



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109563182 A

(43)申请公布日 2019.04.02

(21)申请号 201780049863.X

诺贝特·米勒 米夏埃尔·拉德克

(22)申请日 2017.07.17

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

(30)优先权数据

102016215350.1 2016.08.17 DE

有限公司 11112

代理人 张凯 周林蓉

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.02.14

(51)Int.Cl.

C08C 19/25(2006.01)

C08C 19/44(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/067951 2017.07.17

C08L 9/00(2006.01)

C08L 9/06(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/033314 DE 2018.02.22

B60C 1/00(2006.01)

(71)申请人 大陆轮胎德国有限公司

地址 德国汉诺威

(72)发明人 卡拉·雷克 卡塔里娜·萨

卡特林·文明-博姆坎普

维多利亚·帕翁·谢拉

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

橡胶共混物、硫可交联的橡胶混合物以及车辆轮胎

(57)摘要

本发明涉及橡胶共混物、包含该橡胶共混物的硫可交联的橡胶混合物、以及包含此种橡胶混合物的车辆轮胎。该橡胶共混物包含-至少一种高分子量的溶液聚合的二烯聚合物A,以及-至少一种低分子量的溶液聚合的聚合物B,其中聚合物A和B中的至少一种已经在链端处和/或沿着聚合物链和/或在偶联位点处用至少一个选自以下项的基团官能化:环氧基、羟基、羧基、硅烷硫化物基团、氨基、硅氧烷基团、有机硅基团、酞菁基团、以及含氨基的烷氧基甲硅烷基。

1. 一种橡胶共混物,其由以下项构成:

-至少一种高分子量的溶液聚合的二烯聚合物A,其由至少一种共轭二烯和任选地一种或多种乙烯基芳香族化合物形成,具有按重量计0%至50%的乙烯基芳香族化合物含量,具有基于存在的任何二烯含量按重量计8%至80%的乙烯基含量,具有 $-100^{\circ}\text{C}<T_g<-35^{\circ}\text{C}$ 、优选 $-100^{\circ}\text{C}<T_g<-50^{\circ}\text{C}$ 的根据DSC的玻璃化转变温度 T_g ,具有大于350 000g/mol的根据GPC的分子量 M_w ,并且具有 $1.1<PD<3$ 的多分散性PD,以及

-至少一种低分子量的溶液聚合的聚合物B,其由至少一种共轭二烯、

或至少一种共轭二烯和一种或多种乙烯基芳香族化合物

或至少一种或多于一种乙烯基芳香族化合物形成,

具有按重量计0%至50%的乙烯基芳香族化合物含量,具有基于存在的任何二烯含量按重量计8%至80%的乙烯基含量,具有 $-50^{\circ}\text{C}<T_g<+80^{\circ}\text{C}$ 的根据DSC的玻璃化转变温度 T_g ,具有 $1300\text{g/mol}<M_w<10000\text{g/mol}$ 的根据GPC的分子量 M_w ,并且具有 $1<PD<1.5$ 的多分散性PD,

其中,聚合物A和B中的至少一种已经在链端处和/或沿着聚合物链和/或在偶联位点(多种聚合物可以附接至一个官能化位点)处用至少一个选自以下项的基团进行官能化:环氧基、羟基、羧基、硅烷硫化物基团、氨基、硅氧烷基团、有机硅基团、酞菁基团、以及含氨基的烷氧基甲硅烷基。

2. 如权利要求1所述的橡胶共混物,其特征在于,至少该低分子量的溶液聚合的聚合物B已经被官能化。

3. 如权利要求2所述的橡胶共混物,其特征在于,该高分子量的溶液聚合的二烯聚合物A也已经被官能化。

4. 如前述权利要求中至少一项所述的橡胶共混物,其特征在于,聚合物A和B中的至少一种已经在该链端处用含氨基的烷氧基甲硅烷基和至少一个另外的氨基和/或至少一个另外的烷氧基甲硅烷基和/或至少一个另外的含氨基的烷氧基甲硅烷基进行官能化,其中,该氨基在有或没有间隔基的情况下键合到该聚合物链的链端上。

5. 如前述权利要求中至少一项所述的橡胶共混物,其特征在于,该聚合物A和B中的至少一种已经在该链端处和/或沿着该聚合物链和/或在偶联位点处用硅烷硫化物基团进行官能化。

6. 如前述权利要求中至少一项所述的橡胶共混物,其特征在于,该聚合物A和B中的至少一种已经在该链端处和/或沿着该聚合物链和/或在偶联位点处用硅氧烷基团进行官能化。

7. 如前述权利要求中至少一项所述的橡胶共混物,其特征在于,该聚合物A和B中的至少一种具有偶联位点。

8. 如前述权利要求中至少一项所述的橡胶共混物,其特征在于,该橡胶共混物包括5至100phr(基于该至少一种高分子量的溶液聚合的二烯聚合物A)的该至少一种低分子量的溶液聚合的聚合物B。

9. 如前述权利要求中至少一项所述的橡胶共混物,其特征在于,该橡胶共混物具有40至100门尼单位的门尼粘度(根据ASTM-D 1646,ML1+4,100 $^{\circ}\text{C}$)。

