



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108136824 B

(45)授权公告日 2020.03.17

(21)申请号 201680055836.9

(73)专利权人 米其林集团总公司

(22)申请日 2016.09.23

地址 法国克莱蒙-费朗

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 A-L・蒂利耶 O・加瓦尔-隆谢

申请公布号 CN 108136824 A

C・卢巴 G・布特万

(43)申请公布日 2018.06.08

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

(30)优先权数据

代理人 程伟 唐瑞庭

1559070 2015.09.25 FR

(51)Int.Cl.

1559073 2015.09.25 FR

B60C 1/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 7/00(2006.01)

2018.03.23

C08L 9/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C08L 9/06(2006.01)

PCT/EP2016/072653 2016.09.23

C08L 61/14(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

C07F 7/18(2006.01)

W02017/050953 FR 2017.03.30

C08G 59/00(2006.01)

审查员 王云兰

权利要求书3页 说明书21页 附图4页

(54)发明名称

硅烷化芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途

(57)摘要

本发明涉及包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途，所述芳环在相对于彼此的间位带有至少两个-O-Z基团，至少一个-O-Z基团的两个邻位是未取代的。每个-O-Z基团表示-O-Si(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)基团，其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>彼此独立地表示烃基或取代的烃基。

1. 包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途, 其中所述芳环或每个芳环在相对于彼此的间位带有至少两个-O-Z基团, 至少一个-O-Z基团的两个邻位是未取代的, 并且其中每个-O-Z基团表示-O-Si(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)基团, 其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>彼此独立地表示烃基基团或取代的烃基基团。

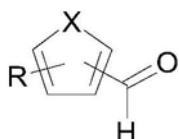
2. 根据权利要求1所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途, 用于在基于芳族多酚衍生物和醛的酚醛树脂的交联期间产生延迟阶段。

3. 根据权利要求1所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途, 在酚醛树脂中用来随着温度升高保持橡胶组合物的刚度。

4. 根据权利要求2所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途, 其中醛为芳族醛。

5. 根据权利要求3所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途, 其中醛为芳族醛。

6. 根据权利要求4所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途, 其中芳族醛选自1,3-苯二甲醛, 1,4-苯二甲醛和式(A)的醛:



(A)

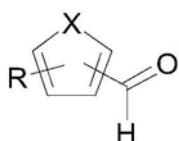
其中:

X包括N、S或O,

R表示-H或-CHO,

以及这些化合物的混合物。

7. 根据权利要求5所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途, 其中芳族醛选自1,3-苯二甲醛, 1,4-苯二甲醛和式(A)的醛:



(A)

其中:

X包括N、S或O,

R表示-H或-CHO,

以及这些化合物的混合物。

8. 根据权利要求4所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途, 其中芳族醛选自1,4-苯二甲醛、糠醛、2,5-呋喃二甲醛和这些化合物的混合物。

9. 根据权利要求5所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途, 其中芳族醛选自1,4-苯二甲醛、糠醛、2,5-呋喃二甲醛和这些化

合物的混合物。

10. 根据权利要求1所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途,其中每个R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>基团彼此独立地表示选自烷基、芳基、芳基烷基、烷基芳基、环烷基和链烯基的基团。

11. 根据权利要求1所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途,其中每个R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>基团彼此独立地表示选自甲基、乙基、丙基、苯基、烯丙基和乙烯基的基团。

12. 根据权利要求1所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途,其中每个R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>基团彼此独立地表示选自甲基、乙基、丙基、丁基、烯丙基和乙烯基的基团。

13. 根据权利要求1所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途,其中芳环在相对于彼此的间位带有三个-O-Z基团。

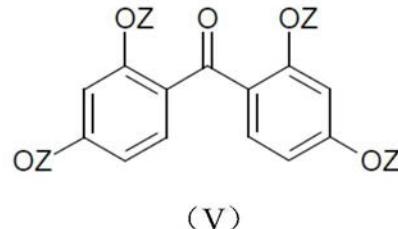
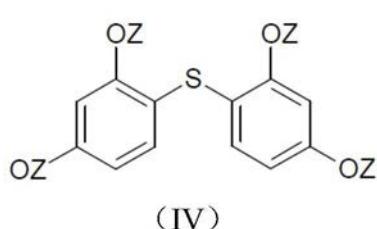
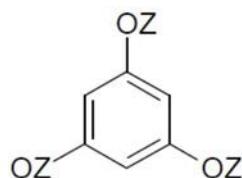
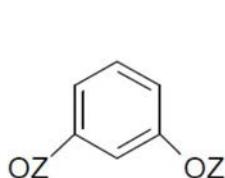
14. 根据权利要求1所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途,其中每个-O-Z基团的两个邻位是未取代的。

15. 根据权利要求1所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途,其中芳环的其余部分是未取代的。

16. 根据权利要求1所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途,其中芳族多酚衍生物包含数个芳环,这些芳环中的至少两个每一个在相对于彼此的间位带有至少两个-O-Z基团,至少一个芳环的至少一个-O-Z基团的两个邻位是未取代的。

17. 根据权利要求1所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途,其中所述芳环或每个芳环为苯环。

18. 根据权利要求1所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途,其中芳族多酚衍生物选自下式(I)、(II)、(IV)和(V)的芳族多酚衍生物:



以及这些芳族多酚衍生物的混合物。

19. 根据权利要求1所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡

胶组合物的酚醛树脂的用途,其中芳族多酚衍生物为预缩合树脂,所述预缩合树脂基于:

-至少一种包含至少一个芳环的芳族多酚,所述芳环在相对于彼此的间位带有至少两个羟基官能团,至少一个羟基官能团的两个邻位是未取代的;和

-至少一种包含至少一个醛官能团的化合物,

在预缩合树脂的缩合结束时,保持反应性的预缩合树脂的羟基官能团被-0-Z基团取代。

20. 根据权利要求19所述的包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途,其中包含至少一个醛官能团的化合物选自甲醛、苯甲醛、糠醛、2,5-呋喃二甲醛、1,4-苯二甲醛、1,3-苯二甲醛、1,2-苯二甲醛以及这些化合物的混合物。

## 硅烷化芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途

- [0001] 本发明涉及芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途。
- [0002] 已知在轮胎的一些部分中使用在轮胎的小应变期间具有高刚度的橡胶组合物。对小应变的抵抗是轮胎必须具有的以对其所承受的应力作出反应的性质之一。
- [0003] 使用所谓的浓缩硫化体系,即特别包含相对高含量的硫和硫化促进剂,可以获得高刚度。
- [0004] 然而,这种浓缩硫化体系不利地影响组合物的未固化老化。因此,当组合物为例如橡胶条的半成品形式时,硫可能迁移至半成品的表面。这种称为起霜的现象在其长期储存期间对半成品的生粘性产生不利影响,因此在轮胎制造期间半成品之间的粘合性变差。
- [0005] 此外,含有浓缩硫化体系的未固化组合物的储存容易导致组合物在其硫化过程中的延迟阶段(即在硫化开始之前的时间)减少。因此,组合物可能在某些成型工具中过早开始固化并且硫化动力学易于改变,因此硫化效率降低。
- [0006] 这种浓缩硫化体系还不利地影响固化状态下的老化。事实上,观察到固化组合物的机械性质的下降,特别是在极限下,例如断裂伸长率。
- [0007] 另外可以通过增加增强填料的含量来获得高刚度。
- [0008] 然而,以已知的方式,通过增加填料的含量来增加橡胶组合物的刚度可能不利地影响轮胎的滞后性质并因此不利地影响轮胎的滚动阻力性质。然而,降低轮胎的滚动阻力以减少燃料消耗从而保护环境是持续的目标。
- [0009] 最后,如WO 02/10269中所公开的,通过引入某些增强树脂可以获得高刚度。
- [0010] 通常,通过引入基于亚甲基受体/给体体系的增强树脂来获得刚度的增加。术语“亚甲基受体”和“亚甲基给体”是本领域技术人员公知的,并且广泛用于表示能够一起反应以通过缩合产生三维增强树脂的化合物,所述三维增强树脂一方面与增强填料/弹性体网状组织重叠并互相渗透,另一方面与弹性体/硫网状组织(如果交联剂是硫)重叠并互相渗透。亚甲基受体与能够使其交联或固化的硬化剂(通常也称为亚甲基给体)结合。WO 02/10269中描述了这些亚甲基受体和给体的例子。
- [0011] 在用于轮胎的橡胶组合物中常规使用的亚甲基给体是六亚甲基四胺(缩写为HMT)或六甲氧基甲基三聚氰胺(缩写为HMMM或H3M)或六乙氧基甲基三聚氰胺。
- [0012] 在用于轮胎的橡胶组合物中常规使用的亚甲基受体是预缩合酚醛树脂。
- [0013] 然而,通常用作亚甲基受体的酚醛树脂与作为亚甲基给体的HMT或H3M的组合在橡胶组合物的硫化期间产生甲醛。然而,从长远来看,由于这些化合物的环境影响以及法规尤其是欧洲法规中关于这类化合物的最新发展,期望从橡胶组合物中减少或甚至消除甲醛。
- [0014] 本发明的目的是通过低环境影响的化合物使得可以增强橡胶组合物。
- [0015] 为此目的,本发明的一个主题是包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途,所述芳环在相对于彼此的间位带有至少两个-O-Z基团,至少一个-O-Z基团的两个邻位是未取代的,并且其中每个-O-Z基团表示-O-Si(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)基团,其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>彼此独立地表示烃基基团或取代的烃基基团。

