(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115996977 A
(43)申请公布日 2023.04.21

(21)申请号 202180042658.7
(22)申请日 2021.06.15
(30)优先权数据
FR2006362 2020.06.18 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.12.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2021/051064 2021.06.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/255376 FR 2021.12.23
(71)申请人 米其林集团总公司
地址 法国克莱蒙-费朗
(72)发明人 J-C·阿劳霍达席尔瓦 L·杜蒙特 G·皮波尔
(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
专利代理师 程伟 何晶
(51)Int.Cl.
*C08K 3/04*(2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

包含酚化合物和单糖族化合物的弹性体组合物

(57)摘要

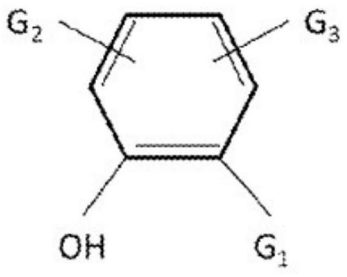
本发明涉及一种橡胶组合物,其基于至少一种弹性体、至少一种酚化合物和至少一种单糖族化合物,所述酚化合物的芳族环被至少一个烃取代基取代,所述酚化合物的摩尔质量至多等于1000g/mol。

CN 115996977 A

1.橡胶组合物，其基于至少一种二烯弹性体、增强填料、交联体系和至少一种酚化合物，所述交联体系基于至少一种或多种自由基聚合引发剂，所述酚化合物具有至多等于1000g/mol的摩尔质量并且包含由至少一个烃基取代的酚基，所述烃基被氧原子中断和/或取代并且任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代，所述橡胶组合物还包含至少一种选自醛糖和酮糖的单糖族化合物。

2.根据前一权利要求所述的橡胶组合物，其中，所述酚化合物的酚基被至少两个烃基取代，所述烃基任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代，至少一个烃基被氧原子中断和/或取代，两个烃基能够与它们所连接的酚基的芳族环的碳原子一起形成环，所述环任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代。

3.根据前述权利要求中任一项所述的橡胶组合物，其中，所述酚化合物对应于通式(I)，



(I)

其中：

-$G_1$表示羟基、羧基或烷氧基或者氢原子；

-$G_2$表示羟基、羧基或羰基或者氢原子；

-$G_3$表示羟基、羧基、氢羰基、羧基烷基、羧基亚烷基、烷氧基、氨基、氨基烷基、酰胺基或乙烯基或者氢原子；

取代基$G_1$至$G_3$中的至少一个包含氧原子，所述酚化合物的摩尔质量至多等于1000g/mol，至少一种单糖族化合物选自醛糖和酮糖。

4.根据前述权利要求中任一项所述的橡胶组合物，其中，所述酚化合物被至少两个羟基取代。

5.根据前述权利要求中任一项所述的橡胶组合物，其中，所述酚化合物被至少一个羧基取代。

6.根据前述权利要求中任一项所述的橡胶组合物，其中，所述酚化合物至少在羟基的对位被取代，优选在羟基的对位被羧基取代。

7.根据权利要求3至6中任一项所述的橡胶组合物，其中，$G_1$、$G_2$和$G_3$独立地选自羟基、羧基和氢原子，优选独立地选自羟基和羧基。

8.根据权利要求1所述的橡胶组合物，其中，所述酚化合物选自1,4-二羟基-2-萘甲酸、姜黄素、白藜芦醇、大豆苷元、染料木素、芹菜素、伞形酮、1-酪氨酸、愈创木酚、2-羟基-4-甲氧基苯甲醛、异香草醛、水杨酸、对乙酰氨基酚、4-羟基苯甲醛、咖啡酸、5-氨基水杨酸、3,4-二羟基苯甲醛、2,5-二羟基对苯二甲酸、香草醛、2,5-二羟基苯甲酸、没食子酸、原儿茶酸、4-羟基间苯二甲酸、2,3,4-三羟基苯甲酸、3-O-甲基没食子酸、4,5-二羟基邻苯二甲酸、2,4,5-三羟基苯甲酸及其混合物。

9.根据前述权利要求中任一项所述的组合物，其中，酚化合物的含量在0.1phr至25phr

之间。

10.根据前述权利要求中任一项所述的组合物，其中，所述单糖族化合物选自三糖、四糖、戊糖和己糖，优选地选自戊糖和己糖。

11.根据前一权利要求所述的组合物，其中，所述单糖族化合物选自果糖、阿洛酮糖、山梨糖、塔格糖、阿洛糖、阿卓糖、葡萄糖、甘露糖、古洛糖、艾杜糖、半乳糖和塔洛糖，优选地选自果糖、葡萄糖、甘露糖和半乳糖，非常优选地选自果糖和葡萄糖。

12.根据前述权利要求中任一项所述的组合物，其中，所述单糖族化合物的含量在0.1phr至15phr之间，优选在0.1phr至10phr之间。

13.复合材料，其至少基于具有金属表面的部件和根据权利要求1至12中的一项所述的组合物。

14.成品或半成品，其包含根据权利要求1至12中任一项所述的组合物或根据权利要求13所述的复合材料。

15.充气轮胎，其包含根据权利要求1至12中任一项所述的组合物或根据权利要求13所述的复合材料。

# 包含酚化合物和单糖族化合物的弹性体组合物

## 技术领域

[0001] 本发明涉及基于弹性体的橡胶组合物，包含这样的组合物的复合材料，包含这样的组合物或这样的复合材料的成品或半成品，以及包含这样的组合物或这样的复合材料的充气轮胎。

## 背景技术

[0002] 充气轮胎的增强帘布层通常包括橡胶混合物和增强帘线，所述增强帘线通常是金属的并且在表面覆盖有黄铜。由于这些帘布层在充气轮胎的滚动过程中经受高应力，因此可理解的是，橡胶混合物与增强元件之间的粘合是一个关键性能。

[0003] 粘合功能通常利用橡胶混合物的特定配方，其特别是需要高含量的硫和氧化锌及少量的硬脂酸，存在钴盐，以及使用延迟作用的促进剂。然而，特别是为了避免过早交联，这些具有高硫含量的硫化体系在半成品的制造过程中构成了主要限制。

[0004] 因此，对于充气轮胎制造商来说有利的是配制这样的橡胶组合物，其使得可以不再需要所述组合物中存在的硫，并同时允许与增强缆线的良好粘合。

[0005] WO 2017/081387和WO 2017/081388提出了一种橡胶组合物和复合材料，其基于包含官能二烯聚合物的聚合物基质。该官能二烯聚合物带有至少一个由至少两个邻位羟基官能团取代的芳族基团。橡胶组合物的交联用硫化体系或基于一种或多种过氧化物化合物的体系进行。获得了橡胶组合物与金属的良好粘合性能，但需要使用接枝聚合物。因此，有利的是获得更简单的解决方案来改进粘合性能。