10. 一种硫可交联的橡胶混合物,包含

-如权利要求1所述的橡胶共混物,以及

-30至300phr的二氧化硅。

11. 如权利要求10所述的橡胶混合物,其特征在于,该橡胶共混物的二烯聚合物A在该橡胶混合物中的比例基于该橡胶混合物中存在的固体橡胶的总量是至少50phr。

12. 如权利要求10或11所述的橡胶混合物,其特征在于,该橡胶混合物含有0.1至20phr的炭黑。

13. 一种车辆轮胎,尤其是充气车辆轮胎,其中至少一个部件包括具有如权利要求10至12中任一项所述的硫交联的橡胶混合物。

14. 如权利要求13所述的车辆轮胎,其特征在于,至少胎面的与行驶表面接触的部分包括具有如权利要求10至12中任一项所述的硫交联的橡胶混合物。

橡胶共混物、硫可交联的橡胶混合物以及车辆轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶共混物、包含该橡胶共混物的硫可交联的橡胶混合物、以及包含此种橡胶混合物的车辆轮胎。

背景技术

[0002] 由于轮胎(尤其是车辆充气轮胎)的运行特性在很大程度上取决于胎面的橡胶组成,所以对胎面混合物的组成有着特别高的要求。在过去几年中在橡胶混合物中用二氧化硅部分或完全替代炭黑填充剂已经使运行特性总体上提高到更高水平。然而,在含二氧化硅的胎面混合物中仍然存在遵循相反趋势的轮胎特性的已知折衷。例如,湿抓地力和干式制动的改进仍然总体上引起滚动阻力、冬季特性、和磨损特征的恶化。

[0003] 为了解决胎面的折衷,已经寻求了各种方法。例如,各种不同的聚合物,包括改性聚合物、树脂、增塑剂和精细分散的填充剂已经用于橡胶混合物,并且已经进行了尝试以便通过改变混合物生产来影响硫化橡胶的特性。

[0004] EP 1052270 A披露了例如基于炭黑作为填充剂的胎面混合物,其用于在冰上的有效的抓地力,包括除其他组分之外的液体聚合物,例如聚丁二烯。

[0005] DE 3804908 A1同样披露了基于炭黑作为填充剂的胎面混合物,其包含用于良好冬季特性的液体聚丁二烯。

[0006] 在EP 1035164 A中提出了具有高乙烯基含量和高玻璃化转变温度(T_g)的液体聚丁二烯作为常规增塑剂油的替代物用于轮胎胎面。

[0007] WO 2012/084360 A1还披露了具有改进的滚动阻力的橡胶混合物,其包含除固体苯乙烯-丁二烯橡胶之外的液体丁二烯橡胶。

[0008] 在EP 2 778 184 A1中,聚合物混合物是由高分子量的SSBR和低分子量的SSBR产生,其中该SSBR还可以已被官能化。在用于轮胎的橡胶混合物中使用此种聚合物混合物。

[0009] DE 102008058996 A1和DE 102008058991 A1披露了,作为通常的增塑剂油的替代物,具有高量的未官能化的合成橡胶的胎面混合物中的末端胺改性的液体聚丁二烯或末端羧基改性的液体聚丁二烯。据说这些轮胎的特征为:在低燃料消耗与良好的粘附特性之间的非常好的平衡,以及抑制断面花纹沟(profile groove)底部开裂的能力同时保持耐磨性。

[0010] EP 2060604 B1披露了橡胶混合物,其包含具有20 000g/mol M_w 的官能化的聚合物和作为填充剂的炭黑与60phr的天然橡胶组合。

[0011] US 20020082333 A1通过在基于未官能化的合成橡胶和作为填充剂的二氧化硅的不含NR的橡胶混合物中使用三乙氧基硅烷改性的聚丁二烯而不是硅烷来改进可加工性。

[0012] EP 1 535 948 B1披露了苯乙烯-丁二烯橡胶,其由于官能化带有含有环氧基的聚有机硅氧烷基团,其中三个或更多个聚合物链与一个聚有机硅氧烷基团连接。据说在含二氧化硅的橡胶混合物中此种聚合物与未官能化的丁二烯橡胶的组合产生了改进的滚动阻力、磨损和湿抓地力特性。

[0013] EP 2 853 558 A1披露了通过使用苯乙烯-丁二烯橡胶来改进用于车辆轮胎的橡胶混合物的滚动阻力和磨损特征,该苯乙烯-丁二烯橡胶用酞菁基团和/或羟基和/或环氧基和/或硅烷硫化物基团官能化,并且具有按重量计0%至12%的苯乙烯含量并且在未硫化状态下具有-75°C至-120°C的根据DSC的玻璃化转变温度(T_g)。

[0014] EP 1 925 363 B1披露了用于轮胎的橡胶组合物,该橡胶组合物包含与高分子量的改性的二烯橡胶组合的具有低分子量的改性的(官能化的)SBR。据说这改进了除其他特征之外的滚动阻力。

发明内容

[0015] 本发明的一个目的是提供在橡胶混合物中具有良好可加工性的橡胶共混物。本发明的另一个目的是提供一种橡胶混合物,其包含橡胶共混物并且产生具有改进的冬季特性和/或磨损特性和/或滚动阻力特性而不损害湿抓地力特性的轮胎。

[0016] 此目的通过橡胶共混物实现,该橡胶共混物由以下项构成

[0017] -至少一种高分子量的溶液聚合的二烯聚合物A,其由至少一种共轭二烯和任选地一种或多种乙烯基芳香族化合物形成,具有按重量计0%至50%的乙烯基芳香族化合物含量,具有基于该二烯含量按重量计8%至80%的乙烯基含量,具有-100°C< T_g <-35°C、优选-100°C< T_g <-50°C的根据DSC的玻璃化转变温度 T_g ,具有大于350 000g/mol的根据GPC的分子量 M_w ,并且具有 $1.1 < PD < 3$ 的多分散性PD,以及

