



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111742003 B

(45) 授权公告日 2022.09.20

(21) 申请号 201880076247.8

(22) 申请日 2018.08.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111742003 A

(43) 申请公布日 2020.10.02

(30) 优先权数据
102017221231.4 2017.11.28 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.05.26

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/071614 2018.08.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/105603 DE 2019.06.06

(73) 专利权人 大陆轮胎德国有限公司
地址 德国汉诺威

(72) 发明人 尤利娅·舍费尔 诺贝特·米勒
卡拉·雷克

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
专利代理师 张凯 周林蓉

(51) Int.Cl.
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 5/372 (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 105579247 A, 2016.05.11
US 2008251174 A1, 2008.10.16
EP 3103654 A1, 2016.12.14
US 5827912 A, 1998.10.27
US 5663226 A, 1997.09.02
US 2008161460 A1, 2008.07.03
CN 106795331 A, 2017.05.31
US 2008161452 A1, 2008.07.03
US 2003236424 A1, 2003.12.25

审查员 李胤

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

硫可交联的橡胶混合物、橡胶混合物的硫化橡胶和车辆轮胎

(57) 摘要

本发明涉及一种硫可交联的橡胶混合物、其硫化橡胶、以及车辆轮胎。该硫可交联的橡胶混合物含有至少以下成分：-至少一种二烯橡胶；以及-10phr至300phr的至少一种二氧化硅；以及-1phf至22phf的至少一种硅烷A，其具有经验通式A-I) A-I) (R¹)_oSi-R²-(S-R³)_q-S_x-(R³-S)_q-R²-Si(R¹)_o；以及-0.5phf至30phf的至少一种硅烷B，其具有经验通式B-I) B-I) (R¹)_oSi-R²-(S-R³)_u-S-R²-Si(R¹)_o其中x是从2至10的整数，q是0、1、2、或3并且u是1、2或3。

1. 一种硫可交联的橡胶混合物,其含有至少以下成分:

-至少一种二烯橡胶;以及

-10phr至300phr的至少一种二氧化硅;以及

-1phf至22phf的至少一种硅烷A,其具有经验通式A-I)

A-I) $(R^1)_o Si - R^2 - (S - R^3)_q - S_x - (R^3 - S)_q - R^2 - Si (R^1)_o$; 以及

-0.5phf至30phf的至少一种硅烷B,其具有经验通式B-I)

B-I) $(R^1)_o Si - R^2 - (S - R^3)_u - S - R^2 - Si (R^1)_o$, 其中,phf表示按重量计每一百份填料的份数,

其中o可以是1或2或3,并且基团 R^1 可以相同或不同并且选自 $C_1 - C_{10}$ -烷氧基、 $C_6 - C_{20}$ -苯氧基、 $C_2 - C_{10}$ -环状二烷氧基、 $C_2 - C_{10}$ -二烷氧基、 $C_4 - C_{10}$ -环烷氧基、 $C_6 - C_{20}$ -芳基、 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_2 - C_{20}$ -烯基、 $C_2 - C_{20}$ -炔基、 $C_7 - C_{20}$ -芳烷基、卤离子或

烷基聚醚基团- $O - (R^6 - O)_r - R^7$,其中基团 R^6 相同或不同并且是支链或非支链的,饱和或不饱和的,脂族、芳族或混合的脂族/芳族二价 $C_1 - C_{30}$ 烃基,r是从1至30的整数,并且基团 R^7 是未取代或取代的,支链或非支链的一价烷基、烯基、芳基或芳烷基,或

两个 R^1 对应具有2至10个碳原子的二烷氧基,其中在这种情况下, $o < 3$,

或两种或更多种具有式A-I)和/或B-I)的硅烷可以经由基团 R^1 或通过缩合桥联;并且

前提是在式A-I)和B-I)中,在每个 $(R^1)_o Si$ 基团中,至少一个 R^1 选自上述选项,其中该 R^1 :

i) 经由氧原子键合到硅原子上,或者ii) 是卤离子;并且

其中每个分子中和分子内的基团 R^2 和 R^3 可以相同或不同,并且是支链或非支链的、饱和或不饱和的、脂族、芳族或混合的脂族/芳族二价 $C_1 - C_{30}$ 烃基;并且其中,

x是从2至10的整数,并且q是0或1或2或3;并且其中u是1或2或3。

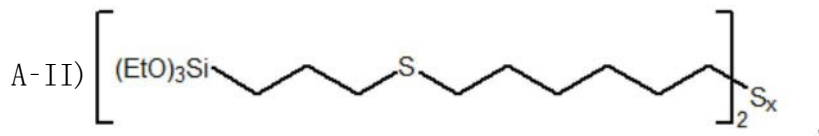
2. 根据权利要求1所述的硫可交联的橡胶混合物,其特征在于,q是0或1。

3. 根据权利要求1或2所述的硫可交联的橡胶混合物,其特征在于,u是1。

4. 根据权利要求1所述的硫可交联的橡胶混合物,其特征在于, R^2 是具有2或3个碳原子的烷基。

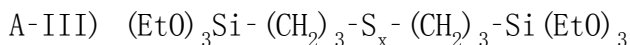
5. 根据权利要求1所述的硫可交联的橡胶混合物,其特征在于, R^3 是具有4至8个碳原子的烷基。

6. 根据权利要求1所述的硫可交联的橡胶混合物,其特征在于,该硅烷A具有符合式A-II)的以下结构:



其中x是从2至10的整数。

7. 根据权利要求1所述的硫可交联的橡胶混合物,其特征在于,该硅烷A具有符合式A-III)的以下结构:



其中x是从2至10的整数。

8. 根据权利要求1所述的硫可交联的橡胶混合物,其特征在于,x是从2至4的整数。

9. 根据权利要求1所述的硫可交联的橡胶混合物,其特征在于,x是2。

10. 根据权利要求1所述的硫可交联的橡胶混合物,其特征在于,该硅烷B具有符合式B-

II) 的以下结构:

B-II)



11. 根据权利要求1所述的硫可交联的橡胶混合物,其特征在于,存在的硅烷A与存在的硅烷B的摩尔比为19:81至81:19。

12. 根据权利要求1所述的硫可交联的橡胶混合物,其特征在于,该二烯橡胶选自由以下各项组成的组:天然聚异戊二烯(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、丁二烯橡胶(BR)、溶液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR)和乳液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶(ESBR)。

13. 根据权利要求12所述的硫可交联的橡胶混合物,其特征在于,该硫可交联的橡胶混合物含有5phr至30phr的至少一种天然聚异戊二烯和/或至少一种合成聚异戊二烯,和25phr至80phr的至少一种苯乙烯-丁二烯橡胶以及5phr至50phr的至少一种丁二烯橡胶。

14. 一种硫化橡胶,该硫化橡胶通过硫磺硫化至少一种根据权利要求1至13中任一项所述的橡胶混合物来获得。

15. 一种车辆轮胎,其特征在于,该车辆轮胎包含在至少一个部件部分中的至少一种根据权利要求14所述的硫化橡胶。

16. 根据权利要求15所述的车辆轮胎,其特征在于,该车辆轮胎包含至少在胎面中的至少一种根据权利要求14所述的硫化橡胶。

硫可交联的橡胶混合物、橡胶混合物的硫化橡胶和车辆轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及一种硫可交联的橡胶混合物、涉及一种其硫化橡胶、并且涉及一种车辆轮胎。

背景技术

[0002] 胎面的橡胶组合物在很大程度上决定了车辆轮胎,特别是充气车辆轮胎的驾驶特性。

[0003] 同样地,尤其是在传动带和其他皮带以及软管中的机械应力高的零件中使用的橡胶混合物,对这些橡胶制品的稳定性和寿命起着重要的作用。因此,对这些用于充气车辆轮胎、皮带(包括传动带)和软管的橡胶混合物提出了很高的要求。