[0006] 申请JP 2011252107描述了一种与金属具有良好粘合的橡胶组合物，该组合物包含二烯弹性体和钴盐。没食子酸或没食子酸水合物促进钴盐的溶解。该组合物用基于硫的体系交联。虽然具有良好的粘合特性，但该组合物同时使用了硫和钴盐。

[0007] 申请WO 2019/122586教导了一种包含特定的酚化合物的橡胶组合物，其中交联体系不包含硫，该橡胶组合物具有与金属增强体粘合的优良性能。

[0008] 文献WO2020/058613和WO2020/058614描述了包含高摩尔质量的多酚化合物的橡胶组合物，其具有与金属增强体粘合的优良性能。然而，这种类型的化合物会很昂贵，对于在充气轮胎中的使用，其可用性很低。

## 发明内容

[0009] 持续其研究，申请人发现了一种橡胶组合物，其使得可以解决提到的问题，并且在与金属支撑体的粘合方面表现出非常好的性能。

[0010] 本发明的详细描述

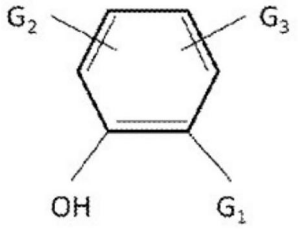
[0011] 本发明涉及在以下几点中呈现的实施方案中的至少一个：

[0012] 1.一种橡胶组合物，其基于至少一种二烯弹性体、增强填料、交联体系和至少一种酚化合物，所述交联体系基于至少一种或多种自由基聚合引发剂，所述酚化合物具有至多等于1000g/mol的摩尔质量并且包含由至少一个烃基取代的酚基，所述烃基被氧原子中断

和/或取代并且任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代，所述橡胶组合物还包含至少一种选自醛糖和酮糖的单糖族化合物。

[0013] 2.根据前一实施方案所述的橡胶组合物，其中，所述酚化合物的酚基被至少两个烃基取代，所述烃基任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代，至少一个烃基被氧原子中断和/或取代，两个烃基能够与它们所连接的酚基的芳族环的碳原子一起形成环，所述环任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代。

[0014] 3.根据前述实施方案中任一个所述的橡胶组合物，其中，所述酚化合物对应于通式(I)，

[0015] 


(I)

[0016] 其中：

[0017] -$G_1$表示羟基、羧基或烷氧基或者氢原子；

[0018] -$G_2$表示羟基、羧基或羰基或者氢原子；

[0019] -$G_3$表示羟基、羧基、氢羰基、羧基烷基、羧基亚烷基、烷氧基、氨基、氨基烷基、酰胺基或乙烯基或者氢原子；

[0020] 取代基$G_1$至$G_3$中的至少一个包含氧原子，所述酚化合物的摩尔质量至多等于1000g/mol，至少一种单糖族化合物选自醛糖和酮糖。

[0021] 4.根据前述实施方案中任一个所述的橡胶组合物，其中，所述酚化合物被至少两个羟基取代。

[0022] 5.根据前述实施方案中任一个所述的橡胶组合物，其中，所述酚化合物被至少一个羧基取代。

[0023] 6.根据前述实施方案中任一个所述的橡胶组合物，其中，所述酚化合物至少在羟基的对位被取代。

[0024] 7.根据实施方案6所述的橡胶组合物，其中，所述酚化合物在羟基的对位被羧基取代。

[0025] 8.根据实施方案3至7中任一个所述的橡胶组合物，其中，$G_1$、$G_2$和$G_3$独立地选自羟基、羧基和氢原子，优选独立地选自羟基和羧基。

[0026] 9.根据前述实施方案中任一个所述的组合物，其中，所述酚化合物的摩尔质量小于800g/mol，优选小于600g/mol，非常优选小于400g/mol，极其优选小于220g/mol。

[0027] 10.根据实施方案1所述的橡胶组合物，其中，所述酚化合物选自1,4-二羟基-2-萘甲酸、姜黄素、白藜芦醇、大豆苷元、染料木素、芹菜素、伞形酮、l-酪氨酸、愈创木酚、2-羟基-4-甲氧基苯甲醛、异香草醛、水杨酸、对乙酰氨基酚、4-羟基苯甲醛、咖啡酸、5-氨基水杨酸、3,4-二羟基苯甲醛、2,5-二羟基对苯二甲酸、香草醛、2,5-二羟基苯甲酸、没食子酸、原儿茶酸、4-羟基间苯二甲酸、2,3,4-三羟基苯甲酸、3-O-甲基没食子酸、4,5-二羟基邻苯二甲酸、2,4,5-三羟基苯甲酸及其混合物。

[0028] 11.根据实施方案1所述的橡胶组合物，其中，所述酚化合物选自对乙酰氨基酚、4-羟基苯甲醛、咖啡酸、5-氨基水杨酸、3,4-二羟基苯甲醛、2,5-二羟基对苯二甲酸、香草醛、2,5-二羟基苯甲酸、没食子酸、原儿茶酸、4-羟基间苯二甲酸、2,3,4-三羟基苯甲酸、3-O-甲基没食子酸、4,5-二羟基邻苯二甲酸、2,4,5-三羟基苯甲酸及其混合物。

[0029] 12.根据实施方案1所述的橡胶组合物，其中，所述酚化合物选自咖啡酸、没食子酸、原儿茶酸、4-羟基间苯二甲酸、2,3,4-三羟基苯甲酸、3-O-甲基没食子酸、4,5-二羟基邻苯二甲酸、2,4,5-三羟基苯甲酸及其混合物，优选地选自咖啡酸、没食子酸和原儿茶酸。

[0030] 13.根据前述实施方案中任一个所述的组合物，其中，酚化合物的含量在0.1phr至25phr之间。

[0031] 14.根据前述实施方案中任一个所述的组合物，其中，所述单糖族化合物选自三糖、四糖、戊糖和己糖，优选地选自戊糖和己糖。

[0032] 15.根据前一实施方案所述的组合物，其中，所述单糖族化合物选自果糖、阿洛酮糖、山梨糖、塔格糖、阿洛糖、阿卓糖、葡萄糖、甘露糖、古洛糖、艾杜糖、半乳糖和塔洛糖，优选地选自果糖、葡萄糖、甘露糖和半乳糖，非常优选地选自果糖和葡萄糖。