[0018] -至少一种低分子量的溶液聚合的聚合物B,其由至少一种共轭二烯、

[0019] 或至少一种共轭二烯和一种或多种乙烯基芳香族化合物

[0020] 或至少一种或多于一种乙烯基芳香族化合物形成,

[0021] 具有按重量计0%至100%的乙烯基芳香族化合物含量,具有基于存在的任何二烯含量按重量计8%至80%的乙烯基含量,具有-50°C< T_g <+80°C的根据DSC的玻璃化转变温度 T_g ,具有 $1300\text{g/mol} < M_w < 10000\text{g/mol}$ 的根据GPC的分子量 M_w ,并且具有 $1 < PD < 1.5$ 的多分散性PD,

[0022] 其中聚合物A和B中的至少一种已经在链端处和/或沿着聚合物链和/或在偶联位点处用至少一个选自以下项的基团官能化:环氧基、羟基、羧基、硅烷硫化物基团、氨基、硅氧烷基团、有机硅基团、酞菁基团、以及含氨基的烷氧基甲硅烷基。

[0023] 已经令人惊奇地发现,上述包含具有橡胶混合物中指定的玻璃化转变温度的特定二烯聚合物A和聚合物B的橡胶共混物具有特别好的可加工性与某种程度上更高的玻璃化转变温度。聚合物B在此充当增塑剂。这些良好的加工特征甚至在具有高填充剂水平并且具有高增塑剂含量的混合物(由聚合物B和存在的其他增塑剂构成)的情况下也显现出来。

[0024] 当橡胶共混物用于硫可交联的橡胶混合物中时,在用该混合物生产的轮胎中实现了冬季特性/磨损特性/滚动阻力特性与湿抓地力特性之间的折衷的改进。使用具有-50°C< T_g <+80°C的相对高的玻璃化转变温度的低分子量的溶液聚合的聚合物B导致观察到特别是在轮胎中的操作特征和磨损的改进,并且使用具有-100°C< T_g <-35°C的低玻璃化转变温度的高分子量的溶液聚合的二烯聚合物A导致观察到特别是在轮胎中的冬季特性的改进,以这种方式,可以实现在操作、磨损和冬季特性之间的平衡关系。

[0025] 在此文件中使用的用于多分散性PD的数字是聚合物的重均分子量 M_w 与数均分子

量 M_n 的商($PD=M_w/M_n$)。

[0026] 根据本发明,橡胶共混物包含高分子量的二烯聚合物A和低分子量的聚合物B,聚合物A在室温下总体上就其本身而言将是固体橡胶,聚合物B在室温下总体上就其本身而言将是液体的。

[0027] 高分子量的溶液聚合的二烯聚合物A,其由至少一种共轭二烯和任选地一种或多种乙烯基芳香族化合物形成,可以是基于例如丁二烯、异戊二烯和苯乙烯的各种不同的二烯聚合物。如果二烯聚合物A含有取代的共轭二烯单元,则用于乙烯基含量的数字是基于等价物,例如在异戊二烯单元的情况下基于3,4-键合的组分,而在丁二烯单元的存在下,用于乙烯基含量的数字是基于1,2-键合的组分。

[0028] 优选地,二烯聚合物A是聚丁二烯或苯乙烯-丁二烯橡胶(苯乙烯-丁二烯共聚物)。

[0029] 本发明的橡胶共混物进一步包含低分子量的溶液聚合的聚合物B,该聚合物B由至少一种共轭二烯

[0030] 或至少一种共轭二烯和一种或多种乙烯基芳香族化合物

[0031] 或至少一种或多于一种乙烯基芳香族化合物形成。这可以例如是低分子量的液体聚丁二烯、低分子量的苯乙烯-丁二烯共聚物、或基于乙烯基芳香族化合物的类树脂化合物。

[0032] 对于本发明必要的是,聚合物A和B中的至少一种已经在链端处和/或沿着聚合物链和/或在偶联位点处用至少一个选自以下项的基团官能化:环氧基、羟基、羧基、硅烷硫化物基团、氨基、硅氧烷基团、有机硅基团、酞菁基团、以及含氨基的烷氧基甲硅烷基。对于官能化,可能的是,多个聚合物链附接至一个官能化位点或一个偶联位点。

[0033] 官能化能够实现在橡胶混合物中的最佳可加工性,并且在橡胶混合物中产生良好的填充剂-聚合物相互作用,这最终导致改进的特性特征。

[0034] 本发明的橡胶共混物可以通过本领域技术人员已知的方法来生产。例如,二烯聚合物A和聚合物B可以通过在有机溶剂中进行阴离子聚合、随后定量供给官能化试剂而彼此单独地生产。在这种情况下,将这两种反应溶液组合并且一起加工以给出不含溶剂(例如通过蒸馏或真空蒸发除去溶剂)的橡胶共混物,以便获得可有效运输的且可加工的共混物。

[0035] 在本发明的优选的发展中,至少该低分子量的溶液聚合的聚合物B已经用指定的基团官能化。以此种方式,能够实现聚合物B在聚合物基质中的良好分布,并且填充剂可以很好地结合。

[0036] 特别优选的是高分子量的溶液聚合的二烯聚合物A也已经被官能化。这进一步改进了所得橡胶混合物的可加工性和对特性的积极效果。

[0037] 聚合物A和B已经用不同的基团官能化。这些基团可以例如是具有以下结构I)的有机硅基团:

[0038] I) $(R^1R^2R^3)Si-$

[0039] 其中结构中的 R^1 、 R^2 、 R^3 可以相同或不同,并且可以选自具有1至20个碳原子的直链或支链烷氧基、环烷氧基、烷基、环烷基或芳基,并且其中式I)的官能化直接或经由桥附接至聚合物的聚合物链上,并且其中该桥由饱和或不饱和的碳链组成,该碳链还可以在该链中或该链上含有环状和/或脂肪族和/或芳香族元素和杂原子。 R^1 、 R^2 、 R^3 基团优选是烷氧基,例如乙氧基。如果结构I)经由桥键合至聚合物,则该桥可以例如是以下结构II)的附接物:

[0040] II) $(R^1R^2R^3)Si-Y-X-$

[0041] 其中,在式II)中,Y是具有 $n=1$ 至8的烷基链 $(-CH_2)_n-$,并且X是选自由以下各项组成的组的官能团:酯、醚、氨基甲酸乙酯、脲、胺、酰胺、硫醚和硫酯。X和Y在此形成该桥。

[0042] 为了获得所得橡胶混合物的特别好的特性,已经发现以下情况是有利的:当聚合物A和B中的至少一种已经在链端处用含氨基的烷氧基甲硅烷基和至少一个另外的氨基和/或至少一个另外的烷氧基甲硅烷基和/或至少一个另外的含氨基的烷氧基甲硅烷基进行官能化,其中,该氨基在有或没有间隔基的情况下键合到该聚合物链的链端上。

[0043] 同样地,当聚合物A和B中的至少一种已经在链端处和/或沿着聚合物链和/或在偶联位点处用硅烷硫化物基团进行官能化时,可以实现良好的混合特性。在本发明的上下文中,硅烷硫化物基团是指含有至少一个硫原子和至少一个取代的甲硅烷基 $-SiR_3$ 的有机基团。

[0044] 已经发现,与用甲硅烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基-醛亚胺或氨基硅氧烷基团(但是不含硫,即,不含有任何硫原子)官能化的官能化聚合物相比,用至少一个硅烷硫化物基团官能化的官能化聚合物实现了改进的物理特性,诸如特别是改进的滚动阻力指标和/或改进的磨损特征和/或改进的撕裂特性和/或改进的操作预测,如特别是提高的刚度和/或改进的湿抓地力特性。

[0045] 例如,EP 2 853 558 A1中披露了用硅烷硫化物基团官能化的聚合物。它们可以通过在硅烷硫化物官能化试剂的存在下进行阴离子聚合而获得。可以使用的硅烷硫化物官能化试剂的实例包括 $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_2-S-SiMe_2C(Me)_3$ 、 $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_2-S-SiMe_2C(Me)_3$ 或 $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_2C(Me)_3$ 。

[0046] 还优选的是聚合物A和B中的至少一种已经在链端处和/或沿着聚合物链和/或在偶联位点处用硅氧烷基团官能化。例如WO 2009077295 A1和WO 2009077296 A1中披露了此类硅氧烷基团。

[0047] 在本发明的优选的发展中,聚合物A和B中的至少一种具有偶联位点。这些偶联位点可以例如是锡(Sn)或硅(Si)。

[0048] 为了获得具有特别良好可加工性的橡胶共混物,已经发现以下情况是有利的:当该橡胶共混物包括5至100phr(基于该至少一种高分子量的溶液聚合的二烯聚合物A)的至少一种低分子量的溶液聚合的聚合物B时。它可以因此具有高达1:1的二烯聚合物A与聚合物B的重量比。

[0049] 此文件中使用的单位“phr”(按重量计每一百份橡胶的份数)是橡胶工业中共混配方的量的标准单位。这些单独物质的重量份的剂量在此文件中是基于100重量份的在混合物或共混物中存在的所有高分子量的橡胶(因此总体上是固体)的总质量。因此,根据本发明存在的具有1300至10 000g/mol的 M_w 的聚合物B不作为橡胶包括在用于phr计算的一百份中。

[0050] 可以进一步改进加工特性,因为橡胶共混物具有40至100门尼单位的门尼粘度(根据ASTM-D 1646,ML1+4,100°C)。

[0051] 当用于车辆轮胎时具有改进的冬季特性和/或磨损特性和/或滚动阻力特性而不损害湿抓地力特性的硫可交联的橡胶混合物包含如权利要求1所述的橡胶共混物和30至300phr、优选20至250phr、更优选20至150phr并且最优选80至110phr的至少一种二氧化硅。

至少一种官能化的聚合物A或B的存在可以导致二氧化硅在聚合物基质中的最佳分布,同时可能的是二氧化硅通过官能团良好附接至聚合物。这导致改进的特性特征。

[0052] 如果混合物中存在二氧化硅,则它可以是本领域技术人员已知的典型地适合作为轮胎橡胶混合物填充剂的任何类型的二氧化硅。然而,特别优选使用精细分散的沉淀二氧化硅,其具有35至400m²/g、优选35至350m²/g、更优选100至320m²/g并且最优选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50至330m²/g、更优选100至300m²/g并且最优选110至230m²/g的CTAB表面积(根据ASTM D 3765)。这样的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产品的特别好的物理特性。此外,在该混合物的加工中由于混合时间的减少也可以产生优点,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可以例如是来自赢创公司(Evonik)的Ultrasil®VN3类型(商品名)的那些或称为HD二氧化硅的可高度分散的二氧化硅(例如,来自苏威公司(Solvay)的Zeosil®1165MP)。

[0053] 该橡胶混合物可以包含除了本发明的橡胶共混物之外的另外的橡胶。

[0054] 这些另外的橡胶可以选自由以下各项组成的组:天然聚异戊二烯、合成聚异戊二烯、丁二烯橡胶、溶液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶、乳液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶、卤代丁基橡胶、聚降冰片烯、异戊二烯-异丁烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁二烯橡胶、丙烯酸酯橡胶、氟橡胶、硅酮橡胶、聚硫化物橡胶、表氯醇橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三聚物、氢化的丙烯腈-丁二烯橡胶、异戊二烯-丁二烯共聚物和氢化的苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0055] 另外的橡胶优选是至少一种二烯橡胶。