[0004] 在大多数已知的轮胎特征之间存在冲突,如湿抓地力行为、干制动、操控行为、滚动阻力、冬季特性、磨损行为、以及撕裂特性。

[0005] 特别是在充气车辆轮胎中已经进行了许多尝试,尤其是在胎面混合物中,通过改变聚合物组分、填料和其他添加剂来积极地影响轮胎的特性。

[0006] 必须注意到在一个轮胎特性上的改善经常必然引起在另一特性上的退化。

[0007] 在给定的混合物体系中,例如存在各种已知的选项,用于通过增加橡胶混合物的刚度来优化操控行为。这里可以提及的是例如增加填料水平和增加硫化橡胶混合物的交联点密度。尽管增加填料含量会带来滚动阻力方面的缺点,但是增强网络会导致橡胶混合物的撕裂特性和湿抓地力指标退化。

[0008] 还已知的是,特别是用于充气车辆轮胎的胎面的橡胶混合物可以含有二氧化硅作为填料。另外已知的是,当二氧化硅通过硅烷偶联剂键合到一种或多种聚合物上时,在橡胶混合物的滚动阻力行为和可加工性方面获得了优点。

[0009] 例如在DE 2536674 C3和DE 2255577 C3中披露了从现有技术已知的硅烷偶联剂。

[0010] 原则上可以区分仅与二氧化硅或相当的填料键合,并且为此目的特别包括至少一个甲硅烷基的硅烷与除甲硅烷基以外还包含 S_x 部分(当 x 大于等于或等于2)(多硫化基团),在硫化过程中也可以与聚合物键合的硅烷。

[0011] WO 2005059022 A1披露了一种橡胶混合物,其包含具有硫醚基的硅烷。

[0012] EP 1375504披露了具有至少一个多硫化基团的含硫硅烷,其用于改善橡胶混合物的多种特性,特别是滚动阻力预测指标。

[0013] EP 1514898 B1披露了一种橡胶混合物,其除了橡胶和二氧化硅之外还包含多硫化硅烷。当在车辆轮胎的胎面中使用时,这种橡胶混合物在磨损、滚动阻力、断裂行为和湿操控方面显示出改善的特性。

[0014] EP 2557116 A1披露了一种橡胶混合物,其包含两种多硫化硅烷作为添加剂和二氧化硅作为填料的混合物。此种混合物显示出改进的滚动阻力指标。

[0015] EP 1928949 B1披露了一种橡胶混合物,其包含两种二硫化硅烷的组合,其同样实现了改善的滚动阻力指标。

[0016] EP 1085045 B1披露了一种橡胶混合物,其含有多硫化硅烷(具有按重量计69%至79%的二硫化物含量、按重量计21%至31%的三硫化物含量和按重量计0%至8%的四硫化物含量的混合物)和仅包含一个硫原子的硅烷的组合,并且因此不能与聚合物键合。当用于车辆轮胎的胎面时,这种硅烷混合物使得能够在与作为填料的炭黑和二氧化硅的组合中获得在实验室预测指标方面的性能的最佳分布,尤其是滚动阻力和磨损以及最佳轮胎特性。

[0017] 所列举的文件与橡胶混合物的可加工性无关,该橡胶混合物的可加工性特别是在硅烷混合物的情况下可能构成挑战。

发明内容

[0018] 因此,本发明解决的问题是提供一种橡胶混合物,该橡胶混合物与现有技术相比展现出改善的可加工性。同时,用于轮胎中的橡胶混合物的其他物理特性不应受到负面影响,或者甚至应同样得到改善。特别地,应优化操控预测指标(用于车辆轮胎的胎面),橡胶混合物的滚动阻力行为和/或磨损行为。

[0019] 通过一种含有以下成分的橡胶混合物解决此问题:

[0020] -至少一种二烯橡胶;以及

[0021] -10phr至300phr的至少一种二氧化硅;以及

[0022] -1phf至22phf的至少一种硅烷A,其具有经验通式A-I)

[0023] A-I) $(R^1)_o Si - R^2 - (S - R^3)_q - S_x - (R^3 - S)_q - R^2 - Si (R^1)_o$; 以及

[0024] -0.5phf至30phf的至少一种硅烷B,其具有经验通式B-I)

[0025] B-I) $(R^1)_o Si - R^2 - (S - R^3)_u - S - R^2 - Si (R^1)_o$ 。

[0026] 其中o可以是1或2或3,并且基团 R^1 可以相同或不同并且选自 $C_1 - C_{10}$ -烷氧基、 $C_6 - C_{20}$ -苯氧基、 $C_2 - C_{10}$ -环状二烷氧基、 $C_2 - C_{10}$ -二烷氧基、 $C_4 - C_{10}$ -环烷氧基、 $C_6 - C_{20}$ -芳基、 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_2 - C_{20}$ -烯基、 $C_2 - C_{20}$ -炔基、 $C_7 - C_{20}$ -芳烷基、卤离子或

[0027] 烷基聚醚基团 $-O - (R^6 - O)_r - R^7$,其中基团 R^6 相同或不同并且是支链或非支链的,饱和或不饱和的,脂族、芳族或混合的脂族/芳族二价 $C_1 - C_{30}$ 烃基,r是从1至30的整数,并且基团 R^7 是未取代或取代的,支链或非支链的一价烷基、烯基、芳基或芳烷基,或

[0028] 两个 R^1 对应具有2至10个碳原子的二烷氧基,其中在这种情况下, $o < 3$,

[0029] 或两种或更多种具有式A-I) 和/或B-I) 的硅烷可以经由基团 R^1 或通过缩合桥联; 并且

[0030] 前提是在式A-I) 和B-I) 中,在每个 $(R^1)_o Si$ 基团中,至少一个 R^1 选自上述选项,其中该 R^1 : i) 经由氧原子键合到硅原子上,或者ii) 是卤离子; 并且

[0031] 其中每个分子中和分子内的基团 R^2 和 R^3 可以相同或不同,并且是支链或非支链的、饱和或不饱和的、脂族、芳族或混合的脂族/芳族二价 $C_1 - C_{30}$ 烃基; 并且其中,

[0032] x是从2至10的整数,并且q是0或1或2或3; 并且其中u是1或2或3。

[0033] 现已出人意料地发现,硅烷A和B的组合(其中硅烷A也可以由于多硫化物 S_x 基团键合到聚合物上)实现了根据本发明的橡胶混合物的改善的可加工性,特别是在硫化过程中,以及根据本发明的硫化橡胶混合物更稳定的网络。同时,根据本发明的橡胶混合物表现出优化的操控预测指标。

[0034] 本发明进一步提供了至少一种根据本发明的橡胶混合物的硫化橡胶。

[0035] 本发明进一步提供了一种车辆轮胎,其在至少一个部件部分中包含至少一种根据本发明的橡胶混合物的根据本发明的硫化橡胶。优选的是车辆轮胎至少在胎面中包含至少一种硫化橡胶。

[0036] 根据本发明的硫化橡胶和根据本发明的车辆轮胎特征在于最佳的操控预测指标。由于根据本发明的基础橡胶混合物表现出改善的可加工性和更稳定的网络,因此它们也以改进的方式生产。

[0037] 在两部分胎面(上部:冠部以及下部:基部)的情况下,根据本发明的橡胶混合物可以用于冠部和基部两者。优选的是至少冠部或至少基部或至少冠部和基部包含至少一种根据本发明的橡胶混合物的根据本发明的硫化橡胶。

[0038] 根据本发明的橡胶混合物另外还适合于由彼此并排和/或彼此上下地安排的各种胎面混合物组成的胎面(多组分胎面)。

[0039] 在本发明的上下文中,车辆轮胎应理解为意指充气车辆轮胎和实心橡胶轮胎,包括用于工业和建筑工地车辆、HGV轮胎、轿车轮胎和自行车的轮胎以及摩托车轮胎。

[0040] 根据本发明的橡胶混合物另外还适用于车辆轮胎的其他部件,例如特别是凸缘型材,以及还适用于内部轮胎部件。根据本发明的橡胶混合物进一步地还适用于其他工业橡胶制品,如波纹管、输送带、空气弹簧、皮带(包括传动带)或软管、以及还有鞋底。

