(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 116096809 B
(45)授权公告日 2025.05.30

(21)申请号 202180054692.6
(22)申请日 2021.09.03
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116096809 A
(43)申请公布日 2023.05.09
(30)优先权数据
FR2009004 2020.09.04 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.03
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2021/051515 2021.09.03
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/049350 FR 2022.03.10
(73)专利权人 米其林集团总公司
地址 法国克莱蒙-费朗
(72)发明人 G·皮布雷 T·费兰德
(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 唐瑞庭
(51)Int.Cl.
C08L 23/0807(2025.01)
C08K 5/103(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)
C08K 5/3445(2006.01)
B60C 1/00(2006.01)
(56)对比文件
US 2021332168 A1,2021.10.28
US 2017158782 A1,2017.06.08
审查员 朱贯一

权利要求书3页 说明书26页

(54)发明名称

基于高度饱和的二烯弹性体的橡胶组合物

(57)摘要

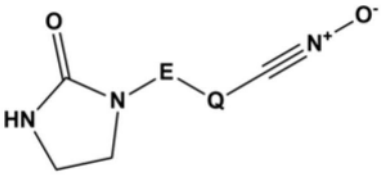
本发明涉及一种橡胶组合物,所述橡胶组合物基于至少一种弹性体基质、特定的1,3-偶极化合物、填料和交联体系,所述弹性体基质包含大于50phr的包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物,所述共聚物中的乙烯单元占共聚物的单体单元的大于50摩尔%,所述填料主要包含二氧化硅,所述交联体系包含至少一种自由基聚合引发剂和交联助剂,所述交联助剂选自(甲基)丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺化合物、烯丙基化合物、乙烯基化合物及其混合物。

CN 116096809 B

1.橡胶组合物,所述橡胶组合物至少基于:

-弹性体基质,所述弹性体基质包含大于50phr的包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物,所述共聚物中的乙烯单元占共聚物的单体单元的大于50摩尔%,

-1,3-偶极化合物,所述1,3-偶极化合物对应于式(I):



(I)

其中:

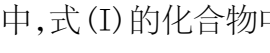
○Q表示芳烃二基环,所述芳烃二基环任选地被一个或多个相同或不同的脂族烃链取代,所述脂族烃链任选地被一个或多个杂原子取代或中断,

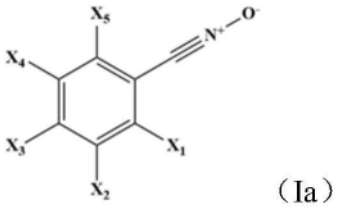
○E表示任选地包含一个或多个杂原子的二价烃基,

-填料,所述填料主要包含二氧化硅,以及

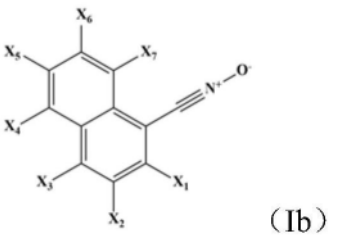
-交联体系,所述交联体系包含至少一种自由基聚合引发剂和交联助剂,所述交联助剂选自二甲基丙烯酸锌、二甲基丙烯酸镁、二丙烯酸锌、二丙烯酸镁、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯及其混合物,

其中,1,3-偶极化合物的含量在0摩尔当量和50摩尔当量之间/100摩尔的构成共聚物的单体单元,填料包含大于70重量%的二氧化硅,交联助剂的含量在1phr至20phr的范围内。

2.根据权利要求1所述的组合物,其中,式(I)的化合物中的  选自式(Ia)和(Ib):



(Ia)

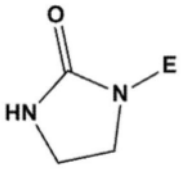


(Ib)

其中:

-式(Ia)选自X_1至X_5的四个基团和式(Ib)选自X_1至X_7的六个基团可相同或不同,并表示氢原子、卤素原子、或者脂族烃链,所述脂族烃链任选地被一个或多个杂原子取代或中断,

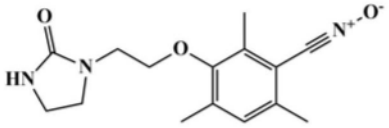
-式(Ia)选自X_1至X_5的一个基团和式(Ib)选自X_1至X_7的一个基团表示能够附接至下式(IV)的基团的基团E的共价键:



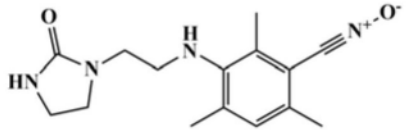
（IV）。

3.根据权利要求1所述的组合物,其中,基团E为C_1-C_{24}烃链,所述烃链任选地被一个或多个氮原子、硫原子或氧原子中断。

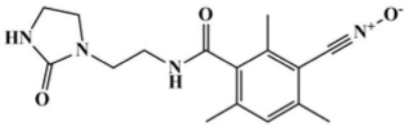
4.根据权利要求1所述的组合物,其中,1,3-偶极化合物选自下式(V)至(X)的化合物及其内消旋形式:



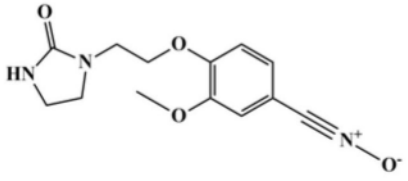
（V）



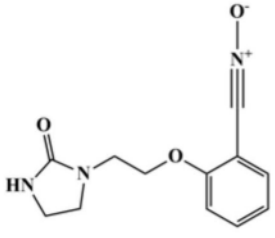
（VI）



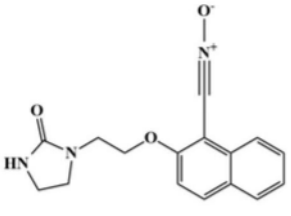
（VII）



（VIII）



（IX）



（X）。

5.根据权利要求1所述的组合物,所述组合物还包含用于将二氧化硅偶联至共聚物的试剂。

6.根据权利要求1所述的组合物,其中,自由基聚合引发剂选自过氧化物、偶氮化合物、氧化还原体系及其混合物。

7.根据权利要求1所述的组合物,其中,自由基聚合引发剂为有机过氧化物,所述有机

过氧化物选自过氧化二枯基、芳基或二芳基过氧化物、过氧化二乙酰、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)-2,5-二甲基己烷、4,4'-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯、0-(2-乙基己基)单过氧碳酸00-(叔丁基)酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、1,3(4)-双(叔丁基过氧异丙基)苯及其混合物。

8.根据权利要求1所述的组合物,其中,相对于交联助剂的重量,自由基聚合引发剂的含量在1重量%至10重量%的范围内。

9.橡胶制品,所述橡胶制品包含至少一种权利要求1至8中任一项限定的组合物。

10.根据权利要求9所述的橡胶制品,所述制品选自充气轮胎、非充气轮胎、橡胶履带和传送带。

基于高度饱和的二烯弹性体的橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明的领域为二烯橡胶组合物的领域,所述二烯橡胶组合物通过无机填料(例如二氧化硅)增强,并且可以特别用于制造用于车辆的轮胎。本发明更具体地涉及具有改进的滚动阻力/磨损的折衷的充气轮胎或非充气轮胎的胎面。

背景技术

[0002] 由于燃料经济性和保护环境的需要已经变得优先考虑,因此期望生产具有良好的耐磨性性质同时具有尽可能低的滞后性的混合物,以便能够以可以用于制造所涉及的各种半成品的橡胶组合物(充气轮胎或非充气轮胎(例如胎面)的组合物)的形式对其进行加工。

[0003] 为了降低滚动阻力,已知的是使用通过无机填料(例如二氧化硅)增强的二烯橡胶组合物。使用无机填料增强的二烯橡胶组合物通常包含硅烷作为偶联剂,例如多硫化物或封端巯基硅烷(其是带有被保护的硫醇官能团的硅烷)。硅烷能够在二烯弹性体和无机填料之间产生相互作用,并促进无机填料在橡胶组合物中的分散。

[0004] 此外,为了获得由橡胶组合物中的填料赋予的最佳增强性质并因此获得高耐磨性,已知通常可取的是该填料以尽可能精细分离并尽可能均匀分布的最终形式存在于弹性体基质中。事实上,只有当该填料一方面表现出在与弹性体混合的过程中引入到基质中和解附聚的极好能力,并另一方面表现出在该基质中均匀分散的极好能力时,才可以实现这种条件。众所周知,炭黑具有这种能力。另一方面,对于无机填料(特别是二氧化硅),通常不是这种情况。这是因为,出于相互亲和的原因,这些无机填料颗粒倾向于在弹性体基质中聚集在一起。这些相互作用的负面后果是,将填料的分散和增强性质限制至基本上低于理论上可以达到的水平(如果实际上获得能够在配混操作的过程中产生的所有(无机填料/弹性体)键)。这些相互作用还倾向于增加橡胶组合物未固化状态下的稠度,并因此使其比在存在炭黑时更难加工。

[0005] 因此,仍然难以开发使用作为填料的二氧化硅填充的具有优异的滚动阻力和良好的耐磨性的组合物。

[0006] 通过在轮胎胎面中使用通过无机填料(特别是高度可分散类型的特定二氧化硅)增强的新型橡胶组合物可以改善这种性能折衷,从增强的角度而言,所述无机填料能够与常规轮胎级炭黑相竞争,同时向这些组合物提供低滞后性(其等同于包含所述组合物的轮胎的低滚动阻力)。已经广泛描述了使用这种高度可分散的二氧化硅(对于“高度可分散”或“高度可分散的二氧化硅”,称为“HD”或“HDS”)填充的胎面,所述高度可分散的二氧化硅可用于低滚动阻力轮胎(有时称为“绿色轮胎”),其与向用户提供的能量节约(“绿色轮胎概念”)相关。特别参考专利申请EP 501227、EP 692492、EP 692493、EP 735088、EP 767206、EP 786493、EP 881252、WO 99/02590、WO 99/02601、WO 99/02602、WO 99/06480、WO 00/05300、WO 000/05301。这些现有技术文献教导使用BET比表面积在100m^2/g和250m^2/g之间的HD二氧化硅。在实践中,“绿色轮胎”领域中列出的一种具有高比表面积的HD二氧化硅特别为Solvay出售的Zeosil 1165MP二氧化硅(BET表面积等于约160m^2/g)。使用这种Zeosil

1165MP二氧化硅能够获得轮胎性能(特别是令人满意的耐磨性和滚动阻力)方面的良好折衷。

[0007] 然而,仍然需要进一步改善耐磨性和滚动阻力之间的性能折衷。

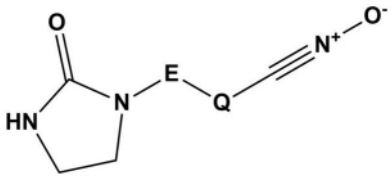
发明内容

[0008] 在继续研究的过程中,申请人出人意料地发现,在使用二氧化硅填充的组合物中组合使用高度饱和的二烯弹性体、特定的1,3-偶极化合物和特定的自由基交联体系能够进一步改善上述性能折衷。

[0009] 因此,本发明的一个主题为一种橡胶组合物,所述橡胶组合物至少基于:

[0010] -弹性体基质,所述弹性体基质包含大于50phr的包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物,所述共聚物中的乙烯单元占共聚物的单体单元的大于50摩尔%,