[0016] 芳族多酚衍生物和醛的组合使得能够获得,与包含亚甲基给体HMT或H3M的常规橡胶组合物相比以及与不包含增强树脂的橡胶组合物相比,在低应变下具有相当或甚至极大改善的刚度的橡胶组合物,因此增强在橡胶组合物的交联过程中制备或形成(这两个术语是等同的)增强酚醛树脂的橡胶组合物。

[0017] 根据本发明,增强酚醛树脂基于芳族多酚衍生物和醛,并且通过交联在橡胶组合物中,特别是在该橡胶组合物的交联期间(例如通过硫化或固化)原位制备。

[0018] 申请人在他们的研究期间已经发现,根据本发明的芳族多酚衍生物有利地使得能够避免基于该芳族多酚衍生物和醛的酚醛树脂的过早交联。具体地,与使用某些增强树脂(特别是基于芳族多酚和醛的那些)相关的一个问题是其过早交联的能力。事实上,在制备包含这些增强树脂(所述增强树脂基于相应的芳族多酚和相应的醛)组分的组合物的步骤之后,例如通过压延(例如以片材或板材的形式)使组合物成形或者挤出例如以形成橡胶成型元件。然而,由于它们迅速交联的能力,这些基于相应的芳族多酚和相应的醛的增强树脂使组合物交联并硬化,这可能妨碍橡胶组合物的成形。

[0019] 事实上,芳族多酚衍生物和醛的反应比相应的芳族多酚和相应的醛要慢。该反应速率可以通过测量随时间变化的流变转矩的变化来确定。这种改变描述了特别是在酚醛树脂交联后组合物的硬化。从包含芳族多酚衍生物和醛的第一组合物和包含相应的芳族多酚和相应的醛的第二组合物的流变转矩的变化的比较,可以看出相对于芳族多酚和醛之间的直接反应,芳族多酚衍生物使得能够延迟酚醛树脂的交联。

[0020] 本发明的发明人提出了如下假设:根据本发明,芳族多酚衍生物是对应的芳族多酚的前体,并且后者使得能够避免由于每个-0-Z基团的Z基(不为氢)而导致酚醛树脂的过早交联。具体地,根据发明人的假设,每个-0-Z基团的Z基将充当临时保护基团,其能够在预定的反应条件下形成羟基官能团,从而形成相应的芳族多酚。预定反应条件(在该预定反应条件下这种形成是可能的)取决于数个参数,例如压力,温度或者反应介质中存在的化学物质。这些反应条件取决于-0-Z基团,并且易于确定,或者甚至是本领域技术人员已知的。例如,这些反应条件是将橡胶组合物加热至大于或等于80°C,优选大于或等于100°C,更优选大于或等于120°C的温度。

[0021] 因此,根据本发明的芳族多酚衍生物和醛的反应可以比相应的芳族多酚和相应的醛要慢。该反应速率可以通过测量随时间变化的流变转矩的变化来确定。这种改变描述了特别是酚醛树脂交联后的组合物的硬化。从包含根据本发明的芳族多酚衍生物和醛的第一组合物和包含相应的芳族多酚和相应的醛的第二组合物的流变转矩的变化的比较,可以看出相对于芳族多酚和醛之间的直接反应,根据本发明的芳族多酚衍生物使得能够延迟酚醛树脂的交联。

[0022] -0-Z基团使得根据本发明的芳族多酚衍生物与醛之间的反应能够使酚醛树脂交联。优选地,-0-Z基团使得根据本发明的芳族多酚衍生物与醛之间的反应能够在与基于相应的芳族多酚(包含羟基而不是-0-Z基团)和相同的醛的酚醛树脂相同的反应条件下(优选在相同的温度反应条件下)使酚醛树脂交联。通常地,温度大于或等于120°C,优选大于或等于140°C。

[0023] 此外,醛和根据本发明的芳族多酚衍生物的特定组合使得能够获得橡胶组合物随着温度升高具有优异的刚度保持性,这种保持性在大多数实施方案中大于不包含增强树脂

的橡胶组合物。醛和这种芳族多酚衍生物的特定组合使得能够获得橡胶组合物随着温度升高具有优异的刚度保持性,这种保持性在某些实施方案中等于或甚至大于包含HMT或H3M亚甲基给体的常规橡胶组合物。如上所述,本发明的发明人提出了根据本发明的芳族多酚衍生物(包含羟基而不是-0-Z基团)为相应的芳族多酚的前体的假设。如上所述,这使得能够避免酚醛树脂的立即交联,这是由于在延迟后,从芳族多酚衍生物(包含羟基而不是-0-Z基团)产生一个或多个羟基官能团的反应。具体地,根据本发明人的假设,-0-Z基团将充当临时保护基团,其使得能够在预定反应条件下(换句话说,对于衍生物的芳族多酚的再生)形成羟基官能团。再生芳族多酚所用的时间,即使当时时间非常短时,例如大约一分钟,也能够使醛和芳族多酚衍生物(包含羟基而不是-0-Z基团)更好地分散在反应混合物中,这使得能够获得具有更均匀交联并因此具有更好的酚醛树脂耐温性的酚醛树脂。

[0024] 由于这种称为“芳族多酚衍生物”的化合物与相应的芳族多酚之间存在结构相似性,因此使用名称“芳族多酚衍生物”。具体地,芳族多酚衍生物是具有与相应的芳族多酚类似的结构的化合物,但其中至少两个羟基官能团的氢被Z基所取代。

[0025] 因此可以定义如下所示的根据本发明的芳族多酚衍生物的通式(W) :



[0027]  $(R_1R_2R_3)Si-O-O-Si(R_1R_2R_3)$

[0028] (W)

[0029] 其中Ar为芳环。

[0030] 根据本发明的芳族多酚衍生物不应被理解为意指其可以是预缩合树脂,所述预缩合树脂包含能够与醛反应的羟基官能团。在某些优选的实施方案中,所有的-0-Z基团都是相同的。然而,在其它实施方案中,至少两个-0-Z基团是不同的。

[0031] 作为临时保护基团,每个-0-Z基团优选不包含与醛反应的官能团。在所描述的各个实施方案中,每个R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>基团优选不包含与醛反应的官能团。

[0032] 作为临时保护基团,每个-0-Z基团优选不包含与橡胶组合物的其他组分反应的官能团。在所描述的各个实施方案中,每个R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>基团优选不包含与橡胶组合物的其它组分反应的官能团。

[0033] 在此处反应性官能团理解为意指在芳族多酚再生所需的反应条件下和在酚醛树脂交联所需的反应条件下反应的官能团。

[0034] 优选地,每个-0-Z基团的摩尔质量小于或等于1000g·mol<sup>-1</sup>。通常地,每个-0-Z基团的摩尔质量在15g·mol<sup>-1</sup>和1000g·mol<sup>-1</sup>之间,优选在15g·mol<sup>-1</sup>和500g·mol<sup>-1</sup>之间。

[0035] “相对于彼此的间位”旨在意指-0-Z基团由芳环的碳带有,这些碳通过芳环的单个其他碳彼此分隔。

[0036] “与基团邻位的位置”旨在意指紧邻芳环带有基团的碳的芳环的碳所占据的位置。

[0037] 在本发明的背景内,说明书中提及的碳基产品可以是化石或生物基源。在生物基源情况下,它们可能部分或完全由生物质产生,或者由生物质产生的可再生起始材料获得。