[0033] 16.根据前述实施方案中任一个所述的组合物，其中，所述单糖族化合物的含量在0.1phr至15phr之间，优选在0.1phr至10phr之间。

[0034] 17.根据前述实施方案中任一个所述的组合物，其中，所述组合物不含钴盐，或者包含小于1phr的钴盐。

[0035] 18.根据前述实施方案中任一个所述的橡胶组合物，其中，所述增强填料包括炭黑、二氧化硅、或者炭黑和二氧化硅的混合物。

[0036] 19.根据前述实施方案中任一个所述的橡胶组合物，其中，所述增强填料的含量在20phr至200phr之间。

[0037] 20.根据前述实施方案中任一个所述的橡胶组合物，其中，基于一种或多种过氧化物化合物的交联体系的所述过氧化物化合物占0.01phr至10phr。

[0038] 21.根据前述实施方案中任一个所述的组合物，其中，所述组合物不含分子硫，或者包含小于1phr的分子硫。

[0039] 22.一种复合材料，其至少基于具有金属表面的部件和根据实施方案1至21中任一个所述的组合物。

[0040] 23.根据前一实施方案所述的复合材料，其中，所述部件具有至少等于1毫米的长度。

[0041] 24.根据实施方案22和23中任一个所述的复合材料，其中，所述部件为丝线或缆线。

[0042] 25.根据实施方案22至24中任一个所述的复合材料，其中，所述部件的金属表面由与部件的其余部分不同的材料制成。

[0043] 26.根据实施方案22至25中任一个所述的复合材料，其中，所述部件的金属表面包含选自以下的金属:铁、铜、锌、锡、铝、钴、镍以及包含这些金属中至少一种的合金。

[0044] 27.根据实施方案22至26中任一个所述的复合材料，其中，所述金属表面的金属选自铁、铜、锡、锌或包含这些金属中至少一种的合金，优选地选自黄铜、钢、锌和青铜。

[0045] 28.一种成品或半成品，其包含根据实施方案1至21中任一个所述的组合物或根据

实施方案22至27中任一个所述的复合材料。

[0046] 29.一种充气轮胎,其包含根据实施方案1至21中任一个所述的组合物或根据实施方案22至27中任一个所述的复合材料。

[0047] 30.一种包括内层的充气轮胎,所述内层包含根据实施方案1至21中任一个所述的组合物或根据实施方案22至27中任一个所述的复合材料。

[0048] 定义

[0049] 表述“组合物基于”应理解为意指组合物包含所用的各种组分的混合物和/或原位反应产物,这些(基本)组分中的一些能够和/或旨在在制造组合物的各个阶段以及改性最初制得的组合物的过程中至少部分地彼此进行反应。因此,如用于本发明的组合物可以在非交联状态下和在交联状态下是不同的。

[0050] 出于本发明的目的,表述“重量份/100重量份弹性体”(或phr)应理解为意指质量份/100质量份弹性体。

[0051] 在本文中,除非另外明确指明,否则指出的所有百分比(%)均为重量百分比(%)。

[0052] 此外,由表述“在a至b之间”表示的任何数值区间代表从大于a延伸至小于b的数值范围(即排除了端值a和b),而由表述“a至b”表示的任何数值区间意指从a延伸直至b的数值范围(即包括严格端值a和b)。在本文中,当数值区间由表述“a至b”表示时,还优选表示由表述“在a至b之间”代表的区间。

[0053] 在本说明书中提及的含碳化合物可以为化石来源或生物基来源的化合物。在后一种情况中,它们可以部分或全部由生物质得到或者可以由源自生物质的可再生原材料获得。特别涉及的是聚合物、增塑剂、填料等。

[0054] 弹性体

[0055] 根据本发明的组合物包含至少一种二烯弹性体,优选高度不饱和的二烯弹性体。

[0056] 要回顾的是,术语“二烯弹性体”或“橡胶”(这两个术语以已知的方式为同义的并且可互换)应理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(带有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)的弹性体。在本申请中,二烯弹性体根据定义为非热塑性的。

[0057] 由于二烯弹性体在大多数情况下具有负的Tg(即小于0℃的值),它们可以以已知的方式分为两类:被称为“基本上不饱和”的那些二烯弹性体和被称为“基本上饱和”的那些二烯弹性体。

[0058] “基本上不饱和”的二烯弹性体理解为是指至少部分得自共轭二烯单体并具有大于15%(摩尔%)的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体。在“基本上不饱和的”二烯弹性体的类别中,“高度不饱和的”二烯弹性体特别是指二烯源(共轭二烯)单元含量大于50%的二烯弹性体。

[0059] 相反,术语“基本上饱和的”二烯弹性体是指二烯源单元含量低或极低(总是小于15%(摩尔%))的弹性体,例如丁基橡胶,例如二烯与α-烯烃的EPDM型共聚物。

[0060] 考虑到这些定义,不论是上述哪种类别,能够在根据本发明的组合物中使用的术语“二烯弹性体”更特别地是指:

[0061] (a)含有4至18个碳原子的共轭或非共轭二烯单体的任何均聚物;

[0062] (b)含有4至18个碳原子的共轭或非共轭二烯与至少一种其它单体的任何共聚物。

[0063] 其它单体可以为乙烯、烯烃或者共轭或非共轭二烯。作为这样的共聚物的示例,可

以提及乙烯-丁二烯橡胶(EBR)。

[0064] 更特别地,表述“能够在根据本发明的组合物中使用的二烯弹性体”旨在意指:

[0065] (a1)通过含有4至12个碳原子的共轭二烯单体的聚合获得的任何均聚物;

[0066] (b1)通过一种或多种共轭二烯与彼此或与一种或多种含有8至20个碳原子的乙烯基芳族化合物的共聚获得的任何共聚物;

[0067] (c1)通过乙烯和含有3至6个碳原子的α-烯烃与含有6至12个碳原子的非共轭二烯单体的共聚获得的三元共聚物,例如由乙烯和丙烯与上述类型的非共轭二烯单体(尤其例如1,4-己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯)获得的弹性体;

[0068] (d1)异丁烯和异戊二烯的共聚物(二烯丁基橡胶),以及该类型共聚物的卤化形式,特别是氯化或溴化形式。

[0069] 1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二($C_1$-$C_5$烷基)-1,3-丁二烯(例如2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯或2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯)、芳基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和2,4-己二烯尤其适合作为共轭二烯。适合使用的乙烯基芳族化合物的示例包括:苯乙烯、(邻-、间-或对-)甲基苯乙烯、“乙烯基甲苯”商用混合物、对-(叔丁基)苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基均三甲基苯、二乙烯基苯和乙烯基萘。

[0070] 共聚物可以包含在99重量%至20重量%之间的二烯单元以及在1重量%至80重量%之间的乙烯基芳族单元。

[0071] 优选使用至少一种高度不饱和类型的二烯弹性体,特别是选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、聚丁二烯(BR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物的二烯弹性体。这样的共聚物更优选地选自丁二烯/苯乙烯共聚物(SBR)、异戊二烯/丁二烯共聚物(BIR)、异戊二烯/苯乙烯共聚物(SIR)、异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)以及这样的共聚物的混合物。