[0011] -1,3-偶极化合物,所述1,3-偶极化合物对应于式(I):

[0012] 

(I)

[0013] 其中:

[0014] oQ表示芳烃二基环,所述芳烃二基环任选地被一个或多个相同或不同的、优选饱和的、线型或支化的脂族烃链取代,所述脂族烃链任选地被一个或多个杂原子取代或中断,

[0015] oE表示任选地包含一个或多个杂原子的二价烃基,

[0016] -填料,所述填料主要包含二氧化硅,以及

[0017] -交联体系,所述交联体系包含至少一种自由基聚合引发剂和交联助剂,所述交联助剂选自(甲基)丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺化合物、烯丙基化合物、乙烯基化合物及其混合物。

[0018] 本发明的另一个主题为包含根据本发明的组合物的橡胶制品,特别是充气轮胎或非充气轮胎的胎面。

具体实施方式

[0019] I-定义

[0020] 表述“组合物基于”应理解为意指组合物包含所使用的各种组分的混合物和/或原位反应产物,这些组分中的一些能够和/或旨在在组合物的各个制造阶段的过程中至少部分地彼此反应;因此,组合物可以处于完全交联或部分交联状态或者处于非交联状态。

[0021] 对于本发明的目的,表述“重量份/百重量份弹性体”(或phr)应理解为意指质量份/百质量份弹性体。

[0022] 在本申请中,除非另外明确说明,否则示出的所有百分比(%)均为重量百分比(%)。

[0023] 此外,由表述“在a和b之间”表示的任何数值间隔表示从大于a延伸至小于b的数值范围(即不包括极限a和b),而由表述“从a至b”表示的任何数值间隔意指从a延伸直至b的数值范围(即包括严格极限a和b)。在本申请中,当通过表述“从a至b”表示数值间隔时,也优选

表示由表述“在a和b之间”表示的间隔。

[0024] 当提到“主要的”化合物时,对于本发明的目的,其理解为意指在组合物中相同类型的化合物中,该化合物是主要的,即在相同类型的化合物中按质量占最大量的化合物。因此,例如,主要的弹性体为相对于组合物中弹性体的总质量占最大质量的弹性体。以相同的方式,“主要的”填料为在组合物的填料中占最大重量的填料。举例而言,在仅包含一种弹性体的体系中,对于本发明的目的,所述弹性体是主要的,并且在包含两种弹性体的体系中,主要的弹性体占弹性体重量的一半以上。相反,“次要的”化合物为在相同类型的化合物中不占最大质量分数的化合物。优选地,术语“主要的”理解为意指以大于50%,优选大于60%、70%、80%、90%存在,更优选地,“主要的”化合物占100%。

[0025] 在本申请中,表述“共聚物的所有单体单元”或“共聚物的单体单元的总量”意指由通过聚合将单体插入至弹性体链中而产生的共聚物的所有组成的重复单元。除非另外声明,否则包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物中的单体单元或重复单元的含量以基于共聚物的所有单体单元计算的摩尔百分数给出。

[0026] 说明书中提到的含碳化合物可以为化石来源或生物基来源的化合物。在化合物为生物来源的的情况下,其可以部分或完全地源自生物质或通过源自生物质的可再生起始材料获得。特别涉及聚合物、增塑剂、填料等。

[0027] 根据标准ASTM D3418(1999年),以已知的方式通过DSC(差示扫描量热法)测量本申请中描述的所有玻璃化转变温度“Tg”的值。

[0028] II-本发明的详细描述

[0029] II-1弹性体基质

[0030] 根据本发明的轮胎的组合物的基本特征在于其包含弹性体基质,所述弹性体基质包含大于50phr的包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物,所述共聚物中的乙烯单元占共聚物的单体单元的大于50摩尔%。

[0031] 在本申请中,为简洁起见,“包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物,所述共聚物中的乙烯单元占共聚物的单体单元的大于50摩尔%”可以用“共聚物”或者“包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物”表示。

[0032] 术语“弹性体基质”旨在意指组合物的所有弹性体。

[0033] 表述“包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物”理解为意指在其结构内至少包含乙烯单元和1,3-二烯单元的任何共聚物。因此,共聚物可以包含除了乙烯单元和1,3-二烯单元之外的单体单元。例如,共聚物还可以包含α-烯烃单元,特别是具有3至18个碳原子,有利地具有3至6个碳原子的α-烯烃单元。例如,α-烯烃单元可以选自丙烯、丁烯、戊烯、己烯或其混合物。

[0034] 以已知的方式,表述“乙烯单元”表示将乙烯插入到弹性体链中而得到的-(CH_2-CH_2)-单元。

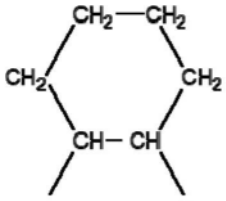
[0035] 以已知的方式,表述“1,3-二烯单元”表示通过1,4-加成、1,2-加成或3,4-加成(在异戊二烯的情况下)插入1,3-二烯而得到的单元。1,3-二烯单元例如为1,3-二烯或1,3-二烯的混合物、具有4至12个碳原子的1,3-二烯,例如非常特别是1,3-丁二烯和异戊二烯。优选地,1,3-二烯为1,3-丁二烯。

[0036] 有利地,共聚物中的乙烯单元在共聚物的单体单元的50摩尔%和95摩尔%之间,

优选在55摩尔%和90摩尔%之间。

[0037] 有利地,包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物为乙烯与1,3-二烯的共聚物,即共聚物不包含除了乙烯和1,3-二烯之外的任何单元。

[0038] 当共聚物为乙烯与1,3-二烯的共聚物时,所述共聚物有利地包含式(II)和/或式(III)的单元。共聚物中作为单体单元的式(II)的饱和六元环状单元(1,2-环已烷二基)的存在可由乙烯和1,3-丁二烯在聚合物链生长的过程中在聚合物链中的一系列非常特定的插入而产生。

[0039] 

(II)

[0040] $-CH_2-CH(CH=CH_2)-$ (III)

[0041] 例如,乙烯与1,3-二烯的共聚物可以不含式(II)的单元。在这种情况下,其优选包含式(III)的单元。

[0042] 当乙烯与1,3-二烯的共聚物包含式(II)的单元或式(III)的单元或者式(II)的单元和式(III)的单元时,共聚物中式(II)的单元和式(III)的单元的摩尔百分数(分别为o和p)优选满足以下等式(等式1),更优选满足等式(等式2),基于共聚物的所有单体单元计算o和p。

[0043] $0<o+p\leq 25$ (等式1)

[0044] $0<o+p<20$ (等式2)

[0045] 根据本发明,共聚物(优选乙烯与1,3-二烯(优选1,3-丁二烯)的共聚物)为无规共聚物。

[0046] 有利地,共聚物(优选乙烯与1,3-二烯(优选1,3-丁二烯)的共聚物)的数均质量(Mn)在100000g/mol至300000g/mol,优选150000g/mol至250000g/mol的范围内。

[0047] 以已知的方式,通过下文描述的尺寸排阻色谱法(SEC)确定共聚物的Mn。

[0048] SEC(尺寸排阻色谱法)技术能够通过填充有多孔凝胶的柱根据大分子的尺寸分离溶液中的大分子。根据大分子的流体力学体积分离大分子,体积最大的大分子首先被洗脱。SEC赋予聚合物摩尔质量分布的图像,但不是绝对的方法。可以从商购的标样确定各个数均摩尔质量(Mn)和重均摩尔质量(Mw),并且可以通过"摩尔"校准计算多分散指数(PI=Mw/Mn)。在分析之前不对聚合物样品进行任何特别处理。将聚合物样品以约$1g.l^{-1}$的浓度简单溶解在洗脱溶剂中。然后在注入之前,通过孔隙率为0.45μm的过滤器过滤溶液。所使用的装置为Waters Acquity或Waters Alliance色谱线。洗脱溶剂为包含250ppm的BHT(丁基化羟基甲苯)抗氧化剂的四氢呋喃,流速为$1ml.min^{-1}$,柱温为35℃,分析时间为40min。所使用的柱为一套三个的商品名为InfinityLab PolyPore的Agilent柱。注入的样品溶液的体积为100μl。检测器为Acquity或Waters 2410差示折光计,并且用于处理色谱数据的软件为Waters Empower系统。计算的平均摩尔质量均是相对于由聚苯乙烯标样产生的校准曲线而言。

[0049] 可以特别根据共聚物的目标微观结构根据本领域技术人员已知的各种合成方法

获得共聚物。通常,其可以特别在包含茂金属络合物的催化体系的存在下根据已知的合成方法通过至少一种1,3-二烯(优选1,3-丁二烯)和乙烯的共聚来制备。在这方面,可提及在申请人名下的文献EP 1092731、WO 2004035639、WO 2007054223和WO 2007054224中描述的基于茂金属络合物的催化体系。还可以通过使用预形成类型的催化体系(例如在文献WO 2017093654 A1、WO 2018020122 A1和WO 2018020123 A1中描述的催化体系)的方法来制备共聚物(包括当其为无规共聚物的情况)。

[0050] 共聚物可以由微观结构和/或宏观结构彼此不同的包含乙烯单元和二烯单元的共聚物的混合物组成。

[0051] 有利地,组合物中包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物的含量在60phr至100phr,优选80phr至100phr的范围内。

[0052] 弹性体基质可以有利地仅包含作为弹性体的包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物。

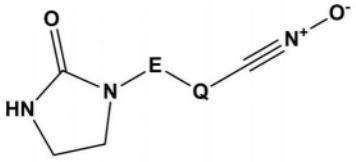
[0053] 供替选地,弹性体基质还可以包含除了包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物之外的二烯弹性体(在本文中也称为“其它弹性体”)。当存在其它弹性体时,其为少数部分,亦即其占弹性体基质的小于50重量%、40重量%、30重量%、20重量%或甚至小于10重量%。例如,组合物中其它弹性体的含量可以在0phr至40phr,优选0phr至20phr的范围内。

[0054] 根据本发明的轮胎的弹性体基质的其它弹性体优选地选自高度不饱和的二烯弹性体,例如聚丁二烯(缩写为“BR”)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物。“高度不饱和的二烯弹性体”通常理解为意指至少部分地由共轭二烯单体产生并具有大于50%(摩尔%)的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体。

[0055] II-2 1,3-偶极化合物

[0056] 根据本发明的橡胶组合物包含1,3-偶极化合物。根据由IUPAC给出的定义理解术语“1,3-偶极化合物”。

[0057] 1,3-偶极化合物对应于式(I):

[0058] 

(I)

[0059] 其中:

[0060] oQ表示芳烃二基环,所述芳烃二基环任选地被一个或多个相同或不同的、优选饱和的、线型或支化的脂族烃链取代,所述脂族烃链任选地被一个或多个杂原子取代或中断,

[0061] oE表示任选地包含一个或多个杂原子的二价烃基。

[0062] 对于本发明的目的,“芳烃二基环”理解为意指衍生自芳烃(其中已除去两个氢原子)的单环或多环芳族烃基。因此,芳烃二基环为二价基团。

[0063] 对于本发明的目的,“单环或多环芳族烃基”理解为意指骨架由碳原子组成的一个或多个芳族环。换言之,在环的骨架中不存在杂原子。芳二基环可以为单环(即由单个环构成)或多环的(即由多个稠合芳族烃环构成);则这样的稠环共同具有至少两个连续的碳原子。这些环可以为单边稠合或者单边互稠的。