[0038] 表述“树脂基于”当然应被理解为意指包含用于该树脂的各个基本组分的混合物和/或反应产物的树脂,在用于制造组合物,复合物或轮胎的方法的各个阶段期间,特别是

在固化阶段期间,一些基本组分有可能至少部分地旨在反应或能够与彼此或与其最接近的周围化学物质反应。因此,也可以规定醛衍生自该醛的前体。例如,如果甲醛用作醛,甲醛的前体是六亚甲基四胺(HMT)。

[0039] 因此,本发明可以制备包含至少一种基于至少一种根据本发明的芳族多酚衍生物和至少一种醛的酚醛树脂的橡胶组合物。

[0040] 本发明还可以制备包含至少一种根据本发明的芳族多酚衍生物和至少一种醛的橡胶组合物。

[0041] 本发明还可以实现用于制备橡胶组合物的方法,所述方法包括混合至少一种根据本发明的芳族多酚衍生物和至少一种醛的步骤。

[0042] 优选地,在混合步骤过程中,至少一种弹性体也混合至组合物中。

[0043] 本发明还可以使得能够实现用于制备处于固化状态的橡胶组合物的方法,所述方法包括:

[0044] -制备处于未固化状态的橡胶组合物的步骤,其包括混合至少一种根据本发明的芳族多酚衍生物和至少一种醛的步骤,

[0045] -然后,将处于未固化状态的橡胶组合物成形的步骤,

[0046] -然后,硫化橡胶组合物的步骤,在该步骤期间,基于根据本发明的芳族多酚衍生物和醛的酚醛树脂进行交联。

[0047] 或者,通过硫化或固化进行交联的步骤可以用使用除硫以外的交联体系进行交联的步骤来代替。

[0048] 如上所述,发明人提出了如下假设:根据该假设,在例如通过硫化或固化的交联步骤过程中,在酚醛树脂交联之前进行以下步骤:

[0049] -通过在芳环上在相对于彼此的间位形成至少两个羟基官能团而从根据本发明的芳族多酚衍生物形成芳族多酚的步骤,至少一个羟基官能团的两个邻位是未取代的,每个羟基官能团从每个-O-Z基团获得,以及

[0050] -使起源于芳族多酚和醛的酚醛树脂进行交联的步骤。

[0051] 因此,使用根据本发明的芳族多酚衍生物也使得能够获得相对于常规橡胶组合物在低应变下具有极大改善的刚度的橡胶组合物。

[0052] 橡胶组合物旨在指组合物包含至少一种弹性体或橡胶(两个术语是同义词)和至少一种其它组分。因此,橡胶组合物包含弹性体或橡胶的基质,至少另一种组分分散于基质中。橡胶组合物在未固化(非交联)状态下处于塑性状态,在固化(交联)状态下处于弹性状态,但从未处于液态。不能将橡胶组合物与弹性体胶乳混淆,所述弹性体胶乳是包含液体溶剂(通常为水)和至少一种分散在液体溶剂中的弹性体或橡胶以形成乳液的处于液态的组合物。因此,橡胶组合物不是水性粘合剂组合物。

[0053] 因此橡胶组合物包含至少一种(即,一种或多种)酚醛树脂;该酚醛树脂基于至少一种(即,一种或多种)醛和至少一种(即,一种或多种)根据本发明的芳族多酚衍生物,其成分将在以下详细描述。

[0054] 在本说明书中,除非另外指明,示出的所有百分比(%)均为重量百分比。首字母缩略词“phr”表示每一百份弹性体的重量份数。

[0055] 此外,由表述“在a和b之间”表示的任何数值范围代表由大于a延伸至小于b的数值

范围(换句话说不包括极限a和b),而由表述“a至b”表示的任何数值范围意指由极限“a”延伸直至极限“b”的数值范围(换句话说包括严格极限“a”和“b”)。

[0056] 根据本发明的芳族多酚衍生物的用途

[0057] 根据本发明的芳族多酚衍生物包含至少一个在相对于彼此的间位带有至少两个-O-Z基团的芳环,这些-O-Z基团中的至少一个的两个邻位是未取代的。

[0058] 在本发明的一个实施方案中,芳族多酚衍生物用于在基于芳族多酚衍生物和醛的酚-醛树脂交联过程中产生延迟阶段,例如如下所述。

[0059] 在另一个实施方案中,芳族多酚衍生物用于酚醛树脂中以随着温度升高保持橡胶组合物的刚度。

[0060] 根据本发明,在一个实施方案中,芳族多酚衍生物可以是简单的芳族多酚衍生物分子,其包含一个或多个芳环,至少一个这些芳环或甚至每个芳环在相对于彼此的间位带有至少两个-O-Z基团,这些-O-Z基团中的至少一个的两个邻位是未取代的。

[0061] 这种简单的分子不包含重复单元。

[0062] 根据本发明,在另一个实施方案中,芳族多酚衍生物可以是基于以下的预缩合树脂:

[0063] -至少一种包含至少一个芳环的芳族多酚,所述芳环在相对于彼此的间位带有至少两个羟基官能团,至少一个羟基官能团的两个邻位是未取代的;和

[0064] -至少一种包含至少一个醛官能团的化合物,

[0065] 在预缩合树脂的缩合结束时,游离的预缩合树脂的羟基官能团被-O-Z基团取代。

[0066] 这种基于芳族多酚的预缩合树脂符合本发明,并且与上述简单分子不同,它包含重复单元。在这种情况下,重复单元包含至少一个在相对于彼此的间位带有至少两个-O-Z基团的芳环,这些-O-Z基团中的至少一个的两个邻位是未取代的。在该实施方案中,为了形成预缩合树脂形式的芳族多酚衍生物,形成基于芳族多酚的预缩合树脂,所述芳族多酚包含至少一个在相对于彼此的间位带有至少两个-OH羟基官能团的芳环,与至少一个-OH羟基官能团邻位的两个位置是未取代的,并且该预缩合树脂与化合物反应,这使得能够在预缩合树脂的缩合结束时,由每个游离的羟基官能团形成-O-Z基团。

[0067] 在另一个实施方案中,芳族多酚衍生物是形成简单分子的芳族多酚衍生物和基于芳族多酚的预缩合树脂的混合物,其中在预缩合树脂的缩合结束时,游离的预缩合树脂的羟基官能团被-O-Z基团取代。

[0068] 在以下特别的实施方案中,描述了芳族多酚衍生物的一个或多个芳环。为了清楚起见,其中以其简单分子形式描述“芳族多酚衍生物”。则可以缩合相应衍生物起源的芳族多酚,并且将部分地限定重复单元。下面将更详细地描述预缩合树脂的特征。

[0069] 有利地,每个R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>基团彼此独立地表示选自烷基、芳基、芳基烷基、烷基芳基、环烷基和链烯基的基团。

[0070] 优选地,每个R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>基团彼此独立地表示选自甲基、乙基、丙基、苯基、烯丙基和乙烯基的基团。

[0071] 甚至优选地,每个R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>基团彼此独立地表示选自甲基、乙基、丙基、丁基、烯丙基和乙烯基的基团。

[0072] 在前述实施方案中,丙基包含式-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>的基团。这些基团是正丙基和异丙基。

[0073] 在前述实施方案中,丁基包含式-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>的基团。这些基团是正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。

[0074] 在前述实施方案中,芳基包含已经除去氢原子的芳环。例如,芳基是从苯C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>获得的C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>基团。芳基的另一个实例是由呋喃C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O获得的C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O基团。

[0075] 在优选的实施方案中,芳环在相对于彼此的间位带有三个-O-Z基团。

[0076] 每个-O-Z基团的两个邻位优选是未取代的。这旨在意指位于带有-O-Z基团的碳原子两侧(在邻位)的两个碳原子只带有氢原子。

[0077] 甚至更优选地,芳环的其余部分是未取代的。这旨在意指芳环的其余部分(除带有-O-Z基团的碳原子以外的那些)的其它碳原子仅带有氢原子。

[0078] 在一个实施方案中,芳族多酚衍生物包含数个芳环,这些芳环中的至少两个每一个在相对于彼此的间位带有至少两个-O-Z基团,至少一个芳环的至少一个-O-Z基团的两个邻位是未取代的。