[0041] 下文将更具体地描述根据本发明的硫可交联的橡胶混合物的成分。所有说明还适用于根据本发明的硫化橡胶和根据本发明的车辆轮胎,其在至少一个部件部分中包含至少一种根据本发明的橡胶混合物的根据本发明的硫化橡胶。

[0042] 此文件中使用的单位“phr”(按重量计每一百份橡胶的份数)是橡胶工业中混合物配方的惯用数量单位。在此文件中,各种物质的重量份的剂量是基于存在于混合物中的所有橡胶的总质量的100重量份,该混合物具有大于20 000g/mol的分子量 M_w (GPC)。

[0043] 在此文件中使用的单位phf(按重量计每一百份填料的份数)是橡胶工业中用于填料的偶联剂的惯用数量单位。

[0044] 在本申请的上下文中,phf涉及存在的二氧化硅,即可能存在的任何其他填料(如炭黑)不被包括在硅烷的量的计算中。

[0045] 根据本发明,橡胶混合物是硫可交联的,并且为此目的含有至少一种二烯橡胶。

[0046] 二烯橡胶应理解为意指这样的橡胶,其是由二烯和/或环烯烃的聚合或共聚形成的,并且因而在主链中或在侧基中包含C=C双键。

[0047] 该二烯橡胶优选地选自自由以下各项组成的组:天然聚异戊二烯和/或合成聚异戊二烯和/或环氧化的聚异戊二烯和/或丁二烯橡胶和/或丁二烯-异戊二烯橡胶和/或溶液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶和/或乳液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶和/或苯乙烯-异戊二烯橡胶和/或液体橡胶(具有大于20 000g/mol的分子量 M_w)和/或卤代丁基橡胶和/或聚降冰片烯和/或异戊二烯-异丁烯共聚物和/或乙烯-丙烯-二烯橡胶和/或腈橡胶和/或氯丁橡胶和/或丙烯酸酯橡胶和/或氟橡胶和/或硅酮橡胶和/或聚硫橡胶和/或表氯醇橡胶和/或苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三聚物和/或氢化的丙烯腈-丁二烯橡胶和/或氢化的苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0048] 特别地,在生产工业橡胶制品(如皮带(包括传动带)和软管和/或鞋底)中采用丁腈橡胶、氢化的丙烯腈-丁二烯橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、卤代丁基橡胶或乙烯-丙烯-二烯

橡胶。对于这些橡胶,优选使用本领域技术人员已知的混合物配方,并且特别是在填料,增塑剂,硫化体系和添加剂方面。

[0049] 橡胶混合物特别适用于车辆轮胎,特别是并且原则上可以用在任何部件部分中,如特别是胎面、胎侧、凸缘型材,并且还适用于其他所谓的主体部件中。

[0050] 优选的是该二烯橡胶选自由以下各项组成的组:天然聚异戊二烯(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、丁二烯橡胶(BR)、溶液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR)、乳液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶(ESBR)、丁基橡胶(IIR)以及卤代丁基橡胶。

[0051] 在本发明的特别优选的实施例中,该二烯橡胶选自由以下各项组成的组:天然聚异戊二烯(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、丁二烯橡胶(BR)、溶液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR)和乳液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶(ESBR)。这种橡胶混合物特别适用于车辆轮胎的胎面。

[0052] 在本发明的特别有利的实施例中,橡胶混合物含有至少一种天然聚异戊二烯,其量优选为2phr至100phr,并且在本发明的特别有利的实施例中,其量为5至30phr、非常特别优选为5phr至15phr。这实现了根据本发明的橡胶混合物的特别好的可加工性。

[0053] 在本发明的特别有利的实施例中,橡胶混合物含有至少一种聚丁二烯(丁二烯橡胶),其量优选为2phr至100phr,并且根据本发明的特别有利的实施例,其量为5至50phr、非常特别优选为10phr至25phr。这实现了特别好的磨损和撕裂特性以及良好的可加工性,以及根据本发明的橡胶混合物的低滞后损耗。

[0054] 在本发明的特别有利的实施例中,橡胶混合物含有至少一种苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR),其量优选为2phr至100phr,并且在本发明的特别有利的实施例中,其量为25至80phr、非常特别优选为65phr至85phr。这实现了根据本发明的橡胶混合物的良好的可加工性和低的滞后损耗,以及还有良好的磨损和撕裂特性。

[0055] 在此,SBR优选地是SSBR,其产生最佳的滞后特性。

[0056] 在本发明的特别有利的实施例中,橡胶混合物含有列举的橡胶NR、BR和SBR,优选SSBR的聚合物共混物,优选在每种情况下以任何可能的组合的列举的量,其中存在的所有橡胶的总和为100phr。

[0057] 在特别有利的实施例中,橡胶混合物含有5phr至30phr的至少一种天然聚异戊二烯和/或至少一种合成聚异戊二烯,和25phr至80phr的至少一种苯乙烯-丁二烯橡胶以及5phr至50phr的至少一种丁二烯橡胶。

[0058] 全部实施例中的天然聚异戊二烯和/或合成聚异戊二烯可以是顺式-1,4-聚异戊二烯或3,4-聚异戊二烯。然而,优选的是使用具有按重量计>90%的顺式-1,4含量的顺式-1,4-聚异戊二烯。首先,这种聚异戊二烯可以通过在溶液中使用齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂或使用精细分散的烷基锂立体定向聚合来获得。其次,天然橡胶(NR)是这种类型的顺式-1,4-聚异戊二烯,其中天然橡胶中的顺式-1,4含量大于按重量计99%。

[0059] 还可以想到的是一种或多种天然聚异戊二烯与一种或多种合成聚异戊二烯的混合物。

[0060] 如果根据本发明的橡胶混合物含有丁二烯橡胶(即BR,聚丁二烯),则其是本领域技术人员已知的任何类型。这些尤其包括所谓的高顺式类型和低顺式类型,其中具有按重量计不小于90%的顺式含量的聚丁二烯被称为高顺式类型,并且具有按重量计小于90%的

顺式含量的聚丁二烯被称为低顺式类型。低顺式聚丁二烯的实例是具有按重量计20%至50%的顺式含量的Li-BR(锂催化的丁二烯橡胶)。高顺式BR实现了橡胶混合物的特别好的磨损特性和低滞后性。

[0061] 所采用的一种或多种聚丁二烯可以沿着聚合物链通过改性和官能化来端基改性和/或官能化的。改性可以用羟基和/或乙氧基和/或环氧基和/或硅氧烷基和/或氨基和/或氨基硅氧烷和/或羧基和/或酞菁基和/或硫化硅烷基进行的改性。然而,本领域技术人员已知的另外的改性,也称为官能化,也是合适的。此类官能化可以包含金属原子作为成分。

[0062] 在其中至少一种苯乙烯-丁二烯橡胶(苯乙烯-丁二烯共聚物)存在于橡胶混合物中的情况下,其可以是溶液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR)或乳液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶(ESBR),至少一种SSBR和至少一种ESBR的混合物也是可采用的。术语“苯乙烯-丁二烯橡胶”和“苯乙烯-丁二烯共聚物”在本发明的上下文中被同义地使用。