[0064] 优选地,芳烃二基环包含6至14个碳原子。

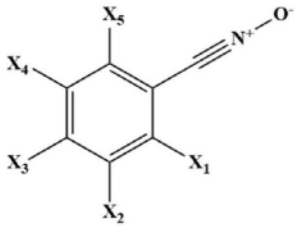
[0065] 芳烃二基环可以为未取代的、部分取代的或完全取代的。当一个或两个或更多个氢原子(但不是所有的原子)被一个或两个或更多个优选饱和的、线型或支化的脂族烃链取代时,芳烃二基环是部分取代的,所述脂族烃链任选地被一个或多个杂原子取代。所述链也被称为取代基。如果所有的氢原子都被所述链取代,则芳烃二基环是完全取代的。芳烃二基环的取代基可以彼此相同或不同。

[0066] 优选地,当芳烃二基环被一个或多个相同或不同的、优选饱和的、线型或支化的脂族烃链取代时,所述脂族烃链任选地被一个或多个杂原子取代或中断,这个或这些链可以相对于N-取代的咪唑烷酮官能团和氧化腈是惰性的。

[0067] 对于本发明的目的,“相对于N-取代的咪唑烷酮官能团和氧化腈是惰性的烃链”理解为意指既不与所述N-取代的咪唑烷酮官能团反应也不与所述氧化腈反应的烃链。因此,相对于所述N-取代的咪唑烷酮官能团和所述氧化腈是惰性的所述烃链优选为不具有能够与所述官能团或所述基团反应的烯基或炔基官能团的脂族烃链,亦即为任选地被一个或多个杂原子取代或中断并优选包含1至24个碳原子的饱和的、线型或支化的脂族烃链。

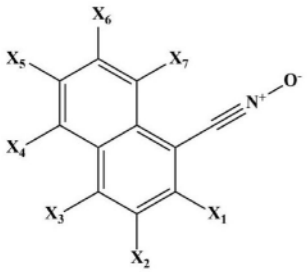
[0068] 优选地,基团Q为C_6-C_{14}芳烃二基环,所述C_6-C_{14}芳烃二基环任选地被一个或多个相同或不同的、优选饱和的、线型或支化的脂族烃链取代,所述脂族烃链任选地被一个或多个杂原子取代或中断。更优选地,基团Q为C_6-C_{14}芳烃二基环,所述C_6-C_{14}芳烃二基环任选地被一个或多个相同或不同的、饱和的、线型或支化的C_1-C_{24}烃链取代,所述C_1-C_{24}烃链任选地被一个或多个氮杂原子、硫杂原子或氧杂原子取代或中断。还更优选地,基团Q为C_6-C_{14}芳烃二基环,所述C_6-C_{14}芳烃二基环任选地被一个或多个相同或不同的取代基取代,所述取代基选自C_1-C_{12}(更优选C_1-C_6,还更优选C_1-C_4)烷基、OR’基团、-NHR’基团和-SR’基团,其中R’为C_1-C_{12},更优选C_1-C_6,还更优选C_1-C_4烷基基团。

[0069] 优选地,式(I)的化合物选自式(Ia)和(Ib)的化合物:



(Ia)

[0070]



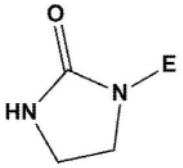
(Ib)

[0071] 其中:

[0072] -式(Ia)选自X_1至X_5的四个基团和式(Ib)选自X_1至X_7的六个基团可相同或不同,并表示氢原子、卤素原子、或者优选饱和的、线型或支化的脂族烃链,所述脂族烃链任选地被一个或多个杂原子取代或中断,

[0073] -式(Ia)选自X_1至X_5的一个基团和式(Ib)选自X_1至X_7的一个基团表示能够附接至

下式(IV)的基团的基团E的共价键：

[0074] 

(IV)

[0075] 优选地,在式(Ia)和(Ib)的化合物中,式(Ia)选自X_1至X_5的除了表示能够附接至式(IV)的基团的基团E的共价键以外的四个基团和式(Ib)选自X_1至X_7的除了表示能够附接至式(IV)的基团的基团E的共价键以外的六个基团可相同或不同,并表示氢原子或者饱和的、线型或支化的C_1-C_{24}脂族烃链,所述C_1-C_{24}脂族烃链任选地被一个或多个杂原子取代或中断。

[0076] 还更优选地,在式(Ia)和(Ib)的化合物中,式(Ia)选自X_1至X_5的除了表示能够附接至式(IV)的基团的基团E的共价键以外的四个基团和式(Ib)选自X_1至X_7的除了表示能够附接至式(IV)的基团的基团E的共价键以外的六个基团可相同或不同,并选自氢原子、C_1-C_{12}(更优选C_1-C_6,还更优选C_1-C_4)烷基、-OR'基团、-NHR'基团和-SR'基团,其中R'为C_1-C_{12},更优选C_1-C_6,还更优选C_1-C_4烷基。

[0077] 有利地,在式(Ia)中,X_2表示如上限定的能够附接至式(IV)的基团的基团E的共价键,X_1、X_3、X_4和X_5可相同或不同,并表示氢原子或者优选饱和的、线型或支化的C_1-C_{24}脂族烃链,所述C_1-C_{24}脂族烃链任选地被一个或多个杂原子取代或中断。更优选地,X_2表示如上限定的能够附接至式(IV)的基团的基团E的共价键,X_1、X_3、X_4和X_5可相同或不同,并选自氢原子、C_1-C_{12}(更优选C_1-C_6,还更优选C_1-C_4)烷基、-OR'基团、-NHR'基团和-SR'基团,其中R'为C_1-C_{12},更优选C_1-C_6,还更优选C_1-C_4烷基。

[0078] 还更优选地,在该实施方案中,X_2表示上文限定的能够附接至式(IV)的基团的基团E的共价键,X_4表示氢原子,X_1、X_3和X_5表示优选饱和的、线型或支化的C_1-C_{24}脂族烃链,所述C_1-C_{24}脂族烃链任选地被一个或多个杂原子取代或中断。还更优选地,X_2表示上文限定的能够附接至式(IV)的基团的基团E的共价键,X_4表示氢原子,X_1、X_3和X_5相同或不同,并选自C_1-C_{12}(更优选C_1-C_6,还更优选C_1-C_4)烷基、-OR'基团、-NHR'基团和-SR'基团,其中R'为C_1-C_{12},更优选C_1-C_6,还更优选C_1-C_4烷基。

[0079] 有利地,在式(Ib)中,X_1表示如上限定的能够附接至式(IV)的基团的基团E的共价键,X_2至X_7可相同或不同,并表示氢原子或者优选饱和的、线型或支化的C_1-C_{24}脂族烃链,所述C_1-C_{24}脂族烃链任选地被一个或多个杂原子取代或中断。更优选地,X_1表示如上限定的能够附接至式(IV)的基团的基团E的共价键,X_2至X_7可相同或不同,并选自氢原子、C_1-C_{12}(更优选C_1-C_6,还更优选C_1-C_4)烷基、-OR'基团、-NHR'基团和-SR'基团,其中R'为C_1-C_{12},更优选C_1-C_6,还更优选C_1-C_4烷基。还更优选地,在该实施方案中,X_1表示如上限定的能够附接至式(IV)的基团的基团E的共价键,X_2至X_7相同,并表示氢原子。

[0080] 在式(I)、(Ia)和(Ib)的化合物中,基团E为可任选地包含一个或多个杂原子的二价烃基。对于本发明的目的,"二价烃基"理解为意指在基团Q和N-取代的咪唑烷酮基团之间形成桥连的间隔基团(或结合基团),该间隔基团为饱和或不饱和的(优选饱和的)、线型或支化的C_1-C_{24}烃链,所述C_1-C_{24}烃链可任选地包含一个或多个杂原子,例如N、O和S。所述烃链可任选地被取代,前提是取代基不与如上限定的氧化腈和N-取代的咪唑烷酮基团发生反

应。

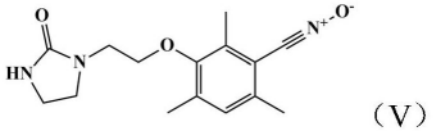
[0081] 优选地,在式(I)、(Ia)和(Ib)的化合物中,基团E为优选饱和的、线型或支化的C_1-C_{24},更优选C_1-C_{10},还更优选C_1-C_6烃链,所述烃链任选地被一个或多个氮原子、硫原子或氧原子中断。

[0082] 优选地,在式(I)、(Ia)和(Ib)的化合物中,基团E选自-R-、-NH-R-、-O-R-和-S-R-,其中R为线型或支化的C_1-C_{24},优选C_1-C_{10},更优选C_1-C_6亚烷基。

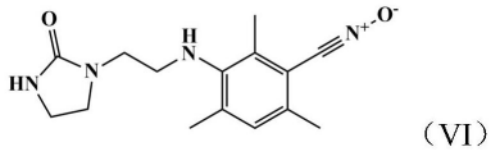
[0083] 还更优选地,在式(I)、(Ia)和(Ib)的化合物中,基团E选自-R-和-OR-,其中R为线型或支化的C_1-C_{24},优选C_1-C_{10},更优选C_1-C_6亚烷基。

[0084] 还更优选地,在式(I)、(Ia)和(Ib)的化合物中,基团E选自-CH_2-、-CH_2-CH_2-、-CH_2-CH_2-CH_2-、-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-、-O-CH_2-、-O-CH_2-CH_2-、-O-CH_2-CH_2-CH_2-和-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-。

[0085] 有利地,1,3-偶极化合物选自下式(V)至(X)的化合物及其内消旋形式:

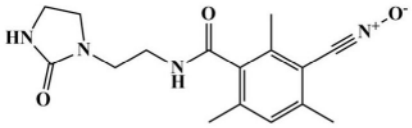


(V)

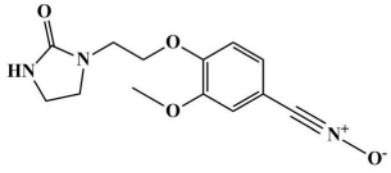


(VI)

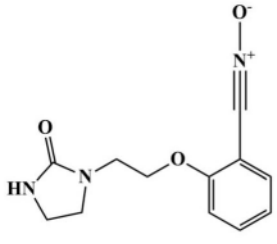
[0086]



(VII)

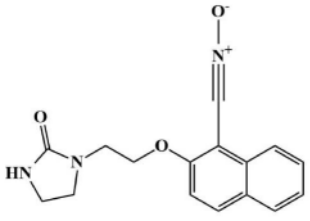


(VIII)



(IX)

[0087]



(X)

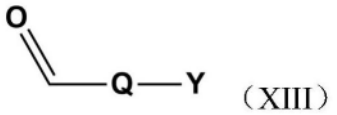
[0088] 有利地,1,3-偶极化合物选自式(V)、(IX)和(X)的化合物及其内消旋形式。