[0056] 二烯橡胶是指由二烯和/或环烯烃的聚合或共聚产生的并且因此在主链或侧基中具有C=C双键的橡胶。

[0057] 该至少一种二烯橡胶优选选自由以下各项组成的组:合成聚异戊二烯(IR)和天然聚异戊二烯(NR)和苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)和聚丁二烯(BR)。

[0058] 全部实施例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,使用具有按重量计>90%的顺式-1,4含量的顺式-1,4-聚异戊二烯是优选的。首先,可以通过用齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂或使用精细分散的烷基锂在溶液中进行立体定向聚合来获得此种聚异戊二烯。其次,天然橡胶(NR)是一种这样的顺式-1,4-聚异戊二烯;天然橡胶中顺式-1,4含量是按重量计大于99%。

[0059] 此外,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也是可想到的。

[0060] 丁二烯橡胶(=BR,聚丁二烯)可以是本领域技术人员已知的任何类型。这些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] 作为另外的橡胶的苯乙烯-丁二烯橡胶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),并且还可以使用至少一种SSBR和至少一种ESBR的混合物。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。

[0062] 优选地,在橡胶混合物中的橡胶共混物中的二烯聚合物A的比例基于存在于橡胶混合物中的固体橡胶的总量是至少50phr,其中-如已经提及的-低分子量的聚合物B不被包括在用于phr基础的一百重量份的确定中。

[0063] 除了二氧化硅之外,橡胶混合物可以包含惯用量的本领域技术人员已知的另外的填充剂。这些填充剂可以是炭黑或其他填充剂,例如,硅铝酸盐、高岭土、白垩、淀粉、氧化镁、二氧化钛、橡胶凝胶、纤维(例如,芳纶纤维、玻璃纤维、碳纤维、纤维素纤维)、碳纳米管(CNT,包括离散CNT、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、以及碳-二氧化硅两相填充剂。

[0064] 可能的炭黑是熟悉本技术领域的人员已知的所有类型的炭黑。

[0065] 在一个实施例中,炭黑具有在30g/kg与250g/kg之间、优选30至180g/kg、更优选40至180g/kg、并且最优选40至130g/kg的根据ASTM D 1510的碘值(其也被称为碘吸附值),并且具有30至200mL/100g、优选70至200mL/100g、更优选90至200mL/100g的根据ASTM D 2414的DBP值。

[0066] 根据ASTM D 2414的DBP值借助于邻苯二甲酸二丁酯确定炭黑或浅色填充剂的比吸收体积。

[0067] 在橡胶混合物(特别是用于车辆轮胎的)中使用此种类型的炭黑确保在抗磨损性与热积累之间的最大可能的折衷,其进而影响生态相关的滚动阻力。在此优选的是在对应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混合到该橡胶混合物中。但是,存在的炭黑的总量对应于最大300phr。

[0068] 在本发明的优选的发展中,橡胶混合物含有0.1至20phr的炭黑。给定这些少量的碳混合物,可以实现关于滚动阻力和湿抓地力的最佳轮胎特性。

[0069] 为了进一步改进可加工性并且将二氧化硅和存在的任何其他极性填充剂附接至二烯橡胶上,在橡胶混合物中可以使用硅烷偶联剂。在此可以使用彼此组合的一种或多种不同的硅烷偶联剂。因此橡胶混合物可以包括不同硅烷的混合物。

[0070] 在橡胶或橡胶混合物的混合(原位)期间或以甚至在将填充剂添加到橡胶中之前的预处理(预改性)的方式,硅烷偶联剂与二氧化硅的表面硅烷醇基团或其他极性基团反应。所使用的硅烷偶联剂可以是本领域技术人员已知的用于橡胶混合物中的任何硅烷偶联剂。由现有技术已知的此类偶联剂是双官能的有机硅烷,所述有机硅烷具有至少一个烷氧基、环烷氧基或苯氧基作为硅原子上的离去基团并且具有作为另一官能团的基团,所述基团可以任选地在解离后经受与聚合物的双键的化学反应。后一基团可以例如是以下化学基团:

[0071] -SCN、-SH、-NH₂或-S_x- (其中x=2至8)。

[0072] 例如,所使用的硅烷偶联剂可以是3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-硫氰基丙基三甲氧基硅烷或具有2至8个硫原子的3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物,例如,3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(TESPT)、相应的二硫化物(TESPD)、或另外具有1至8个硫原子的硫化物和不同含量的各种硫化物的混合物。

[0073] 例如, TESPT还可以作为与工业炭黑(来自赢创公司的商品名X50S®)的混合物被添加。

[0074] 封端的巯基硅烷,如例如由WO 99/09036已知的,也可以用作硅烷偶联剂。还可能使用如在WO 2008/083241 A1、WO 2008/083242 A1、WO 2008/083243 A1以及WO 2008/083244 A1中描述的硅烷。可以使用,例如,从美国迈图公司(Momentive,USA)以多种变体在NXT名称下销售的硅烷,或者由赢创工业公司(Evonik Industries)在名称VP Si363®下销售的那些。

[0075] 在本发明的优选的实施例中,橡胶混合物含有具有2至8个硫原子的3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物作为硅烷,优选包含按重量计70%至80%的3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物的混合物。

[0076] 在本发明的另一个优选的实施例中,橡胶混合物包含至少一种封端的巯基硅烷和/或未封端的巯基硅烷。

[0077] 未封端的巯基硅烷意指具有-S-H基团(即在硫原子上具有氢原子)的硅烷。封端的巯基硅烷意指具有S-PG基团的硅烷,其中PG是硫原子上的保护基团的缩写。优选的保护基团是酰基。所使用的嵌段巯基硅烷优选是3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷。