[0063] 所采用的苯乙烯-丁二烯共聚物可以沿着聚合物链用以上对于聚丁二烯列举的改性和官能化来端基改性和/或官能化。

[0064] 根据本发明,橡胶混合物含有10phr至300phr的至少一种二氧化硅。

[0065] 二氧化硅可以选自本领域技术人员已知的并且适合作为用于轮胎橡胶混合物的填料的二氧化硅类型。然而,给予特别优选的是使用具有35至400m²/g、优选35至350m²/g、特别优选85至320m²/g并且非常特别优选120至235m²/g的氮表面积(BET表面积)(根据DIN ISO 9277和DIN 66132)以及30至400m²/g、优选30至330m²/g、特别优选80至300m²/g并且非常特别优选110至230m²/g的CTAB表面积(根据ASTM D 3765)的精细分散的、沉淀的二氧化硅。此类二氧化硅例如在用于轮胎胎面的橡胶混合物中产生了硫化橡胶的特别好的物理特性。在混合物的加工中由于混合时间的减少也获得了优点,同时保持产生改进的生产力的相同产品特性。使用的二氧化硅因此包括,例如,来自赢创公司(Evonik)的Ultrasil®VN3类型(商品名)的二氧化硅或高度可分散的所谓的HD二氧化硅的二氧化硅(例如来自苏威公司(Solvay)的Zeosil®1165MP)。

[0066] 在本发明的优选的实施例中,根据本发明的橡胶混合物含有20phr至300phr、优选30phr至250phr、特别优选30phr至150phr、并且非常特别优选80phr至110phr的至少一种二氧化硅。

[0067] 特别是与下文更具体阐述的两种列举的硅烷A和B组合的最高达300phr或250phr或150phr或110phr的相对高的二氧化硅含量,特别是在橡胶混合物及其硫化橡胶的可加工性和轮胎特性方面产生有利的特性,特别是最佳的操控预测指标。

[0068] 在根据本发明的橡胶混合物中存在至少两种不同的二氧化硅(例如在它们的BET表面积方面不同)的情况下,列举的量总是与存在的所有二氧化硅的总量有关。

[0069] 根据本发明的橡胶混合物可以进一步含有至少一种炭黑,特别是工业炭黑。

[0070] 合适的炭黑包括本领域技术人员已知的所有炭黑类型。

[0071] 在一个实施例中,炭黑具有在30与250g/kg之间、优选30至180g/kg、特别优选40至180g/kg、并且非常特别优选40至130g/kg的根据ASTM D 1510的碘值(还已知为碘吸附值),并且具有30至200ml/100g、优选70至200ml/100g、特别优选90至200ml/100g的根据ASTM D 2414的DBP值。

[0072] 根据ASTM D 2414的DBP值使用邻苯二甲酸二丁酯确定了炭黑或轻质填料的比吸

收体积。

[0073] 在橡胶混合物、特别是用于车辆轮胎的橡胶混合物中使用此种类型的炭黑确保在耐磨性与热积聚之间的最大可能的折衷,其进而影响生态相关的滚动阻力。优选的是在具体的橡胶混合物中仅使用一种类型的炭黑,但是还有可能将不同类型的炭黑结合到该橡胶混合物中。但是,存在的炭黑的总量优选地是0phr至250phr。

[0074] 在本发明的有利的实施例中,橡胶混合物含有0phr至20phr、优选0phr至10phr的至少一种炭黑,以及30phr至300phr、优选30phr至200phr的至少一种二氧化硅。

[0075] 在本发明的另一个有利的实施例中,橡胶混合物含有30phr至150phr的至少一种炭黑,以及10phr至30phr的至少一种二氧化硅,并且因此构成部分二氧化硅混合物。

[0076] 根据本发明的橡胶混合物可以优选含有最小可能的量,即优选0phr至20phr、特别优选0phr至10phr的其他填料。在本发明的上下文中,另外的(非增强)填料包括硅铝酸盐、高岭土、白垩、淀粉、氧化镁、二氧化钛或橡胶凝胶以及还有纤维(例如芳纶纤维、玻璃纤维、碳纤维、纤维素纤维)。

[0077] 此外任选地增强填料包括,例如,碳纳米管(CNT),包括离散的CNT,所谓的中空碳纤维(HCF)和含有一个或多个官能团(如羟基、羧基和羰基)的改性CNT、石墨和石墨烯、以及所谓的“碳-二氧化硅双相填料”。

[0078] 在本发明的上下文中,氧化锌不包括在填料之中。

[0079] 根据本发明,橡胶混合物含有1phf至22phf、优选2phf至18.5phf、特别优选2phf至10phf的至少一种具有经验通式A-I)的硅烷A

[0080] A-I) $(R^1)_o Si-R^2-(S-R^3)_q-S_x-(R^3-S)_q-R^2-Si(R^1)_o$

[0081] 和0.5phf至30phf、优选1phf至20phf、特别优选1phf至10phf的至少一种具有经验通式B-I)的硅烷B

[0082] B-I) $(R^1)_o Si-R^2-(S-R^3)_u-S-R^2-Si(R^1)_o$,

[0083] 其中o可以是1或2或3,并且基团 R^1 可以相同或不同并且选自 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -苯氧基、 C_2-C_{10} -环状二烷氧基、 C_2-C_{10} -二烷氧基、 C_4-C_{10} -环烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_1-C_{10} -烷基、 C_2-C_{20} -烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_7-C_{20} -芳烷基、卤离子或

[0084] 烷基聚醚基团 $-O-(R^6-O)_r-R^7$,其中基团 R^6 相同或不同并且是支链或非支链的,饱和或不饱和的,脂族、芳族或混合的脂族/芳族二价 C_1-C_{30} 烃基,r是从1至30的整数,并且基团 R^7 是未取代或取代的,支链或非支链的一价烷基、烯基、芳基或芳烷基,或

[0085] 两个 R^1 对应具有2至10个碳原子的二烷氧基,其中然后 $o < 3$ (o是小于3),

[0086] 或两种或更多种具有式A-I)和/或B-I)的硅烷可以经由基团 R^1 或通过缩合桥联;并且

[0087] 前提是在式A-I)和B-I)中,在每个 $(R^1)_o Si$ 基团中,至少一个 R^1 选自上述选项,其中该 R^1 : i) 经由氧原子键合到硅原子上,或者ii) 是卤离子;并且

[0088] 其中每个分子中和分子内的基团 R^2 和 R^3 可以相同或不同,并且是支链或非支链的、饱和或不饱和的、脂族、芳族或混合的脂族/芳族二价 C_1-C_{30} 烃基;并且其中,

[0089] x是从2至10的整数,并且q是0或1或2或3;并且其中u是1或2或3。

[0090] 根据本发明存在的硅烷A由于x是至少2是可以破坏硫基团 S_x 而与聚合物键合的硅烷。在每个单独的分子中,x是从2至10的整数,并且也可以存在具有不同x值的不同分

卤离子,特别优选具有1至6个碳原子的烷氧基。

[0107] 在本发明的特别有利的实施例中,在甲硅烷基(R¹)₃Si-中的基团R¹相同并且是具有1或2个碳原子的烷氧基,即甲氧基或乙氧基,非常特别优选乙氧基,其中o是3。

[0108] 然而,在低聚物的情况下或其中两个R¹形成二烷氧基的情况下,剩余的基团R¹优选为具有1至6个碳原子的烷基或卤离子或具有1至6个碳原子(优选1或2个碳原子)的烷氧基,即甲氧基或乙氧基,非常特别优选乙氧基。

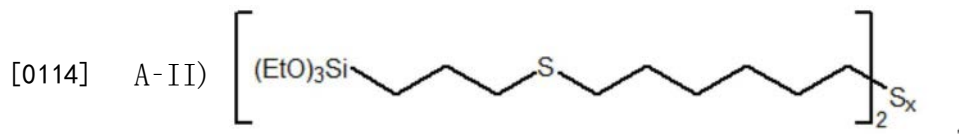
[0109] 在本发明的上下文中,硅烷的式中的乙氧基缩写为EtO或OEt。两种符号说明烷氧基(像乙氧基)是经由氧原子O键合到硅原子Si上的。

[0110] 然而,缩写OEt和EtO原则上可以在本发明的上下文中同义地使用。

[0111] 具有式A-I)的硅烷A可以优选地是:

[0112] (EtO)₃Si-CH₂-S₂-CH₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₂-S₂-(CH₂)₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S₂-(CH₂)₃-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₈-S₂-(CH₂)₈-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₁₂-S₂-(CH₂)₁₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-CH₂-S₄-CH₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₂-S₄-(CH₂)₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S₄-(CH₂)₃-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₂-S₂-(CH₂)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-S₂-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S₂-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₂-S₂-(CH₂)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-S₂-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S₂-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₃-S₂-(CH₂)₃-S-CH₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S₂-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S₂-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₄-S₂-(CH₂)₄-S-CH₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₄-S₂-(CH₂)₄-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₄-S₂-(CH₂)₄-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₅-S₂-(CH₂)₅-S-CH₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₅-S₂-(CH₂)₅-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₅-S₂-(CH₂)₅-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-CH₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃、(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃。

[0113] 在本发明的一个优选的实施例中,硅烷A具有符合式A-II)的以下结构:



[0115] 其中x是从2至10的整数。

[0116] 具有式A-II)的硅烷A实现了特别好的可加工性和优化的操控预测指标以及改善的磨损行为。

[0117] 在本发明的特别有利的实施例中,优选当x是2时,特别地产生了改善的可加工性和优化的操控指标以及改善的磨损行为。在该实施例中,硅烷具有下式

[0118] (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃。

[0119] 也可以存在具有不同硫原子数(x是2或3或4或5或6或7或8或9或10)的至少两种具有式A-II)的硅烷的混合物,其中每种可能的组合都是可以想到的,并且在每种混合物中还可以额外存在一硫化物(其中x是1)。

[0120] 在本发明的一个优选的实施例中,硅烷A具有符合式A-III)的以下结构:

[0121] A-III) $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_x-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$

[0122] 其中x是从2至10的整数。

[0123] 在本发明的特别有利的实施例中,优选当x是2时,特别地产生了改善的可加工性和优化的操控指标。根据式A-III)的硅烷(其中x为2)作为TESPD(3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物)也是本领域技术人员已知的,本领域技术人员已知它可以存在于具有较高硫化物(例如x=3或4)和/或一硫化物(其中x=1)的混合物中。

[0124] 还可以想到的是,根据本发明的橡胶混合物含有硅烷A-I)和A-III)的混合物。

[0125] 还可以想到的是,根据本发明的橡胶混合物含有硅烷A-II)和/或A-III)与至少一种另外的具有上式A-I)的硅烷的混合物。

[0126] 存在的符合式A-I)的硅烷A的总量在每种情况下为1phf至22phf、优选2phf至18.5phf、特别优选2phf至10phf。

[0127] 在本发明的一个有利的发展中,存在的硅烷A的量为至少2.5phf。

[0128] 在本发明的另一个有利的发展中,存在的硅烷A的量为至少3phf。

[0129] 在本发明的另一个有利的发展中,存在的硅烷A的量为至少3.5phf。

[0130] 当仅存在一种类型A的硅烷时,各自量优选的最小量也适用。


[0131] 尤其是优选的和特别优选的量以及列举的发展/实施例产生了良好的可加工性以及滚动阻力和操控预测指标以及优化的滚动阻力和磨损行为方面非常好的特性。

[0132] 具有式B-I)的硅烷B可以优选地是:

[0133] $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_5-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_5-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 。

[0134] 在本发明的优选的实施例中,硅烷B具有符合式B-II)的以下结构:

[0135] B-II)

[0136] 

[0137] 即, $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 。

[0138] 特别是使用符合式B-II)的硅烷,获得了特别好的可加工性和优化的操控预测指标以及还有改善的磨损行为。

[0139] 特别出人意料的是,根据式A-I)的硅烷A、优选根据式A-II)和/或式A-III)的硅烷,与根据式B-I)的硅烷B、优选根据式B-II)的硅烷的组合,在可加工性和操控预测指标方面产生了协同效应。与来自现有技术的单硫化硅烷的相应对比混合物,例如3,3'-双(三乙氧

基甲硅烷基丙基)一硫化物没有显示出这种效应。

[0140] 特别地,通过符合式A-II)和B-II)的硅烷的组合,实现了特别好的可加工性和优化的操控预测指标以及还有改善的磨损行为。

[0141] 还可以想到的是,根据本发明的橡胶混合物含有具有式B-I),例如B-II)的硅烷与另一种具有式B-I)的硅烷的两种硅烷的混合物。

[0142] 符合式B-I)的硅烷B的总量在每种情况下为0.5phf至30phf、优选1phf至20phf、特别优选1phf至10phf。

[0143] 在本发明的有利的发展中,存在的硅烷B的量为至少1.2phf。

[0144] 在本发明的另一个有利的发展中,存在的硅烷B的量为至少1.5phf。

[0145] 在本发明的另一个有利的发展中,存在的硅烷B的量为至少2phf。

[0146] 当仅存在一种类型B的硅烷时,各自优选的最小量也适用。

[0147] 尤其优选的和特别优选的量以及发展或实施例产生了良好的可加工性和在滚动阻力和操控预测指标方面非常好的特性。

[0148] 根据本发明存在的硅烷A和/或B可以被施加到载体上,例如蜡、聚合物或炭黑,并且可以以这种形式被添加到橡胶混合物中。根据本发明存在的硅烷A和/或B可以施加到二氧化硅,其中键合可以是物理的或化学的。

[0149] 可以将硅烷A和B彼此分开地施加到二氧化硅上,然后将这些二氧化硅添加到混合物中,或者可以将硅烷A和B一起施加到一种二氧化硅上。

[0150] 当使用乙氧基取代的硅烷($R^1 = \text{乙氧基}$)时,根据本发明存在的硅烷A和/或B在二氧化硅上的施用减少了例如挥发性副产物(如乙醇)的排放。

[0151] 特别优选的是存在的硅烷A与存在的硅烷B的摩尔比为19:81至81:19、优选30:70至75:25、特别优选40:60至75:25、非常特别优选45:55至70:30。

[0152] 优选的是,至少存在的硅烷A的量是至少2phf、特别优选至少2.5phf,并且至少存在的硅烷B的量是至少1.2phf、优选至少1.5phf、特别优选至少2phf。

[0153] 在本发明的有利的实施例中,一种或多种硅烷A和硅烷B在添加到橡胶混合物中之前优选地以列举的摩尔比A与B相互混合。

[0154] 因此硅烷仅需添加一次,并且因此仅需要一种添加形式。

[0155] 硅烷的混合可以在排除空气的情况下进行。硅烷的混合可以在保护性气氛下,例如在氩气或氮气下、优选在氮气下进行。

[0156] 硅烷的混合可以在标准压力、高压或减压下进行。硅烷的混合可以优选地在标准压力下进行。高压可以是1.1巴至100巴、优选1.1巴至50巴、特别优选1.1巴至10巴并且非常特别优选1.1巴至5巴的压力。减压可以是1毫巴至1000毫巴、优选250毫巴至1000毫巴、特别优选500毫巴至1000毫巴的压力。

[0157] 硅烷的混合可以在20°C与100°C之间、优选在20°C与50°C之间、特别优选在20°C与30°C之间进行。

[0158] 硅烷的混合可以在溶剂中进行,例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、环己醇、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯、二甲苯、丙酮、乙腈、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烯、乙醚、甲基叔丁基醚、甲基乙基酮、四氢呋喃、二噁烷、吡啶或乙酸甲酯,或者上述溶剂的混合物。硅烷的混合优选地在没有溶剂的情

况下进行。

[0159] 可以进一步想到的是,根据本发明的橡胶混合物含有至少一种不是硅烷A或硅烷B的另外的硅烷偶联剂。

[0160] 此外,橡胶混合物可以含有用于结合填料(特别是炭黑)的另外的活化剂和/或试剂。其实例是在EP 2589619 A1中披露的化合物S-(3-氨基丙基)硫代硫酸和/或其金属盐,其实现了橡胶混合物的非常好的物理特性,特别是与至少一种作为填料的炭黑组合。