[0089] 引入到橡胶组合物中的1,3-偶极化合物的量表示为咪唑环的摩尔当量。例如,如果1,3-偶极化合物仅包含一个上文限定的式(II)的咪唑环,则一摩尔的咪唑环对应于一摩尔的1,3-偶极化合物。如果1,3-偶极化合物包含两个上文限定的式(II)的咪唑环,则两摩尔的咪唑环对应于一摩尔的1,3-偶极化合物。在后一种情况下,根据一摩尔当量的咪唑环使用的1,3-偶极化合物对应于半摩尔的1,3-偶极化合物。

[0090] 根据本发明,组合物中1,3-偶极化合物的量可以在0摩尔当量和50摩尔当量之间,优选在0.01摩尔当量和15摩尔当量之间/100摩尔的构成共聚物的单体单元。例如,其可以在4摩尔当量和15摩尔当量之间,例如在5摩尔当量和15摩尔当量之间。然而,优选地,组合物中1,3-偶极化合物的量优选在0摩尔当量和3摩尔当量之间,更优选在0摩尔当量和2摩尔当量之间,还更优选在0摩尔当量和1摩尔当量之间,实际上甚至还更优选在0摩尔当量和0.7摩尔当量之间的咪唑环/100摩尔的构成共聚物的单体单元。这些优选范围能够根据组合物的应用(特别是其在轮胎中的应用)更精细地优化橡胶组合物在固化状态下的刚度和滞后性之间的折衷。更优选地,组合物中1,3-偶极化合物的量优选在0.1摩尔当量至3摩尔当量之间,更优选在0.1摩尔当量和2摩尔当量之间,还更优选在0.1摩尔当量和1摩尔当量之间,实际上甚至还更优选在0.1摩尔当量至0.7摩尔当量之间的咪唑环/100摩尔的构成共聚物的单体单元。

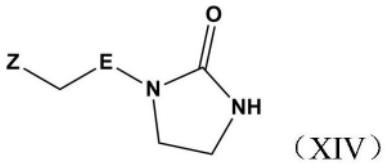
[0091] 式(I)的化合物(特别是式(Ia)、(Ib)和(V)至(X)的化合物)可以通过包括以下连续步骤的合成方法获得:

[0092] (b1)下式(XIII)的化合物与下式(XIV)的化合物在至少一种极性溶剂S1、至少一种碱的存在下在70℃至150℃的温度T1下的反应,以形成下式(XV)的化合物:

[0093] 

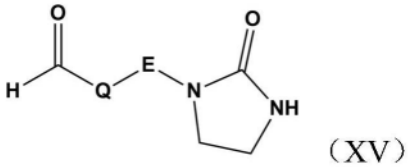
(XIII)

[0094] 其中Q如上限定,Y表示亲核基团,

[0095] 

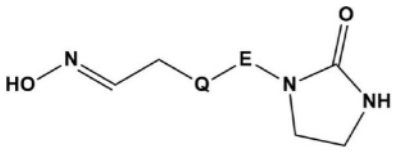
(XIV)

[0096] 其中E如上限定,Z表示离核基团;

[0097] 

(XV)

[0098] (b2)所述式(XV)的化合物与羟胺水溶液在30℃至70℃的温度T2下的反应,以获得下式(XVI)的肟化合物:

[0099] 

(XVI)

[0100] (c)回收所述式(XVI)的肟化合物的步骤;

[0101] (d)在至少一种有机溶剂S2的存在下使用氧化剂氧化式(XVI)的肟化合物的步骤,相对于式(XVI)的肟化合物的摩尔量,氧化剂的含量为至少6摩尔当量。

[0102] 对于本申请的目的,“极性溶剂”理解为意指介电常数大于2.2的溶剂。

[0103] 对于本申请的目的,“离核基团”理解为意指带走其成键电子对的离去基团。

[0104] 对于本申请的目的,“亲核基团”理解为意指包含至少一个带有自由电子对的原子或者包含一个带负电荷的原子的化合物。

[0105] 如上所述,合成式(I)的化合物的方法特别包括连续步骤(b1)和(b2)。

[0106] 两个步骤(b1)和(b2)可以通过分离和纯化式(XV)的化合物的步骤而分隔。

[0107] 供替选地,两个步骤(b1)和(b2)可以根据一锅合成法进行,即步骤(b1)和(b2)是“一锅的”(两步骤一锅合成法),即不分离式(XV)的中间体化合物。

[0108] 该方法包括使如上所述的带有基团Y的式(XIII)的化合物与如上所述的带有基团Z的式(XIV)的化合物发生反应的步骤(b1)。

[0109] 优选地,基团Y选自羟基、硫醇、伯胺或仲胺官能团。

[0110] 基团Z可以选自氯、溴、碘、甲磺酸酯基团、甲苯磺酸酯基团、乙酸酯基团和三氟甲基磺酸酯基团。

[0111] 所述方法的步骤(b1)在至少一种极性溶剂S1和至少一种碱的存在下在70℃至150℃的温度T1下进行。

[0112] 极性溶剂S1可以为水混溶性极性溶剂,优选质子溶剂。

[0113] 可以在方法中使用的溶剂S1的示例为二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮(DMI)、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮(DMPU)、异丙醇、乙腈、乙醇、正丁醇和正丙醇。

[0114] 优选地,质子溶剂为醇类溶剂。

[0115] 有利地,相对于溶剂的重量,式(XIII)的化合物占5重量%至40重量%,优选10重量%至30重量%。

[0116] 碱可以选自碱金属醇盐、碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐、碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物及其混合物。

[0117] 有利地,可以加入:

[0118] -一种或多种催化剂,所述催化剂选自银(I)盐类型的催化剂、季铵类型的相转移催化剂及其混合物;

[0119] -一种或多种离子液体。

[0120] 优选地,碱选自甲醇钠、碳酸钾和氢氧化钠,更优选碳酸钾。

[0121] 根据方法的特定实施方案,相对于式(XIII)的化合物的摩尔量,碱的摩尔量为1.5摩尔当量至8摩尔当量,优选2摩尔当量至6摩尔当量。

[0122] 如上所述,方法的步骤(b1)在70℃至150℃的温度T1下进行。

[0123] 优选地,温度T1为范围为70℃至120℃,更优选80℃至110℃的温度。

[0124] 如上所述,方法的步骤(b1)之后是在30℃至70℃的温度T2下向包含式(XV)的化合物的反应介质中加入羟胺水溶液的步骤(b2)。

[0125] 优选地,当式(XIII)的化合物的转化率为至少70重量%时,进行羟胺水溶液的加入。

[0126] 有利地,温度T2从40℃至60℃变化。

[0127] 如前所述,所述方法还包括回收式(XVI)的肟化合物的步骤(c)。

[0128] 优选地,式(XVI)的肟化合物通过用水沉淀,任选地随后用水清洗而回收。

[0129] 所述方法还包括在至少一种有机溶剂S2的存在下使用氧化剂氧化式(XVI)的肟化合物以生成式(I)的化合物(特别是优选的化合物)的步骤(d);相对于式(XVI)的肟化合物的摩尔量,氧化剂的量为至少6摩尔当量,优选为6.5摩尔当量至15摩尔当量。

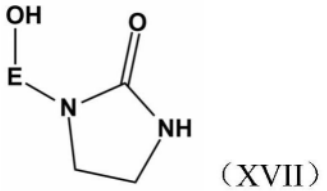
[0130] 可以在步骤(d)中一次性或分批次加入这些量的氧化剂,优选在步骤(d)中分两次加入。

[0131] 优选地,所述氧化剂选自次氯酸钠、碱存在下的N-溴代丁二酰亚胺和碱存在下的N-氯代丁二酰亚胺;优选地,所述氧化剂为次氯酸钠。

[0132] 优选地,有机溶剂S2为选自氯代溶剂以及酯、醚和醇类型的溶剂,更优选地选自二氯甲烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二乙基醚、异丙醇和乙醇,还更优选地选自乙酸乙酯和乙酸丁酯的有机溶剂。

[0133] 优选地,相对于包含所述式(XVI)的肟化合物、所述有机溶剂S2和所述氧化剂的组合的总重量,式(XVI)的肟化合物占1重量%至30重量%,优选1重量%至20重量%。优选地,在步骤(d)之后,所述方法包括回收式(I)的化合物的步骤(e)。

[0134] 在步骤(b1)之前,所述方法可以包括通过使下式(XVII)的化合物与能够形成离核基团Z的试剂发生反应而制备式(XIV)的化合物的步骤(a2):

[0135] 

(XVII)

[0136] 其中E如上限定。

[0137] 优选地,所述能够形成离核基团Z的试剂为亚硫酰氯。

[0138] 优选地,步骤(a2)在不存在或存在至少一种溶剂S_4(优选氯代溶剂,更优选二氯甲烷)的情况下进行。

[0139] 有利地,步骤(a2)之后立即进行回收式(X)的化合物的步骤(a3),优选通过使用甲苯纯化,更优选通过从甲苯中结晶式(X)的化合物。

[0140] 用于获得对应于式(I)的1,3-偶极化合物的其它方法是本领域技术人员已知的,特别是在文献WO2012/07441中。

[0141] II-3填料

[0142] 根据本发明的组合物的基本特征还在于其基于填料,所述填料主要包含二氧化硅。

[0143] 根据本发明的组合物中使用的二氧化硅可以为本领域技术人员已知的任何二氧化硅,特别是BET比表面积和CTAB比表面积均小于450m^2/g,优选为30m^2/g至400m^2/g,特别是60m^2/g至300m^2/g的任何沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。二氧化硅有利地具有在125m^2/g至200m^2/g的范围内的BET比表面积和/或在140m^2/g至170m^2/g的范围内的CTAB比表面积。

[0144] 使用在“The Journal of the American Chemical Society”(第60卷,309页,1938年2月)中描述的Brunauer-Emmett-Teller方法通过气体吸附测定二氧化硅的BET比表

面积,更具体地根据改编自2010年6月的标准NF ISO 5794-1,附录E的方法[多点(5个点)体积法-气体:氮气-真空脱气:160℃下1小时-相对压力p/p_0范围:0.05至0.17]测定。

[0145] 根据2010年6月的标准NF ISO 5794-1,附录G测定二氧化硅的CTAB比表面积值。该方法基于CTAB(N-十六烷基-N,N,N-三甲基溴化铵)在填料"外"表面上的吸附。

[0146] 可以使用任何类型的沉淀二氧化硅,特别是高度可分散的沉淀二氧化硅(对于"高度可分散"或"高度可分散的二氧化硅",称为"HDS")。这些沉淀二氧化硅(无论是否是高度可分散的沉淀二氧化硅)是本领域技术人员公知的。这些沉淀二氧化硅包括例如申请WO03/016215-A1和WO03/016387-A1中描述的二氧化硅。在商购的HDS二氧化硅中,可特别使用来自Evonik的Ultrasil® 5000GR和Ultrasil® 7000GR二氧化硅,或者来自Solvay的Zeosil® 1085GR、Zeosil® 1115MP、Zeosil® 1165MP、Zeosil® Premium 200MP和Zeosil® HRS 1200MP二氧化硅。作为非-HDS二氧化硅,可使用以下商购的二氧化硅:来自Evonik的Ultrasil® VN2GR和Ultrasil® VN3GR二氧化硅,来自Solvay的Zeosil® 175GR二氧化硅,或者来自PPG的Hi-Sil EZ120G(-D)、Hi-Sil EZ160G(-D)、Hi-Sil EZ200G(-D)、Hi-Sil 243LD、Hi-Sil 210和Hi-Sil HDP 320G二氧化硅。