[0078] 偶联剂的量优选为0.1至20phf,更优选1至15phf。

[0079] 在本文中使用的表述phf(按重量计每一百份填充剂的份数)是橡胶工业中用于填充剂的偶联剂的量的常规单位。在本申请的上下文中,phf涉及存在的二氧化硅,意指存在的任何其他填充剂(如炭黑)不被包含在硅烷的量的计算中。

[0080] 此外,橡胶混合物可以含有用于结合填充剂(特别是炭黑)的另外的活化剂和/或试剂。后者可以例如是如例如EP 2589619 A1中所披露的化合物S-(3-氨基丙基)硫代硫酸,和/或其金属盐,其产生特别是与至少一种作为填充剂的炭黑组合的橡胶混合物的非常好的物理特性。

[0081] 所提及的硅烷和活化剂优选在至少一个母料混合阶段中被添加到橡胶混合物的生产中。

[0082] 本发明的橡胶混合物可以含有高达150phr、优选80phr的至少一种增塑剂。

[0083] 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,如芳香族增塑剂、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(残余的芳香族提取物)或TDAE(经处理的馏出物芳香族提取物),或根据方法IP 346优选具有按重量计小于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)或菜籽油或油膏或增塑剂树脂,或除聚合物B之外的另外的液体聚合物。在本发明的橡胶混合物的生产中,一种或多种增塑剂优选在至少一个母料混合阶段中被添加。

[0084] 此外,本发明的橡胶混合物可以包含按重量计的常规比例的标准添加剂。这些添加剂包括

[0085] a) 老化稳定剂,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)、N,N'-双-(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺(77PD),

[0086] b) 活化剂,例如氧化锌和脂肪酸(例如,硬脂酸),

[0087] c) 蜡,

[0088] d) 树脂,特别是增粘树脂,

[0089] e) 塑炼助剂,如2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物(DBD),以及

[0090] f) 加工助剂,例如脂肪酸盐,例如锌皂、和脂肪酸酯及其衍生物。

[0091] 特别是当本发明的橡胶混合物用于与存在的增强元件直接接触的轮胎或工业橡胶制品的内部件时,也通常将合适的粘合体系(经常呈增粘树脂的形式)添加到橡胶混合物中。

[0092] 另外的添加剂的总量的比例是3至150phr,优选3至100phr,并且更优选5至80phr。

[0093] 另外的添加剂的总比例包含0.1至10phr、优选0.2至8phr、更优选0.2至4phr的氧化锌(ZnO)。

[0094] 这可以是本领域技术人员已知的任何类型的氧化锌,例如ZnO粒料或粉末。常规使用的氧化锌通常具有小于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。然而,也可以使用具有 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $60\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积的所谓的纳米氧化锌。

[0095] 在存在硫和/或硫供体的情况下并且借助于硫化促进剂任选地进行硫化,其中一些硫化促进剂同时能够充当硫供体。

[0096] 在最后的混合步骤中将硫和/或另外的硫供体以及还有一种或多种促进剂以惯用量添加到该橡胶混合物中。促进剂选自由以下各项组成的组:噻唑促进剂、含巯基的促进剂和/或次磺酰胺促进剂、硫代氨基甲酸酯促进剂、秋兰姆促进剂、硫代磷酸酯促进剂、硫脲促进剂、黄原酸酯促进剂和胍促进剂。

[0097] 给予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)、N,N-二环己基苯并噻唑-2-次磺酰胺(DCBS)、苯并噻唑基-2-次磺酰吗啉(sulfenomorpholide)(MBS)和N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(TBBS)、和/或胍促进剂(例如二苯胍(DPG))。

[0098] 所使用的硫供体物质可以是本领域技术人员已知的任何硫供体物质。如果橡胶混合物包含硫供体物质,则其优选选自由以下各项组成的组:例如,二硫化秋兰姆,例如二硫化四苄基秋兰姆(TBzTD),二硫化四甲基秋兰姆(TMTD),二硫化四乙基秋兰姆(TETD),双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物(TEPT),四硫化秋兰姆,例如四硫化双五亚甲基秋兰姆(DPTT),二硫代磷酸盐,例如DipDis(双(二异丙基)硫代磷酸基二硫化物),双(0,0-2-乙基己基硫代磷酸基)多硫化物(例如,Rhenocure SDT 50®,莱茵化学公司(Rheinchemie GmbH)),二氯二硫代磷酸锌(例如Rhenocure ZDT/S®,莱茵化学公司),烷基二硫代磷酸锌,1,6-双(N,N-二苄基硫代氨基甲酰基二硫代)己烷,二芳基多硫化物和二烷基多硫化物。

[0099] 如例如在Vulkuren®、Duralink®或Perkalink®商品名下可获得的另外的网络形成体系或者如在WO 2010/049216 A2中描述的网络形成体系也可以用在橡胶混合物中。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。

[0100] 此外,硫化延缓剂可以存在于该橡胶混合物中。

[0101] 根据本发明的硫可交联的橡胶混合物是通过橡胶工业中的惯用工艺生产的,在该工艺中,最初在一个或多个混合阶段中,生产包含除硫化体系(硫和影响硫化的物质)外的所有成分的初步混合物。通过在最终混合阶段中加入该硫化体系来生产最终混合物。将最终混合物进一步例如通过挤出操作进行加工并且转化为适当的形状。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加入的硫化体系,发生硫交联。