[0161] 该橡胶混合物可以进一步含有以常规重量分数的常规添加剂,优选地将这些添加剂在所述混合物的生产中在至少一个基础混合阶段中添加。这些添加剂包括

[0162] a) 抗老化添加剂,例如N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺(6PPD)、N,N'-二苯基-对苯二胺(DPPD)、N,N'-二甲苯基-对苯二胺(DTPD)、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺(IPPD)、2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉(TMQ),

[0163] b) 活化剂,例如氧化锌和脂肪酸(例如硬脂酸)和/或其他活化剂,如锌络合物,例如像乙基己酸锌,

[0164] c) 蜡,

[0165] d) 烃树脂,如特别是任选的粘合剂树脂,

[0166] e) 塑炼助剂,例如2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物(DBD),以及

[0167] f) 加工助剂,如特别是脂肪酸酯和金属皂,例如锌皂和/或钙皂,

[0168] g) 增塑剂。

[0169] 在本发明的上下文中使用的增塑剂包含本领域技术人员已知的全部增塑剂,如芳族增塑剂、环烷烃增塑剂或链烷烃矿物油增塑剂,例如MES(温和的提取溶剂化物)或RAE(残余的芳族提取物)或TDAE(经处理的经蒸馏的芳族提取物),或根据方法IP 346优选具有小于按重量计3%的多环芳烃含量的橡胶制液体油(rubber-to-liquid oil)(RTL)或生物质制液体油(biomass-to-liquid oil)(BTL),或甘油三酸酯,例如菜籽油或油膏或烃树脂,或具有在500g/mol与20 000g/mol之间的平均分子量(通过GPC=凝胶渗透色谱法确定,基于BS IS011344:2004)的液体聚合物。如果使用附加的液体聚合物作为根据本发明的橡胶混合物中的增塑剂,则这些不作为橡胶包括在该聚合物基质的组成的计算中。

[0170] 增塑剂优选地选自由上述增塑剂组成的组。

[0171] 增塑剂特别优选地选自由以下各项组成的组:烃树脂、液体聚合物和矿物油。

[0172] 当使用矿物油时,所述油优选地选自由以下各项组成的组:DAE(经蒸馏的芳族提取物)和/或RAE(残余的芳族提取物)和/或TDAE(经处理的蒸馏的芳族提取物)和/或MES(温和的经提取的溶剂)和/或环烷油。

[0173] 在本发明的优选的实施例中,橡胶混合物含有至少一种矿物油增塑剂、优选至少TDAE和/或RAE作为增塑剂。这产生橡胶混合物的特别好的可加工性特征,特别是良好的可混合性。

[0174] 在本发明的优选的实施例中,橡胶混合物含有至少一种液体聚合物作为增塑剂。

[0175] 在本发明的优选的实施例中,橡胶混合物含有至少一种烃树脂作为增塑剂。

[0176] 本领域技术人员将理解,烃树脂是由单体构成的聚合物,并且经由单体彼此连接的烃树脂形式上由单体的衍生物构成。然而,在本发明的上下文中,这些烃树脂不包括在橡胶之中。在本申请的上下文中,术语“烃树脂”包括可以包含碳原子和氢原子以及任选的杂

原子(如特别是氧原子)的树脂。烃树脂可以是均聚物或共聚物。在本申请中,根据Römpf在线版本3.28,均聚物应理解为意指“仅由一种类型的单体形成”的聚合物。这些单体可以选自本领域技术人员已知的任何烃树脂的单体,如脂族C₅单体,以及可以阳离子聚合的另外的不饱和化合物,包括芳族化合物和/或萘烯和/或烯炔和/或环烯炔。

[0177] 在本发明的优选的实施例中,烃树脂选自由以下各项组成的组:脂族C₅树脂和 α -甲基苯乙烯和苯乙烯的烃树脂。

[0178] 该烃树脂优选具有根据ASTM E 28(环球法)的10°C至180°C、特别优选60°C至150°C、非常特别优选80°C至99°C的软化点。该烃树脂优选还具有500至4000g/mol、优选1300至2500g/mol的分子量M_w。

[0179] 另外的添加剂的总量的量分数是3至150phr、优选3至100phr、并且特别优选5至80phr。

[0180] 氧化锌(ZnO)可以包括在其他添加剂的总量分数中。

[0181] 它可以选自本领域技术人员已知的所有类型的氧化锌,例如ZnO颗粒或粉末。常规使用的氧化锌通常具有小于10m²/g的BET表面积。然而,还可能的是使用具有10m²/g至100m²/g的BET表面积的氧化锌,例如所谓的“纳米氧化锌”。

[0182] 特别地,当使用根据本发明的橡胶混合物用于与存在的强度构件直接接触的轮胎或工业橡胶制品的内部部件时,通常还将合适的粘合体系(经常呈粘合剂树脂的形式)添加到该橡胶混合物中。

[0183] 在硫和/或硫供体的存在下并且借助于硫化促进剂优选地进行硫化,其中一些硫化促进剂也能作为硫供体。

[0184] 在最后的混合步骤中将硫和/或另外的硫供体以及一种或多种促进剂添加到橡胶混合物中。促进剂选自由以下各项组成的组:噻唑促进剂和/或含巯基的促进剂和/或次磺酰胺促进剂和/或硫代氨基甲酸酯促进剂和/或秋兰姆促进剂和/或硫代磷酸酯促进剂和/或硫脲促进剂和/或黄原酸酯促进剂和/或胍促进剂。

[0185] 优选的是使用至少一种选自由以下各项组成的组的次磺酰胺促进剂:N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS)和/或N,N-二环己基苯并噻唑-2-次磺酰胺(DCBS)和/或苯并噻唑基-2-次磺酰吗啉(sulfenomorpholide)(MBS)和/或N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(TBBS)。

[0186] 可使用的供硫物质可以是本领域技术人员已知的任何供硫物质。当该橡胶混合物含有供硫物质时,所述物质优选选自下组,该组含有,例如,二硫化秋兰姆,例如二硫化四苄基秋兰姆(TBzTD)和/或二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)和/或二硫化四乙基秋兰姆(TETD),和/或四硫化秋兰姆,例如四硫化双五亚甲基秋兰姆(DPTT)和/或二硫代磷酸盐,例如

[0187] DipDis(双(二异丙基)硫代磷酰基二硫化物)和/或双(0,0-2-乙基己基硫代磷酰基)多硫化物(例如Rhenocure SDT50®,莱茵化学公司(Rheinchemie GmbH))和/或二氯氧基二硫代磷酸锌(例如Rhenocure ZDT/S®,莱茵化学公司)和/或烷基二硫代磷酸锌,和/或1,6-双(N,N-二苄基硫代氨基甲酰基二硫代)己烷和/或二芳基多硫化物和/或二烷基多硫化物。

[0188] 可以在该橡胶混合物中使用另外的例如像在商品名Vulkuren®、Duralink®或

Perkalink®下可获得的网络形成体系、或者例如在W02010/049216A2中描述的网络形成体系。这种体系含有以大于四的官能度交联的硫化剂以及至少一种硫化促进剂。

[0189] 所要求的量的呈元素硫和/或另外的硫供体形式的另外的硫取决于相应橡胶混合物的使用领域。所添加的相应的量是本领域技术人员已知的。对于添加元素硫,在用于车辆轮胎的胎圈的橡胶混合物的情况下的量例如0phr至5phr。对于车辆轮胎的胎面,其通常具有比胎圈更低的硫含量,待添加的元素硫的量优选为0phr至4phr。

[0190] 在本发明的有利的发展中,使用多种促进剂。优选的是与胍促进剂DPG(二苯胍)组合使用次磺酰胺促进剂、特别优选CBS。在此,DPG的量是0phr至5phr、优选0.1phr至3phr、特别优选0.5phr至2.5phr、非常特别优选1phr至2.5phr。