[0147] 有利地,填料包含大于70重量%,优选大于80重量%的二氧化硅。

[0148] 优选地,二氧化硅的含量在5phr至60phr,优选10phr至55phr,更优选15phr至50phr的范围内。

[0149] 为了将二氧化硅偶联至共聚物,可以以公知的方式使用旨在在二氧化硅(其颗粒表面)和共聚物之间提供令人满意的化学和/或物理特性的连接的至少双官能的偶联剂(或结合剂)(下文简称为"偶联剂")。特别使用至少双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。术语"双官能"理解为意指具有能够与无机填料相互作用的第一官能团和能够与共聚物相互作用的第二官能团的化合物。例如,这种双官能化合物可以包含含有硅原子的第一官能团和含有硫原子的第二官能团,所述第一官能团能够与无机填料的羟基相互作用,所述第二官能团能够与共聚物相互作用。

[0150] 本领域技术人员可以在以下文献中找到偶联剂的示例:WO 02/083782、WO 02/30939、WO 02/31041、WO 2007/061550、WO 2006/125532、WO 2006/125533、WO 2006/125534、US 6849754、WO 99/09036、WO 2006/023815、WO 2007/098080、WO 2010/072685和WO 2008/055986。

[0151] 偶联剂的使用不是强制性的,但是是优选的。如果使用偶联剂,则相对于二氧化硅的重量,根据本发明的组合物中偶联剂的含量有利地在0.5重量%和15重量%之间。本领域技术人员根据本发明的组合物中使用的增强无机填料的含量可以容易地调节偶联剂的量。

[0152] 有利地,偶联剂为选自有机硅烷多硫化物、聚有机硅氧烷、巯基硅烷、丙烯酰氧基硅烷(acrylosilanes)和甲基丙烯酰氧基硅烷(méthacrylosilanes)的有机硅烷。

[0153] 根据本发明的组合物可以包含除了二氧化硅之外的填料,但这不是强制性的。这些填料可特别为有机填料,例如炭黑。

[0154] 可以在本发明的上下文中使用的炭黑可以为常规用于充气轮胎或非充气轮胎或其胎面的任何炭黑("轮胎级"炭黑)。在轮胎级炭黑中,将更特别地提及100、200和300系列的增强炭黑,或者500、600或700系列的炭黑(ASTM级),例如N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375、N550、N683和N772炭黑。这些炭黑可以以可商购获得的单独状态使用,或

者以任何其它形式(例如作为所使用的一些橡胶添加剂的载体)使用。炭黑可以例如已经引入母料形式的共聚物(特别是异戊二烯共聚物)中(参见例如申请WO 97/36724和WO 99/16600)。还可以以规定的量使用多种炭黑的混合物。

[0155] 有利地,炭黑以小于或等于20phr,更优选小于或等于10phr的含量(例如,炭黑含量可以在0.5phr至20phr,特别是1phr至10phr的范围内)使用。在所述范围内,炭黑的着色性质(黑色着色剂)和紫外稳定性质得益,而不会不利地影响由增强无机填料提供的典型性能品质。

[0156] 优选地,填料包含在80重量%和99重量%之间的二氧化硅和在1重量%和20重量%之间的炭黑。

[0157] II-4交联体系

[0158] 根据本发明的组合物还包含交联体系,所述交联体系包含至少一种自由基聚合引发剂和交联助剂,所述交联助剂选自(甲基)丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺化合物、烯丙基化合物、乙烯基化合物及其混合物。

[0159] 自由基聚合引发剂

[0160] 自由基聚合引发剂是根据本发明的组合物的聚合所需的自由基的来源。这些化合物是本领域技术人员公知的,并且例如特别描述在文献WO 2002/22688 A1和FR 2899808 A1中以及Denisov等人的文献(Handbook of Free Radical Initiators,John Wiley& Sons,2003年)中。

[0161] 优选地,根据本发明,至少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,至少自由基聚合引发剂为过氧化物或者多种过氧化物的混合物。其可以为本领域技术人员已知的任何过氧化物。在本领域技术人员公知的过氧化物中,在本发明的上下文中优选使用有机过氧化物。

[0162] 术语“有机过氧化物”理解为意指包含-O-O-基团(通过共价单键连接的两个氧原子)的有机化合物(即含碳化合物)。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。这些自由基能够产生交联键。

[0163] 有机过氧化物优选地选自包含以下化合物的组或者由以下化合物构成的组: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。

[0164] 优选地,二烷基过氧化物选自包含以下化合物的组或者由以下化合物构成的组: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)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己-3-炔、2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧)己-3-炔,α,α’-二[(叔丁基过氧)异丙基]苯、α,α’-二[(叔戊基过氧)异丙基]苯、二(叔戊基)过氧化物、1,3,5-三[(叔丁基过氧)异丙基]苯、1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧)丁醇以及1,3-二甲基-3-(叔戊基过氧)丁醇。

[0165] 也可以使用一些单过氧碳酸酯,例如O-(2-乙基己基)单过氧碳酸OO-叔丁基酯、O-异丙基单过氧碳酸OO-叔丁基酯和O-(2-乙基己基)单过氧碳酸OO-叔戊基酯。

[0166] 在二酰基过氧化物中,优选的过氧化物为过氧化苯甲酰。

[0167] 在过氧缩酮中,优选的过氧化物选自包含以下化合物的组或由以下化合物构成的组:1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯、3,3-二

(叔丁基过氧)丁酸乙酯、2,2-二(叔戊基过氧)丙烷、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷(或甲基乙基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)戊酸正丁酯、3,3-二(叔戊基过氧)丁酸乙酯、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷及其混合物。优选地,过氧化酯选自过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯以及过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯。

[0168] 总而言之,有机过氧化物特别优选地选自过氧化二枯基、芳基或二芳基过氧化物、过氧化二乙酰、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)-2,5-二甲基己烷、4,4'-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯、O-(2-乙基己基)单过氧碳酸OO-(叔丁基)酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、1,3(4)-双(叔丁基过氧异丙基)苯及其混合物。更优选地,有机过氧化物选自过氧化二枯基、4,4'-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯、O-(2-乙基己基)单过氧碳酸OO-(叔丁基)酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、1,3(4)-双(叔丁基过氧异丙基)苯及其混合物。

[0169] 作为可以在本发明的上下文中使用的可商购获得的过氧化物的示例,可提及来自Hercules Powder Co.的Dicup、来自Noury van der Lande的Perkadox Y12、来自Montecatini Edison S.p.A.的Peroximon F40、来自Noury van der Lande的Trigonox、来自R.T.Vanderbilt Co.的Varox或者来自Wallace&Tiernan Inc的Luperko。

[0170] 术语“偶氮化合物”理解为意指分子结构包含至少一个-N=N-键(通过共价双键连接的两个氮原子)的化合物。

[0171] 优选地,偶氮化合物选自2,2'-偶氮双(异丁腈)、2,2'-偶氮双(2-丁腈)、4,4'-偶氮双(4-戊酸)、1,1'-偶氮双(环己烷甲腈)、2-(叔丁基偶氮)-2-氰基丙烷、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(1,1)-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-羟乙基)丙酰胺、2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁酰胺)二氯化物、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二氯化物、2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁酰胺)、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-[1,1-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺)、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-[1,1-双(羟甲基)乙基]丙酰胺)、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺]、2,2'-偶氮双(异丁酰胺)二水合物及其混合物。

[0172] 作为可以在本发明的上下文中使用的可商购获得的偶氮化合物的示例,可提及来自Sigma-Aldrich的2,2'-偶氮双(异丁腈)。

[0173] 术语“氧化还原体系”理解为意指导致产生自由基的氧化-还原反应的化合物的组合。

[0174] 例如,其可以为过氧化物与叔胺的组合(例如对:过氧化苯甲酰加二甲基苯胺)、氢过氧化物与过渡金属的组合(例如氢过氧化枯烯加环烷酸钴混合物)。

[0175] 有利地,根据本发明的组合物中自由基引发剂(优选为有机过氧化物)的含量在0.1phr至10phr,优选0.1phr至3phr,更优选0.2phr至2.5phr的范围内。

[0176] 相对于交联助剂的重量,组合物中自由基聚合引发剂的含量优选在1重量%至10重量%的范围内,优选在1.25重量%和8重量%之间,优选在2重量%和5重量%之间,优选在3重量%和4重量%之间。

[0177] 交联助剂

[0178] 根据本发明,交联助剂选自(甲基)丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺化合物、烯丙基化

合物、乙烯基化合物及其混合物。

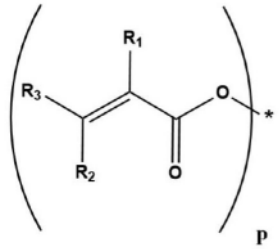
[0179] 优选地,交联助剂包含金属盐或酯形式或者聚合物形式的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0180] 更优选地,交联助剂包含式(XI)的丙烯酸酯衍生物:

[0181] $[X]_pA(XI)$

[0182] 其中:

[0183] $-[X]_p$对应于式(XII)的基团:

[0184] 

(XII)

[0185] 其中:

[0186] oR_1、R_2和R_3独立地表示氢原子或者C_1-C_8烃基,所述C_1-C_8烃基选自烷基芳基、芳基、芳基烷基和线型、支化或环状的烷基,并且任选地被一个或多个杂原子中断,R_2和R_3能够共同形成非芳族环,

[0187] o(*)表示式(XII)的基团与A的附接点,

[0188] -A表示选自碱土金属或过渡金属的原子、碳原子或者C_1-C_{30}烃基,所述C_1-C_{30}烃基任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代,

[0189] -A包含p个自由价,p的值为2至6,

[0190] -应理解,2至6个X基团是相同或不同的。

[0191] 根据本发明,X和A之间的键可以为离子键或共价键。本领域技术人员清楚地理解,当A表示选自碱土金属和过渡金属的原子(特别是Zn或Mg)时,X和A之间的键为离子键。此外,本领域技术人员清楚地理解,当A表示碳原子或C_1-C_{30}烃基时,X和A之间的键为共价键。

[0192] 环状烷基理解为意指包含一个或多个环的烷基。

[0193] 被一个或多个杂原子中断的烃基或链理解为意指包含一个或多个杂原子的基团或链,每个杂原子在所述基团或所述链的两个碳原子之间,或者在所述基团或所述链的碳原子和所述基团或所述链的另一个杂原子之间,或者在所述基团或所述链的两个其它杂原子之间。

[0194] 被一个或多个杂原子取代的烃基或链理解为意指包含一个或多个杂原子的基团或链,每个杂原子通过共价键键合至烃基或链,而不中断所述烃基或链。

[0195] A的杂原子可以选自氧原子、硫原子、氮原子、硅原子、磷原子及其组合。优选地,A的杂原子选自氧原子和硫原子。更优选地,A的杂原子为氧原子。

[0196] 换言之,A有利地表示线型、支化或环状的C_4-C_{30}烃基,所述C_4-C_{30}烃基被一个或多个杂原子中断和/或取代,所述杂原子选自氧原子、硫原子、氮原子、硅原子或磷原子及其组合,优选地选自氧原子和硫原子。更优选地,A有利地表示线型、支化或环状(优选线型或支化)的C_4-C_{30}烃基,所述C_4-C_{30}烃基被一个或多个氧原子和/或硫原子中断和/或取代,优选地被一个或多个氧原子中断和/或取代。

