(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118027546 A
(43)申请公布日 2024.05.14

(21)申请号 202410215463.3

(22)申请日 2019.12.13

(30)优先权数据
FR1873920 2018.12.21 FR

(62)分案原申请数据
201980085115.6 2019.12.13

(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·阿劳约达席尔瓦 A·克罗谢 G·埃内贝尔

(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 于高瞻

(51)Int.Cl.
C08L 23/08(2006.01)
C08L 45/00(2006.01)
C08L 57/02(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)
B60C 1/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

橡胶组合物

(57)摘要

本发明涉及橡胶组合物,所述橡胶组合物包含弹性体、35phr至100phr的增强填料、增塑体系,所述弹性体为乙烯与1,3-二烯的共聚物,并包含占共聚物的单体单元的50摩尔%以上的乙烯单元,所述1,3-二烯为1,3-丁二烯或异戊二烯,所述增强填料包含二氧化硅,所述增塑体系包含烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂,应理解,烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的总量大于10phr且小于或等于80phr。这种组合物赋予轮胎胎面在抓地力、道路操控性和滚动阻力之间的改进的性能折中。

CN 118027546 A

1.轮胎,所述轮胎包含胎冠、胎体增强件、胎冠增强件和胎面,所述胎冠通过两个胎侧和两个胎圈延伸,所述胎体增强件锚固在两个胎圈中,所述胎面沿径向位于所述胎冠增强件的外侧,所述轮胎在胎面中包含橡胶组合物,所述橡胶组合物包含:

-弹性体,所述弹性体为乙烯与1,3-二烯的共聚物,并包含占共聚物的单体单元的50摩尔%以上的乙烯单元,所述1,3-二烯为1,3-丁二烯或异戊二烯,

-35phr至100phr的增强填料,所述增强填料包含二氧化硅,

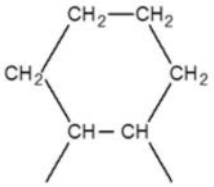
-增塑体系,所述增塑体系包含增塑烃类树脂和液体烃类增塑剂,应理解,烃类增塑树脂和液体烃类增塑剂的总含量大于10phr且小于或等于80phr,

增强填料的含量与烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的总含量之间的重量比小于1.2,

所述橡胶组合物以轮胎胎面的组成层的形式使用,所述层旨在在轮胎全新时与行驶表面接触。

2.根据权利要求1所述的轮胎,其中,所述共聚物中的乙烯单元占共聚物的单体单元的60摩尔%以上,优选70摩尔%以上。

3.根据权利要求1和2中任一项所述的轮胎,其中,所述共聚物包含式(I)的单元,或实际上包含式(II-1)或(II-2)的单元,或者包含式(I)和式(II-1)的单元



(I)

$-CH_2-CH(CH=CH_2)-$(II-1)

$-CH_2-CH(CMe=CH_2)-$(II-2)。

4.根据权利要求3所述的轮胎,其中,所述共聚物中式(I)的单元和式(II-1)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,

$0<o+p\leq 25$(等式1)

$0<o+p<20$(等式2)。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的轮胎,其中,所述共聚物为无规共聚物。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的轮胎,其中,乙烯与1,3-二烯的共聚物在链端带有官能团F^1,所述官能团F^1为硅烷醇官能团或烷氧基硅烷官能团。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的轮胎,其中,乙烯与1,3-二烯的共聚物的含量大于50phr,优选大于80phr。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的轮胎,其中,二氧化硅占增强填料的50重量%以上,优选占增强填料的85重量%以上。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的轮胎,其中,烃类增塑树脂的玻璃化转变温度大于20℃。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的轮胎,其中,烃类增塑树脂选自环戊二烯均聚物树脂、环戊二烯共聚物树脂、二环戊二烯均聚物树脂、二环戊二烯共聚物树脂、萜烯均聚物树脂、萜烯共聚物树脂、C5馏分均聚物树脂、C5馏分共聚物树脂、C9馏分均聚物树脂、C9馏分

共聚物树脂、氢化环戊二烯均聚物树脂和氢化环戊二烯共聚物树脂。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的轮胎,其中,烃类液体增塑剂选自液体二烯聚合物、脂族聚烯烃油、石蜡油、MES油、TDAE油、RAE油、TRAE油、SRAE油、矿物油及其混合物,优选液体二烯聚合物、脂族聚烯烃油、石蜡油或MES油。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的轮胎,其中,烃类增塑树脂的含量与烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的总含量之间的重量比大于0.4。

13.根据权利要求10所述的轮胎,其中,烃类增塑树脂为氢化或未氢化的C9馏分共聚物树脂或二环戊二烯共聚物树脂。

橡胶组合物

[0001] 本申请是申请号为201980085115.6,申请日为2019年12月13日,发明名称为“橡胶组合物”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明的领域为经增强的橡胶组合物的领域,所述橡胶组合物包含二氧化硅和共轭二烯-乙烯共聚物弹性体,并旨在用于轮胎(更具体地为轮胎的胎面)中。

背景技术

[0003] 以已知的方式,轮胎包括胎冠、胎体增强件、胎冠增强件和胎面,所述胎冠通过两个胎侧和两个胎圈延伸,所述胎圈旨在与轮辋接触,所述胎体增强件锚固在两个胎圈中,所述胎面旨在与地面接触。

[0004] 轮胎必须符合大量的通常对立的技术要求,包括高耐磨性、低滚动阻力和高抓地力。

[0005] 特别通过使用低滞后性橡胶组合物作为胎面,可以改进该性能折衷,特别是从滚动阻力和耐磨性的角度而言,所述低滞后性橡胶组合物的特征在于主要用高度可分散的二氧化硅(HDS)增强,所述高度可分散的二氧化硅能够在增强能力方面与常规轮胎级炭黑相竞争。

[0006] 还可以通过向橡胶组合物中引入包含大于50摩尔%的乙烯单元的乙烯与1,3-丁二烯的共聚物来改善胎面的滚动阻力和耐磨性之间的性能折衷。可参考例如专利申请WO 2014114607 A1。然而,这种组合物不能使胎面具有最佳的抓地力性能,特别是对于乘用车辆。

[0007] 已知可以通过增加胎面在轮胎行驶的地面上的接触面积来改善轮胎的抓地力性能。一种解决方案包括使用高度可变形的胎面,特别是非常软的橡胶组合物,所述橡胶组合物构成胎面旨在与行驶表面接触的表面。尽管有助于抓地力,但是使用非常软的橡胶组合物可能导致轮胎的操控性变差。

[0008] 已知,对于改善操控性,期望的是胎面具有更大的刚度,可以例如通过在这些胎面的组成橡胶组合物中增加增强填料的含量,或通过向这些胎面的所述组成橡胶组合物中引入某些增强树脂来获得胎面的这种加强。然而,通常,这些解决方案并不总是令人满意的,因为其可能会同时降低滚动阻力。

[0009] 为了满足这两个对立的要求(操控性和抓地力),一种解决方案还包括如专利申请WO 02/10269和WO 2012084599中所描述的通过胎面的橡胶组合物的调节现象产生刚度梯度。该调节现象导致在轮胎滚动的过程中,在胎面经受的变形的影响下,橡胶组合物在胎面表面处的刚度能够降低。胎面表面处的这种刚度降低不会发生或几乎不会发生在胎面的内部,因此胎面内部保持比胎面表面更高的刚度程度。

[0010] 通常针对高度不饱和的二烯弹性体(特征在于二烯的摩尔含量远大于50%)描述用于改善抓地力性能、操控性性能和滚动阻力性能的这些技术方案。

[0011] 在专利申请JP 2013-185048中描述了一种包含乙烯与1,3-丁二烯的共聚物的橡胶组合物,所述橡胶组合物的加工性通过引入5phr至10phr的增塑树脂而得到改善。不仅共聚物中乙烯的摩尔含量远小于50%,而且也没有改善抓地力性能。

[0012] 因此,对于在轮胎胎面的橡胶组合物中使用包含大于50%的乙烯摩尔含量的共轭二烯共聚物是令人感兴趣的,但是还需要改善胎面的抓地力性能。

发明内容

[0013] 在继续努力的过程中,申请人已经发现,在轮胎胎面的橡胶组合物中组合使用高度饱和的二烯弹性体和特定的增塑体系能够改善轮胎的抓地力性能。本发明的特定实施方案甚至有助于改善抓地力和滚动阻力之间的性能折衷。本发明的其它特别实施方案还能够改善抓地力和操控性之间的性能折衷。