[0191] 硫化延缓剂也可以存在于该橡胶混合物中。

[0192] 术语“硫化的”和“交联的”在本发明的上下文中被同义地使用。

[0193] 本发明进一步提供了一种用于生产根据本发明的硫可交联的橡胶混合物的方法,其中首先在一个或多个混合阶段中生产包含除硫化体系之外的所有成分的基础混合物。在最后的混合阶段中通过添加硫化体系产生最终混合物。将最终混合物通过例如挤出操作或压延进行进一步加工,并得到合适的形状。这之后是通过硫化进一步加工,其中由于在本发明的上下文中添加的硫化体系,发生硫交联。

[0194] 在根据本发明的方法的有利的实施例中,一种或多种硅烷A和硅烷B在添加到橡胶混合物中之前,优选地以列举的摩尔比A与B并且在包括所有描述的说明的上述条件下相互混合。

[0195] 在根据本发明的方法的有利的实施例中,硅烷A和/或B已经被施加到二氧化硅上,其中键合可以是物理的或化学的,并且优选在基础混合阶段以这种形式被添加到橡胶混合物中。

[0196] 根据本发明的上述橡胶混合物特别适用于车辆轮胎,特别是充气车辆轮胎中。原则上可以考虑在任何轮胎部件中使用,特别是在胎面中,特别是在具有上文前述的冠部/基部构造的胎面的冠部中。

[0197] 对于在车辆轮胎中的使用,在硫化前使混合物优选地成为作为最终混合物的胎面的形状,并且以已知的方式应用于车辆生胎的生产过程。

[0198] 如上所述,进行根据本发明的橡胶混合物的生产,该橡胶混合物用作车辆轮胎的胎侧或其他本体混合物。区别在于在混合物的挤出操作/压延之后的成形。如此获得的用于一种或多种不同的本体混合物的尚未硫化的橡胶混合物的形式然后用于生胎的构造。

[0199] 本体混合物应理解为意指用于轮胎的其他部件部分的橡胶混合物,如主要是分离板、内衬(内层)、圈芯型材、皮带、胎肩、皮带型材、胎体、胎圈加强件、胎圈型材、凸缘型材和箍带。为了将根据本发明的橡胶混合物用于传动带和其他皮带中,尤其是在输送带中,将挤出的尚未硫化的混合物成适当的形状,并且经常同时或随后提供有强度构件,例如合成纤维或钢丝帘线。这通常提供一种多层构造,该多层构造由一个和/或多个橡胶混合物层、一个和/或多个相同和/或不同的强度构件层以及一个和/或多个相同的和/或另一种橡胶混合物的另外的层组成。

具体实施方式

[0200] 现将借助于在下表中汇总的对比实例和工作实例对本发明进行更具体地阐述。

[0201] 实例所依据的橡胶混合物的一般组成总结在表1中的Re1、Re2和Re3(配方1、配方2或配方3)。在表2中,使用了配方3。在表3和表4中,说明了在各个实例中使用了哪种配方。然后另外在表2至表4中改变所使用的硅烷类型和硅烷的量两者,以提供对比混合物和本发明混合物。将对比混合物标记为V并将本发明混合物标记为E。在各个实例中,将相应的硅烷以相应的给定量彼此预混合,并且然后在基础混合阶段添加到橡胶混合物中,除非另外说明。所报告的硅烷的数量(以phf计)与95phr的二氧化硅有关。

[0202] 硅烷^{f)}如下地进行生产:

[0203] 根据EP 1375504的合成实例1和实例1生产6-双(硫代丙基三乙氧基甲硅烷基己基)二硫化物。与EP 1375504的合成实例1相比,没有蒸馏中间体。

[0204] 分析:(产率:88%,摩尔比:

[0205] 具有式A-II)的硅烷:94%

[0206] $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ 以及

[0207] 具有式B-II)的硅烷:6% $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$,

[0208] 按重量%计:

[0209] 具有式A-II)的硅烷:按重量计95%的 $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ 以及

[0210] 具有式B-II)的硅烷:按重量计5%的 $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ 。

[0211] 硅烷^{h)}(具有式B-II)的硅烷:1,6-双(硫代丙基三乙氧基甲硅烷基)己烷)的制备如下:

[0212] 向巯基丙基三乙氧基硅烷(62.0g;0.260mol;2.10当量)中,以使得不超过35°C反应温度的速率分批添加甲醇钠(21%,在EtOH中;82.3g;0.254mol;2.05当量)。一旦添加完成,将混合物在回流下加热2小时。然后在80°C下于1.5小时内将反应混合物添加到1,6-二氯己烷(19.2g;0.124mol;1.00当量)中。一旦添加完成,将混合物在回流下加热3小时,并且然后使其冷却至室温。滤出沉淀的盐并将产物减压除去溶剂。产物(产量:88%,纯度:>99%,¹³C-NMR)作为澄清液体获得。

[0213] 双(三乙氧基甲硅烷基丙基)硫化物(硅烷^{g)},B*)的生产

[0214] 向氯丙基三乙氧基硅烷(361g;1.5mol;1.92当量)在乙醇(360ml)中的溶液中,以使得不超过60°C的温度的速率分批添加Na₂S(61.5g;0.78mol;1.00当量)。一旦添加完成,将混合物在回流下加热3小时,然后使其冷却至室温。通过过滤将反应产物除去沉淀的盐。蒸馏纯化(0.04毫巴;110°C),得到产物(产率:73%,纯度:>99%,¹³C-NMR)作为澄清液体。

[0215] NMR方法:在实例中报告的作为分析结果的摩尔比和质量分数是通过¹³C-NMR测量获得的,使用以下参数:100.6MHz,1000次扫描,溶剂CDCl₃,用于校准的内标:四甲基硅烷,驰豫剂Cr(acac)₃,为了测定产物中的质量分数,添加定义量的二甲砷作为内标并使用产物与其的摩尔比来计算质量分数。

[0216] 另外,混合物生产通过在橡胶工业中惯用的方法在典型条件下以三个阶段在具有300毫升至3升的容量的实验室混合器中进行,在第一混合阶段(基础混合阶段)中,将除了硫化体系(硫和影响硫化的物质)之外的所有成分首先在145°C至165°C下(目标温度为152

℃至157℃)混合200至600秒。在第二阶段中,将来自阶段1的混合物再次混合,即进行所谓的再研磨。在第三阶段(最后混合阶段)中添加硫化体系,产生最终混合物,在90℃至120℃下进行混合180至300秒。在160℃下在压力下通过 t_{95} (根据ASTM D 5289-12/ISO6502在移动盘流变仪上测量的)之后硫化将所有的混合物用来生产测试样品,并且用在下文中报告的测试方法使用这些测试样品来确定用于橡胶工业的典型材料特性。

[0217] • 门尼粘度(M.V.)根据ISO 289-1的在100℃下的ML 1+4

[0218] • 在165℃,1.67Hz,3°=42%下,来自RPA(橡胶过程分析仪)的最小和最大扭矩 T_{min} 和 T_{max} 以及还有扭矩差(δ 或 Δ);根据ISO 6502,第3.2节“无转子固化仪”

[0219] • Max.S':最大弹性刚度和在95%下的S'在95%交联下的S'以及还有k30/90:在30%与90%转化率之间的交联速率,根据ISO 6502,通过MDR(移动盘流变仪)

[0220] • 根据ISO 37在23℃下在棒上进行拉伸试验的在300%伸长率(300模量,M300)下的应力

[0221] • 使用具有旋转圆筒鼓的仪器测定的室温下的磨损,10N,根据ISO 4649报告的体积损失

[0222] • 根据ISO 8307在70℃下的回弹性(下落高度500mm,钢球d=19mm,28g)

[0223] • 来自RPA(RPA 2000,阿尔法技术公司(Alpha Technologies))的在60℃下的最大损耗因子tan delta max.(tan δ max.),应变扫描,1.7Hz,0.28%-42%伸长率

[0224] • 在0℃和60℃下的复数模量E*和在60℃下的损耗因子tan delta(tan δ),根据ISO 4664-1,16Hz,50N预力,25N振幅力,5min加热时间,30s测试时间后记录的测量值