[0197] 优选地,A表示线型、支化或环状(优选线型或支化)的C_4-C_{30}烃基,所述C_4-C_{30}烃基被一个或多个氧原子和/或硫原子中断,优选地被一个或多个氧原子中断。更优选地,A表示被一个或多个氧原子中断的线型或支化的C_4-C_{30}烷基。

[0198] 当A表示C_4-C_{30}烃基时,其可以例如为C_5-C_{20},优选C_6-C_{16}烃基。

[0199] 当A包含环状烃基时,其可以为非芳族环状烃基或芳族环状烃基。

[0200] R_1、R_2、R_3和A基团的杂原子可以彼此独立地为氧原子、硫原子、氮原子、磷原子或硅原子,优选为氧原子或氮原子。

[0201] 无论A基团的特性如何,R_1、R_2和R_3可以彼此独立地表示氢原子、甲基或乙基;优选地,R_1、R_2和R_3彼此独立地表示氢原子或甲基。

[0202] 有利地,R_1可以表示甲基,R_2和R_3可以各自表示氢原子。供替选地,R_1、R_2和R_3可以各自表示氢原子。

[0203] 化合价数p取决于A基团的特性。根据本发明,p可以为2、3、4、5或6。优选地,p为2、3或4,优选为2或3,优选为2。

[0204] 有利地,不论R_1、R_2和R_3基团如何:

[0205] -A表示选自碱土金属或过渡金属的原子、碳原子或者C_1-C_{13},优选C_1-C_8的烃基,

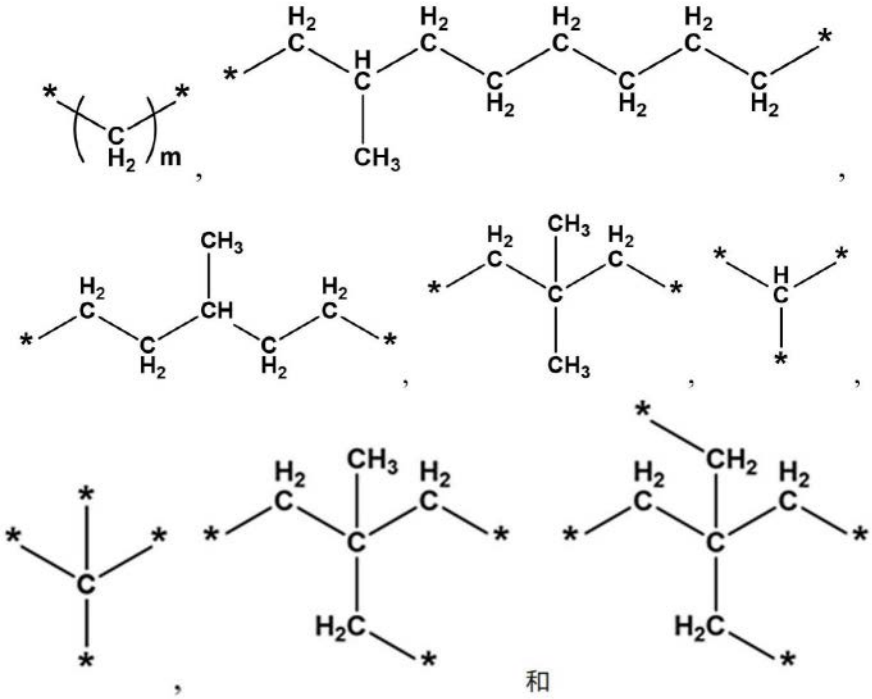
[0206] -A包含p个自由价,p的值为2至4,

[0207] -应理解,2至4个式(VIII)的丙烯酸酯衍生物的X基团是相同或不同的,优选是相同的。

[0208] 根据本发明,当A表示选自碱土金属或过渡金属的原子时,其可以例如为选自Zn和Mg的原子。

[0209] 当A表示C_1-C_{13},优选C_1-C_8烃基时,其可以例如为C_1-C_7,优选C_1-C_6烃基。

[0210] 优选地,A表示C_1-C_{13}烃基,所述C_1-C_{13}烃基选自以下基团:

[0211] 
和

[0212] 其中m为1至13的整数,(*)表示A与式(IX)的基团的附接点。

[0213] 有利地,C_1-C_{13}烃基为*-$(CH_2)_m$-*基团,其中m为1至13,优选1至8,优选1至6的整数,

(*)表示A与式(IX)的基团的附接点。

[0214] 因此,根据本发明,式(VIII)的丙烯酸酯衍生物可以选自二甲基丙烯酸锌(ZDMA)、二甲基丙烯酸镁(MgDMA)、二丙烯酸锌(ZDA)、二丙烯酸镁(MgDA)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)及其混合物。

[0215] 可商购获得的示例为二丙烯酸酯衍生物,例如来自Cray Valley的二丙烯酸锌(ZDA)Dymalink 633、来自Cray Valley的二甲基丙烯酸锌(ZDMA)Dymalink 634、来自Sartomer的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)SR351或者来自Sigma-Aldrich的1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)。

[0216] 有利地,根据本发明的组合物中交联助剂的含量(优选交联助剂的总含量)在1phr至20phr,优选2phr至10phr的范围内,优选在2phr和5phr之间。

[0217] 有利地,相对于组合物中的交联助剂的重量,组合物中自由基聚合引发剂的量在1重量%至10重量%的范围内,优选在1.25重量%和8重量%之间,优选在2重量%和5重量%之间,优选在3重量%和4重量%之间。

[0218] 还有利地,二氧化硅的含量与交联助剂的含量的比值在2至9,优选3至7的范围内。

[0219] 硫

[0220] 此外,根据本发明的组合物有利地不含作为硫化剂的硫,或者包含小于0.5phr,优选小于0.3phr,优选小于0.2phr,优选小于0.1phr的作为硫化剂的硫。硫可以为分子硫,或者可以源自给硫剂,例如烷基酚二硫化物(APDS)。

[0221] II-5可能的添加剂

[0222] 橡胶组合物还可任选地包含通常在用于轮胎的弹性体组合物中使用的全部或部分常见添加剂,例如增塑剂(例如增塑油和/或增塑树脂)、颜料、保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂)、抗疲劳剂、增强树脂(例如申请WO02/10269中描述的增强树脂)。

[0223] II-6橡胶组合物的制备

[0224] 根据本发明的组合物可以在适当的混合器中使用本领域技术人员公知的两个连续的制备阶段制造:

[0225] -热机械加工或捏合的第一阶段(“非生产阶段”)可以在单个热机械步骤中进行,在该步骤中,将所有必需组分(特别是弹性体基质、填料、交联助剂和除了自由基聚合引发剂之外的任选的其它各种添加剂)引入到适当的混合器(例如标准密闭式混合器(例如‘班伯里’型))中。可以通过热机械捏合一次性或分批次将任选的填料引入到弹性体中。在填料已全部或部分地加入到母料形式的弹性体(例如,如申请WO 97/36724和WO 99/16600中所述)中的情况下,除了交联体系之外加入直接捏合的母料、未以母料形式的在组合物中存在的其它弹性体或填料(如果适当)以及任选的其它各种添加剂。可以在高温下进行非生产阶段,其最高温度在110℃和200℃之间,优选在130℃和185℃之间,持续时间通常在2分钟和10分钟之间;

[0226] -在将在第一非生产阶段的过程中获得的混合物冷却至较低温度(通常低于120℃,例如在40℃和100℃之间)之后,在开放式混合器(例如,开炼机)中进行机械加工的第二阶段(“生产”阶段)。然后引入自由基聚合引发剂,并混合结合的混合物数分钟,例如在5分钟和15分钟之间。

[0227] 这些阶段已描述在例如申请EP-A-0501227、EP-A-0735088、EP-A-0810258、WO 00/05300或WO 00/05301中。

[0228] 然后将由此获得的最终组合物例如以片材或板材的形式压延(特别是用于实验室表征),或者以可以例如用于轮胎胎面的橡胶半成品(或成型元件)的形式挤出(或与另一种橡胶组合物共挤出)。随后可以根据本领域技术人员已知的技术使用这些产品制造轮胎。

[0229] 可以以本领域技术人员已知的方式例如在130℃和200℃之间的温度下在压力下进行组合物的交联。

[0230] 本申请还描述了一种制备根据本发明的进一步包含交联体系的橡胶组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0231] -在第一“非生产”阶段的过程中,通过热机械捏合向共聚物中加入1,3-偶极化合物、填料和交联助剂,直至达到在130℃和200℃之间的最高温度,

[0232] -将结合的混合物冷却至低于100℃的温度,

[0233] -随后引入自由基聚合引发剂,

[0234] -捏合结合的混合物至低于120℃的最高温度。

[0235] 所添加的1,3-偶极化合物的量优选在0摩尔当量和3摩尔当量之间,更优选在0摩尔当量和2摩尔当量之间,还更优选在0摩尔当量和1摩尔当量之间,实际上甚至还更优选在0摩尔当量至0.7摩尔当量之间的咪唑环/100摩尔的构成共聚物的单体单元。对于这些优选范围中的每一个,下限优选为至少0.1摩尔当量的1,3-偶极化合物。

[0236] 有利地,在引入橡胶组合物的其它组分之前(特别是在加入填料之前),1,3-偶极化合物与共聚物进行混合。根据混合(特别是热机械捏合)条件(特别是根据温度)调节紧密混合(特别是热机械捏合)的共聚物与1,3-偶极化合物之间的接触时间。温度越高,该接触时间越短。通常,在100℃至130℃的温度下,其为1至5分钟。

[0237] 优选地,在将至少一种抗氧化剂引入到混合器之前,将至少一种抗氧化剂优选添加剂共聚物中,特别是在共聚物的合成结束时,如常规所做的那样。

[0238] 在引入橡胶组合物的所有成分之后,然后将由此获得的最终组合物例如以板材或片材的形式压延(特别用于实验室表征)或者挤出,从而形成例如用作用于制造轮胎的橡胶组分的橡胶成型元件。

[0239] II-7橡胶制品

[0240] 本发明的另一个主题为包含至少一种根据本发明的组合物的橡胶制品。

[0241] 考虑到本发明的上下文内的改进的性能折衷,橡胶制品有利地选自充气轮胎、非充气轮胎、履带和传送带。优选地,橡胶制品为充气轮胎或非充气轮胎。

[0242] 更特别地,本发明的另一个主题为布置有包含至少一种根据本发明的组合物的胎面的充气轮胎或非充气轮胎。

[0243] 本发明的另一个主题为橡胶履带和包含根据本发明的组合物的橡胶传送带,所述橡胶履带包含至少一种橡胶元件,所述橡胶元件包含至少一种根据本发明的组合物,所述至少一种橡胶元件优选为环状橡胶带或多个橡胶垫。

[0244] 本发明涉及未加工状态(即固化之前)和固化状态(即交联或硫化之后)的上述橡胶制品。

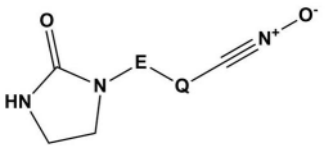
[0245] III-优选的实施方案

[0246] 根据上述说明,本发明的优选的实施方案描述如下:

[0247] 1.橡胶组合物,所述橡胶组合物至少基于:

[0248] -弹性体基质,所述弹性体基质包含大于50phr的包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物,所述共聚物中的乙烯单元占共聚物的单体单元的大于50摩尔%,

[0249] -1,3-偶极化合物,所述1,3-偶极化合物对应于式(I):

[0250] 

(I)

[0251] 其中:

[0252] oQ表示芳烃二基环,所述芳烃二基环任选地被一个或多个相同或不同的、优选饱和的、线型或支化的脂族烃链取代,所述脂族烃链任选地被一个或多个杂原子取代或中断,

[0253] oE表示任选地包含一个或多个杂原子的二价烃基,

[0254] -填料,所述填料主要包含二氧化硅,以及

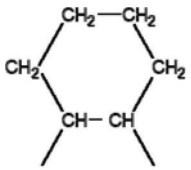
[0255] -交联体系,所述交联体系包含至少一种自由基聚合引发剂和交联助剂,所述交联助剂选自(甲基)丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺化合物、烯丙基化合物、乙烯基化合物及其混合物。

[0256] 2.根据实施方案1所述的组合物,其中,共聚物中的乙烯单元在共聚物的单体单元的50摩尔%和95摩尔%之间,优选在55摩尔%和90摩尔%之间。

[0257] 3.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物为乙烯与1,3-二烯的共聚物。

[0258] 4.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,1,3-二烯为1,3-丁二烯。

[0259] 5.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,共聚物包含式(II)的单元或式(III)的单元或者式(II)的单元和式(III)的单元:

[0260] 

(II)

[0261] $-CH_2-CH(CH=CH_2)-$ (III)

[0262] 6.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,共聚物中式(II)的单元和式(III)的单元的摩尔百分数(分别为o和p)满足以下等式(等式1),优选满足等式(等式2),基于共聚物的所有单体单元计算o和p。

[0263] $0<o+p\leq 25$ (等式1)

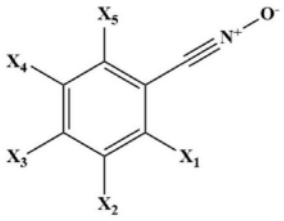
[0264] $0<o+p<20$ (等式2)

[0265] 7.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物为无规共聚物。

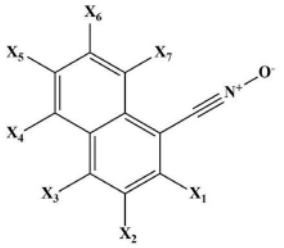
[0266] 8.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,包含乙烯单元和1,3-二烯单元的共聚物的含量在60phr至100phr,优选80phr至100phr的范围内。

[0267] 9.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,式(I)的化合物选自式(Ia)和

(Ib)的化合物：

[0268] 

（Ia）

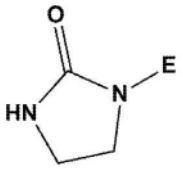
[0269] 

（Ib）

[0270] 其中：

[0271] -式(Ia)选自X_1至X_5的四个基团和式(Ib)选自X_1至X_7的六个基团可相同或不同，并表示氢原子、卤素原子、或者优选饱和的、线型或支化的脂族烃链，所述脂族烃链任选地被一个或多个杂原子取代或中断，

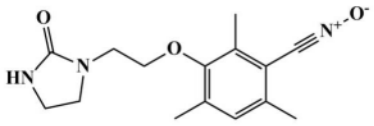
[0272] -式(Ia)选自X_1至X_5的一个基团和式(Ib)选自X_1至X_7的一个基团表示能够附接至下式(IV)的基团的基团E的共价键：

[0273] 

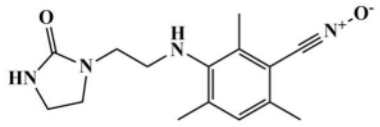
（IV）。

[0274] 10.根据前述实施方案中任一个所述的组合物，其中，基团E为优选饱和的、线型或支化的C_1-C_{24}，优选C_1-C_{10}，更优选C_1-C_6烃链，所述烃链任选地被一个或多个氮原子、硫原子或氧原子中断。

[0275] 11.根据前述实施方案中任一个所述的组合物，其中，1,3-偶极化合物选自下式(V)至(X)的化合物及其内消旋形式：

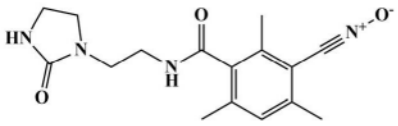


（V）

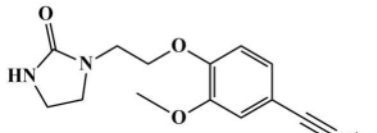


（VI）

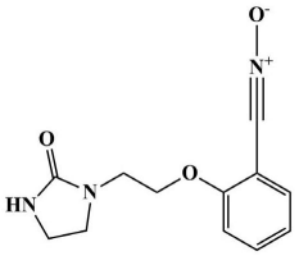
[0276]



（VII）

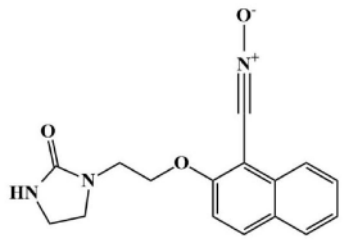


（VIII）



（IX）

[0277]



（X）。

[0278] 12.根据实施方案11所述的组合物,其中,1,3-偶极化合物选自式(V)、(IX)和(X)的化合物及其内消旋形式。

[0279] 13.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,1,3-偶极化合物的含量在0摩尔当量和50摩尔当量之间,优选在0.01摩尔当量和15摩尔当量之间,例如在4摩尔当量和15摩尔当量之间/100摩尔的构成共聚物的单体单元。

[0280] 14.根据实施方案1至12中任一个所述的组合物,其中,1,3-偶极化合物的含量在0.1摩尔当量和3摩尔当量之间,优选在0.1摩尔当量和2摩尔当量之间,甚至更优选在0.1摩尔当量和1摩尔当量之间,实际上甚至更优选在0.1摩尔当量和0.7摩尔当量之间的咪唑环/100摩尔的构成二烯弹性体的单体单元。

[0281] 15.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,填料包含大于70重量%,优选大于80重量%的二氧化硅。

[0282] 16.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,填料包含在80重量%和99重

量%之间的二氧化硅和在1重量%和20重量%之间的炭黑。

[0283] 17.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,二氧化硅的含量在5phr至60phr,优选10phr至55phr,更优选15phr至50phr的范围内。

[0284] 18.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,所述组合物还包含用于将二氧化硅偶联至共聚物的试剂,偶联剂优选为有机硅烷,所述有机硅烷选自有机硅烷多硫化物、聚有机硅氧烷、巯基硅烷、丙烯酰氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基硅烷。

[0285] 19.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,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。

[0286] 20.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,自由基聚合引发剂为有机过氧化物,所述有机过氧化物选自过氧化二枯基、芳基或二芳基过氧化物、过氧化二乙酰、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)-2,5-二甲基己烷、4,4'-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯、0-(2-乙基己基)单过氧碳酸00-(叔丁基)酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、1,3(4)-双(叔丁基过氧异丙基)苯及其混合物,优选地选自过氧化二枯基、4,4'-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯、0-(2-乙基己基)单过氧碳酸00-(叔丁基)酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、1,3(4)-双(叔丁基过氧异丙基)苯及其混合物。

[0287] 21.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,自由基聚合引发剂的含量在0.1phr至3phr,优选0.2phr至2.5phr的范围内。

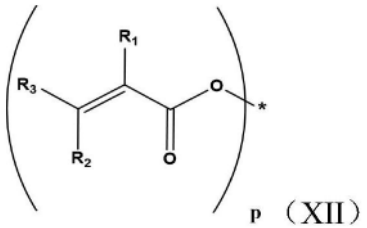
[0288] 22.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,相对于交联助剂的重量,自由基聚合引发剂的含量在1重量%至10重量%的范围内,优选在1.25重量%和8重量%之间,优选在2重量%和5重量%之间,优选在3重量%和4重量%之间。

[0289] 23.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,交联助剂包含式(XI)的丙烯酸酯衍生物:

[0290] $[X]_pA$(XI)

[0291] 其中:

[0292] o$[X]_p$对应于式(XII)的基团:

[0293] 

p (XII)

[0294] 其中:

[0295] • R_1、R_2和R_3独立地表示氢原子或者C_1-C_8烃基,所述C_1-C_8烃基选自烷基芳基、芳基、芳基烷基和线型、支化或环状的烷基,并且任选地被一个或多个杂原子中断,R_2和R_3能够共同形成非芳族环,

[0296] • (*)表示式(XII)的基团与A的附接点,

[0297] oA表示选自碱土金属或过渡金属的原子、碳原子或者C_1-C_{30}烃基,所述C_1-C_{30}烃基任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代,

[0298] oA包含p个自由价,p的值为2至6,

[0299] o应理解,2至6个X基团是相同或不同的。

[0300] 24.根据实施方案23所述的组合物,其中,在式(XI)的丙烯酸酯衍生物中:

[0301] oA表示选自碱土金属或过渡金属的原子、碳原子或者C_1-C_{13}烃基,

[0302] oA包含p个自由价,p的值为2至4,

[0303] o应理解,2至4个X基团是相同或不同的。

[0304] 25.根据实施方案23或24所述的组合物,其中,R_1、R_2和R_3彼此独立地表示氢原子、甲基或乙基。

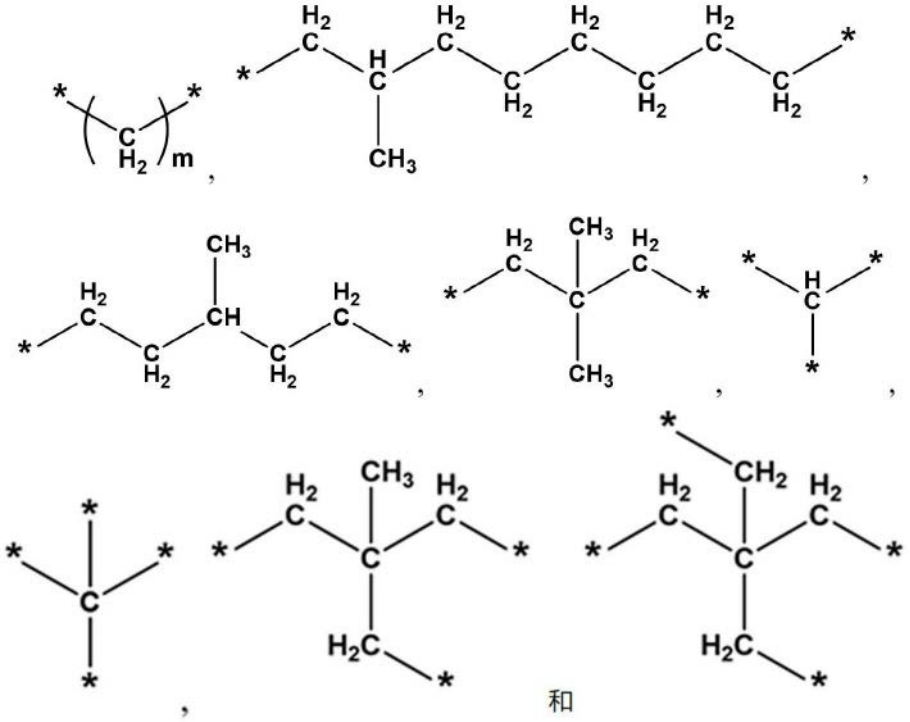
[0305] 26.根据实施方案23至25中任一个所述的组合物,其中,R_1表示甲基,R_2和R_3各自表示氢原子。

