芳基基团,如邻-、间-或对-甲苯基基团、二甲苯基基团及乙苯基基团;以及芳烷基基团,如苄基基团及 α -及 β -苯乙基基团。

炔氧基基团 R 并可任选为取代的例子包括这样的上述例子的取代及未取代的烃基基团 R: 它通过直接与硅原子键合的氧原子,特别是1~18碳原子烷氧基基团及苯氧基基团,尤其是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基及苯氧基基团来(与分子其他部分)键合。优选的是,最多10%的基团 R 是任选取代的炔氧基。

基团 R 优选是甲基、乙基、苯基、甲氧基和/或乙烯基基团。考虑到更容易获取,50%的基团 R,尤其是至少80%的基团 R 优选是甲基基团。

R' 可选自基团 R。R' 优选自氨基官能烃基基团,如氨基烷基基团,例如 γ -氨基丙基基团及 β -氨基乙基- γ -氨基丙基基团;氨基芳基基团;或硅碳键合的环状氨基官能基团。

优选的氨基官能基团 R' 的例子包括通式(III)的基团



其中

R¹ 代表二价 C₁~C₁₈ 烃基基团,

R² 代表氢原子或 C₁~C₁₈ 烃基基团, 任选为取代的,

a 取值 2、3、4、5 或 6, 以及

b 取值 0、1、2、3 或 4。

二价 C₁~C₁₈ 烃基基团 R¹ 的例子包括饱和直链、支链或环状亚烷基,如亚甲基或亚乙基基团,以及亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、2-甲基亚丙基、亚环己基及亚十八烷基,或者不饱和的亚烷基或亚芳

基基团，如己烯基基团及亚苯基基团，其中亚正丙基基团和 2-甲基-亚丙基基团是特别优选的。

所给出的这些 R 的例子构成 C₁ - C₁₈ 烃基基团 R² 的例子，且任选地为取代的。

5 以上通式 (III) 中诸组成部分的含义优选如下：

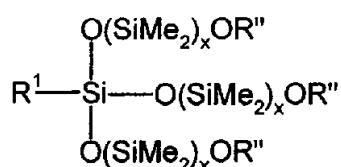
R¹ 代表二价 C₂ ~ C₆ 烃基基团，

R² 代表氢原子或甲基或者环己基基团，

a 代表 2 或 3 的数值，以及

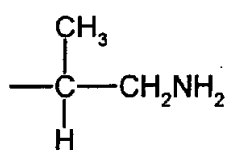
b 代表 0 或 1 的数值。

10 可交联并又包含氨基基团，而且特别优选的硅氧烷是具有如下结构的、部分支化的聚二甲基硅氧烷



其中 R' = H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃- 或者 H₂N(CH₂)₃-

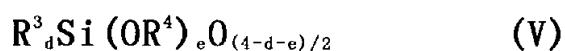
15 而且其中 R'' = C₂H₅ 或等于



而且其中 Me = CH₃, X = 20 ~ 200。

20 按照 EP-A-0, 646, 618 所公开的方法来制备这种类型的化合物及合适的乳化剂。

另外，包含能够交联的烷氧基官能硅氧烷的乳液还可包含 2 ~ 20 wt%，优选 5 ~ 15 wt% 的通式 V 的烷氧基官能硅氧烷树脂



25

其中

R³ 是 1~14 个碳原子的单价烃基基团, 优选甲基基团,

R⁴ 是 1~18 个碳原子的单价烃基基团, 优选甲基基团,

d 取值 0.75~1.5, 优选为约 1, 以及

e 取值 0.2~2, 优选 0.4~1.2.

5 该树脂的粘度在 2~2000 mPa. s 的范围, 优选 20~200 mPa. s.

该烷氧基官能硅氧烷树脂的制备方法是已知的, 可通过对应的烷基-和/或芳基氯代硅烷与醇及水起反应来实现(例如参见, GB-A-685, 173, DE-A-958, 702, FR-A-1, 475, 709, US-3, 668, 180, DE-A-2, 061, 189, DE-A-2, 444, 529, DE-A-2, 532, 887, EP-A-0, 003, 610
10 及 DE-A-3, 000, 782).