[0014] 因此,本发明的第一目标为橡胶组合物,所述橡胶组合物包含:

[0015] -弹性体,所述弹性体为乙烯与1,3-二烯的共聚物,并包含占共聚物的单体单元的50摩尔%以上的乙烯单元,所述1,3-二烯为1,3-丁二烯或异戊二烯,

[0016] -35至100重量份/百份弹性体(phr)的增强填料,所述增强填料包含二氧化硅,

[0017] -增塑体系,所述增塑体系包含增塑烃类树脂和液体烃类增塑剂,应理解,烃类增塑树脂和液体烃类增塑剂的总含量大于10phr且小于或等于80phr。

[0018] 本发明的另一个主题为轮胎,所述轮胎包含胎冠、胎体增强件、胎冠增强件和胎面,所述胎冠通过两个胎侧和两个胎圈延伸,所述胎体增强件锚固在两个胎圈中,所述胎面沿径向位于所述胎冠增强件的外侧,所述轮胎在胎面中包含根据本发明的橡胶组合物。

具体实施方式

[0019] 由表述“在a和b之间”表示的任何数值间隔表示大于“a”且小于“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)。缩写“phr”意指重量份/百重量份弹性体(如果存在多种弹性体,则为弹性体的总和)。

[0020] 在本专利申请中,表述“弹性体的所有单体单元”或“弹性体的单体单元的总量”意指由通过聚合将单体插入至弹性体链中而产生的弹性体的所有组成重复单元。除非另有声明,否则高度饱和的二烯弹性体中的单体单元或重复单元的含量以基于共聚物的单体单元(即基于弹性体的所有单体单元)计算的摩尔百分数给出。

[0021] 说明书中提到的化合物可以为化石来源或生物基来源的。在化合物为生物基来源的的情况下,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。特别涉及弹性体、增塑剂、填料等。

[0022] 在下文中,径向方向表示垂直于轮胎的旋转轴线的方向。“沿径向位于...内侧,或分别地沿径向位于...外侧”意指“更接近,或分别地更远离轮胎的旋转轴线”。“沿轴向位于...内侧,或分别地沿轴向位于...外侧”意指“更接近,或分别地更远离轮胎的赤道平面”,轮胎的赤道平面为穿过轮胎的滚动表面的中间并垂直于轮胎的旋转轴线的平面。

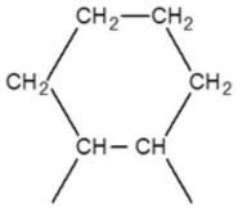
[0023] 通常,轮胎包括两个胎圈、胎冠,所述胎圈旨在在轮胎和安装轮胎的轮辋之间提供机械连接,所述胎冠由至少一个胎冠增强件和胎面组成,并且通过两个胎侧延伸。旨在与地

面接触并通过两个胎侧连接的胎面沿径向位于所述胎冠增强件的外侧。轮胎还包括锚固在两个胎圈中的增强件,所述增强件被称为胎体增强件,并沿径向位于所述胎冠增强件的内侧。

[0024] 用于本发明目的的乙烯与1,3-二烯的共聚物为包含源自乙烯聚合的乙烯单元的优选无规的弹性体。表述“乙烯单元”以已知的方式表示将乙烯插入至弹性体链而得到的-(CH_2-CH_2)-单元。在乙烯与1,3-二烯的共聚物中,乙烯单元占共聚物的单体单元的50摩尔%以上。优选地,共聚物中的乙烯单元占共聚物的单体单元的60摩尔%以上,有利地70摩尔%以上。根据本发明的任一实施方案(包括其优选的变体),高度饱和的二烯弹性体优选包含至多90摩尔%的乙烯单元。

[0025] 用于本发明目的的共聚物(下文也称为“高度饱和的二烯弹性体”)还包含源自1,3-二烯聚合的1,3-二烯单元,所述1,3-二烯为1,3-丁二烯或异戊二烯。以已知的方式,术语“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。优选地,1,3-二烯为1,3-丁二烯。

[0026] 根据本发明的第一实施方案,乙烯与1,3-二烯的共聚物包含式(I)的单元。共聚物中作为单体单元的式(I)的饱和六元环状单元(1,2-环己烷二基)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。

[0027] 

(I)

[0028] 根据本发明的第二优选实施方案,乙烯与1,3-二烯的共聚物包含式(II-1)或(II-2)的单元。

[0029] -CH_2-CH(CH=CH_2)- (II-1)

[0030] -CH_2-CH(CMe=CH_2) (II-2)

[0031] 根据本发明的第三优选实施方案,乙烯与1,3-二烯的共聚物包含式(I)和式(II-1)的单元。

[0032] 根据本发明的第四实施方案,高度饱和的二烯弹性体不含式(I)的单元。根据该第四实施方案,乙烯与1,3-二烯的共聚物优选包含式(II-1)或(II-2)的单元。

[0033] 优选地,高度饱和的二烯弹性体包含通过1,4-加成插入1,3-二烯而得到的单元,即式-CH_2-CH=CH-CH_2-(当1,3-二烯为1,3-丁二烯时)或式-CH_2-CMe=C-CH_2-(当1,3-二烯为异戊二烯时)的单元。

[0034] 当高度饱和的二烯弹性体包含式(I)的单元或式(II-1)的单元,或者包含式(I)的单元和式(II-1)的单元时,高度饱和的二烯弹性体中式(I)的单元和式(II-1)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),基于高度饱和的二烯弹性体的所有单体单元计算o和p。

[0035] $0<o+p\leq 25$(等式1)

[0036] $0<o+p<20$(等式2)

[0037] 根据第一实施方案,根据本发明的第二实施方案,根据第三实施方案和根据第四

实施方案(包括其优选的变体),高度饱和的二烯弹性体优选为无规共聚物。

[0038] 可以根据本领域技术人员已知的各种合成方法获得特别根据第一实施方案,根据第二实施方案,根据第三实施方案和根据第四实施方案的高度饱和的二烯弹性体,特别是随高度饱和的二烯弹性体的预期微观结构而变化。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)与乙烯的共聚而制得。在这方面,可提及申请人名下的文献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。还可以通过使用预成型类型的催化体系(例如在文献WO 2017093654 A1、WO 2018020122 A1和WO 2018020123 A1中描述的催化体系)的方法制备高度饱和的二烯弹性体(包括当其为无规弹性体的情况)。

[0039] 高度饱和的二烯弹性体可以由微观结构或宏观结构彼此不同的乙烯与1,3-二烯的共聚物的混合物组成。

[0040] 根据本发明的第一实施方案,根据本发明的第二实施方案,根据第三实施方案和根据第四实施方案,高度饱和的二烯弹性体优选为乙烯与1,3-丁二烯的共聚物,更优选为乙烯和1,3-丁二烯的无规共聚物。

[0041] 根据本发明的一个特定实施方案,乙烯与1,3-二烯的共聚物在链端带有官能团F^1,所述官能团F^1为硅烷醇官能团或烷氧基硅烷官能团。该实施方案还有助于改善滚动阻力。

[0042] 根据该实施方案,硅烷醇官能团或烷氧基硅烷官能团位于高度饱和的二烯弹性体链的端部。在本申请中,端部之一携带的烷氧基硅烷官能团或硅烷醇官能团在本申请中被称作名称官能团F^1。优选地,其通过共价键直接附接至高度饱和的二烯弹性体的末端单元,即所述官能团的硅原子直接共价键合至高度饱和的二烯弹性体的末端单元的碳原子。官能团F^1直接附接至的末端单元优选由键合至乙烯单元或式(I)的1,2-环己烷二基单元的亚甲基组成,Si原子键合至所述亚甲基。末端单元理解为意指通过共聚插入到共聚物链中的最后一个单元,该单元之前是倒数第二个单元,所述倒数第二个单元本身之前是倒数第三个单元。

[0043] 根据该实施方案的第一变体,官能团F^1为式(III-a)

[0044] $Si(OR^1)_{3-f}(R^2)_f$ (III-a)

[0045] $-R^1$符号可相同或不同,并表示烷基,

[0046] $-R^2$符号可相同或不同,并表示氢原子、烃链或被化学官能团F^2取代的烃链,

[0047] -f为0至2的整数。

[0048] 在式(III-a)中,R^1符号优选为具有至多6个碳原子的烷基,更优选为甲基或乙基,还更优选为甲基。如果3-f大于1,则R^1符号有利地相同,并特别为甲基或乙基,更特别为甲基。