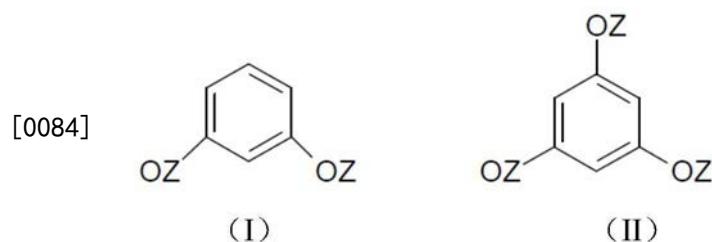
[0079] 在优选的实施方案中,至少一个芳环在相对于彼此的间位带有三个-O-Z基团。

[0080] 与至少一个芳环的每个-O-Z基团邻位的两个位置优选是未取代的。

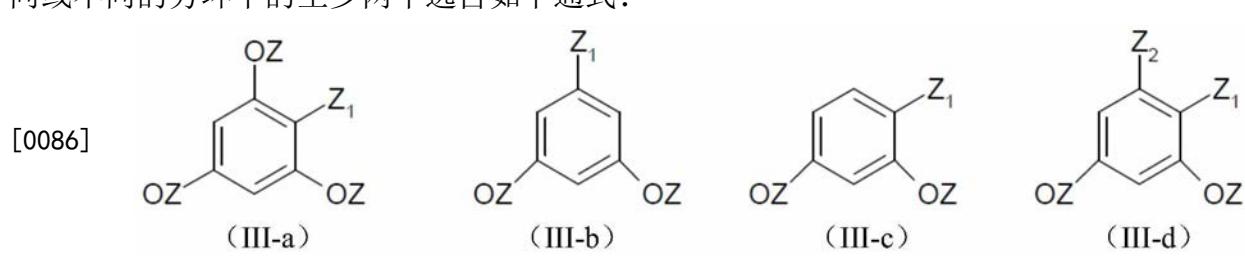
[0081] 甚至更优选地,与每个芳环的每个-O-Z基团邻位的两个位置是未取代的。

[0082] 有利地,所述芳环或每个芳环是苯环。

[0083] 作为仅包含一个芳环的根据本发明的芳族多酚衍生物的实例,可特别提及间苯二酚和间苯三酚的衍生物,其结构式如下:

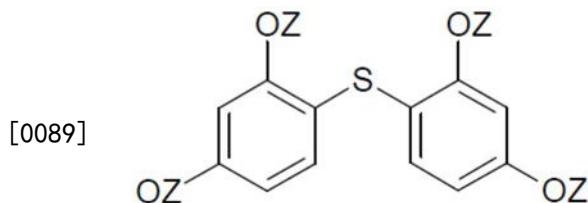


[0085] 通过举例,在其中根据本发明的芳族多酚衍生物包含数个芳环的情况下,这些相同或不同的芳环中的至少两个选自如下通式:



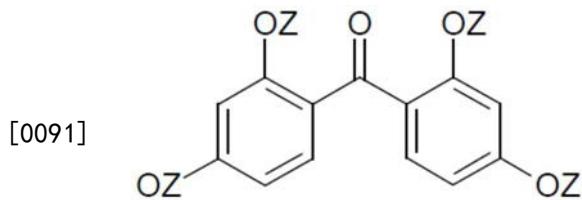
[0087] 其中,如果在相同的芳环上存在多个相同或不同的符号Z<sub>1</sub>和Z<sub>2</sub>,则表示原子(例如碳、硫或氧)或连接基团,所述连接基团根据定义为至少二价的并且将至少这两个芳环连接至芳族多酚衍生物的剩余部分。

[0088] 根据本发明的芳族多酚衍生物的另一个实例是2,2',4,4'-四羟基二苯基硫醚的衍生物,其是具有以下结构式的衍生物:



(IV)

[0090] 根据本发明的芳族多酚衍生物的另一个实例是2,2',4,4'-四羟基二苯基二苯甲酮的衍生物,其是具有以下结构式的衍生物:



(V)

[0092] 值得注意的是,每种芳族多酚衍生物IV和V是根据本发明的包含两个芳环(式III-c)的芳族多酚衍生物,其中每一个芳环在相对于彼此的间位带有至少两个(在这种情况下是两个)-O-Z基团。

[0093] 值得注意的是,在根据本发明的包含至少一个符合式III-b的芳环的芳族多酚衍生物的情况下,与至少一个芳环的每个-O-Z基团邻位的两个位置是未取代的。在根据本发明的包含数个符合式III-b的芳环的芳族多酚衍生物的情况下,与每个芳环的每个-O-Z基团邻位的两个位置是未取代的。

[0094] 根据本发明的一个实施方案,根据本发明的芳族多酚衍生物选自上述式(I)、(II)、(IV)和(V)的芳族多酚衍生物以及这些芳族多酚衍生物的混合物。在特别有利的实施方案中,根据本发明的芳族多酚衍生物是芳族多酚衍生物(II)。

[0095] 在一个实施方案中,芳族多酚衍生物包含基于本申请中所述任一实施方案中所述的至少一种芳族多酚的预缩合树脂,在预缩合树脂的缩合结束时,游离的预缩合树脂的羟基官能团被-O-Z基团取代。

[0096] 该预缩合树脂有利地基于:

[0097] -至少一种如上限定的芳族多酚,并且优选选自间苯二酚、间苯三酚、2,2',4,4'-四羟基二苯基硫醚、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮及其混合物;和

[0098] -至少一种包含至少一个醛官能团的化合物。

[0099] 包含至少一个醛官能团并与所述芳族多酚反应的化合物可以是如下限定的醛。有利地,所述包含至少一个醛官能团的化合物选自甲醛、苯甲醛、糠醛、2,5-呋喃二甲醛、1,4-苯二甲醛、1,3-苯二甲醛、1,2-苯二甲醛以及这些化合物的混合物。

[0100] 因此,在基于芳族多酚的预缩合树脂中,重复单元包含至少一个在相对于彼此的间位带有至少两个羟基官能团的芳环,芳环在预缩合树脂缩合之前未取代的至少一个碳原子连接至另一个单元。

[0101] 无论在预缩合树脂的中心除了芳族多酚以外的化合物如何,该预缩合树脂都不包含游离甲醛。具体地,即使在预缩合树脂基于如前所述的芳族多酚和甲醛的情况下,由于甲醛已经与芳族多酚反应,所以预缩合树脂不包含游离甲醛,易于能够在随后的步骤中与根

据本发明的醛反应。

[0102] 芳族多酚衍生物还可以包含游离芳族多酚衍生物分子和基于芳族多酚的预缩合树脂的混合物，在预缩合树脂的缩合结束时，游离的预缩合树脂的羟基官能团被-O-Z基团取代。特别地，芳族多酚衍生物还可以包含间苯三酚的衍生物和基于间苯三酚的预缩合树脂的混合物，在预缩合树脂的缩合结束时，游离的预缩合树脂的羟基官能团被-O-Z基团取代。

[0103] 以下-O-Z基团的限定同样适用于以其简单分子或预缩合树脂形式的芳族多酚衍生物。

[0104] 橡胶组合物

[0105] 根据组合物的用途，将使用0.1至25phr的量的醛。同样地，将使用0.1至25phr的量的根据本发明的芳族多酚衍生物。

[0106] 在某些实施方案中，[醛]：[芳族多酚衍生物]摩尔比有利地从3:1至1:1，有利地从3:1至1.5:1变化。

[0107] 根据组合物的用途，橡胶组合物在固化状态下具有根据1998年的标准ASTMD 412，(测试样品C)测量的在10%伸长率下的正割模量MA10大于或等于10MPa，优选大于或等于20MPa，优选大于或等于30MPa，更优选大于或等于40MPa，甚至更优选大于或等于60MPa。

[0108] 优选地，橡胶组合物包含二烯弹性体。

[0109] “二烯”类型的弹性体或橡胶(两个术语为同义词)通常旨在意指至少部分地(即均聚物或共聚物)从二烯单体(带有两个共轭或非共轭碳碳双键的单体)得到的弹性体。

[0110] 特别优选地，橡胶组合物的二烯弹性体选自聚丁二烯(BR)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。这些共聚物更优选地选自丁二烯/苯乙烯共聚物(SBR)、异戊二烯/丁二烯共聚物(BIR)、异戊二烯/苯乙烯共聚物(SIR)、异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)和这些共聚物的混合物。