[0306] 27.根据实施方案23至25中任一个所述的组合物,其中,R_1、R_2和R_3各自表示氢原子。

[0307] 28.根据实施方案23至27中任一个所述的组合物,其中,p为2或3,优选为2。

[0308] 29.根据实施方案23至27中任一个所述的组合物,其中,A表示选自Zn和Mg的原子。

[0309] 30.根据实施方案23至27中任一个所述的组合物,其中,A表示C_1-C_{13}烃基,所述C_1-C_{13}烃基选自以下基团:

[0310] 

和

[0311] 其中m为1至13的整数,(*)表示A与式(XII)的基团的附接点。

[0312] 31.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,交联助剂的含量在1phr至20phr,优选2phr至10phr的范围内,优选在2phr和5phr之间。

[0313] 32.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,二氧化硅的含量与交联助剂的含量的比值在2至9,优选3至7的范围内。

[0314] 33.根据前述实施方案中任一个所述的组合物,其中,组合物不包含作为硫化剂的分子硫或给硫剂,或者包含小于0.5phr,优选小于0.3phr,更优选小于0.1phr的作为硫化剂

的分子硫或给硫剂。

[0315] 34.橡胶制品,所述橡胶制品包含实施方案1至33中任一个限定的组合物。

[0316] 35.根据实施方案34所述的橡胶制品,所述制品选自充气轮胎、非充气轮胎、橡胶履带和传送带。

[0317] 36.充气或非充气轮胎,所述充气或非充气轮胎包含实施方案1至33中任一个限定的组合物。

[0318] 37.根据实施方案36所述的充气或非充气轮胎,其中,实施方案1至33中任一个限定的组合物存在于胎面中。

[0319] IV-实施例

[0320] IV-1使用的测量和测试

[0321] 摩尔质量的测定:共聚物的尺寸排阻色谱分析

[0322] a)对于在室温下可溶于四氢呋喃(THF)的共聚物,通过在THF中的尺寸排阻色谱法测定摩尔质量。使用Waters 717注射器和Waters 515HPLC泵以1ml.min^{-1}的流速向一系列Polymer Laboratories柱中注射样品。放置在恒温维持在45℃的室中的该系列的柱由以下构成:

[0323] -1个PL Gel 5μm预柱,

[0324] -2个PL Gel 5μm Mixed C柱,

[0325] -1个PL Gel 5 μm-500 Å柱。

[0326] 使用Waters 410折光计进行检测。通过使用由Polymer Laboratories认证的聚苯乙烯标样进行的普适校准和使用联接至粘度计的折光计进行的双重检测测定摩尔质量。

[0327] SEC使得能够了解聚合物的分子质量分布,但不是绝对的方法。基于聚苯乙烯类型的标准商品,可以测定各种数均质量(Mn)和重均质量(Mw),并且可以计算多分散指数(PI=Mw/Mn)。

[0328] b)对于在环境温度下不溶于四氢呋喃的共聚物,在1,2,4-三氯苯中测定摩尔质量。首先,在热条件(150℃下4小时)下溶解共聚物,然后在150℃下以1ml.min^{-1}的流速将其注入至装配有三个Styragel柱(2个HT6E柱和1个HT2柱)的Waters Alliance GPCV 2000色谱仪中。使用Waters折光计进行检测。通过使用由Polymer Laboratories认证的聚苯乙烯标样进行的相对校准测定摩尔质量。

[0329] 摩尔分数的测定

[0330] 对于在本申请中特别用于测定乙烯单元、共轭二烯单元和任何反式-1,2-环己烷单元的摩尔分数的^{1}H NMR和^{13}C NMR技术的详细说明,参考文章“Investigation of ethylene/butadiene copolymers microstructure by ^{1}H and ^{13}C NMR,Llauro M.F.,Monnet C.,Barbotin F.,Monteil V.,Spitz R.,Boisson C.,Macromolecules 2001,34,6304-6311”。

[0331] NMR分析

[0332] 通过NMR分析进行经合成分子的结构分析和摩尔纯度的测定。在装配有5mm BBFO Z-级“宽带”探针的Bruker Avance 3400MHz波谱仪上采集波谱。定量^{1}H NMR实验使用简单30°脉冲序列和在64次采集的每次采集之间的3秒的重复时间。将样品溶解在氘代二甲亚砜(DMSO)中。该溶剂还用于锁定信号。相对于0ppm处的TMS参考,在2.44ppm处的氘代DMSO的质

子信号上进行校准。^{1}H NMR波谱连同2D ^{1}H/^{13}C HSQC和^{1}H/^{13}C HMBC实验能够确定分子结构(参考分配表)。通过定量1D ^{1}H NMR波谱进行摩尔定量。

[0333] 门尼ML 1+4

[0334] 根据以下原理并根据标准ASTM D-1646进行门尼塑性测量。将通常未加工的聚合物在加热至给定温度(通常为100℃)的圆柱形室中模制。在预热一分钟之后,L型转子以2转/分钟在试样内旋转,并在旋转4分钟之后测量用于维持该运动的工作扭矩。门尼塑性(ML 1+4)以"门尼单位"(MU,1MU=0.83牛顿.米)表示。

[0335] 动态性质(固化之后):拉伸测试

[0336] 这些拉伸测试能够确定弹性应力和断裂性质。除非另有说明,否则根据1988年9月的法国标准NF T 46-002进行这些测试。处理拉伸记录还能够绘制模量随伸长变化的曲线。本文使用的模量为在第一次伸长中测得的通过标准化至试样的初始横截面而计算的标称(或表观)割线模量。在第一次伸长中在100%和300%伸长(分别表示为MSA100和MSA300)下测量标称割线模量(或表观应力,以MPa计)。增强指数(其为MSA300模量与MSA100模量的比值)以相对于对照组合物T1的基数100表示。大于100的值表示与对照组合物相比,所考虑的组合物的增强性的改进。

[0337] 断裂伸长(EB%)和断裂应力(BS)测试基于H2哑铃型试样上的2005年12月的标准NF ISO 37,并在500mm/min的拉伸速度下测量。断裂伸长表示为伸长百分数。断裂应力以MPa表示。这些值以相对于对照组合物T1的基数100表示。大于100的值表示与对照组合物相比,所考虑的组合物的机械性质的改进。

[0338] 根据法国标准NF T 40-101(1979年12月),在温度(23±2℃)和湿度(50±5%相对湿度)的标准条件下进行所有这些拉伸测量。

[0339] 根据标准ASTM D 5992-96,在粘度分析仪(Metravib VA4000)上测量动态性质G*和tan(δ)max。根据标准ASTM D 1349-99,记录在限定的温度条件(例如60℃)下经受10Hz的频率的简单交变正弦剪切应力的交联组合物样品(厚度为4mm且横截面为400mm^{2}的圆柱状试样)的响应。从0.15%至50%(向外循环)然后从50%至0.15%(返回循环)进行应变振幅扫描。使用的结果为非线性(NL或ΔG*)和损耗因子tan(δ)。对于返回循环,示出观察到的tan(δ)的最大值,记为tan(δ)max。非线性(NL或ΔG*)为在0.15%至50%应变之间的剪切模量差,以MPa表示。非线性和tan(δ)max以相对于对照组合物T1的基数100表示。小于100的值表示与对照组合物相比,所考虑的组合物的滞后性(因此滚动阻力)的改进。

[0340] IV-2组合物的制备

[0341] 在以下实施例中,如上述点II-6所述制备橡胶组合物。特别地,以如下方式制造这些组合物:将弹性体、适当情况下的1,3-偶极化合物(其在110℃下与弹性体单独捏合约2分钟)、然后是二氧化硅、偶联剂、交联助剂以及除了过氧化物之外的各种其它成分引入到密闭式混合器(最终填充度:约70体积%)中,其初始容器温度为约110℃。然后在一个步骤中进行热机械加工(非生产阶段),其持续约5至6分钟,直至达到160℃的最大"出料"温度。回收并冷却由此获得的混合物,然后在23℃下将过氧化物引入到混合器(均质精整机)中,混合所有物质(生产阶段)适当的时间(例如在5和12分钟之间)。

[0342] 随后将由此获得的组合物以橡胶板材(厚度范围为2mm至3mm)或橡胶薄片材的形式压延(用于测量它们的物理性质或机械性质),或者以在切割和/或组装成期望的尺寸之

后可以直接用作例如轮胎半成品(特别是胎面)的成型元件的形式压延。

[0343] 交联在150℃下进行。所应用的交联时间$t'_c(90)$为组合物的转矩达到组合物的最大转矩的90％所需的时间。根据标准DIN 53529-第3部分(1983年6月),在150℃下使用振荡圆盘流变仪测量组合物的转矩。对于每种组合物,根据标准NF T 43-015确定t'c(90)。从一种组合物至另一种组合物,其从约20分钟至40分钟变化。

[0344] IV-3橡胶组合物的测试

[0345] 下文所示的实施例的目的为比较根据本发明的组合物(C1)与三种对照组合物(T1至T3)的增强性、断裂应力和滚动阻力之间的性能折衷。

[0346] 表1示出了所测试的组合物(以phr计)和所获得的结果。

[0347] 对照组合物与根据本发明的组合物C1的不同之处在于其不包含根据本发明的1,3-偶极化合物和/或交联助剂。

[0348] [表1]

[0349]

组分	T1	T2	T3	C1
EBR(1)	100	100	100	100
1,3-偶极化合物(2)	-	2.1	-	2.1
二氧化硅(3)	30	30	30	30
偶联剂(4)	3	3	3	3
过氧化物(5)	1.6	1.6	1.6	1.6
交联助剂(6)	-	-	5	5
性质				
MSA300/MSA100	100	101	338	403
23℃下的BS	100	110	176	163
60℃下的NL	100	48	118	39

[0350] (1)包含79摩尔％的乙烯单元、7摩尔％的1,2-环己烷二基单元、8摩尔％的1,2单元和6摩尔％的1,4单元的弹性体;100℃下的门尼:60;Mn:156600g/mol

[0351] (2)1,3-偶极化合物,其合成描述于文献WO 2012/07441第15至23页的第1.1段中

[0352] (3)来自Solvay的二氧化硅Zeosil 1165MP

[0353] (4)来自Evonik的三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物(TESPT)液体硅烷,Si69

[0354] (5)来自Arkema的1,1-双(叔丁基过氧)-3,5,5-三甲基环己烷,Luperox 231 XL40

[0355] (6)来自Sartomer的己二醇二丙烯酸酯(HDDA),SR238

[0356] 上表1所示的结果表明,与对照组合物T1相比,在基于使用过氧化物交联的高度饱和的二烯弹性体的组合物中,根据本发明的1,3-偶极化合物和交联助剂的特定组合能够显著改善组合物的增强性和滚动阻力,同时表现出改进的断裂应力。

[0357] 根据本发明的组合物可用于充气或非充气轮胎领域中的许多应用,特别是用于期望增强性、断裂应力和滚动阻力方面的性能之间的良好折衷的胎面。