[0049] 根据该实施方案的第二变体,官能团F^1为式(III-b)

[0050] $Si(OH)(R^2)_2$ (III-b)

[0051] $-R^2$符号可相同或不同,并表示氢原子、烃链或被化学官能团F^2取代的烃链。

[0052] 在式(III-a)和(III-b)中的R^2符号表示的烃链中,可提及烷基,特别是具有1至6个碳原子的烷基,优选甲基或乙基,更优选甲基。

[0053] 在式(III-a)和(III-b)中的R^2符号表示的被化学官能团F^2取代的烃链中,可提及烷二基链,特别是包含至多6个碳原子的烷二基链,非常特别是1,3-丙烷二基,带有取代基(化学官能团F^2)的烷二基,换言之,烷二基链的一个化合价用于官能团F^2,另一个化合价用于硅烷醇官能团或烷氧基硅烷官能团的硅原子。

[0054] 在式(III-a)和(III-b)中,化学官能团F^2理解为意指不同于饱和烃基并可参与化学反应的基团。在可能合适的化学官能团中,可提及醚官能团、硫醚官能团、伯胺、仲胺或叔胺官能团、硫醇官能团、甲硅烷基官能团。伯胺或仲胺官能团或者硫醇官能团可受保护或可不受保护。胺官能团和硫醇官能团的保护基团例如为甲硅烷基,特别是三甲基甲硅烷基或叔丁基二甲基甲硅烷基。优选地,化学官能团F^2为伯胺、仲胺或叔胺官能团或者硫醇官能团,伯胺或仲胺官能团或者硫醇官能团被保护基团保护或者不受保护。

[0055] 优选地,R^2符号可相同或不同,并表示具有至多6个碳原子的烷基或者具有至多6个碳原子并被式(III-a)和(III-b)中的化学官能团F^2取代的烷二基链。

[0056] 作为官能团F1,可提及二甲氧基甲基甲硅烷基、二甲氧基乙基甲硅烷基、二乙氧基甲基甲硅烷基、二乙氧基乙基甲硅烷基、3-(N,N-二甲基氨基)丙基二甲氧基甲硅烷基、3-(N,N-二甲基氨基)丙基二乙氧基甲硅烷基、3-氨基丙基二甲氧基甲硅烷基、3-氨基丙基二乙氧基甲硅烷基、3-硫代丙基二甲氧基甲硅烷基、3-硫代丙基二乙氧基甲硅烷基、甲氧基二甲基甲硅烷基、甲氧基二乙基甲硅烷基、乙氧基二甲基甲硅烷基、乙氧基二乙基甲硅烷基、3-(N,N-二甲基氨基)丙基甲氧基甲基甲硅烷基、3-(N,N-二甲基氨基)丙基甲氧基乙基甲硅烷基、3-(N,N-二甲基氨基)丙基乙氧基甲基甲硅烷基、3-(N,N-二甲基氨基)丙基乙氧基乙基甲硅烷基、3-氨基丙基甲氧基甲基甲硅烷基、3-氨基丙基甲氧基乙基甲硅烷基、3-氨基丙基乙氧基甲基甲硅烷基、3-氨基丙基乙氧基乙基甲硅烷基、3-硫代丙基甲氧基甲基甲硅烷基、3-硫代丙基乙氧基甲基甲硅烷基、3-硫代丙基甲氧基乙基甲硅烷基和3-硫代丙基乙氧基乙基甲硅烷基基团。

[0057] 作为官能团F^1,还可提及包含一个(仅一个)乙氧基或甲氧基官能团的上述官能团的硅烷醇形式,可以通过水解乙氧基或甲氧基官能团获得硅烷醇形式。在这方面,二甲基硅烷醇、二乙基硅烷醇、3-(N,N-二甲基氨基)丙基甲基硅烷醇、3-(N,N-二甲基氨基)丙基乙基硅烷醇、3-氨基丙基甲基硅烷醇、3-氨基丙基乙基硅烷醇、3-硫代丙基乙基硅烷醇和3-硫代丙基甲基硅烷醇基团是合适的。

[0058] 作为官能团F^1,还可提及上文提及并包含被甲硅烷基基团(特别是三甲基甲硅烷基或叔丁基二甲基甲硅烷基基团)保护的形式的胺官能团或硫醇官能团的烷氧基形式或硅烷醇形式的官能团。

[0059] 优选地,官能团F^1为式(III-a),其中f等于1。对于该优选的变体,R^1为甲基或乙基的基团,例如二甲氧基甲基甲硅烷基、二甲氧基乙基甲硅烷基、二乙氧基甲基甲硅烷基、二乙氧基乙基甲硅烷基、3-(N,N-二甲基氨基)丙基二甲氧基甲硅烷基、3-(N,N-二甲基氨基)丙基二乙氧基甲硅烷基、3-氨基丙基二氧甲基甲硅烷基、3-氨基丙基二乙氧基甲硅烷基、3-硫代丙基二甲氧基甲硅烷基和3-硫代丙基二乙氧基甲硅烷基基团非常特别地合适。还适合的是前一列表中提及的最后4个官能团的胺官能团或硫醇官能团被甲硅烷基基团(特别是三甲基甲硅烷基或叔丁基二甲基甲硅烷基基团)保护的受保护形式。

[0060] 更优选地,官能团F^1为式(III-a),其中f等于1且R^1为甲基。对于该更优选的变体,

二甲氧基甲基甲硅烷基、二甲氧基乙基甲硅烷基、3-(N,N-二甲基氨基)丙基二甲氧基甲硅烷基、3-氨基丙基二甲氧基甲硅烷基和3-硫代丙基二甲氧基甲硅烷基基团,以及3-氨基丙基二甲氧基甲硅烷基或3-硫代丙基二甲氧基甲硅烷基的胺官能团或硫醇官能团被三甲基甲硅烷基或叔丁基二甲基甲硅烷基保护的受保护形式非常特别地合适。

[0061] 可以通过在以编号PCT/FR2018/051305提交的专利申请或以编号PCT/FR2018/051306提交的专利申请中描述的方法制备在链端带有官能团F^1(硅烷醇官能团或烷氧基硅烷官能团)的乙烯与1,3-二烯的共聚物,所述方法包括以下步骤(a)和(b)以及步骤(c)(在适当的情况下):

[0062] (a)在包含有机镁化合物和茂金属的催化体系的存在下单体混合物的共聚;

[0063] (b)官能化剂与步骤a)中获得的聚合物的反应;

[0064] (c)在适当的情况下,水解反应。

[0065] 步骤a)是为制备上述非官能的同系列共聚物而进行的共同的共聚步骤,其区别仅在于共聚反应之后是官能化共聚物的反应(步骤b))。

[0066] 步骤b)包括使官能化剂与步骤a)中获得的共聚物反应,从而官能化共聚物的链端。官能化剂为式(IV)的化合物,

[0067] $Si(Fc^1)_{4-g}(Rc^2)_g$ (IV)

[0068] -Fc^1符号可相同或不同,并表示烷氧基基团或卤素原子,

[0069] -Rc^2符号可相同或不同,并表示氢原子、烃链或被化学官能团Fc^2取代的烃链,

[0070] -g为0至2的整数。

[0071] 当Fc^1符号表示烷氧基基团时,所述烷氧基基团优选为甲氧基或乙氧基。当Fc^1符号表示卤素原子时,所述卤素原子优选为氯。

[0072] 官能化剂可以为式(IV-1)、式(IV-2)、式(IV-3)或式(IV-4),

[0073] $MeOSi(Fc^1)_{3-g}(Rc^2)_g$ (IV-1)

[0074] $(MeO)_2Si(Fc^1)_{2-g}(Rc^2)_g$ (IV-2)

[0075] $(MeO)_3Si(Fc^1)_{1-g}(Rc^2)_g$ (IV-3)

[0076] $(MeO)_3SiRc^2$ (IV-4),

[0077] -其中Fc^1和Rc^2符号如式(IV)中所定义的,

[0078] -对于式(IV-1)和(IV-2),g为0至2的整数,

[0079] -对于式(IV-3),g为0至1的整数。

[0080] 在式(III)、(IV-1)、(IV-2)、(IV-3)和(IV-4)中由Rc^2符号表示的烃链中,可提及烷基,优选具有至多6个碳原子的烷基,更优选甲基或乙基,还最好是甲基。