[0072] 以下物质优选地适用:聚丁二烯,特别是1,2-单元含量在4%至80%之间的那些或顺式-1,4-单元含量大于80%的那些;聚异戊二烯;丁二烯/苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量在5重量%至50重量%之间且更特别地在20%至40%之间、丁二烯部分中的1,2-键含量在4%至65%之间、以及反式-1,4-键含量在20%至80%之间的那些;丁二烯/异戊二烯共聚物,特别是异戊二烯含量在5重量%至90重量%之间且玻璃化转变温度为-40℃至-80℃的那些;或者异戊二烯/苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量在5重量%至50重量%之间且$T_g$在-25℃至-50℃之间的那些。

[0073] 在丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物的情况中,苯乙烯含量在5重量%至50重量%之间且更特别地在10%至40%之间,异戊二烯含量在15重量%至60重量%之间且更特别地在20%至50%之间,丁二烯含量在5重量%至50重量%之间且更特别地在20%至40%之间,丁二烯部分的1,2-单元含量在4%至85%之间,丁二烯部分的反式-1,4-单元含量在6%至80%之间,异戊二烯部分的1,2-单元加上3,4-单元含量在5%至70%之间且异戊二烯部分的反式-1,4-单元含量在10%至50%之间的那些,以及更通常地Tg在-20℃至70℃之间的任何丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物特别适用。

[0074] 弹性体可以具有任何微观结构,该微观结构取决于所用聚合条件,特别是取决于改性剂和/或无规化剂的存在或不存在以及取决于所用改性剂和/或无规化剂的量。所述弹

性体可以例如在分散体中或在溶液中制得;它们可以由偶联剂和/或星形支化剂或官能化剂进行偶联和/或星形支化或官能化。

[0075] 为了偶联至炭黑,例如可提及的示例包括含有C-Sn键的官能团或者胺化官能团(例如二苯甲酮);为了偶联至增强无机填料(例如二氧化硅),可提及的示例包括硅烷醇官能团或具有硅烷醇封端的聚硅氧烷官能团(如在FR 2 740 778或US 6 013 718中所描述),烷氧基硅烷基团(如在例如FR 2 765 882或US 5 977 238中所描述),羧基基团(如在例如WO 01/92402或US 6 815 473、WO 2004/096865或US 2006/0089445中所描述),或者聚醚基团(如在例如EP 1 127 909或US 6 503 973中所描述)。作为官能化弹性体的其它示例,也可以提及环氧化类型的弹性体(例如SBR、BR、NR或IR)。

[0076] 上述聚合物的$T_g$以已知的方式通过例如DSC(差示扫描量热法)测得,并且除非在本申请中另外明确指出,否则根据标准ASTM D3418(1999)测得。

[0077] 交联体系

[0078] 交联通常改进橡胶组合物的弹性性能。交联体系旨在尤其与弹性体反应,以引起橡胶组合物的交联。

[0079] 优选地,根据本发明的橡胶组合物不含分子硫,或者包含小于1phr,优选小于0.5phr,更优选小于0.2phr的分子硫。非常优选地,组合物不包含任何分子硫作为交联剂。

[0080] 交联体系基于至少一种自由基聚合引发剂。

[0081] 自由基聚合引发剂是根据本发明的橡胶组合物聚合所需的自由基的来源。这些引发剂对于本领域技术人员来说是公知的,并且尤其在例如文献WO 2002/22688 A1和FR 2 899 808 A1以及文献Denisov等人的(Handbook of free radical initiators,John Wiley&Sons,2003)中有描述。

[0082] 优选地,根据本发明,至少一种自由基聚合引发剂选自过氧化物、偶氮化合物、氧化还原(氧化/还原)体系及其混合物,优选地选自过氧化物、偶氮化合物及其混合物。更优选地,至少一种自由基聚合引发剂是一种过氧化物或多种过氧化物的混合物。它可以是本领域技术人员已知的任何过氧化物,如在例如文献WO 2017103387中所描述。在本领域技术人员熟知的过氧化物中,在本发明的情况下优选使用有机过氧化物。所述过氧化物化合物优选占0.01phr至10phr。

[0083] 术语“有机过氧化物”理解为意指包含-O-O-基团(通过单个共价键连接的两个氧原子)的有机化合物,亦即含碳化合物。

[0084] 在交联过程中,有机过氧化物在其不稳定的O-O键处分解从而产生自由基。这些自由基使得可以形成交联键。

[0085] 根据一个实施方案,有机过氧化物选自二烷基过氧化物、单过氧碳酸酯、二酰基过氧化物、过氧缩酮和过氧化酯。

[0086] 优选地,二烷基过氧化物选自过氧化二枯基、过氧化二(叔丁基)、过氧化叔丁基枯基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔、2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧基)-3-己炔、α,α'-二[(叔丁基过氧基)异丙基]苯、α,α'-二[(叔戊基过氧基)异丙基]苯、过氧化二(叔戊基)、1,3,5-三[(叔丁基过氧基)异丙基]苯、1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧基)丁醇和1,3-二甲-3-(叔戊基过氧基)丁醇。

[0087] 过氧化二枯基与过氧化1,3-和1,4-异丙基枯基枯基的混合物(例如由Arkema以商品名Luperox®DC60出售)也是有利的。

[0088] 也可以使用某些单过氧碳酸酯,例如OO-叔丁基O-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、OO-叔丁基O-异丙基单过氧碳酸酯和OO-叔戊基O-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯。

[0089] 在二酰基过氧化物中,优选的过氧化物为过氧化苯甲酰。

[0090] 在过氧缩酮中,优选的过氧化物选自1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4-二(叔丁基过氧基)戊酸正丁酯、3,3-二(叔丁基过氧基)丁酸乙酯、2,2-二(叔戊基过氧基)丙烷、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷(或甲乙酮过氧化物环状三聚体)、3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧杂环庚烷、4,4-双(叔戊基过氧基)戊酸正丁酯、3,3-二(叔戊基过氧基)丁酸乙酯、1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷、1,1-二(叔戊基过氧基)环己烷以及它们的混合物。

[0091] 优选地,过氧化酯选自过氧苯甲酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯和过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯。

[0092] 特别优选地,有机过氧化物选自过氧化二枯基、芳基或二芳基过氧化物、过氧二乙酰、过氧化苯甲酰、过氧化二苯甲酰、过氧化二(叔丁基)、过氧化叔丁基枯基、2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷、4,4'-二(叔丁基过氧基)戊酸正丁酯、O,O-(叔丁基)O-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、叔丁基过氧异丙烯碳酸酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、1,3(4)-双(叔丁基过氧基异丙基)苯以及它们的混合物;更优选地选自过氧化二枯基、4,4'-二(叔丁基过氧基)戊酸正丁酯、O,O-(叔丁基)O-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、叔丁基过氧异丙烯碳酸酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、1,3(4)-双(叔丁基过氧基异丙基)苯以及它们的混合物。