最优的甲基-甲氧基硅氧烷树脂可通过甲基三氯硅烷与甲醇及水起反应来制备。甲基三氯硅烷与其他烷基-和/或芳基氯硅烷和/或四氯硅烷的混合物也可任选地用于制备烷氧基官能硅氧烷树脂, 而不会损害本发明乳液的稳定性。不同醇的混合物也可用于制备该树脂,
15 和/或不同烷氧基官能硅氧烷树脂可彼此混合, 而不会损害该乳液的稳定性。

以上所描述的烷氧基官能硅氧烷树脂乳液的制备可从 DE-A-3, 323, 909 中得知。

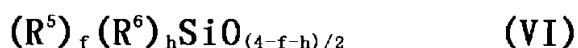
用于在乳液中催化包含 SiOH 端基的聚二甲基硅氧烷与氨基官能
20 硅氧烷之间交联反应的、具有合适催化活性的物质(催化剂乳液), 是其缩合及酯化反应在已知文献中介绍过的那些以所述文献公开的通常的浓度使用这些催化剂。

B. 通过加成彼此交联的硅氧烷体系

这类体系构成乳液 B, 除催化剂之外, 它还包含含有有机聚硅氧
25 烷的乳液 B-1 和含有甲基氢聚硅氧烷的乳液 B-2 的混合物, 其中有机聚硅氧烷 B-1 包含至少 2 个不饱和烃基基团。

由乳液 B-1 和 B-2 制备的乳液 B 包含, 以乳液 B 为基准 20~80 wt%, 优选 30~60 wt% 的硅氧烷。

本发明中, 包含至少 2 个不饱和烃基基团的有机聚硅氧烷 B-1,
30 优选是含通式(VI)的单元的环状、线型或支链聚硅氧烷



其中 R⁵=C₂~C₈ 链烯基和/或不饱和 C₃~C₁₀ 醚基, 如乙烯基、烯丙基、

1-丁烯基、1-己烯基和/或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 等。

R^0 =单价不饱和烃基基团，任选地可为取代的，并包含最多 10 个碳原子，选自取代或未取代的烷基、芳基及芳烷基基团，其中

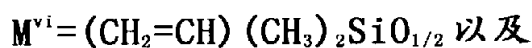
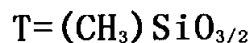
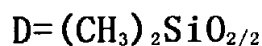
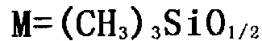
5 f 和 h 是符合如下限制的整数： $0 \leq f \leq 3$ 或 $0 \leq h \leq 3$ 以及 $0 \leq f+h \leq 4$ ，而且该分子中每个单独的 R^5 或 R^6 可以相同或不同。

R^5 优选是乙烯基或烯丙基，最优选乙烯基。

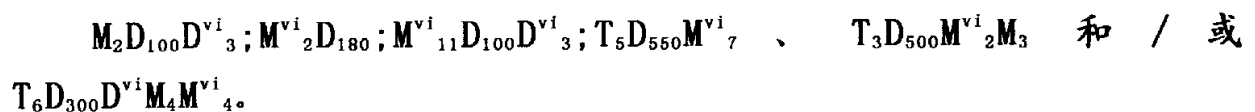
R^6 的例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、辛基等，环丁基、环戊基、环己基等，苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等，苄基、苯乙基及苯丙基。在本发明的一种实施方案中， R^6 烷基、芳基及芳烷基基团的某些或全部氢原子被氟、氯、溴或碘原子和/或被氟基基团所取代。在这种情况下，例如， R^6 对应于氯甲基-、三氯丙基、氯苯基、二溴苯基-、 β -氟乙基、 β -氟丙基或 γ -氟丙基基团。但是，至少 90% 的 R^6 基团优选是甲基。

在本发明的一种优选实施方案中， f 等于 0 或 1。

15 采用本领域技术人员熟悉的命名法，即，



20 $\text{D}^{\text{vi}}=(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}$ ，可举出下列成分 B-1 的例子：



类型 R^5 的不饱和基团的摩尔比可任意选择。

25 在成分 B-1 中，类型 R 的不饱和基团的摩尔比优选应占成分 B-1 的 0.01 ~ 10 mmol/g，更优选 0.05 ~ 1 mmol/g，最优选 0.1 ~ 0.7 mmol/g 的范围。成分 B-1 在 25℃ 的粘度优选在 10 ~ 100,000 mPa. s，最优选在 50 ~ 10,000 mPa. s 的范围。