[0111] 橡胶组合物可以仅含有一种二烯弹性体或者数种二烯弹性体的混合物，可能的是一种或多种二烯弹性体与除了二烯弹性体之外的任何类型的合成弹性体组合使用，甚至与除了弹性体之外的聚合物(例如热塑性聚合物)组合使用。

[0112] 优选地，橡胶组合物包含增强填料。

[0113] 当使用增强填料时，可以使用已知能够增强可用于制造轮胎的橡胶组合物的任何类型的增强填料，例如有机填料如炭黑，增强无机填料如二氧化硅，或这两类填料的共混物，特别是炭黑和二氧化硅的共混物。

[0114] 所有常规用于轮胎的炭黑(“轮胎级”炭黑)适合作为炭黑。例如，将更具体地提及100、200或300系列(ASTM级)的增强炭黑。

[0115] 在使用炭黑和异戊二烯弹性体的情况下，炭黑可以例如已经以母料的形式引入异戊二烯弹性体中(参见例如申请WO 97/36724或WO 99/16600)。

[0116] 作为不同于炭黑的有机填料的实例，可以提及如申请WO-A-2006/069792和WO-A-2006/069793中描述的官能化聚乙烯基芳族有机填料。

[0117] 通过定义，在本申请中，“增强无机填料”应理解为意指任何无机或矿物填料，无论其颜色及其来源(天然或合成)，其相对于炭黑也称作“白填料”、“透明填料”或甚至“非黑填料”，其能够单独增强旨在制造轮胎的橡胶组合物而无需除了中间偶联剂之外的方法，换句

话说,其在增强作用上能够代替常规轮胎级炭黑。以已知的方式,这样的填料的通常特征在于在其表面存在羟基(-OH)基团。

[0118] 提供增强无机填料的物理状态并不重要,无论其为粉末、微珠、颗粒、珠的形式或任何其他适当的致密化形式。当然,增强无机填料也旨在意指不同的增强无机填料的混合物,特别是如下所述的高度可分散性硅质和/或铝质填料的混合物。

[0119] 硅质类型的矿物填料,特别是二氧化硅(SiO<sub>2</sub>),或者铝质类型的矿物填料,特别是氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)特别适合作为增强无机填料。所用的二氧化硅可为本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅,特别是BET表面积和CTAB比表面积均小于450m<sup>2</sup>/g,优选为30至400m<sup>2</sup>/g的任何沉淀二氧化硅或煅制二氧化硅。作为高度可分散的沉淀二氧化硅("HDS"),可提及例如来自Evonik的Ultrasil 7000和Ultrasil 7005二氧化硅,来自Rhodia的Zeosil 1165MP、1135MP和1115MP二氧化硅,来自PPG的Hi-Sil EZ150G二氧化硅,来自Huber的Zeopol 8715、8745和8755二氧化硅或如申请WO 03/16837中描述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0120] 最后,本领域技术人员将理解可以使用具有另一性质(特别是有机性质)的增强填料作为等同于本部分描述的增强无机填料的填料,前提是该增强填料覆盖有如二氧化硅的无机层,或者在其表面包含需要使用偶联剂从而在填料和弹性体之间形成键的官能位点,特别是羟基位点。

[0121] 总增强填料(炭黑和/或增强无机填料,例如二氧化硅)的含量优选在5至120phr,更优选5至100phr,甚至更优选5至90phr的范围内。

[0122] 炭黑有利地构成唯一的增强填料或主要的增强填料。当然,有可能使用仅一种炭黑或具有不同ASTM级的几种炭黑的共混物。炭黑也可以用作与其它增强填料,特别是如上所述的增强无机填料(特别是二氧化硅)的共混物。

[0123] 当在橡胶组合物中无机填料(例如二氧化硅)单独或与炭黑共混使用时,其含量在0至70phr(优选0至50phr),特别是5至70phr的范围内,还更优选地该比例为5至50phr,特别是5至40phr。

[0124] 橡胶组合物优选包含各种添加剂。

[0125] 橡胶组合物还可以包括通常用于旨在用于轮胎制造的弹性体组合物中的全部或部分标准添加剂,例如增塑剂或增量油(不论增量油是芳族还是非芳族性质的)、颜料、保护剂,例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂、抗疲劳剂或粘合促进剂。

[0126] 优选地,橡胶组合物包含交联体系,更优选硫化体系。

[0127] 硫化体系包含硫给体试剂,例如硫。

[0128] 硫化体系优选包含硫化活化剂,例如氧化锌和硬脂酸。

[0129] 硫化体系优选包含硫化促进剂和/或硫化阻滞剂。

[0130] 硫或硫给体试剂以优选含量为0.5至10phr,更优选0.5至8.0phr的范围内使用。结合的硫化促进剂、阻滞剂和活化剂以0.5至15phr范围内的优选含量使用。一种或多种硫化活化剂以0.5至12phr范围内的优选含量使用。

[0131] 合适的交联体系优选基于硫和主硫化促进剂,特别是次磺酰胺类型的促进剂。除了这种硫化体系之外,还有各种已知的次硫化促进剂或硫化活化剂,如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物(特别是二苯胍)等。

[0132] 可以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作为(主

或次)促进剂,特别是噻唑型促进剂和它们的衍生物、秋兰姆和二硫代氨基甲酸锌型促进剂。这些促进剂更优选地选自2-巯基苯并噻唑二硫化物(缩写为“MBTS”)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“CBS”)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“DCBS”)、N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“TBBS”)、N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰亚胺(缩写为“TBSI”)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(缩写为“ZBEC”)和这些化合物的混合物。优选地,使用次磺酰胺类型的主促进剂。

[0133] 在一个实施方案中,橡胶组合物处于固化状态,即硫化的。在其它实施方案中,组合物处于未固化状态,即未硫化的,随后将交联的酚醛树脂加入到未硫化的组合物中。

[0134] 在某些实施方案中,组合物包含从每个-O-Z基团的-Z基获得的残余物。在树脂交联之前,如本发明的发明人所假定的,在形成每个-OH羟基官能团之后,每个-O-Z基团的每个Z基可能使得能够获得原位产生的残余物。某些残余物永久地保留在组合物中,并且在适当的情况下可以用于其某些性质。

[0135] 在其它实施方案中,所产生的残余物仅暂时保留在组合物中,或者因为其在组合物的制备条件下自发地离开,例如以气体形式,特别是在残余物是挥发性的情况下,或者因为在用于制备组合物的方法中进行提取该残余物的任选步骤。

[0136] 在一个实施方案中,苯酚醛树脂尚未交联,橡胶组合物包含至少一种根据本发明的芳族多酚衍生物和至少一种醛。

[0137] 优选地,在该实施方案中,组合物处于未固化状态,即未硫化的。

[0138] 橡胶组合物可优选以层的形式用于轮胎中。层旨在意指具有任何形状和任何厚度的任何三维元件,特别是以片或条的形式或具有任何横截面(例如矩形或三角形)的其他元件。

[0139] 酚醛树脂中心处的醛

[0140] 组合物包含一种或多种醛。

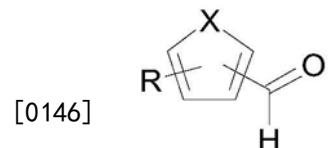
[0141] 有利地,所述或至少一种醛是芳族醛。

[0142] 这种醛是非常有利的。具体地,申请人在他们的研究中已经发现,与常规的亚甲基给体不同,芳族醛使得能够避免产生甲醛。具体地,在现有技术中通常用作亚甲基受体的酚醛树脂与作为亚甲基给体的HMT或H3M的组合在橡胶组合物的硫化期间产生甲醛。然而,从长远来看,由于这些化合物的环境影响以及法规尤其是欧洲法规中关于这类化合物的最新发展,期望从橡胶组合物中减少或甚至消除甲醛。

[0143] 而且,这种芳族醛非常稳定,这限制了降解的风险,特别是通过氧化。

[0144] 芳族醛是含有至少一个芳环的化合物,该芳环带有至少一个(一个或多个)醛官能团。

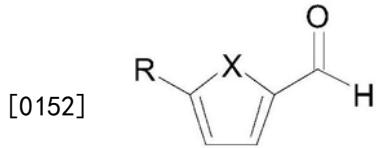
[0145] 优选地,芳族醛选自1,3-苯二甲醛、1,4-苯二甲醛和式(A)的醛:



(A)