[0093] 在优选的配置中,根据本发明的橡胶组合物不含除基于一种或多种过氧化物化合物的上述交联体系以外的交联体系。组合物优选不含本领域技术人员已知的任何硫化促进剂或活化剂,或者包含小于1phr,优选小于0.5phr,更优选小于0.2phr的硫化促进剂或活化剂。

[0094] 增强填料

[0095] 可以使用已知能够增强可用于制造充气轮胎的橡胶组合物的任何类型的增强填料,例如有机填料如炭黑,增强无机填料如二氧化硅,或这两类填料的共混物,特别是炭黑和二氧化硅的共混物。

[0096] 所有炭黑,特别是通常用于充气轮胎的HAF、ISAF或SAF型炭黑("轮胎级"炭黑)适合作为炭黑。在"轮胎级"炭黑中,将更特别地提及100、200或300系列(ASTM级)的增强炭黑,例如N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347或N375炭黑,或者取决于目标应用的更高系列的炭黑(例如N660、N683或N772)。炭黑可以例如已经引入母料形式的异戊二烯弹性体中(参见例如申请WO 97/36724或WO 99/16600)。

[0097] 作为除了炭黑之外的有机填料的示例,可以提及例如在申请WO-A-2006/069792、WO-A-2006/069793、WO-A-2008/003434和WO-A-2008/003435中所描述的官能化的聚乙烯基有机填料。

[0098] 在本申请中,术语"增强无机填料"应根据定义理解为意指任何无机或矿物填料(无论其颜色和其来源(天然的或合成的)如何),其相对于炭黑也称作"白填料"、"透明填

料”或甚至“非黑填料”，其本身单独能够增强旨在用于制造充气轮胎的橡胶组合物而无需除了中间偶联剂之外的任何手段，换言之，其在增强作用方面能够代替常规轮胎级炭黑；这种填料以已知的方式通常以在其表面存在羟基(-OH)基团为特征。

[0099] 以何种物理状态提供增强无机填料并不重要，无论其为粉末、微珠、颗粒、珠粒的形式或任何其它适当的致密化形式。当然，“增强无机填料”也理解为意指不同增强无机填料的混合物，特别是如下文所述的高度可分散的硅质和/或铝质填料的混合物。

[0100] 硅质类型的矿物填料(特别是二氧化硅($SiO_2$))或者铝质类型的矿物填料(特别是氧化铝($Al_2O_3$))特别适合作为增强无机填料。所用的二氧化硅可以为本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅，特别是BET表面积和CTAB比表面积均小于450$m^2$/g，优选为30至400$m^2$/g的任何沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。作为高度可分散的沉淀二氧化硅(“HDS”)，将提及例如来自Degussa的Ultrasil 7000和Ultrasil 7005二氧化硅，来自Rhodia的Zeosil 1165MP、1135MP和1115MP二氧化硅，来自PPG的Hi-Sil EZ150G二氧化硅，来自Huber的Zeopol 8715、8745和8755二氧化硅，或者如申请WO 03/016837中所述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0101] 所用的增强无机填料(特别是如果其为二氧化硅)优选具有在45$m^2$/g至400$m^2$/g之间，更优选在60$m^2$/g至300$m^2$/g之间的BET表面积。

[0102] 优选地，增强填料(炭黑和/或增强无机填料例如二氧化硅)的总含量在20phr至200phr之间，更优选在30phr至150phr之间，最佳值以已知的方式取决于特定的目标应用而不同：例如，对于自行车轮胎所期望的增强水平当然低于对于能够以持续方式高速行驶的轮胎(例如摩托车轮胎、用于客运车辆的轮胎或用于多用途车辆(例如重型车辆)的轮胎)所需的增强水平。

[0103] 根据本发明的优选实施方案，使用包含在30phr至150phr之间，更优选在50phr至120phr之间的有机填料(特别是炭黑)以及任选的二氧化硅的增强填料；当存在二氧化硅时，其优选以小于20phr，更优选小于10phr(例如在0.1phr至10phr之间)的含量使用。

[0104] 替代性地，根据本发明的另一优选实施方案，使用包含在30phr至150phr之间，更优选在50phr至120phr之间的无机填料(特别是二氧化硅)以及任选的炭黑的增强填料；当存在炭黑时，其优选以小于20phr，更优选小于10phr(例如在0.1phr至10phr之间)的含量使用。

[0105] 为了将增强无机填料偶联至弹性体，以已知的方式可以任选地使用旨在在无机填料(其粒子表面)和弹性体之间提供化学和/或物理性质的满意连接的至少双官能的偶联剂(或结合剂)，特别是双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0106] 可以特别使用硅烷多硫化物，其根据它们的特定结构被称为“对称的”或“不对称的”，如在例如申请WO 03/002648(或US 2005/016651)和WO 03/002649(或US 2005/016650)中所描述。

[0107] 作为硅烷多硫化物的示例，将更特别地提及双((C1-C4)烷氧基(C1-C4)烷基甲硅烷基(C1-C4)烷基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物)，如例如双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)或双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。在这些化合物中特别使用缩写为TESPT的式$[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物，或缩写为TESPD的式$[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。作为优选的示例，

还将提及双(单(C1-C4)烷氧基二(C1-C4)烷基甲硅烷基丙基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),更特别地双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物,如在专利申请US 2004/132880中所描述。

[0108] 作为除了烷氧基硅烷多硫化物之外的偶联剂,将特别提及双官能POS(聚有机硅氧烷),或如在专利申请WO 02/30939和WO 02/31041中所描述的羟基硅烷多硫化物,或如在例如专利申请WO 2006/125532、WO 2006/125533和WO 2006/125534中所描述的带有偶氮二羰基官能团的硅烷或POS。

[0109] 在根据本发明的橡胶组合物中,偶联剂的含量优选在4phr至12phr之间,更优选在4phr至8phr之间。在另一配置中,根据本发明的橡胶组合物不包含任何偶联剂。

[0110] 本领域技术人员应理解可使用另一性质(特别是有机性质)的增强填料作为等同于本部分描述的增强无机填料的填料,前提是该增强填料覆盖有如二氧化硅的无机层,或者在其表面包含官能位点(尤其是羟基位点),使得在覆盖剂或偶联剂的存在或不存在的情况下能够在填料和弹性体之间建立结合。

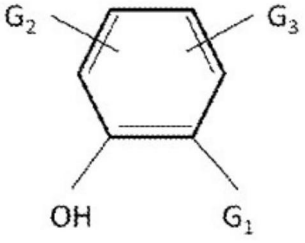
[0111] 酚化合物

[0112] 根据本发明的组合物包含至少一种具有至多等于1000g/mol的摩尔质量的酚化合物,所述酚化合物包含由至少一个烃基取代的酚基,所述烃基被氧原子中断和/或取代并且任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代。