[0081] 在式(IV)、(IV-1)、(IV-2)、(IV-3)和(IV-4)中由Rc^2符号表示的被化学官能团Fc^2取代的烃链中,可提及烷二基链,优选包含至多6个碳原子的烷二基链,更优选1,3-丙烷二基,带有取代基(化学官能团Fc^2)的烷二基,换言之,烷二基链的一个化合价用于官能团F^2,另一个化合价用于硅烷醇官能团或烷氧基硅烷官能团的硅原子。

[0082] 在式(IV)、(IV-1)、(IV-2)、(IV-3)和(IV-4)中,化学官能团理解为意指不同于饱和烃基并可参与化学反应的基团。本领域技术人员应理解,化学官能团Fc^2为相对于存在于聚合介质中的化学物种具有化学惰性的基团。化学官能团Fc^2可以为受保护形式,例如在伯胺、仲胺官能团或硫醇官能团的情况下。作为化学官能团Fc^2,可提及醚官能团、硫醚官能

团、受保护的伯胺官能团、受保护的仲胺官能团、叔胺官能团、受保护的硫醇官能团和甲硅烷基官能团。优选地,化学官能团Fc^2为受保护的伯胺官能团、受保护的仲胺官能团、叔胺官能团或受保护的硫醇官能团。作为伯胺官能团、仲胺官能团和硫醇官能团的保护基团,可提及甲硅烷基基团,例如三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基基团。

[0083] g优选不为0,这意味着官能化剂包含至少一个$Si-Rc^2$键。

[0084] 作为官能化剂,可提及化合物二甲氧基二甲基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、二甲氧基二乙基硅烷、二乙氧基二乙基硅烷、(N,N-二甲基-3-氨基丙基)甲基二甲氧基硅烷、(N,N-二甲基-3-氨基丙基)甲基二乙氧基硅烷、(N,N-二甲基-3-氨基丙基)乙基二甲氧基硅烷、(N,N-二甲基-3-氨基丙基)乙基二乙氧基硅烷、3-甲氧基-3,8,8,9,9-五甲基-2-氧杂-7-硫杂-3,8-二硅杂癸烷、三甲氧基甲基硅烷、三乙氧基甲基硅烷、三甲氧基乙基硅烷、三乙氧基乙基硅烷、(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷、(N,N-二甲基氨基丙基)三乙氧基硅烷、(N-(3-三甲氧基甲硅烷基)丙基)-N-(三甲基甲硅烷基)硅烷胺、(N-(3-三乙氧基甲硅烷基)丙基)-N-(三甲基甲硅烷基)硅烷胺和3,3-二甲氧基-8,8,9,9-四甲基-2-氧杂-7-硫杂-3,8-二硅杂癸烷,优选二甲氧基二甲基硅烷、二甲氧基二乙基硅烷、(N,N-二甲基-3-氨基丙基)甲基二甲氧基硅烷、(N,N-二甲基-3-氨基丙基)乙基二甲氧基硅烷、3-甲氧基-3,8,8,9,9-五甲基-2-氧杂-7-硫杂-3,8-二硅杂癸烷、三甲氧基甲基硅烷、三甲氧基乙基硅烷、(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷、(N-(3-三甲氧基甲硅烷基)丙基)-N-(三甲基甲硅烷基)硅烷胺和3,3-二甲氧基-8,8,9,9-四甲基-2-氧杂-7-硫杂-3,8-二硅杂癸烷,更优选三甲氧基甲基硅烷、三甲氧基乙基硅烷、(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷、(N-(3-三甲氧基甲硅烷基)丙基)-N-(三甲基甲硅烷基)硅烷胺和3,3-二甲氧基-8,8,9,9-四甲基-2-氧杂-7-硫杂-3,8-二硅杂癸烷。

[0085] 通常将官能化剂加入到由步骤a)得到的聚合介质中。通常以本领域技术人员根据期望的弹性体的宏观结构而选择的单体的转化度来将官能化剂加入到聚合介质中。由于步骤a)通常在乙烯压力下进行,因此可以在加入官能化剂之前进行聚合反应器的脱气。在惰性和无水条件下将官能化剂加入到保持在聚合温度下的聚合介质中。每1摩尔助催化剂通常使用0.25摩尔至10摩尔的官能化剂,优选每1摩尔助催化剂使用2摩尔至4摩尔的官能化剂。

[0086] 使官能化剂与聚合介质接触足以进行官能化反应的时间。该接触时间由本领域技术人员根据反应介质的浓度和反应介质的温度明智地选择。通常,在搅拌下在17℃至80℃的温度下进行官能化反应0.01小时至24小时。

[0087] 官能化之后,可以回收弹性体,特别地通过从反应介质中分离。从反应介质中分离弹性体的技术是本领域技术人员公知的,并且可以由本领域技术人员根据待分离的弹性体的量、其宏观结构以及本领域技术人员可获得的工具进行选择。可提及例如在溶剂(例如甲醇)中使弹性体凝结的技术、例如在减压下蒸发反应介质的溶剂和残留单体的技术。

[0088] 当官能化剂为式(IV)、(IV-1)或(IV-2)且g等于2时,步骤b)之后可以进行水解反应,从而形成在链端带有硅烷醇官能团的弹性体。以本领域技术人员已知的方式,可以通过在步骤b)结束时汽提包含弹性体的溶液的步骤来进行水解。

[0089] 当官能化剂为式(IV)、(IV-1)、(IV-2)、(IV-3)或(IV-4),g不为0且Rc^2表示被受保护形式的官能团Fc^2取代的烃链时,步骤b)之后还可以进行水解反应,从而在弹性体链的端

部处使所述官能团去保护。通常在酸性介质或碱性介质(取决于待去保护的官能团的化学特性)中进行水解反应(官能团的去保护步骤)。例如,以本领域技术人员已知的方式,可以在酸性介质或碱性介质中水解保护胺官能团或硫醇官能团的甲硅烷基基团(特别是三甲基甲硅烷基或叔丁基二甲基甲硅烷基基团)。由本领域技术人员根据待去保护的基底的化学结构明智地选择去保护条件。

[0090] 步骤c)是任选的步骤,其取决于是否期望将官能团转化为硅烷醇官能团,或者是否期望使受保护官能团去保护。优选地,在步骤b)结束时从反应介质中分离弹性体之前进行步骤c),或者与该分离步骤同时进行步骤c)。

[0091] 无论是否带有硅烷醇官能团或烷氧基硅烷官能团,乙烯与1,3-二烯的共聚物的含量均优选大于50phr,更优选大于80phr。至100phr的剩余部分可以为任何二烯弹性体,例如1,3-丁二烯均聚物或共聚物,或者异戊二烯均聚物或共聚物。根据本发明的任一实施方案,乙烯与1,3-二烯的共聚物的含量有利地为100phr。橡胶组合物中高含量的共聚物甚至更有助于滚动阻力和抓地力之间的性能折衷。

[0092] 根据本发明的橡胶组合物的基本特征还在于其包含增强填料,所述增强填料包含二氧化硅。

[0093] 增强填料通常由纳米颗粒组成,其平均(重均)尺寸小于一微米,通常小于500nm,通常在20nm和200nm之间,特别且更优选在20nm和150nm之间。

[0094] 橡胶组合物中增强填料的含量大于或等于35phr且小于或等于100phr,优选大于或等于50phr且小于或等于100phr。优选地,二氧化硅占增强填料的50重量%以上。更优选地,二氧化硅占增强填料的85重量%以上。

[0095] 所使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比表面和CTAB比表面均小于450m^2/g,优选在30m^2/g至400m^2/g,特别是60m^2/g至300m^2/g的范围内的任何沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。在本申请中,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BET比表面积,更具体地根据源自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/po范围:0.05至0.17]测定。

[0096] 根据2010年6月的标准NF ISO 5794-1,附录G测定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)在增强填料“外”表面上的吸附。

[0097] 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”,被称为“HDS”)。这些沉淀二氧化硅(可以为或不为高度可分散的沉淀二氧化硅)是本领域技术人员公知的。例如,可提及申请WO03/016215-A1和WO03/016387-A1中描述的二氧化硅。在商业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® HRS1200MP二氧化硅。作为非-HDS二氧化硅,可使用以下商业二氧化硅: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。

[0098] 增强填料可以包含除了二氧化硅之外的以能够增强可特别用于制造轮胎的橡胶组合物的能力而已知的任何类型的“增强”填料,例如炭黑。所有炭黑(特别是常规用于轮胎或其胎面的炭黑)均适合作为炭黑。在所述炭黑中,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 D-1765-2017级),如例如N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375、N550、N683和N772炭黑。这些炭黑可以以如商业可得的单独状态使用,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。