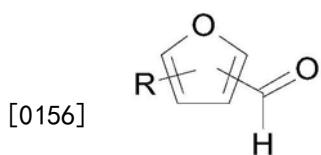
[0147] 其中:

- [0148] X包括N、S或O,  
 [0149] R表示-H或-CHO,  
 [0150] 以及这些化合物的混合物。  
 [0151] 优选地,醛具有通式(A'):



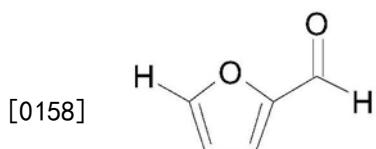
(A')

- [0153] 甚至更优选地,R表示-CHO。  
 [0154] 根据优选的实施方案,X表示O。  
 [0155] 在具有通式(A)的醛的变体中,X表示O且R表示-H。则使用的醛为式(Ba):



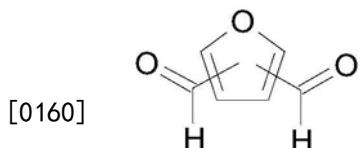
(Ba)

- [0157] 在具有通式(A')的醛的变体中,X表示O且R表示-H。则使用的醛为糠醛并具有式(B'a):



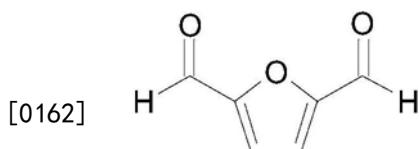
(B'a)

- [0159] 在具有通式(A)的醛的另一变体中,X表示O且R表示-CHO。则使用的醛具有式(Bb):



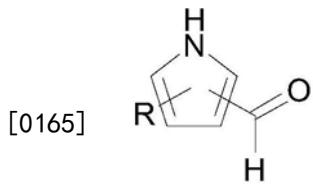
(Bb)

- [0161] 在具有通式(A')的醛的另一变体中,X表示O,R表示-CHO。则使用的醛为2,5-呋喃二甲醛并具有式(B'b):



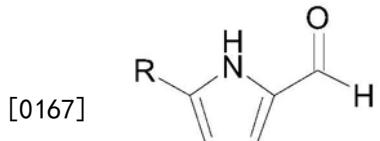
(B'b)

- [0163] 在另一实施方案中,X包含N。  
 [0164] 在具有通式(A)的醛的变体中,X表示NH。使用的醛具有式(Ca):



(Ca)

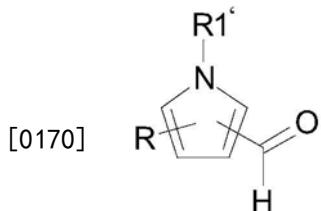
[0166] 在具有通式(A')的醛的变体中,X表示NH。使用的醛具有式(C'a)：



(C'a)

[0168] 在具有式(C'a)的醛的变体中R优选地表示-CHO,则由此获得的醛为2,5-1H吡咯二甲醛。

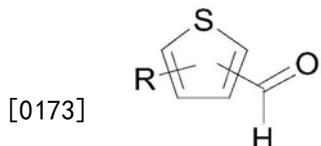
[0169] 在具有通式(A)的醛的另一个变体中,X表示NR1',其中R1'表示选自烷基、芳基、芳基烷基、烷基芳基和环烷基的基团。使用的醛具有式(Cb)：



(Cb)

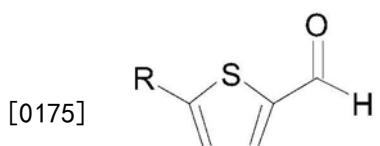
[0171] 在另一个实施方案中,X包含S。

[0172] 在具有通式(A)的醛的变体中,X表示S。使用的醛具有式(Da)：



(Da)

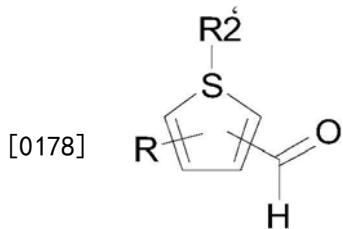
[0174] 在具有通式(A')的醛的变体中,X表示S。使用的醛具有式(D'a)：



(D'a)

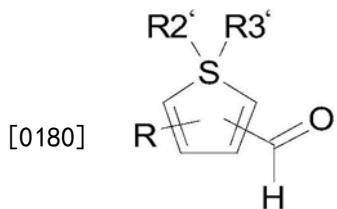
[0176] 在具有式(IV'a)的醛的变体中R优选地表示-CHO,则为2,5-1噻吩二甲醛。

[0177] 在具有通式(A)的醛的另一个变体中,X表示SR2',其中R2'表示选自烷基、芳基、芳基烷基、烷基芳基和环烷基的基团。使用的醛具有式(Db)：



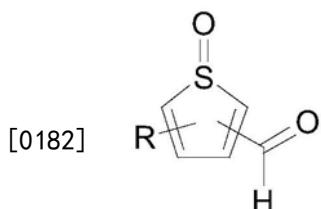
(Db)

[0179] 在具有通式(A)的醛的又一个变体中,X表示R<sub>3'</sub>-S-R<sub>2'</sub>,其中R<sub>2'</sub>和R<sub>3'</sub>彼此独立地表示选自烷基、芳基、芳基烷基、烷基芳基和环烷基的基团。使用的醛具有式(Dc):



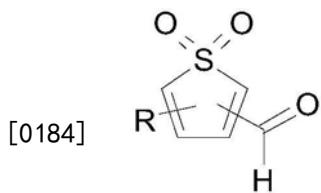
(Dc)

[0181] 在具有通式(A)的醛的又一变体中,X表示S=O。使用的醛具有式(Dd):



(Dd)

[0183] 在具有通式(A)的醛的又一变体中,X表示O=S=O。使用的醛具有式(De):



(De)

[0185] 在上述不同的实施方案中,优选为其中X表示NH、S或O的实施方案和变体。在这些实施方案和变体中,可以R表示-H或-CHO并优选R表示-CHO。在这些实施方案和变体中,R优选在芳环(通式(A'))的5位置并且-CHO基团优选在芳环的2位置。

[0186] 因此,更优选地,芳族醛选自1,4-苯二甲醛、糠醛、2,5-呋喃二甲醛和这些化合物的混合物。

[0187] 组合物优选不包含甲醛。

[0188] 当酚醛树脂基于多种醛时,其中至少一种为如上所述的芳族醛,除了如上所述每种芳族醛之外的每种醛优选与甲醛不同。则组合物还优选不包含甲醛。

[0189] 换句话说,酚醛树脂的所述或每种醛优选地不同于甲醛。

[0190] “不包含甲醛”理解为意指甲醛的重量含量以一种或多种醛的总重量计严格地小于1%。

[0191] 在一些实施方案中,组合物可以包含甲醛。优选地,则组合物包含甲醛的重量含量以一种或多种醛的总重量计小于或等于10%,优选地小于或等于5%并且更优选地小于或等于2%。

[0192] 橡胶复合材料

[0193] 橡胶复合材料用至少一种嵌入橡胶组合物中的增强元件增强,所述橡胶组合物包含基于根据本发明的芳族多酚衍生物的酚醛树脂。

[0194] 该橡胶复合材料可以根据包括至少如下步骤的方法制得:

[0195] -在第一步骤期间,将至少一个增强元件与橡胶组合物(或弹性体;两个术语是同义词)组合以形成用增强元件增强的橡胶复合材料;

[0196] -然后,在第二步骤期间,优选在压力下通过固化(例如通过硫化)进行交联,以这种方式形成复合材料。

[0197] 在增强元件中,可以提及织物,金属或织物-金属混合增强元件。

[0198] “织物”以本领域技术人员公知的方式旨在意指由除了金属物质之外的物质(无论天然的或合成的)制成的任何材料,其能够通过任何适当的转变过程转变为丝线或纤维。例如可以提及聚合物纺丝过程,例如熔融纺丝、溶液纺丝或凝胶纺丝,然而不限于这些实例。

[0199] 该织物材料可以由丝线或纤维,或者由从丝线或纤维制成的织品(例如具有经线和纬线的机织织品,或者具有交叉线的斜纹织品)组成。

[0200] 本发明的该织物材料优选选自单丝(或单独丝线)、多丝纤维、这些丝线或纤维的组件,和这些材料的混合物。其更特别为单丝、多丝纤维或股纱。

[0201] 术语丝线或纤维通常旨在意指具有相对于其横截面更大长度的任何细长元件,无论该横截面的形状如何,例如圆形、椭圆形、矩形、方形或甚至扁平,该丝线有可能笔直或不笔直,例如扭曲或波状。其横截面的最大直径优选小于5mm,更优选小于3mm。