[0113] 术语“杂原子”旨在意指与氢原子和碳原子不同的至少一价的原子,优选选自氮和氧的原子。

[0114] 优选地,酚化合物的酚基被至少两个烃基取代,所述烃基任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代,至少一个烃基被氧原子中断和/或取代,两个烃基能够与它们所连接的酚基的芳族环的碳原子一起形成环,所述环任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代。

[0115] 优选地,酚化合物对应于通式(I)

[0116] 

(I)

[0117] 其中:

[0118] -$G_1$表示羟基、羧基或烷氧基或者氢原子;

[0119] -$G_2$表示羟基或羧基或者氢原子;

[0120] -$G_3$表示羟基、羧基、氢羰基、羧基烷基、羧基亚烷基、烷氧基、氨基、氨基烷基、酰胺基或乙烯基或者氢原子;

[0121] 取代基$G_1$至$G_3$中的至少一个包含氧原子,所述酚化合物的摩尔质量至多等于1000g/mol。

[0122] 术语“羧基”或“羧酸官能团”意指具有式-COOH的基团,其中碳原子经由双键与氧原子连接并且经由单键与羟基-OH连接。

[0123] 术语“羧基烷基”意指具有式-$C_nH_{2n}$-COOH的基团,其中n为有利范围如下的整数:1

至15,优选1至10,非常优选1至5,优选1至3。

[0124] 术语“烷氧基”意指具有式-$OC_nH_{2n+1}$的基团,其中n表示范围如下的整数:1至10,非常优选1至5,优选1至3。

[0125] 术语“氢羰基”意指具有式-CHO的基团,其中碳原子经由双键与氧原子连接并且经由单键与氢原子连接。

[0126] 术语“氨基”意指具有式-$NH_2$的基团。

[0127] 术语“氨基烷基”意指具有式-$C_nH_{2n}$-$NH_2$的基团,其中n为有利范围如下的整数:1至15,优选1至10,非常优选1至5,优选1至3。

[0128] 优选地,酚化合物被至少两个羟基取代。优选地,$G_1$、$G_2$和$G_3$独立地表示羟基或羧基或者氢原子,优选独立地表示羟基或羧基。

[0129] 有利地,酚化合物被至少一个羧基取代。

[0130] 有利地,酚化合物至少在羟基的对位被取代。术语“在对位被取代”意指,如本领域技术人员所知的,所述酚化合物的芳族环在位置4被取代,所述羟基被认为是在位置1,位置1至6对应于构成所述芳族环的碳原子。出人意料地,申请人已经发现,当酚化合物至少在羟基的对位被取代时,根据本发明的组合物的粘合性能得到了特别改进。当所述酚化合物在羟基的对位被羧基取代时,粘合性能是特别有利的。

[0131] 不论优选的实施方案如何,酚化合物的摩尔质量至多等于1000g/mol,优选地小于800g/mol,优选地小于600g/mol,非常优选地小于400g/mol,非常优选地小于220g/mol,非常优选地小于200g/mol,或甚至180g/mol。

[0132] 在本发明需要使用的酚化合物中,可以提及1,4-二羟基-2-萘甲酸、姜黄素、白藜芦醇、大豆苷元、染料木素、芹菜素、伞形酮、1-酪氨酸、愈创木酚、2-羟基-4-甲氧基苯甲醛、异香草醛、水杨酸、对乙酰氨基酚、4-羟基苯甲醛、咖啡酸、5-氨基水杨酸、3,4-二羟基苯甲醛、2,5-二羟基对苯二甲酸、香草醛、2,5-二羟基苯甲酸、没食子酸、原儿茶酸、4-羟基间苯二甲酸、2,3,4-三羟基苯甲酸、3-O-甲基没食子酸、4,5-二羟基邻苯二甲酸、2,4,5-三羟基苯甲酸及其混合物。

[0133] 在这些化合物中,特别优选的化合物是对乙酰氨基酚、4-羟基苯甲醛、咖啡酸、5-氨基水杨酸、3,4-二羟基苯甲醛、2,5-二羟基对苯二甲酸、香草醛、2,5-二羟基苯甲酸、没食子酸、原儿茶酸、4-羟基间苯二甲酸、2,3,4-三羟基苯甲酸、3-O-甲基没食子酸、4,5-二羟基邻苯二甲酸、2,4,5-三羟基苯甲酸及其混合物。优选地,该化合物选自咖啡酸、没食子酸、原儿茶酸、4-羟基间苯二甲酸、2,3,4-三羟基苯甲酸、3-O-甲基没食子酸、4,5-二羟基邻苯二甲酸、2,4,5-三羟基苯甲酸及其混合物,优选地选自咖啡酸、没食子酸和原儿茶酸。

[0134] 非常优选地,酚化合物为没食子酸。

[0135] 根据本发明的橡胶组合物有利地包含0.1phr至25phr,优选2phr至15phr的酚化合物。低于0.1phr时,酚化合物对根据本发明的橡胶组合物的粘合性能没有显著影响。高于25phr时,未观察到进一步的显著改进。

[0136] 单糖族化合物

[0137] 根据本发明的橡胶组合物包含至少一种选自醛糖和酮糖的单糖族化合物。

[0138] 单糖是糖类单体。醛糖是其中羰基官能团为醛的单糖。酮糖是其中羰基官能团为酮的单糖。

[0139] 已经发现，在用基于过氧化物的交联体系交联的橡胶组合物中，特定酚化合物与单糖族化合物的组合使得可以获得与金属部件的优良粘合。

[0140] 优选地，单糖族化合物选自三糖、四糖、戊糖和己糖，优选地选自戊糖和己糖。优选地，单糖族化合物选自果糖、阿洛酮糖、山梨糖、塔格糖、阿洛糖、阿卓糖、葡萄糖、甘露糖、古洛糖、艾杜糖、半乳糖和塔洛糖，优选地选自果糖、葡萄糖、甘露糖和半乳糖，非常优选地选自果糖和葡萄糖。

[0141] 优选地，单糖族化合物的含量在0.1phr至15phr之间，优选在0.1phr至10phr之间。

[0142] 各种添加剂

[0143] 根据本发明的橡胶组合物还可以包含在用于充气轮胎的橡胶组合物(特别是内层的组合物，如随后在本申请中所限定的)中通常使用的本领域技术人员已知的全部或部分常见添加剂，如例如增塑剂(增塑油和/或增塑树脂)、除了上述那些填料以外的增强填料或非增强填料、颜料、保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂或抗氧化剂)、抗疲劳剂或增强树脂(如在例如申请WO 02/10269中所描述)。

[0144] 除了偶联剂之外，这些组合物还可以包含偶联活化剂，用于覆盖无机填料的试剂，或更通常的加工助剂，所述加工助剂由于改进填料在橡胶基质中的分散以及降低组合物的粘度，因而能够以已知的方式改进组合物在未加工状态下的加工能力，这些试剂为例如：如烷基烷氧基硅烷(例如辛基三乙氧基硅烷或Octeo硅烷)的可水解硅烷，多元醇，聚醚，伯胺、仲胺或叔胺，或者羟基化或可水解的聚有机硅氧烷。