[0099] 优选地,炭黑以小于或等于20phr,更优选小于或等于10phr(例如,炭黑含量可以在0.5phr至20phr,特别是1phr至10phr的范围内)的含量使用。有利地,橡胶组合物中的炭黑含量小于或等于5phr。在所述范围内,炭黑的着色性质(黑色着色剂)和紫外稳定性性质得益,而不会不利地影响由二氧化硅提供的典型性能品质。

[0100] 为了将增强无机填料(在这种情况下为二氧化硅)偶联至弹性体,可以以公知的方式使用旨在在无机填料(其颗粒表面)和弹性体之间确保充分的化学和/或物理性质的连接的至少双官能的偶联剂(或结合剂),在这种情况下,橡胶组合物包含用于使二氧化硅与弹性体结合的偶联剂。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弹性体相互作用的第二官能团的化合物。

[0101] 特别使用根据特定结构而被称为“对称的”或“不对称的”硅烷多硫化物,如例如在申请WO03/002648-A1(或US2005/016651-A1)和WO03/002649-A1(或US2005/016650-A1)中所描述的。特别合适且不受以下定义限制的是对应于如下通式(V)的硅烷多硫化物:

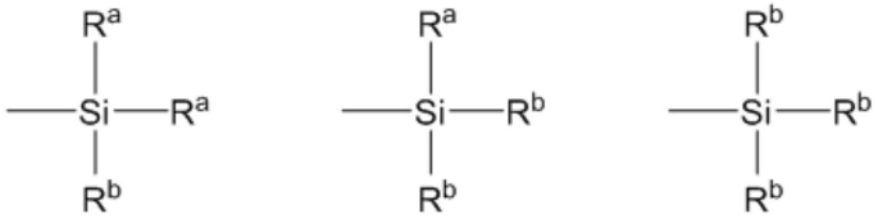
[0102] $Z\text{-}A\text{-}S_x\text{-}A\text{-}Z$(V),

[0103] 其中:

[0104] -x为2至8(优选2至5)的整数;

[0105] -A符号可相同或不同,并表示二价烃基(优选C_1-C_{18}亚烷基或C_6-C_{12}亚芳基,更特别是C_1-C_{10}亚烷基,特别是C_1-C_4亚烷基,特别是亚丙基);

[0106] -Z符号可相同或不同,并且对应于如下三式之一:

[0107] 

[0108] 其中:

[0109] -R^a基团(经取代或未取代且彼此相同或不同)表示C_1-C_{18}烷基、C_5-C_{18}环烷基或C_6-C_{18}芳基(优选C_1-C_6烷基、环已基或苯基,特别是C_1-C_4烷基,更特别是甲基和/或乙基);

[0110] -R^b基团(可以经取代或未取代且彼此相同或不同)表示C_1-C_{18}烷氧基或C_5-C_{18}环烷氧基(优选为选自C_1-C_8烷氧基和C_5-C_8环烷氧基的基团,甚至更优选为选自C_1-C_4烷氧基的基团,特别是甲氧基和乙氧基)或羟基,或者使两个R^b基团均表示C_3-C_{18}二烷氧基基团。

[0111] 在对应于上述式(V)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物(特别是通常商业可得的混合物)的情况下,“x”指数的平均值为优选在2至5的范围内,更优选为约4的分数。

[0112] 作为硅烷多硫化物的示例,将更特别地提及双((C_1-C_4)烷氧基(C_1-C_4)烷基甲硅烷

基(C_1-C_4)烷基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),例如双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)多硫化物或双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。在这些化合物中,特别使用由Evonik以名称Si69出售的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(缩写为TESPT,化学式为[$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$),或者由Evonik以名称Si75出售的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物(缩写为TESPD,化学式为[$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$)。作为优选的示例,还将提及双(单($C_1$-$C_4$)烷氧基二($C_1$-$C_4$)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),更特别是双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物,例如上述专利申请WO02/083782-A1(或US7217751-B2)所述。

[0113] 当然,还可以使用上述偶联剂的混合物。

[0114] 本发明的组合物中偶联剂的含量有利地小于或等于25phr,应理解通常希望使用尽可能少的偶联剂。通常,相对于增强无机填料的量,偶联剂的含量占0.5重量%至15重量%。偶联剂的含量优选在0.5phr至20phr的范围内,更优选在3phr至15phr的范围内。本领域技术人员根据在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该含量。

[0115] 根据本发明的轮胎胎面的橡胶组合物的另一个基本特征在于其包含特定的增塑体系,所述增塑体系包含增塑烃类树脂和烃类液体增塑剂,应理解烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的总含量大于10phr且小于或等于80phr,优选大于或等于30phr且小于或等于80phr。

[0116] 烃类树脂(也被称作烃类增塑树脂)是本领域技术人员公知的聚合物,其主要基于碳和氢,但是也可以包含其它类型的原子(例如氧),并可特别在聚合物基质中用作增塑剂或增粘剂。其在所使用的含量下本质上与旨在使用所述烃类树脂的聚合物组合物至少部分地混溶(即相容),从而充当真正的稀释剂。其已在例如R.Mildenberg、M.Zander和G.Collin的题为“Hydrocarbon Resins”的书(New York,VCH,1997,ISBN 3-527-28617-9)中描述,所述书的第5章涉及其应用,特别是在轮胎橡胶领域中的应用(5.5.“Rubber Tires and Mechanical Goods”)。以已知的方式,由于烃类树脂在加热时软化并且因此可以模制,因此这些烃类树脂也可以被描述为热塑性树脂。根据标准ISO 4625(“环和球”法)测量烃类树脂的软化点。根据标准ASTM D3418(1999年)测量Tg。烃类树脂的宏观结构(Mw、Mn和PDI)通过尺寸排阻色谱法(SEC)确定;溶剂四氢呋喃;温度35℃;浓度1g/l;流速1ml/min;在注入之前,通过孔隙率为0.45μm的过滤器过滤溶液;用聚苯乙烯标样进行摩尔校准;一套串联的3个Waters柱(Styragel HR4E、HR1和HR0.5);通过差示折光计(Waters 2410)及其关联的操作软件(Waters Empower)进行检测。

[0117] 烃类树脂可以为脂族、芳族或脂族/芳族类型,即基于脂族和/或芳族单体。其可以为天然或合成的,并且可以是基于或不基于石油的(若为基于石油的情况,则其也被称为名称石油树脂)。优选地,烃类增塑树脂的玻璃化转变温度高于20℃。

[0118] 有利地,烃类增塑树脂具有至少任一个以下特征,更优选全部的以下特征:

[0119] -高于30℃的Tg;

[0120] -在300g/mol至2000g/mol之间,更优选在400g/mol至1500g/mol之间的数均分子量(Mn);

[0121] -小于3,更优选小于2的多分散指数(PI)(作为提醒:PI=Mw/Mn,Mw为重均分子量)。

[0122] 优选地,烃类增塑树脂选自环戊二烯均聚物树脂、环戊二烯共聚物树脂、二环戊二烯均聚物树脂、二环戊二烯共聚物树脂、萜烯均聚物树脂、萜烯共聚物树脂、C5馏分均聚物树脂、C5馏分共聚物树脂、C9馏分均聚物树脂、C9馏分共聚物树脂、氢化环戊二烯均聚物树脂和氢化环戊二烯共聚物树脂。

[0123] 更优选地,烃类增塑树脂为C9馏分共聚物树脂或二环戊二烯共聚物树脂(氢化或未氢化)。作为示例,可非常特别地提及C9馏分共聚物树脂和氢化二环戊二烯共聚物树脂。

[0124] 已知烃类液体增塑剂通过稀释橡胶组合物的弹性体和增强填料来软化橡胶组合物。其Tg通常低于-20℃,优选低于-40℃。可以使用以相对于二烯弹性体的增塑性质而已知的任何烃类增量油或任何烃类液体增塑剂。在环境温度下(23℃),这些增塑剂或这些油(或多或少为粘性的)为液体(作为提醒,即具有最终呈现其容器形状的能力的物质),这特别与在环境温度下为天然固体的烃类增塑树脂相反。

[0125] 作为烃类液体增塑剂,可提及液体二烯聚合物、聚烯烃油、环烷油、石蜡油、DAE油、MES(介质提取溶剂化物)油、TDAE(经处理的蒸馏芳族提取物)油、RAE(残余芳族提取物)油、TRAE(经处理的残余芳族提取物)油、SRAE(安全残余芳族提取物)油、矿物油以及这些化合物的混合物。