[0102] 该橡胶混合物可以用于各种不同的橡胶制品,如波纹管、传送带、空气弹簧、帘线、带、软管或鞋底。

[0103] 然而,该橡胶混合物优选用于车辆轮胎,这些车辆轮胎应理解为意指充气车辆轮胎和所有橡胶轮胎,包括用于工业和施工现场车辆、卡车、汽车的轮胎和两轮车辆轮胎。

[0104] 本发明的橡胶混合物可以用于车辆轮胎、尤其是充气车辆轮胎的不同部件。这可以例如是侧壁、凸缘型材和内部轮胎部件。然而,给予优选的是将橡胶混合物用于车辆轮胎胎面的与行驶表面接触的部分。这提供了具有改进的冬季特性和/或磨损特性和/或滚动阻力特性而不损害湿抓地力特性的特征的轮胎。

[0105] 胎面可以全部或仅部分地由该橡胶混合物组成。例如,胎面可以具有冠部/基部构造,其中仅冠部或仅基部可以由如权利要求1所述的橡胶混合物组成。在本发明的上下文中,“冠部”被理解是指与道路接触、径向设置在外部上的胎面部分(上胎面部分或胎面冠部)。在本发明的上下文中,“基部”被理解是指径向设置在内侧上并且因此在驾驶操作中不与道路接触,或仅在轮胎寿命结束时与道路接触的胎面部分(下胎面部分或胎面基部)。

[0106] 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)。

[0107] 在车辆轮胎的生产中,将该混合物以所希望的部件的形状挤出并且通过已知方法施用到轮胎坯件上。也可能的是,通过橡胶混合物窄条的缠绕来生产该部件。随后,在标准条件下将轮胎硫化。

附图说明

具体实施方式

[0108] 本发明现在将通过对比实例和工作实例来进行详细说明。

[0109] 本发明的橡胶共混物的生产:

[0110] 1,3-丁二烯与苯乙烯的共聚(二烯聚合物A)

[0111] 在带夹套的40L钢反应器中进行共聚,该反应器在添加有机溶剂、单体、极性配位体化合物、引发剂化合物和其他组分之前用氮气吹扫。按指定的顺序添加以下组分:环己烷溶剂(18 560g)、丁二烯单体(1777g)、苯乙烯单体(448g)和四甲基乙二胺(TMEDA,1.0g),并且将混合物加热至40°C,随后用正丁基锂滴定以除去痕量的水分或其他杂质。将n-BuLi(14.08mmol)添加到聚合反应器中以引发聚合反应。进行聚合持续20分钟,在其过程中聚合温度不允许升高至高于70°C。然后在55分钟的过程内添加作为单体的丁二烯(1202g)和苯乙烯(91g)。进行聚合,持续另外20分钟,然后添加63g的丁二烯单体。20分钟后,通过添加用于官能化的六甲基环三硅氧烷(D3)(基于引发剂为0.5当量)使聚合停止。所得聚合物已经被硅氧烷基团体官能化。基于总的单体重量,将按重量计0.25%的IRGANOX®1520(巴斯夫公司(BASF))添加到聚合物溶液中作为稳定剂。将该混合物搅拌10分钟。

[0112] 为了制备未官能化的聚合物A-1,而不是六甲基环三硅氧烷(D3),通过添加甲醇使聚合反应结束。

[0113] 1,3-丁二烯与苯乙烯的共聚(低分子量的聚合物B)

[0114] 在带夹套的5L钢反应器中进行共聚,该反应器在添加有机溶剂、单体、极性配位体

化合物、引发剂化合物和其他组分之前用氮气吹扫。按指定的顺序添加以下组分：环己烷溶剂(3000g)、四氢呋喃(45g)、丁二烯单体(375g)、苯乙烯单体(125g)，并且将混合物加热至25℃，随后用正丁基锂滴定以除去痕量的水分或其他杂质。将n-BuLi(5.6g)添加到聚合反应器中以引发聚合反应。进行聚合持续15分钟，在其过程中聚合温度不允许升高至高于70℃。15分钟后，通过添加用于官能化的六甲基环三硅氧烷(D3)(基于引发剂为0.5当量)使聚合停止。所得聚合物已经被硅氧烷基团体官能化。基于总的单体重量，将按重量计0.25%的IRGANOX®1520(巴斯夫公司(BASF))添加到聚合物溶液中作为稳定剂。将该混合物搅拌10分钟。

[0115] 为了制备未官能化的聚合物B-1，而不是六甲基环三硅氧烷(D3)，通过添加甲醇使聚合反应结束。

[0116] 对比聚合物B-2和B-3的制备

[0117] 在带夹套的5L钢反应器中进行共聚，该反应器在添加有机溶剂、单体、极性配位体化合物、引发剂化合物和其他组分之前用氮气吹扫。按指定的顺序添加以下组分：环己烷溶剂(3000g)、四氢呋喃(5g)、丁二烯单体(425g)、苯乙烯单体(75g)，并且将混合物加热至25℃，随后用正丁基锂滴定以除去痕量的水分或其他杂质。将n-BuLi(5.6g)添加到聚合反应器中以引发聚合反应。进行聚合持续15分钟，在其过程中聚合温度不允许升高至高于70℃。15分钟后，通过添加用于官能化的六甲基环三硅氧烷(D3)(基于引发剂为0.5当量)使聚合停止。所得聚合物已经被硅氧烷基团体官能化。基于总的单体重量，将按重量计0.25%的IRGANOX®1520(巴斯夫公司(BASF))添加到聚合物溶液中作为稳定剂。将该混合物搅拌10分钟。为了制备未官能化的聚合物B-3，而不是六甲基环三硅氧烷(D3)，通过添加甲醇使聚合反应结束。