[0202] 该丝线或纤维可以呈现任何已知的形状。例如,其可以是较大直径(例如且优选等于或大于50μm)的独立单丝、多丝纤维(由多个较小直径(通常小于30μm)的基本长丝组成)、由多个捻合或缆合在一起的织物纤维或单丝形成的织物股纱或帘线、或丝线或纤维的组件、群体或排列,例如包括例如沿着主要方向(无论是否笔直)对齐组合在一起的多个这些单丝、纤维、股纱或帘线的带或条。

[0203] 织物材料可以由有机物质,聚合物或无机物质制成。

[0204] 作为无机物质的实例,将提及玻璃或碳。

[0205] 本发明优选通过由热塑性和非热塑性类型的聚合物物质制成的材料而实施。

[0206] 作为非热塑性类型的聚合物物质的实例,将提及例如芳族聚酰胺(芳族聚酰胺)和天然和人造的纤维素,例如棉、人造丝、亚麻或大麻。

[0207] 作为热塑性类型的聚合物物质的实例,将优选提及脂族聚酰胺和聚酯。在脂族聚酰胺中可以特别提及聚酰胺4-6、6-6、6-6、11或12。在聚酯中,例如,可提及PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PEN(聚萘二甲酸乙二醇酯)、PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)、PBN(聚萘二甲酸丁二醇酯)、PPT(聚对苯二甲酸丙二醇酯)和PPN(聚萘二甲酸丙二醇酯)。

[0208] 根据定义,金属的旨在意指主要(即,大于其重量的50%)或完全(其重量的100%)由金属材料构成的一种或多种线状元件。金属材料优选为钢,更优选为珠光体(或铁素体-珠光体)碳钢,其有利地包含0.4重量%至1.2重量%的碳。

[0209] 金属增强元件可以是单丝,包括数根金属单丝的帘线或包括数根帘线的多股绳,则称为股线。

[0210] 在增强元件包括数根金属单丝或数根股线的优选情况下,通过捻合或编织来组装金属单丝或股线。回想一下,有两种可能的组装技术:

[0211] -或者通过捻合:金属单丝或股线经受围绕其自身轴线的集体捻合和单独捻合,从而在每根单丝或股线上产生退捻力矩。

[0212] -或者通过编织:金属单丝或股线仅经受集体捻合而不绕其自身轴线进行单独捻合。

[0213] 增强元件任选地包括数根单丝并且是原位类型上胶,即增强元件在其实际制造过程中由填充橡胶从内侧上胶。这种金属丝状元件是本领域技术人员已知的。填充橡胶的组成可以与嵌入增强元件的橡胶组合物相同或不同。

#### [0214] 轮胎

[0215] 这些轮胎例如为旨在安装在乘用型的机动车辆、SUV(“运动型多用途车”)、两轮车辆(尤其是自行车和摩托车)、航空器、或选自货车、“重型”车辆-即地铁、大客车、重型道路运输车辆(卡车、拖拉机、拖车)、越野车辆如农业或土木工程机械-以及其它运输或搬运车辆的那些轮胎。

[0216] 例如,附图1非常示意性地(不是真实的具体规模)显示了根据本发明的用于重型类型的车辆的轮胎的径向截面。

[0217] 该轮胎1具有胎冠2(所述胎冠2由胎冠增强件或带束6增强)、两个胎侧3和两个胎圈4,这些胎圈4的每一个由胎圈线5增强。胎冠2被胎面覆盖,胎面在该示意图中未示出。胎体增强件7围绕每个胎圈4中的两根胎圈线5缠绕,该增强件7的卷边8例如位于轮胎1的外侧(这里显示为安装在其轮辋9上)。胎体增强件7以本身已知的方式由至少一个用被称为径向的帘线(例如金属帘线)增强的帘布层形成,亦即这些帘线实际上彼此平行布置,并从一个胎圈延伸至另一个胎圈从而与中间圆周平面(垂直于轮胎的旋转轴线的平面,该平面位于两个胎圈4之间正中,并穿过胎冠增强件6的中间)形成在80°和90°之间的角度。

[0218] 例如,本发明的轮胎1具有如下特征:至少胎冠增强件6和/或其胎体增强件7包括橡胶组合物,所述橡胶组合物包含基于根据本发明的芳族多酚衍生物的酚醛树脂。

#### [0219] 用于制备芳族多酚衍生物的方法

[0220] 如上限定的芳族多酚衍生物通过其中以下物质反应的方法进行制备:

[0221] -包含至少一个芳环的芳族多酚,所述芳环在相对于彼此的间位带有至少两个-OH羟基官能团,与至少一个-OH羟基官能团邻位的两个位置是未取代的,和

[0222] -式LG-Si(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)的化合物,其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>彼此独立地表示烃基基团或取代的烃基基团,并且LG表示离去基团。

[0223] 芳族多酚与式LG-Si(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)化合物之间的反应条件是本领域技术人员公知的。因此,例如,根据本发明的方法通过首先在有机溶剂中使芳族多酚与碱(更优选有机碱)反应,然后将式LG-Si(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)的化合物引入至反应混合物中来进行。根据R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>基团和芳族多酚,反应在20℃和50℃之间进行数个小时,例如1小时和10小时之间。

[0224] 在上述根据本发明的方法的一个实施方案中,离去基团LG表示卤素。要回顾的是,卤素对应于元素F、Cl、Br和I。

[0225] 更优选地,LG表示氯。

[0226] 用于制备橡胶组合物的方法

[0227] 上面和下面描述的制备方法可以制备包含基于本发明的芳族多酚衍生物的酚醛树脂的橡胶组合物。

[0228] 橡胶组合物可以在合适的混合器中使用本领域技术人员公知的两个连续制备阶段进行制备：

[0229] -在高达110°C和190°C之间,优选130°C和180°C之间的最大温度的高温下进行热机械操作或捏合的第一阶段(“非制备”阶段),

[0230] -然后是在较低温度(通常小于110°C,例如在40°C和100°C之间)下的机械加工的第二阶段(“制备”阶段),在精制阶段的过程中引入交联体系。

[0231] 在第一实施方案中,所述方法包括以下步骤:

[0232] -在第一步骤期间,在弹性体中引入增强填料,将所有物质热机械捏合直至达到110°C和190°C之间的最大温度;

[0233] -将结合的混合物冷却至110°C以下的温度;

[0234] -然后在第二步骤期间,引入交联体系,根据本发明的芳族多酚衍生物和醛;

[0235] -在110°C以下的温度下捏合所有物质。

[0236] 举例而言,非制备阶段在单个热机械步骤中进行,在此过程中,首先将所有必须的基本成分(二烯弹性体、增强填料等)引入适当的混合器(例如标准密闭式混合器)中,然后其次例如在捏合1至2分钟之后,引入除了交联体系、根据本发明的芳族多酚衍生物和醛之外的其它添加剂,任选的用于覆盖填料的额外试剂或任选的额外加工助剂。在该非制备阶段中的总捏合时间优选在1和15min之间。

[0237] 在冷却由此获得的混合物之后,随后将交联体系、醛和根据本发明的芳族多酚衍生物引入保持在低温(例如在40°C和100°C之间)的开放式混合器(如开炼机)中。然后将组合的混合物混合(制备阶段)数分钟,例如在2和15min之间。

[0238] 由此得到的处于未固化状态的组合物随后可以成形,例如压延为特别用于实验室表征的例如片材或板材的形式,或者挤出为例如轮胎制造中使用的橡胶成型元件的形式。

[0239] 然后,在将形成为复合材料或未固化轮胎坯料形式的帘布层或带状物的数种组合物组装在一起的任选步骤之后,进行硫化组合物,复合材料或坯料的步骤,在此期间,交联基于根据本发明的芳族多酚衍生物和醛的酚醛树脂。硫化步骤在大于或等于120°C,优选大于或等于140°C的温度下进行。获得组合物处于固化状态。

[0240] 在第二实施方案中,所述方法包括以下步骤:

[0241] -在第一步骤期间,在弹性体中引入增强填料、芳族多酚衍生物和醛,将所有物质热机械捏合直至达到110°C和190°C之间的最大温度;

[0242] -将结合的混合物冷却至110°C以下的温度;