[0126] 优选地,烃类液体增塑剂选自液体二烯聚合物、脂族聚烯烃油、石蜡油、MES油、TDAE油、TRAE油、SRAE油、矿物油及其混合物。更优选地,烃类液体增塑剂为液体二烯聚合物、脂族聚烯烃油、石蜡油、MES油或其混合物。

[0127] 根据本发明的一个特别的实施方案,烃类增塑树脂的含量与烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的总含量之间的重量比大于0.4,含量以phr表示。该特别的实施方案还有助于改善胎面包含这种橡胶组合物的轮胎的操控性。

[0128] 增塑体系可以包含通常少量的除了用于本发明需求的烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂之外的另一种增塑剂,只要不会不利地改变期望的性能折衷。该另一种增塑剂可以例如为通常少量使用以促进例如二氧化硅的分散的加工助剂。根据本发明的任一实施方案,烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂有利地基本上占增塑体系的主要部分,即橡胶组合物中烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的含量与增塑体系的总含量(含量以phr表示)之间的比值有利地大于0.8,非常有利地大于0.9。

[0129] 根据本发明的第一变体,增强填料的含量与烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的总含量之间的重量比小于1.2,含量以phr表示。根据第一变体的橡胶组合物最特别地适合于以轮胎胎面的组成层的形式使用,所述层旨在在轮胎全新时与行驶表面接触。根据第一变体的该特别的实施方案,胎面与地面接触的表面被证明是高度可变形的,这另外有助于通过增加胎面在行驶时与地面的接触面积来改善抓地力性能。

[0130] 根据本发明的第二变体,增强填料的含量与烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的总含量之间的重量比大于或等于1.2,含量以phr表示。根据第二变体的橡胶组合物最特别地适合于以胎面的组成层的形式使用,所述层被称作胎面的内层,并沿径向位于旨在在轮胎全新时与地面接触并构成胎面的另一个组成层的层的内侧。根据第二变体的该特别的实施方案的胎面的内层在胎面内提供了加强,其还有助于改善轮胎的道路稳定性,并且由于使用了旨在与地面接触的非常软的橡胶组合物,因此所述轮胎的胎面具有高抓地力表面。

[0131] 根据本发明的橡胶组合物还可以包含通常在旨在用于制造轮胎的弹性体组合物

中使用的全部或部分常见添加剂,特别是颜料、保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂)、可基于硫或硫给体和/或过氧化物和/或双马来酰亚胺的交联体系、硫化促进剂或阻滞剂、或者硫化活化剂。

[0132] 实际的交联体系优选为硫化体系,即基于硫和主硫化促进剂。硫通常以分子硫或给硫剂的形式提供,优选以分子形式提供。分子形式的硫也称为术语“分子硫”。术语“硫给体”意指释放硫原子的任何化合物,任选地以多硫化物链的形式结合,其能够插入到在硫化和桥连弹性体链的过程中形成的多硫化物链中。添加到硫化体系的是各种已知的次硫化促进剂或硫化活化剂,例如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物(特别是二苯胍)等,其第一非生产阶段的过程中和/或在生产阶段的过程中引入。硫含量优选在0.5phr和3.0phr之间,主促进剂的含量优选在0.5phr和5.0phr之间。这些优选含量可以适用于本发明的任一实施方案。

[0133] 作为(主或次)硫化促进剂,可使用能够在硫的存在下充当二烯弹性体的硫化促进剂的任何化合物,特别是噻唑型促进剂及其衍生物、次磺酰胺型促进剂(主促进剂),或者秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、二硫代磷酸盐、硫脲和黄原酸盐型促进剂(次促进剂)。作为主促进剂的示例,可特别提及次磺酰胺化合物,例如N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(“CBS”)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(“DCBS”)、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(“TBBS”)以及这些化合物的混合物。主促进剂优选为次磺酰胺,更优选为N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺。作为次促进剂的示例,可特别提及秋兰姆二硫化物,例如四乙基秋兰姆二硫化物、四丁基秋兰姆二硫化物(“TBTD”)、四苄基秋兰姆二硫化物(“TBZTD”)以及这些化合物的混合物。次促进剂优选为秋兰姆二硫化物,更优选为四苄基秋兰姆二硫化物。

[0134] 交联(或固化)(在适当的情况下为硫化)以已知的方式在通常130℃和200℃之间的温度下进行足够的时间(例如可以在5分钟和90分钟之间变化),所述时间特别取决于固化温度、所采用的交联体系和所考虑的组合物的交联动力学。

[0135] 在交联之前,可以根据本领域技术人员公知的一般程序,在适当的混合器中使用两个连续的制备阶段制造橡胶组合物:高温下热机械加工或捏合的第一阶段(有时称为“非生产”阶段),其最高温度在110℃至190℃之间,优选在130℃至180℃之间,随后是低温下机械加工的第二阶段(有时称为“生产”阶段),通常是低于110℃,例如在40℃至100℃之间,在完成阶段的过程中引入硫或硫给体和硫化促进剂。

[0136] 举例而言,第一(非生产)阶段在单个热机械步骤中进行,在此过程中,将除了交联体系之外的所有必需组分、任选的另外的加工助剂和各种其它添加剂引入到适当的混合器(例如常规密闭式混合器)中。在该非生产阶段中,捏合的总持续时间优选在1分钟和15分钟之间。在冷却在第一非生产阶段获得的混合物之后,然后通常在开放式混合器(例如开炼机)中在低温下引入交联体系;然后混合所有物质(生产阶段)数分钟,例如在2分钟和15分钟之间。

[0137] 橡胶组合物可以以片材或板材的形式压延或挤出(特别用于实验室表征),或者以可用于轮胎中的橡胶半成品(或成型元件)的形式压延或挤出。组合物可以处于未加工状态(交联或硫化之前)或固化状态(交联或硫化之后),并且可以为可用于轮胎的半成品。

[0138] 轮胎(本发明的另一个主题)包含根据本发明的橡胶组合物,优选在胎面中包含所述橡胶组合物。

[0139] 当增强填料的含量与烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的总含量之间的重量比小

于1.2时,轮胎优选在胎面的组成层中包含所述橡胶组合物,所述层旨在在轮胎全新时与行驶表面接触。

[0140] 当增强填料的含量与烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的总含量之间的重量比大于或等于1.2时,轮胎优选在胎面的组成层中包含所述橡胶组合物,所述层被称为沿径向位于胎面内侧的层,并沿径向位于旨在在轮胎全新时与地面接触并构成胎面的另一个组成层的层的内侧。被称为沿径向位于胎面内侧的层的层也可以旨在在胎面磨损时逐渐与地面接触。

[0141] 综上所述,本发明有利地根据以下实施方案1至40中的任一项来实施:

[0142] 实施方案1:橡胶组合物,所述橡胶组合物包含:

[0143] -弹性体,所述弹性体为乙烯与1,3-二烯的共聚物,并包含占共聚物的单体单元的50摩尔%以上的乙烯单元,所述1,3-二烯为1,3-丁二烯或异戊二烯,

[0144] -35phr至100phr的增强填料,所述增强填料包含二氧化硅,

[0145] -增塑体系,所述增塑体系包含增塑烃类树脂和液体烃类增塑剂,应理解,烃类增塑树脂和液体烃类增塑剂的总含量大于10phr且小于或等于80phr。

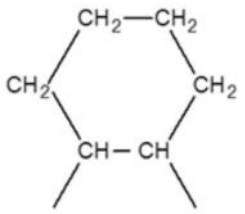
[0146] 实施方案2:根据实施方案1所述的橡胶组合物,其中共聚物中的乙烯单元占共聚物的单体单元的60摩尔%以上。

[0147] 实施方案3:根据实施方案1或实施方案2所述的橡胶组合物,其中共聚物中的乙烯单元占共聚物的单体单元的70摩尔%以上。

[0148] 实施方案4:根据实施方案1至3中任一项所述的橡胶组合物,其中共聚物包含至多90摩尔%的乙烯单元。

[0149] 实施方案5:根据实施方案1至4中任一项所述的橡胶组合物,其中1,3-二烯为1,3-丁二烯。

[0150] 实施方案6:根据实施方案1至5中任一项所述的橡胶组合物,其中共聚物包含式(I)的单元

[0151] 