[0225] • 基于DIN ISO 7619-1在70℃下的调节肖氏-A硬度,用5MPa预调节10次并且然后根据ISO 868测试

[0226] 使用的物质:

[0227] a) 二氧化硅:VN3,赢创公司

[0228] b) 其他添加剂:抗老化添加剂、抗臭氧剂蜡、氧化锌、硬脂酸

[0229] c) DPG+CBS

[0230] d) 根据e)至h)的硅烷变体,参见表2至4

[0231] e) Si 266[®],赢创工业公司;含有TESPD:具有式A-III)的硅烷,其在硅烷混合物中包含按重量计75%的S₂(x=2)和按重量计7%的S₁(x=1)(和按重量计18%,x>2))

[0232] f) 含有具有式A-II)的硅烷,其中x=2:(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S₂-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃(6-双(硫代丙基三乙氧基甲硅烷基己基)二硫化物),纯度94mol%(按重量计95%),剩余物:具有式B-II)的硅烷,如上所述生产

[0233] g) 双(丙基三乙氧基甲硅烷基)硫化物(一硫化物):非键合,但不是式B-I),因此用B*表示;如上所述生产

[0234] h) 具有式B-II)(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃的硅烷(1,6-双(硫代丙基三乙氧基甲硅烷基)己烷),纯度>99%,如上生产

[0235] i) 硅烷混合物中非键合硅烷B-II)的摩尔分数:从添加的硅烷^{h)}和硅烷^{f)}计算(即,考虑了在硅烷^{f)}中的硅烷B-II))

[0236] j) 硅烷混合物中非键合硅烷B*双(丙基三乙氧基甲硅烷基)硫化物的摩尔分数:由添加的硅烷^{g)}和硅烷^{e)}计算(即,考虑了在硅烷^{e)}中的按重量计7%的S₁-硅烷B*)

[0237] k) 聚丁二烯:Euoprene Neocis BR 40, 聚合体公司 (Polimeri)

[0238] l) Sprintan[®] SLR-4601, 盛禧奥公司 (Trinseo)

[0239] 表1

[0240]

成分	单位	Re1	Re2	Re3
NR TSR	phr	10	10	20
BR ^{k)}	phr	18	18	44
SSBR ^{l)}	phr	72	72	36
二氧化硅 ^{a)}	phr	95	95	95
TDAE	phr	35	50	45
其他添加剂 ^{b)}	phr	9	9	11
硅烷(不同的) ^{d)}	phf	不同的	不同的	不同的
促进剂 ^{c)}	phr	4	4	4
硫	phr	2	2	2

[0241] 表2

	单位	V1	E1	E2	E3	V2
硅烷 ^{d)}	phf	10.5	10.5	10.5	10.5	-
硅烷 ^{h)}	phf	-	2.0	5.5	8.2	8.3
B-II) ⁱ⁾ 的 Mol%	%	3	25	43	53	100
物理特性						
M. V. 阶段 1	M. U.	47	43	35	31	54
M. V. 阶段 2	M. U.	41	37	31	27	46
M. V. 阶段 3	M. U.	32	29	26	22	34
Tmin	dNm	3.8	3.6	3.1	2.7	3.9
Tmax	dNm	35.9	41.9	44.5	46.9	34.0
Δ 扭矩	dNm	32.1	38.3	41.4	44.2	30.1
M 300	MPa	5.0	5.5	6.4	6.7	3.1
磨损	mm ³	100	97	72	78	213
70° C 回弹	%	60.6	61.8	63.1	65.7	57.5
Tan d 60° C max.		0.205	0.195	0.179	0.167	0.250
E* 0° C	MPa	9.0	10.7	14.8	17.7	9.0
E* 60° C	MPa	6.1	6.7	7.3	8.4	5.7
Tan d 60° C		0.142	0.134	0.119	0.116	0.169

[0242]

[0243]

表 3

	单位	V3	E4	E5	V4	V5	V6	V7	V8	E6	E7
配方		Re1	Re1	Re1	Re2	Re2	Re2	Re2	Re2	Re2	Re2
硅烷 e)	phf	-	-	-	7.2	7.2	7.2	-	7.2	7.2	7.2
硅烷 f)	phf	7.2	7.2	7.2	-	-	-	-	-	-	-
硅烷 g)	phf	-	-	-	2.8	3.8	5.1	6.4	-	-	-
硅烷 h)	phf	-	3.4	4.5	-	-	-	-	-	5.1	6.8
B-II) i) 的 Mol%	%	6	41	48	-	-	-	-	-	39	46
B* i) 的 Mol%	%	-	-	-	36	42	49	-	8	8	8
物理特性											
Max T'	dNm	26.8	27.2	28.6	22.3	22.7	23.8	21.4	20.	24.6	26.4
在 95% 下的 T'	dNm	25.6	26.0	27.3	21.3	21.6	22.7	20.6	20.	23.5	25.1
k30/90	min ⁻¹	0.18	0.35	0.34	0.30	0.30	0.28	0.26	0.2	0.33	0.31
调节硬度 70	肖氏 A	62	63	65	60	60	61	53	58	62	64

[0244]

表 4

	单位	E8	E9	E10	V9	V10	V11	E11	E12	E13
配方		Re2	Re2	Re2	Re2	Re2	Re2	Re2	Re2	Re2
硅烷 ^{e)}	phf	-	-	-	4.3	2.9	1.4	4.3	2.9	1.4
硅烷 ^{f)}	phf	7.5	5.5	3.0	-	-	-	-	-	-
硅烷 ^{g)}	phf	-	-	-	2.6	3.8	5.1	-	-	-
硅烷 ^{h)}	phf	4.0	6.5	9.5	-	-	-	3.4	5.1	6.8
B-II) ⁱ⁾ 的 Mol%	%	43	62	81	-	-	-	42	62	81
B* ^{j)} 的 Mol%	%	-	-	-	45	63	81	8	8	8
硫化特性										
k30/90	min ⁻¹	0.35	0.36	0.38	0.20	0.20	0.21	0.25	0.30	0.40

[0245] 从表2中可以明显看出,与对比实例相比,在本发明实例E2至E4中的硅烷A(符合通式A-I)和B(符合通式B-I)的本发明组合获得了改善的滚动阻力指标(60°C下的低损耗因子 $\tan\delta$ 和在70°C下增加的回弹性),改善的磨损行为(更低的体积损失,DIN磨损),降低的门尼粘度,增加的复模量 E^* 以及增加的刚度(M300)。

[0246] 从表3中可以明显看出,与对比实例相比,符合通式A-I)的硅烷A(硅烷A-II)和A-III)和符合通式B-I)的硅烷B(硅烷B-II))的本发明组合获得了增加的扭矩 T'_{95} 以及增加的最大扭矩 $\text{Max } T'$ 。如从来自MDR测量的数据可以明显看出,根据本发明的橡胶混合物具有更稳定的网络。本发明变体的效果明显大于TESPD(硅烷A-II)与非键合硅烷B*的硅烷混合物(来自现有技术的混合物)的效果。从表3和表4中可以明显看出,本发明的橡胶混合物还显示出硫化速率k30/90的增加。在表2和表3中,除了硅烷A之外,还添加了B型硅烷。在表4中,进行了硅烷A部分或完全替代为B,这同样出人意料地导致了所述的改善的特性。如表3中所示,用本发明的橡胶混合物还实现了改善的操控行为,如从改善的操控预测指标(特别

是在70℃下的硬度)明显看出的。同样在此,本发明的硅烷A和硅烷B的组合比硅烷A和硅烷B*的组合的效果更强。与本发明的硅烷B的组合通常允许实现在70℃下更高的硬度水平,这不是从对比混合物(纯硅烷A/纯硅烷B)的单独测量所预期的。因此,本发明的橡胶混合物和本发明的车辆轮胎显示出改进的可加工性,并且因此简化了生产性,同时优化了操控行为。滚动阻力行为也通过本发明的变体进行了优化。