30 在本发明的一种优选实施方案中，以 DE-A-43 28 657 中所公开的有机聚硅氧烷作为成分 B-1，因为它们是可支链的；二有机甲硅烷氧基单元 (D 单元) 与支化部位数目之比平均为 15 ~ 40；至少 1 个三有机甲硅烷氧基单元 (M 单元) 及所有 M 单元的最多一半不含不饱和基团，而其余的 M 单元则仅包含 1 个不饱和基团，且不饱和基团的含量

在 0.1 ~ 1 mmol/g 的范围。

成分 B-1 的支化部位优选是单有机甲硅烷氧基单元，即，三官能甲硅烷氧基单元 (T 单元)，然而也可部分地被四官能甲硅烷氧基单元 ($\text{SiO}_{4/2}$ 单元，Q 单元) 所替代。

- 5 不含不饱和基团的支链有机聚硅氧烷的端基基团起着内增塑剂的作用。交联薄膜的柔性可通过改变不含不饱和基团的端基基团 (M 单元) 的数目来控制。

优选作为成分 B-1 的化合物例子是下式的化合物



- 10 $\text{T}_6\text{D}_{180}\text{D}^{\text{vi}}_2\text{M}^{\text{vi}}_4\text{M}_4$ 和/或 $\text{T}_8\text{D}_{250}\text{M}^{\text{vi}}_7\text{M}_3$ 。

包含至少 2 个不饱和烃基基团的支链有机聚硅氧烷 B-1 可采用惯用的方法制备，例如，氯硅烷经水解，随后与低分子量环状二有机聚硅氧烷进行聚合。

甲基氢聚硅氧烷 B-2 优选包含通式 (VII) 的单元

- 15 $\text{H}_j(\text{R}^7)_k\text{SiO}_{(4-j-k)/2}$ (VII)

其中 R^7 = 单价饱和烃基基团，任选为取代的，且包含最高 10 个碳原子，选自取代和未取代的烷基、芳基、芳烷基和/或 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 链烯基基团，

其中

- 20 j 和 k 是整数，且 $0 \leq k \leq 3$, $0 \leq j \leq 2$ 以及 $0 \leq j+k \leq 4$ ，优选 $0 \leq j \leq 1$ 。

甲基氢聚硅氧烷 B-2 优选是线型的。至少一半的 D 单元优选包含直接与硅原子键合的氢原子 ($\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}$ 基团)。包含直接与硅原子键合的氢原子的基团数目优选占该二官能单元的 70 ~ 85%。

- 25 在上述结构限制范围之内，成分 B-2 中直接键合在硅原子上的氢原子摩尔比可任意选择。

在成分 B-2 中，直接键合在硅原子上的氢原子摩尔比优选在 0.01 ~ 17 mmol，更优选 0.1 ~ 17 mmol，最优选 1 ~ 17 mmol/g 成分 B-2。

成分 B-2 的例子包括下列通式的化合物

- 30 $\text{M}^{\text{H}}_2\text{D}_{10}$ 、 $\text{M}_2\text{D}_{10}\text{D}^{\text{H}}_{10}$ 、 $\text{M}^{\text{H}}_2\text{D}^{\text{H}}_{20}\text{D}_{10}$ 、

$\text{M}^{\text{vi}}_2\text{D}_{11}$ 和/或 $\text{M}_2\text{D}^{\text{vi}}_3\text{D}^{\text{H}}_8$ ，其中

$\text{M}^{\text{H}} = \text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 以及



水乳液 B 中成分 B-1 与 B-2 优选存在的数量比应满足, 使成分 B-2 中直接键合在硅原子上的氢原子 (SiH) 与成分 B-1 中不饱和基团 (硅-乙烯基) 之间的摩尔比介于 0.05 ~ 20, 更优选 0.5 ~ 10, 最优选 1 ~ 3.