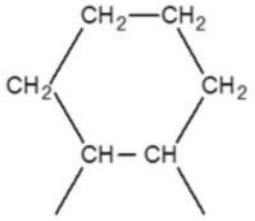
(I)。

[0152] 实施方案7:根据实施方案1至6中任一项所述的橡胶组合物,其中共聚物包含式(II-1)或(II-2)的单元

[0153] $-CH_2-CH(CH=CH_2)-$ (II-1)

[0154] $-CH_2-CH(CMe=CH_2)$ (II-2)。

[0155] 实施方案8:根据实施方案1至7中任一项所述的橡胶组合物,其中共聚物包含式(I)的单元和式(II-1)的单元

[0156] 

(I)

[0157] $-CH_2-CH(CH=CH_2)-$ (II-1)。

[0158] 实施方案9:根据实施方案1至8中任一项所述的橡胶组合物,其中共聚物包含式$-CH_2-CH=CH-CH_2-$的单元(当1,3-二烯为1,3-丁二烯时)或式$-CH_2-CMe=C-CH_2-$的单元(当1,3-二烯为异戊二烯时)。

[0159] 实施方案10:根据实施方案1至9中任一项所述的橡胶组合物,其中共聚物中式(I)的单元和式(II-1)的单元的摩尔百分数,分别为o和p,满足以下等式(等式1),基于共聚物的所有单体单元计算o和p

[0160] $0<o+p\leq 25$(等式1)。

[0161] 实施方案11:根据实施方案1至10中任一项所述的橡胶组合物,其中共聚物中式(I)的单元和式(II-1)的单元的摩尔百分数,分别为o和p,满足以下等式(等式2),基于共聚物的所有单体单元计算o和p

[0162] $0<o+p<20$(等式2)。

[0163] 实施方案12:根据实施方案1至11中任一项所述的橡胶组合物,其中共聚物为无规共聚物。

[0164] 实施方案13:根据实施方案1至12中任一项所述的橡胶组合物,其中乙烯与1,3-二烯的共聚物在链端带有官能团F^1,所述官能团F^1为硅烷醇官能团或烷氧基硅烷官能团。

[0165] 实施方案14:根据实施方案13所述的橡胶组合物,其中烷氧基硅烷官能团或硅烷醇官能团通过共价键直接附接至高度饱和的二烯弹性体的末端单元。

[0166] 实施方案15:根据实施方案13或14所述的橡胶组合物,其中官能团F^1为式(III-a)

[0167] $Si(OR^1)_{3-f}(R^2)_f$ (III-a)

[0168] $-R^1$符号可相同或不同,并表示烷基,

[0169] $-R^2$符号可相同或不同,并表示氢原子、烃链或被化学官能团F^2取代的烃链,

[0170] -f为0至2的整数。

[0171] 实施方案16:根据实施方案13或14所述的橡胶组合物,其中官能团F^1为式(III-b)

[0172] $Si(OH)(R^2)_2$, (III-b)

[0173] $-R^2$符号可相同或不同,并表示氢原子、烃链或被化学官能团F^2取代的烃链。

[0174] 实施方案17:根据实施方案16所述的橡胶组合物,其中化学官能团F^2为伯胺、仲胺或叔胺官能团或者硫醇官能团,伯胺或仲胺官能团或者硫醇官能团被保护基团保护或者不受保护。

[0175] 实施方案18:根据实施方案15至17中任一项所述的橡胶组合物,其中符号R^1为甲基或乙基,符号R^2为带有化学官能团F^2的甲基、乙基或丙烷二基。

[0176] 实施方案19:根据实施方案1至18中任一项所述的橡胶组合物,其中乙烯与1,3-二烯的共聚物的含量大于50phr。

[0177] 实施方案20:根据实施方案1至19中任一项所述的橡胶组合物,其中乙烯与1,3-二

烯的共聚物的含量大于80phr。

[0178] 实施方案21:根据实施方案1至20中任一项所述的橡胶组合物,其中二氧化硅占增强填料的50重量%以上。

[0179] 实施方案22:根据实施方案1至21中任一项所述的橡胶组合物,其中二氧化硅占增强填料的85重量%以上。

[0180] 实施方案23:根据实施方案1至22中任一项所述的橡胶组合物,其中橡胶组合物包含偶联剂。

[0181] 实施方案24:根据实施方案1至23中任一项所述的橡胶组合物,其中增强填料的含量大于或等于50phr且小于或等于100phr。

[0182] 实施方案25:根据实施方案1至24中任一项所述的橡胶组合物,其中炭黑的含量小于或等于10phr。

[0183] 实施方案26:根据实施方案25所述的橡胶组合物,其中炭黑的含量小于或等于5phr。

[0184] 实施方案27:根据实施方案1至26中任一项所述的橡胶组合物,其中烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的总含量大于或等于30phr且小于或等于80phr。

[0185] 实施方案28:根据实施方案1至27中任一项所述的橡胶组合物,其中烃类增塑树脂的玻璃化转变温度大于20℃。

[0186] 实施方案29:根据实施方案1至28中任一项所述的橡胶组合物,其中烃类增塑树脂选自环戊二烯均聚物树脂、环戊二烯共聚物树脂、二环戊二烯均聚物树脂、二环戊二烯共聚物树脂、萜烯均聚物树脂、萜烯共聚物树脂、C5馏分均聚物树脂、C5馏分共聚物树脂、C9馏分均聚物树脂、C9馏分共聚物树脂、氢化环戊二烯均聚物树脂和氢化环戊二烯共聚物树脂。

[0187] 实施方案30:根据实施方案1至29中任一项所述的橡胶组合物,其中烃类增塑树脂为C9馏分共聚物树脂或二环戊二烯共聚物树脂(氢化或未氢化),例如氢化C9馏分共聚物树脂和二环戊二烯共聚物树脂。

[0188] 实施方案31:根据实施方案1至30中任一项所述的橡胶组合物,其中烃类液体增塑剂选自液体二烯聚合物、脂族聚烯烃油、石蜡油、MES油、TDAE油、TRAE油、SRAE油、矿物油及其混合物。

[0189] 实施方案32:根据实施方案1至31中任一项所述的橡胶组合物,其中烃类液体增塑剂为液体二烯聚合物、脂族聚烯烃油、石蜡油、MES油或其混合物。

[0190] 实施方案33:根据实施方案1至33中任一项所述的橡胶组合物,其中烃类增塑树脂的含量与烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的总含量之间的重量比大于0.4。

[0191] 实施方案34:根据实施方案1至3中任一项所述的橡胶组合物,其中橡胶组合物包含交联体系。

[0192] 实施方案35:根据实施方案34所述的橡胶组合物,其中交联体系为硫化体系。

[0193] 实施方案36:根据实施方案1至35中任一项所述的橡胶组合物,其中增强填料的含量与烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的总含量之间的重量比小于1.2。

[0194] 实施方案37:根据实施方案1至36中任一项所述的橡胶组合物,其中增强填料的含量与烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的总含量之间的重量比大于或等于1.2。

[0195] 实施方案38:轮胎,所述轮胎包含胎冠、胎体增强件、胎冠增强件和胎面,所述胎冠

通过两个胎侧和两个胎圈延伸,所述胎体增强件锚固在两个胎圈中,所述胎面沿径向位于所述胎冠增强件的外侧,所述轮胎在胎面中包含实施方案1至37中任一项限定的橡胶组合物。

[0196] 实施方案39:根据实施方案38并根据实施方案36所述的轮胎,所述轮胎在胎面的组成层中包含所述橡胶组合物,所述层旨在在轮胎全新时与行驶表面接触。

[0197] 实施方案40:根据实施方案38并根据实施方案37所述的轮胎,所述轮胎在胎面的组成层的中包含所述橡胶组合物,所述层沿径向位于旨在在轮胎全新时与地面接触并构成胎面的另一个组成层的层的内侧。

[0198] 通过阅读作为非限制性说明给出的本发明的多个实施例的如下描述,将更清楚地理解本发明的上述特征和其它特征。

[0199] 实施例

[0200] II.1测试和测量:

[0201] II.1-1弹性体微观结构的测定:

[0202] 通过^{1}H NMR分析测定弹性体的微观结构,当^{1}H NMR波谱的分辨率不能分配和量化所有实体时,通过^{13}C NMR分析进行补充。使用Brüker 500MHz NMR波谱仪以用于观察质子的500.43MHz的频率和用于观察碳的125.83MHz的频率进行测量。