[0145] 出人预料地，在无需使用钴盐的情况下，根据本发明的组合物获得了对增强缆线的非常良好的粘合。因此，根据本发明的组合物优选不含本领域技术人员已知的钴盐(其已知作用是改进粘合)，或者包含小于1phr，优选小于0.5phr，更优选小于0.2phr，非常优选小于0.1phr的钴盐。

[0146] 橡胶组合物的制备

[0147] 使用本领域技术人员公知的制备阶段在适当的混合器中制备根据本发明的橡胶组合物：

[0148] -热机械加工或捏合阶段，其可以以单个热机械步骤进行，在该步骤的过程中，将所有必需组分特别是弹性体基质、酚化合物、填料和任选的各种其它添加剂引入适当的混合器如标准密闭式混合器(例如‘Banbury’类型)中。在热机械捏合的同时可以将填料一次性或分多份引入弹性体中。在填料(特别是炭黑)已经被全部或部分引入母料形式的弹性体中的情况下(如在例如申请WO 97/36724或WO 99/16600中所描述)，直接捏合母料并且在适当情况下引入组合物中存在的不是母料形式的其它弹性体或填料、以及任选的各种其它添加剂。

[0149] 热机械捏合在高温，高达110℃至200℃之间，优选130℃至185℃之间的最大温度下进行通常在2分钟至10分钟之间的一段时间。

[0150] -随后将在第一阶段过程中获得的混合物冷却降至通常小于120℃，例如在40℃至100℃之间的较低温度之后，在开放式混合器如开炼机中可以进行机械加工的第二阶段。

[0151] 根据本领域技术人员的知识，在进行第一阶段或第二阶段的过程中，将添加任选的交联体系。通常将在第二阶段的过程中添加基于过氧化物的交联体系。

[0152] 随后将由此获得的最终组合物压延为例如片材或板材的形式以特别用于实验室

表征，或者将由此获得的最终组合物挤出为橡胶半成品(或成型元件)的形式。

[0153] 组合物可以处于未加工状态(在交联之前)或处于固化状态(在交联之后)，或者可以为能够用在充气轮胎中的半成品。

[0154] 固化可以以本领域技术人员已知的方式在通常130℃至200℃之间的温度下并在压力下进行足够的时间，所述时间可例如在5分钟至90分钟之间变化，该时间随着特别是固化温度、采用的交联体系、所考虑的组合物的交联动力学或者充气轮胎的尺寸而变化。

[0155] 复合材料

[0156] 本发明还涉及一种复合材料，其至少基于具有金属表面的部件和根据本发明的橡胶组合物。

[0157] 表述复合材料“至少基于部件和根据本发明的组合物”应理解为意指复合材料包含部件和所述组合物，所述组合物在制备复合材料的各个阶段期间，特别是在组合物的交联期间或在组合物交联之前的复合材料的制备期间能够与部件的表面反应。

[0158] 所述部件可以全部或部分为金属。

[0159] 部件的金属表面构成所述部件的至少部分表面(有利地是全部表面)并且旨在与根据本发明的组合物接触。

[0160] 根据本发明的组合物覆盖部件的至少一部分，有利地覆盖所述部件的全部。

[0161] 部件有利地部分或全部为金属，金属部分至少包括金属表面。优选地，部件完全由金属制成。

[0162] 根据本发明的第一变体形式，部件的金属表面由与部件的其余部分不同的材料制成。换言之，部件由这样的材料制成，即所述材料至少部分(有利地是全部)覆盖有形成金属表面的金属层。至少部分(有利地是全部)覆盖有金属表面的材料在性质上为金属或非金属，优选金属。

[0163] 根据本发明的第二变体形式，部件由相同材料制成，在这种情况下，部件由与金属表面的金属相同的金属制成。

[0164] 根据本发明的一个实施方案，金属表面包含选自铁、铜、锌、锡、铝、钴、镍以及包含这些金属中至少一种的合金的金属。合金可以例如为二元合金或三元合金，如钢、青铜和黄铜。优选地，金属表面的金属为铁、铜、锡、锌或包含这些金属中至少一种的合金。更优选地，金属表面的金属为钢、黄铜(Cu-Zn合金)、锌或青铜(Cu-Sn合金)，甚至更优选为黄铜或锌，非常优选为黄铜。

[0165] 在本申请中，表述“金属表面的金属为下文所示的金属”相当于是说金属表面由下文所示的金属制成。例如，以上所写的表述“金属表面的金属为黄铜”意指金属表面由黄铜制成。由于某些金属在与周围空气接触时会发生氧化，因此除了不锈钢以外，金属可被部分氧化。

[0166] 当金属表面由钢制成时，钢优选为碳钢或不锈钢。当钢为碳钢时，其碳含量优选在0.01％至1.2％之间或在0.05％至1.2％之间，或在0.2％至1.2％之间，特别地在0.4％至1.1％之间。当钢为不锈钢时，其优选地包含至少11％的铬和至少50％的铁。

[0167] 部件可以具有任何形状。优选地，部件设置为丝线或缆线的形式。

[0168] 根据本发明的特定实施方案，部件具有至少等于1毫米的长度。长度意指部件的最长尺寸。作为具有至少等于1毫米的长度的部件，可以提及例如用在车辆的充气轮胎中的增

强元件，如丝状元件(单丝或缆线)和非丝状元件。

[0169] 根据本发明的特别优选的实施方案，复合材料为其中部件构成增强元件并且其中根据本发明的组合物涂覆增强元件的增强结构。

[0170] 根据特别优选的实施方案，复合材料为这样的增强产品，即所述增强产品包括增强元件和嵌有增强元件的压延橡胶，每个增强元件由根据本发明的任何一个实施方案在先限定的部件组成，并且压延橡胶包含根据本发明的橡胶组合物。根据该实施方案，增强元件通常沿着主方向并排设置。对于所设想的在充气轮胎中的应用，复合材料可以因此构成充气轮胎的增强件。

[0171] 根据本发明的复合材料可以处于未加工的状态(在橡胶组合物交联之前)或固化的状态(在橡胶组合物交联之后)。在使部件与根据本发明的橡胶组合物接触后固化复合材料。

[0172] 该复合材料可以通过包括以下步骤的方法制得：

[0173] -制备两个具有根据本发明的组合物的层，

[0174] -通过将部件置于两层之间从而使部件夹在两层中，

[0175] -在适当的情况下固化复合材料。

[0176] 或者，复合材料可以通过以下方式制得：将部件置于层的一部分上，然后将层自身折叠以便覆盖部件，由此使部件夹在层的整个长度或层长度的一部分上。

[0177] 所述层可以通过压延制得。在固化复合材料的过程中，使得橡胶组合物交联。

[0178] 当复合材料旨在用作充气轮胎中的增强件时，复合材料的固化通常在固化充气轮胎的外胎的过程中进行。

[0179] 成品或半成品

[0180] 本发明的主题还为一种成品或半成品，其包含根据本发明的组合物或复合材料。术语“成品”意指可用作例如传送带的制品。术语“半成品”意指旨在并入成品中的制品，如例如用于充气轮胎的增强帘布层。