[0118] 表1列出了聚合物A和B的分析数据。

[0119] 表1

[0120]

	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	门尼粘度	乙烯基含量 [重量 %]	苯乙烯含量 [重量 %]	T _g [°C]
二烯聚合物 A (官能化的)	436080	396421	92.5	29.3	15.0	-60.5
二烯聚合物 A-1 (未官能化的)	438020	393900	95.3	29.2	15.1	-60.6
聚合物 B (官能化的)	9450	7800	未检出	66.0	25.0	-32
聚合物 B-1 (未官能化的)	9450	7800	未检出	66.0	25.0	-32

[0121]

聚合物 B-2 (未官能化的)	9370	8150	未检出	30.1	15.1	-59.2
聚合物 B-3 (未官能化的)	9370	8150	未检出	30.1	15.1	-59.2

[0122] 将二烯聚合物A或A-1的聚合物溶液和聚合物B或B-1或B-2或B-3的2.149混合物以各种组合进行组合。这之后是蒸汽汽提以除去溶剂和其他挥发性物质,并且在烘箱中在70℃下干燥30分钟,并且然后额外地在室温下干燥3天。以此种方式获得的橡胶共混物含有基于100份二烯聚合物A或A-1和30份(phr)聚合物B或B-1或B-2或B-3。表2列出了橡胶共混物的分析数据。

[0123] 表2a

[0124]

	聚合物 A 的含量 (phr)	聚合物 A-1 的含 量 (phr)	聚合物 B 的含量 (phr)	聚合物 B-1 的含 量 (phr)	聚合物 B-2 的含 量 (phr)	聚合物 B-3 的含 量 (phr)	门尼粘度 (ML 1+4) (MU)
橡胶共混 物 E-1	100	0	0	30	0	0	62
橡胶共混 物 E-2	0	100	30	0	0	0	62
橡胶共混 物 E-3	100	0	30	0	0	0	65
橡胶共混 物 V-1	100	0	0	0	0	30	60
橡胶共混 物 V-2	0	100	0	0	30	0	59
橡胶共混 物 V-3	100	0	0	0	30	0	62

[0125] 使用橡胶共混物来生产表3中的橡胶混合物。作为比较,具有由聚合物A或A-1和B-2或B-3构成的橡胶共混物V1至V3的橡胶混合物V(1)至V(3)在表3中,其中聚合物B-2或B-3具有<-50℃的玻璃化转变温度。

[0126] 表3

[0127]

成分	单位	V1	V2	V3	E1	E2	E3
----	----	----	----	----	----	----	----

[0128]

BR ^a	phr	20	20	20	20	20	20
共混物 V-1	phr	104	-	-	-	--	-
共混物 V-2	phr		104	-	-	-	-
共混物 V-3	phr		--	104	-	-	-
共混物 E-1	phr	-	-	-	104	-	-
共混物 E-2	phr	-	-	-	-	104	-
共混物 E-3	phr	-	-	-	-	-	104
N339 炭黑	phr	9	9	9	9	9	9
二氧化硅 ^e	phr	90	90	90	90	90	90
硅烷 ^f	phr	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
ZnO	phr	2	2	2	2	2	2
老化稳定剂/抗臭氧剂/硬脂酸	phr	5	5	5	5	5	5
加工助剂 ^j	phr	3	3	3	3	3	3
DPG	phr	2	2	2	2	2	2
CBS	phr	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
硫	phr	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1

[0129] ^a BR, 其具有按重量计大于80%的顺式含量;

[0130] ^e Zeosil 1165MP, 来自罗地亚公司 (Rhodia) (BET 149m²/g, CTAB 154m²/g);

[0131] ^f TESP Si261, 来自赢创公司;

[0132] ^j Aktiplast TS, 来自莱茵化学公司

[0133] 表4中总结的测试结果是在具有ContiWinterContact TS830花纹的195/65R15尺寸轮胎上确定的。为此目的, 在每种情况下, 用于轮胎胎面的橡胶混合物是以与表3示出的组合物类似的方式生产的。所有结果均报告为基于对于轮胎V1的100%的相对评估。超过100%的值优于对比轮胎V1并且表示改进。

[0134] ABS湿式制动特征是通过在湿行驶表面上80km/h的制动距离确定的。

[0135] ABS干式制动特征是通过在干行驶表面上100km/h的制动距离确定的。

[0136] 滚动阻力对应于在90km/h的对应机器上测量的滚动阻力。

[0137] 磨损值是行驶10 000公里后轮胎的重量损失。

[0138] 在干行驶表面上的主观车辆测试中确定了操作特征。

[0139] 为了评估冬季特性, 确定了雪牵引力, 即, 在被雪覆盖的行驶表面上加速运行中的牵引力。

[0140] 表4

[0141]

轮胎特性	V1	V2	V3	E1	E2	E3
ABS干式制动	100	101	101	101	102	102
ABS湿式制动	100	102	103	102	104	105
滚动阻力	100	102	103	99	102	103
冬季特性	100	101	101	99	100	100

操作	100	100	100	105	105	110
磨损	100	98	106	98	96	105
加工	-	o	--	o	o	-

[0142] 表4示出,使用本发明的橡胶共混物实现了关于操作特征和滚动阻力/磨损/冬季特性冲击相对于湿式制动特性的明显改进;参见E1至E3。干式制动特征保持几乎不受其影响。如还可以看出,当橡胶共混物E的低分子量聚合物组分B具有 $>-50^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度时,这些优点在很大程度上产生。含有本发明的橡胶共混物的混合物还具有优于其余混合物的在加工特征(o=良好,-=有困难,--=具有显著困难)方面的优势。