5 另外, 乳液 B 还可包含含有通式 (VIII) 的单元的有机聚硅氧烷
 $(R^7)_r SiO_{(4-r)/2}$ (VIII)

其中

10 R^7 代表单价烃基基团, 任选为取代的, 并包含最多 10 个碳原子, 选自取代及未取代的烷基、芳基及芳烷基基团, 在分子中它们可彼此相同或不同, 且其中 r 可取 0 ~ 3 之间的整数。

优选的有机聚硅氧烷是包含三甲基甲硅烷氧基端基 - 基团的线型聚二甲基硅氧烷, 例如拜尔公司按商品名 Baysilone[®] - Öle M 销售的。粘度例如在 50 mm²/s ~ 5000 mm²/s 范围的 Baysilone[®] - Öle M 是尤其优选使用的。

15 乳液 B 还包含催化剂, 选自铂族, 优选元素铂、铑、铱、镍、钨和/或钼, 以载体上的单质形式或其化合物的形式使用。铂化合物或铂配合物是优选的, 如 H₂PtCl₆, 铂-烯烃配合物、铂-醇配合物、铂-乙烯基硅氧烷配合物, 或甚至载体物质上的单质铂, 例如在活性炭、三氧化二铝或二氧化硅上的。铂-乙烯基硅氧烷配合物是特别优选的
20 催化剂。所述铂-乙烯基硅氧烷配合物优选具有至少 2 个在该硅氧烷本体上的烯烃不饱和双键。它们公开在, 例如 US-3, 715, 334 中。

术语硅氧烷涵盖各种聚硅氧烷, 即, 它也包括乙烯基聚硅氧烷。

催化剂相对于所有成分之和的比例优选在 1 ~ 1000 ppm, 更优选 1 ~ 500 ppm, 最优选 25 ~ 250 ppm。

25 还可以, 例如将选自铂族的催化剂预先溶解在部分聚合物 B-1 之中。

乳液 B 还可包含阻聚剂、合适的乳化剂、增稠剂和/或惯用添加剂以及辅助剂材料 (但不含填料)。乳液 B 的制备可参见 EP-A-0, 819, 735。

30 含水胶体沉淀法白炭黑

含水胶体沉淀法白炭黑 (硅溶胶) 是包含 15 ~ 40 wt%, 优选 25 ~ 35% 平均粒度 6 ~ 50 nm, 优选 7 ~ 15 nm 的沉淀法白炭黑的含水胶体。

此种类型的胶体沉淀法白炭黑体系是本领域技术人员从文献中已知的并且有市售供应。

本发明的含水脱模剂乳液包含：以乳液总量为基准，5~35 wt%，优选8~24 wt%如上所述硅氧烷乳液A或B，以及0.5~5 wt%，优选0.8~4 wt%如上所述含水胶体沉淀法白炭黑。

本发明脱模剂中的总硅氧烷含量，相对于该脱模剂，为2~20 wt%，优选5~15 wt%。

本发明的乳液另外还可彼此独立地含有抗菌剂、防腐剂(灭菌剂)、附加润湿剂、增稠剂、稳定剂、附加乳化剂、消泡剂、缓蚀剂以及着色剂，优选有机着色剂，特别是可由紫外线活化的着色剂。

具体地说，本发明乳液可包含

0.01~0.1 wt%，优选0.03~0.06 wt%惯用抗菌剂，

0.1~1 wt%，优选0.3~0.7 wt%增稠剂/稳定剂，特别是聚糖，

0.1~2 wt%，优选0.3~0.6 wt%润湿剂，优选非离子润湿剂，它喷涂到表面上时由于表面润湿能力的改善可产生均匀的分布(喷涂布局)，

0.5~4 wt%，优选0.8~2 wt%聚乙烯蜡，特别是平均粒度1~9 μm 、熔点介于90~110 $^{\circ}\text{C}$ 之间的硬聚乙烯蜡，

0.1~4 wt%，优选0.3~2 wt%聚四氟乙烯微细粉末(蜡)，例如从DE-A-4,024,565中得知的那种，它具有30000~200,000范围的分子量和1~20 μm 的平均粒度。