[0181] 充气轮胎

[0182] 本发明的另一主题为充气轮胎，其具有包含根据本发明的组合物或复合材料的必要特征。充气轮胎可以处于未加工的状态(在橡胶组合物交联之前)或固化的状态(在橡胶组合物交联之后)。通常，在制造充气轮胎的过程中，在固化充气轮胎的步骤之前，将组合物或复合材料以未加工的状态(亦即在橡胶组合物交联之前)置于充气轮胎的结构中。

[0183] 本发明特别地涉及旨在装配以下车辆的充气轮胎：客运车辆类型的机动车辆，SUV(运动型多用途车)，或两轮车辆(特别是摩托车)，或航空器，或选自货车、重载型车辆(亦即地铁、大客车、重型道路运输车辆(卡车、牵引车、拖车)或越野车辆(例如重型农业车辆或工程车辆))的工业车辆等。

[0184] 可以在充气轮胎内定义三种区域：

[0185] • 与环境空气接触的径向外部区域，该区域基本上由充气轮胎的胎面和外部胎侧组成。外部胎侧为相对于在胎冠和胎圈之间的充气轮胎内腔而言位于胎体增强件外侧的弹性体层，从而完全或部分覆盖胎体增强件从胎冠延伸至胎圈的区域。

[0186] • 与充气气体接触的径向内部区域，该区域通常由对充气气体气密的层(有时被称为内部气密层或内衬)组成。

[0187] • 充气轮胎的内在区域，亦即在外部区域和内部区域之间的区域。该区域包括在此被称为充气轮胎内层的层或帘布层。这些层为例如胎体帘布层、胎面底层、充气轮胎带束帘布层或任何其它不与环境空气或充气轮胎的充气气体接触的层。

[0188] 在本说明书中限定的组合物特别适合于充气轮胎的内层。

[0189] 因此，本发明还涉及一种包括内层的充气轮胎，所述内层包含根据本发明的组合物或复合材料。根据本发明，内层可以选自胎体帘布层、胎冠帘布层、胎圈线填充物、胎冠底部、脱离联接层、胎面底层以及这些内层的组合。优选地，内层选自胎体帘布层、胎冠帘布层、胎圈线填充物、胎冠底部、脱离联接层以及这些内层的组合。

## 具体实施方式

[0190] 实施例

[0191] 以下程序用于制备不同的橡胶组合物：将二烯弹性体、然后是混合物的所有其它组分依次引入密闭式混合器中(最终填充度：约70体积％)，所述密闭式混合器的初始容器温度为约60℃。然后以一个步骤进行热机械加工，直至达到150℃的最大“滴落”温度。在30℃的开放式混合器(均精整机)中回收并冷却由此获得的混合物，混合所有物质。

[0192] 制得的橡胶组合物呈现于表1中。

[0193] 表1

[0194]

| | T1 | T2 | T3 | C1 | C2 |
|---|---|---|---|---|---|
| NR(1) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 炭黑(2) | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| 过氧化二枯基(3) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 没食子酸(3) | 0 | 15 | 0 | 15 | 15 |
| 葡萄糖(3) | 0 | 0 | 1.5 | 1.5 | 0 |
| 果糖(3) | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.5 |

[0195] 所有组合物均以phr给出。

[0196] (1)天然橡胶

[0197] (2)N347

[0198] (3)由Sigma-Aldrich供应。

[0199] 要注意的是，组合物“T1”既不含特定酚化合物，也不含单糖族化合物。组合物“T2”仅包含特定酚化合物，而组合物“T3”仅包含单糖族化合物，在该情况下为具有6个碳原子的醛糖。组合物“C1”包含特定酚化合物和酮糖族化合物，组合物“C2”包含特定酚化合物和醛糖族化合物。

[0200] 通过基于标准ASTM D2229的测试确定橡胶组合物和部件之间的结合质量，在所述测试中测量从交联的橡胶组合物中抽出具有金属表面的独立丝线部段所需的力。基于该目的，复合材料以试样的形式制得，所述试样一方面包含2.30NF22类型的金属增强体，另一方面包含含交联的橡胶组合物的弹性体混合物，所述金属增强体是通常在充气轮胎领域中用作具有金属表面的部件的增强体。

[0201] 试样的制备

[0202] 根据以下方案，将橡胶组合物用于制备试样形式的复合材料：

[0203] 制备橡胶块体，其由在固化前一个施加至另一个之上的两个板材组成。该块体的两个板材由相同的橡胶组合物组成。正是在该块体的制备过程中，将增强体嵌在两个未加工状态下的板材之间，这些增强体相隔的距离相等并且使增强体端部在这些板材的任一侧上伸出足够的长度从而进行随后的拉伸测试。然后将包括增强体的块体置于适合于目标测试条件并由本领域技术人员自行决定的模具中；举例而言，在本情况下，根据组合物，在5.5吨压力下并在170℃下将块体固化25分钟至90分钟的时间。

[0204] 增强体是由两根0.3毫米的涂覆有黄铜的钢丝线组成的2.30NF22缆线。黄铜涂层的厚度为200nm至1μm。

[0205] 由此用根据本发明的组合物制得的试样对应于根据本发明的复合材料。

[0206] 粘合测试

[0207] 在固化结束时，将因此由交联的块体和增强体组成的试样放置在合适的拉伸测试机的夹具中，从而使得能够在给定的速度和给定的温度下(例如在本情况中，在100mm/min和环境温度下)单独测试每个部段。

[0208] 通过测量从试样中剥离每个部段的增强体的“剥离”力来表征粘合水平。

[0209] 结果以相对于对照试样的基数100表示，所述对照试样包含具有与被测试样相同性质的增强体，并且包含表1中所示的橡胶组合物“T1”。

[0210] 比对照试样的值(任意地设定为100)大的值表明改进的结果，即比对照试样(其值任意地设定为100)更大的剥离力。

[0211] 表2

[0212]

| 组合物 | T1 | T2 | T3 | C1 | C2 |
|---|---|---|---|---|---|
| 粘合 | 100 | 145 | 110 | 448 | 214 |

[0213] 表2示出在对照试样和根据本发明的试样上进行的粘合测试的结果。

[0214] 通过T2和T1之间的比较，可以注意到，仅使用没食子酸就使得可以改进材料与增强体的粘合。

[0215] 特定酚化合物(在本情况中为没食子酸)与单糖族化合物(在实施例中为葡萄糖或果糖)的组合使得可以大大改进橡胶组合物与增强体的粘合。