[0203] 对于不溶但能够在溶剂中溶胀的弹性体,使用4mm z-级HRMAS探针在质子去耦模式下观察质子和碳。在4000Hz至5000Hz的转速下采集波谱。

[0204] 对于可溶性弹性体的测量,使用液体NMR探针在质子去耦模式下观察质子和碳。

[0205] 在填充有经分析的材料和能够溶胀的氘代溶剂(通常为氘代氯仿($CDCl_3$))的转子中制备不溶性样品。所使用的溶剂必须始终是氘代的,并且本领域技术人员可以调节其化学特性。调节所使用的材料的量,以便获得具有足够灵敏度和分辨率的波谱。

[0206] 将可溶性样品溶解在氘代溶剂(通常为氘代氯仿($CDCl_3$))中(1ml中约25mg弹性体)。所使用的溶剂或溶剂共混物必须始终是氘代的,并且本领域技术人员可以调节其化学特性。

[0207] 在这两种情况下(可溶性样品或溶胀的样品):

[0208] 质子NMR使用30°单一脉冲序列。设定波谱窗口,以观察属于所分析的分子的所有共振线。设定累积数,以便获得足够量化每个单元的信噪比。调节每次脉冲之间的再循环延迟,以便获得定量测量。

[0209] 碳NMR使用30°单一脉冲序列,仅在采集期间进行质子去耦,从而避免核奥弗豪塞尔效应(NOE)并保持定量。设定波谱窗口,以观察属于所分析的分子的所有共振线。设定累积数,以便获得足够量化每个单元的信噪比。调节每次脉冲之间的再循环延迟,以便获得定量测量。

[0210] NMR测量在25℃下进行。

[0211] II.1-2门尼粘度的测定:

[0212] 使用如标准ASTM D1646(1999年)中描述的振荡稠度计测量门尼粘度。根据以下原理进行测量:将在未固化状态下(即固化之前)分析的样品在加热至给定温度(100℃)的圆柱形室中模制(成型)。在预热1分钟之后,转子在试样内以2转/分钟旋转,在旋转4分钟之后测量用于维持该运动的工作扭矩。门尼粘度以“门尼单位”(MU,1MU=0.83牛顿.米)表示。

[0213] II.1-3动态性质：

[0214] 根据标准ASTM D 5992-96,在粘度分析仪(Metravib VA4000)上测量动态性质。根据标准ASTM D 1349-99,记录在标准温度条件(23℃)下经受10Hz频率的简单交变正弦剪切应力的硫化组合物样品(厚度为4mm且横截面为400mm^2的圆柱状试样)的响应。从0.1％至50％(向外循环),然后从50％至0.1％(返回循环)进行应变振幅扫描。使用的结果为10％下的复数剪切模量G*和损耗因数tan(δ)。显示了返回循环观察到的tan(δ)的最大值(表示为tan(δ)max)和在10％下的G*的值。

[0215] 还记录在温度扫描的过程中在小于组合物的弹性体的Tg的最低温度直至大于100℃的最高温度下在0.7MPa的施加应力下经受10Hz频率的正弦简单交变剪切应力的硫化组合物样品的响应;在60℃的温度下获取G*的值。

[0216] II.2橡胶组合物的制备：

[0217] 如下制备了七种橡胶组合物C1至C7,其详细配方显示于表1中：

[0218] 将除了硫和硫化促进剂之外的弹性体、增强填料以及各种其它成分连续引入至初始容器温度为约80℃的密闭式混合器(最终填充度:约70体积％)中。然后在一个步骤中进行热机械加工(非生产阶段),其总共持续约3至4分钟,直至达到165℃的最大“出料”温度。回收并冷却由此获得的混合物,然后将硫和硫化促进剂在30℃下引入至混合器(均质精整机)中,混合所有物质(生产阶段)适当的时间(例如约10分钟)。

[0219] 然后将由此获得的组合物以橡胶板材(厚度为2mm至3mm)或橡胶薄片的形式压延(用于测量其物理性质或机械性质),或者挤出以形成例如轮胎的成型元件。

[0220] 七种橡胶组合物C1至C7全部包含乙烯与1,3-丁二烯的共聚物,其中乙烯单元的含量大于50％。在组合物C5至C7中,共聚物在链端带有硅烷醇官能团或烷氧基硅烷官能团。

[0221] 根据以下方法制备乙烯与1,3-丁二烯的共聚物(EBR)：

[0222] 将助催化剂丁基辛基镁(BOMAG)(0.00021mol/l)然后是茂金属[{$Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)_2Li(THF)\}_2$](0.07mol/l)加入到包含甲基环已烷的反应器中,Flu符号表示$C_{13}H_8$基团。烷基化时间为10分钟,反应温度为20℃。然后,连续加入乙烯/1,3-丁二烯的气体混合物(摩尔组成:80/20)形式的单体。在恒定温度和压力(80℃和8巴)的条件下进行聚合。通过冷却、反应器脱气和加入乙醇来终止聚合反应。将抗氧化剂加入到聚合物溶液中。通过在真空烘箱中干燥至恒重来回收共聚物。

[0223] 在EBR共聚物中,乙烯单元的摩尔含量为79％,1,4单元的摩尔含量为6％,1,2单元的摩尔含量为8％,1,2-环已烷二基单元的摩尔含量为7％。门尼粘度为85。

[0224] 对于在橡胶组合物C5至C7中使用的EBR-F共聚物,根据与EBR共聚物相同的方法制备该共聚物,除了以下区别：

[0225] 当达到期望的单体转化率时,将反应器的内容物脱气,然后在惰性气氛下通过超压引入官能化剂(N,N-二甲基-3-氨基丙基)甲基二甲氧基硅烷。搅拌反应介质15分钟的时间,温度为80℃。在反应之后,使介质脱气,然后在甲醇中沉淀。将聚合物重新溶解在甲苯中,然后在甲醇中沉淀,以除去未接枝的“硅烷”分子,这使得能够提高用于量化官能团含量和积分各种信号的波谱信号的品质。用抗氧化剂处理聚合物,然后在60℃下真空干燥至恒重。

[0226] 在EBR-F共聚物中,乙烯单元的摩尔含量为76％,1,4单元的摩尔含量为6％,1,2单

元的摩尔含量为9%,1,2-环已烷二基单元的摩尔含量为9%。门尼粘度为84。

[0227] 表1

[0228]

组合物	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
EBR	100	100	100	100			
EBR-F					100	100	100
炭黑（1）	3	3	3	3	3	3	3
二氧化硅（2）	75	91	83	63	63	75	75

[0229]

液体增塑剂（3）	38	26	20	10	23	38	22
增塑树脂（4）	32	31	23	25	23	32	51
抗氧化剂（5）	2	2	2	2	2	2	2
抗臭氧蜡	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
偶联剂（6）	6	7	7	5	5	6	6
硬脂酸（7）	2	2	2	2	2	2	2
DPG（8）	1.5	1.8	1.5	1.2	1.2	1.5	1.5
ZnO（9）	1	1	1	1	1	1	1
CBS（10）	2	2	2	2		2	2
硫	1	1	1	1	1.6	1	1
TBzTD（11）					2		
比值（12）	1.1	1.6	2.0	1.9	1.4	1.1	1.0
比值（13）	0.46	0.54	0.53	0.71	0.50	0.46	0.67
Tan(δ)max 23℃	0.31	0.40	0.38	0.29	0.18	0.25	0.30
G* 10%，23℃（MPa）	2.5	3.7	4.6	3.2	1.9	1.9	2.0
G* 60℃ 0.7 MPa（MPa）	1.2	1.7	2.4	1.7	1.3	1	1

[0230] (1)N234

[0231] (2)来自Solvay-Rhodia的微珠形式的Zeosil 1165MP

[0232] (3)MES/HPD(来自Shell的Catenex SNR)

[0233] (4)来自Exxon的Escorez 5600C9/二环戊二烯烃类树脂(Tg＝55℃)

[0234] (5)N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对-苯二胺(来自Flexsys的Santoflex 6-PPD)

[0235] (6)TESPT(来自Evonik的Si69)

[0236] (7)硬脂精,来自Uniquema的Pristerene 4931

[0237] (8)二苯胍

[0238] (9)来自Umicore的工业级氧化锌

[0239] (10)N-环已基-2-苯并噻唑次磺酰胺(来自Flexsys的Santocure CBS)

[0240] (11)四苄基秋兰姆二硫化物(来自Flexsys的Perkacit TBZTD)

[0241] (12)增强填料的含量和烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的总含量之间的重量比

[0242] (13)烃类增塑树脂的含量与烃类增塑树脂和烃类液体增塑剂的总含量之间的重量比。