本发明的脱模剂乳液可由各个单独成分按本领域技术人员已知的通常方法混合在一起。

当使用时，该乳液具有20~80 s，优选30~60 s的粘度(DIN 53211, 4 mm Ford杯)。

本发明的组合物优选作为硫化脱模剂来使用。在此种应用中，脱模剂被喷涂到胶囊(加热膜)和/或轮胎胶坯内衬表面上，然后再将胶囊插入到(生)轮胎胶坯内部。脱模剂的沉积量为8~50 g/m^2 ，优选11~25 g/m^2 喷涂表面。用于传统私人轿车轮胎的脱模剂喷涂量，要求为6~40 g，优选8~18 g。

随后，将胶囊插入到轮胎中。该加热膜将轮胎胶坯加热，同时对其施加高压，从而将其压入阴模中，随后轮胎胶坯以此种状态进行硫

化。然后，再将胶囊从轮胎中取出。

5 本发明组合物在上面所描述的过程中作为轮胎硫化脱模剂的应用具有多种优点，包括：不仅可以使胶囊容易插入并随后再从轮胎胶坯中取出，而且由于在其形成的半弹性涂层中有细腻裂纹形成故而又能使空气从胶囊与轮胎内衬之间的间隙中逃逸。空气的夹杂意味着废品轮胎，因为，在有气泡的情况下无法实现满意的硫化。再者，胶囊能够顺利地硫化后的轮胎分离。还有，倘若在使用本发明的脱模剂组合物时采取可变的喷涂技术，那么就有可能不需要对每个轮胎都进行喷涂。因为所使用的硅氧烷成分能在硫化条件下发生交联，因此可消除轮胎表面的脱开现象。另外，在胶囊上形成部分涂层，它对胶囊寿命具有有利的影响。也可在新胶囊上施涂附加的涂层，以便于新胶囊在平板硫化机中的启动。

15 总而言之，本发明脱模剂的使用不仅可改善轮胎质量和轮胎废品率，而且还可大大降低每个轮胎的成本及污染物数量(弄脏生产设备的/废物减少)，这是所使用的少量喷涂溶液所带来的直接效果。

本发明将在下面的实施例中得到更详细的解释。

实施例

实施例 1:(先有技术脱模剂组合物-轮胎内侧喷涂溶液的水分散体)

<u>硅油乳液</u>	<u>wt%</u>
硅油，粘度(1~1000 m ² /s)	
100~100,000 厘沲	5~15%
<u>填料:</u>	
碳黑	1~2%
云母，法国白垩等	20~40%
<u>二醇类润湿剂</u>	10~20%
<u>水</u>	其余数量
每个私人轿车轮胎胶坯施涂量	16~30 g

20 平均 22 g 含约 40~60%活性成分(除水之外的所有成分)的先有技术含水内侧喷涂溶液，均匀地喷涂在每个私人轿车轮胎胶坯上。这相当于每个私人轿车轮胎胶坯，约 11 g 活性成分。减去约 25~30%数量的多余喷涂液，即，未到达轮胎胶坯的部分，剩下的数量为约 8 g 活性成分每个私人轿车轮胎。下面以表格形式，以 g/私人轿车轮胎为单

位给出的各个单独成分满足下列要求：

活性成分	g/私人轿车 轮胎胶坯	模塑		脱模	
		滑动效果	脱气	脱模效果/ 滑动效果	胶囊使用寿命
硅油	约 0.96	X		X	X
二醇+ 表面活性剂	约 1.44	X		X	X
矿物填料 +碳黑	约 5.6		X		
总计	约 8.0				

下面实验中所使用的成分详细情况如下：

Propel[®] GXL 是灭菌剂 (ICI 公司的市售产品)。

5 Kelzon[®] D 是作为增稠剂和稳定剂的聚糖 (Langer&Co. 的市售产品)。

10 Levasil[®] 200A30 (Bayer AG 的市售产品) 是包含 30 wt% 二氧化硅、比表面积 200 m²/g 的硅溶胶。其粒度为 7~15 nm。Levasil[®] 200A30 有利于配制物更好地硫化并且在膨胀中有利于涂层中裂纹形成，这又对脱气具有有利的作用。

Lanco[®] Wachs PEW 1555 (Langer&Co. 的市售产品) 是硬聚乙烯蜡，平均粒度 2.5 μm，熔点 102℃。

15 Rewopal[®] LA6 (Rewo 公司的市售产品) 是非离子润湿剂，它通过改善内衬胶料的润湿情况在喷涂表面上产生均匀的分布 (喷涂布局)。

油乳液 1 (见实施例 2) 是 Baysilon[®] N (Bayer AG)

油乳液 2 (见实施例 3) 是 Baysilon[®] VP AI 3632 (Bayer AG)

油乳液 3 (见实施例 3) 是 Baysilon[®] VP AI 3628 Z 343 (Bayer AG)

油乳液 4 (见实施例 3) 是 Baysilon[®] VP AI 3629 Z 344 (Bayer AG)

实施例 2:采用缩合交联体系的实验

成分	wt%
水	83.10
Proxel [®] CXI (抗菌剂)	0.05
Kelzan [®] D (增稠剂)	0.45
Rewopal [®] LA6 (乳化剂)	0.40
油乳液 1	6.50
油乳液 2	6.50
Lanco [®] PEW 1555	1.00
Levasil [®] 200A30	2.00

在采用按照实施例 2 的组合物实验中, 喷涂约 13 g 产物。活性成分含量(组合物中除水以外的所有成分的百分数)为约 10%。若考虑
5 多余喷涂量为约 25~30%, 则剩下约 1.0 g 活性成分每个轮胎胶坯。

活性成分	g/私人轿车 轮胎胶坯	模塑		脱模	
		滑动效果	脱气	脱模效果/ 滑动效果	胶囊使用 寿命
硅氧烷 聚合物	0.8	X	X	X	X
表面活性剂	0.2	X		X	X
总计	1.0				

在轮胎厂的生产试验中, 采用本发明的缩合交联体系生产了约 3000 个各种尺寸轮胎的私人轿车轮胎。所有硫化的轮胎均为最佳质量。

要强调的一个方面是, 该内胎是完全透明的, 因此允许做出识别
10 标记(例如条码)。未能辨认出任何痕迹或其他缺陷, 即使在可能发生多余喷涂到外侧的情况下。

硅氧烷聚合物生成极薄的层, 并在硫化期间发生聚合, 从而部分地消除任何脱开现象(接头处没有脱开的情况)。这种效果已由按照 DIN53539 的剥离载荷试验所证实。

15 还观察到通过本发明缩合交联体系形成隔离层所产生的脱气作

用，而这在包含填料的先有技术体系中则由填料提供，

私人轿车轮胎喷涂量比较

轮胎内侧喷涂液

(喷涂每个私人轿车轮胎胶坯上的固体含量)

5	实施例 1 的先有技术组合物	实施例 2 的组合物
	<u>固体含量/私人轿车轮胎胶坯固体含量/私人轿车轮胎胶坯</u>	
	约 11 g	约 1.0 g
	<u>硅油/私人轿车轮胎胶坯硅氧烷聚合物/私人轿车轮胎胶坯</u>	
	约 1.32 g	约 0.8 g

10 为达到要求的效果每个轮胎胶坯需要喷涂的固体含量减少了约 90%(从 11 g 到 1.0 g)。如果将硅油比例与硅氧烷聚合物的比例进行比较，达到了约 40%的降低(从 1.32 g 到 0.8 g)。

这就是说，对应于喷涂设备中多余喷涂的用水量(多余喷涂=总喷涂量的约 25-30%)也降低到所述的数量(总地，<90%，对硅油或聚合物而言，<40%)，即，污染物负荷减少了同样的比例。

15 实施例 3: 采用铂催化加成体系的实验

成分	wt%
水	77.05
Proxel [®] GXL	0.05
Kelzan [®] D	0.5
Rewopal [®] LA6	0.4
油乳液 3	9.5
油乳液 4	9.5
Lanco [®] PEW 1555	1.0
Levasil [®] 200A30	9.0

喷涂并硫化了约 200 个不同的常用尺寸私人轿车轮胎。结果与缩合交联体系获得的结果也不相上下。所有轮胎均为最佳质量。

20 这些实施例清楚地表明，与先有技术脱模剂体系相比，以较少的活性成分，采用本发明交联硅氧烷体系可获得较好的结果。

虽然上面为说明的目的就本发明做了详细描述，但应当理解的是，此种叙述仅仅为说明而已，本领域技术人员可在不偏离权利要求界定的本发明精神和范围的前提下，做出各种各样的变换方案。