[0243] -随后在第二步骤期间引入交联体系;

[0244] -在110°C以下的温度下捏合所有物质。

[0245] 根据以下示例性实施方案将易于理解本发明及其优点。

[0246] 本发明的示例性实施方案和对比测试

[0247] 这些测试表明:

[0248] -与不包含增强树脂的橡胶组合物相比,包含基于根据本发明的芳族多酚衍生物的酚醛树脂的橡胶组合物的刚度极大提高;

[0249] -与使用基于亚甲基受体和HMT或H3M作为亚甲基供体的常规增强树脂的橡胶组合物相比,包含基于根据本发明的芳族多酚衍生物的酚醛树脂的橡胶组合物的刚度可以得到改善;

[0250] -根据本发明的橡胶组合物在高温下,特别是在高达150°C的温度下的刚度保持性大于不包含增强树脂的橡胶组合物,并且在某些实施方案中等于或大于包含HMT或H3M亚甲基给体的常规橡胶组合物;

[0251] -在基于根据本发明的芳族多酚衍生物的酚醛树脂的交联期间存在延迟阶段,使得能够避免相对于起源于芳族多酚和醛直接交联的酚醛树脂的树脂过早交联;

[0252] -基于根据本发明的芳族多酚衍生物和优选芳族醛的酚醛树脂不包含甲醛并且在其形成过程中不产生任何甲醛。

[0253] 为此目的,如上所述制备几种橡胶组合物,下文中表示为T0、T1和T2以及I1至I3,并总结在下面的附表1中。

[0254] 所有组合物T0至T2和I1至I3在其配方中具有以下共有部分(以phr表示,重量份/每百份弹性体):100phr的天然橡胶,75phr的炭黑N326,1.5phr的N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对苯二胺,1.5phr的硬脂酸,5phr的ZnO,1phr的N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰胺和2.5phr的不溶性硫20H。

[0255] 组合物T0不包含添加到该共有部分的任何增强树脂。

[0256] 除了共有部分之外,组合物T1包含基于六亚甲基四胺(1.6phr)和预缩合酚醛树脂(4phr)的增强树脂。组合物T1表示现有技术的常规组合物,其具有比组合物T0更大的刚度。

[0257] 除了共有部分之外,组合物T2包含基于间苯三酚和1,4-苯二甲醛的酚醛树脂。组合物T2包含7phr的间苯三酚和14phr的1,4-苯二甲醛。

[0258] 除了共有部分之外,每种组合物I1至I3包含基于根据本发明的芳族多酚衍生物和醛(优选芳族醛)的酚醛树脂,其在表1中以1(根据本发明的芳族多酚衍生物)/2(醛)摩尔比示出,在每种组合物I1至I3中,具有14phr的醛。

[0259] 在每种组合物I1至I3中的每种根据本发明的芳族多酚衍生物包含至少一个芳环,所述芳环在相对于彼此的间位带有至少两个-O-Z基团,至少一个-O-Z基团的两个邻位是未取代的,并且其中每个-O-Z基团表示-O-Si(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)基团,其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>彼此独立地表示烃基基团或取代的烃基基团。

[0260] 组合物I1至I3的芳族多酚衍生物

[0261] 每种组合物I1至I3的树脂的根据本发明的芳族多酚衍生物选自上述式(I)、(II)、(IV)和(V)的芳族多酚衍生物以及这些芳族多酚衍生物的混合物。

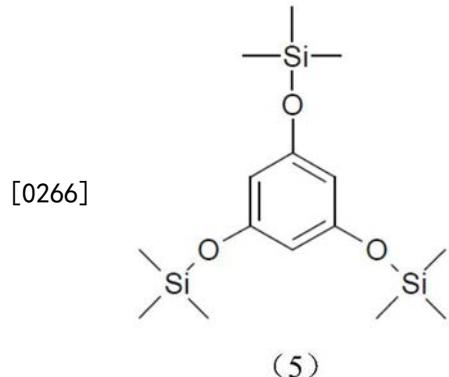
[0262] 每种组合物I1至I3的根据本发明的每种芳族多酚衍生物包含单个芳环,在这种情况下为苯环,在相对于彼此的间位带有三个且仅三个-O-Z基团。

[0263] 对于每种组合物I1至I3的根据本发明的芳族多酚衍生物,芳环的其余部分是未取代的。特别地,每个-O-Z基团的两个邻位是未取代的。在这种情况下,这些是由间苯三酚得到的具有通式(II)的芳族多酚衍生物。

[0264] 每种组合物I1至I3的根据本发明的每种芳族多酚衍生物具有-O-Z基团,每个-O-Z

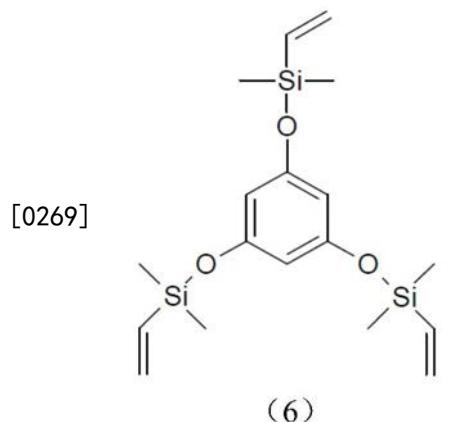
基团表示 $-O-Si(R_1R_2R_3)$ 基团，其中 $R_1, R_2, R_3$ 彼此独立地表示选自烷基、芳基、芳基烷基、烷基芳基、环烷基和链烯基的基团。优选地，每个 $R_1, R_2, R_3$ 基团彼此独立地表示选自甲基、乙基、丙基、苯基、烯丙基和乙烯基的基团，还更优选选自甲基、乙基、丙基、丁基、烯丙基和乙烯基的基团。

[0265] 组合物I1的根据本发明的芳族多酚衍生物使得 $R_1=R_2=R_3=CH_3$ 并具有下式(5)：



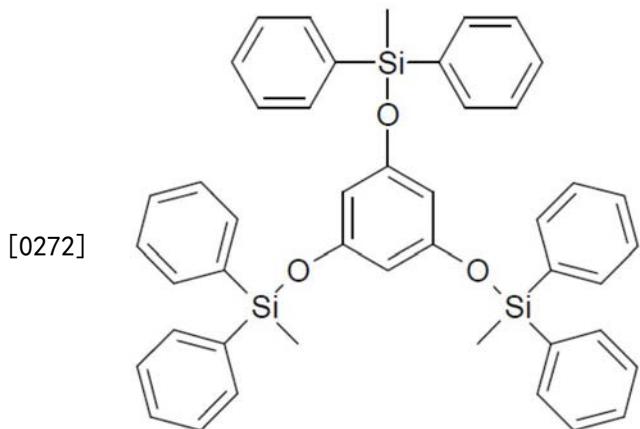
[0267] 芳族多酚衍生物(5)由间苯三酚(CAS 108-73-6)和三甲基甲硅烷基氯(CAS75-77-4)(LG-Si( $R_1R_2R_3$ ))，其中LG=C1并且 $R_1=R_2=R_3=$ 甲基在有机碱存在下制备。因此，例如将40g的间苯三酚溶解在800ml的氯仿中。然后，加入109g的三乙基胺。然后，在环境温度下将107g的三甲基甲硅烷基氯化物 $C_1Si(CH_3)_3$ 滴加到反应介质中。将所有物质在环境温度下搅拌3小时。然后，将反应混合物用37%的盐酸水溶液进行酸化。然后，用水洗涤两次。最终产物经无水硫酸钠干燥，过滤并蒸发溶剂后，最终回收。得到150g的棕色液体形式的芳族多酚衍生物(5)。芳族多酚衍生物(5)的 $^1H$  NMR波谱如图2A所示( $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300MHz) : 6.03 (3H, s), 0.27 (27H, s))。

[0268] 组合物I2的芳族多酚衍生物使得 $R_1=R_2=CH_3, R_3=CH=CH_2$ 并具有下式(6)：



[0270] 芳族多酚衍生物(6)由间苯三酚(CAS108-73-6)和二甲基乙烯基甲硅烷基氯(CAS1719-58-0)(LG-Si( $R_1R_2R_3$ ))，其中LG=C1且 $R_1=R_2=$ 甲基且 $R_3=CH=CH_2$ 以与芳族多酚衍生物(5)相似的方式来制备。芳族多酚衍生物(6)的 $^1H$  NMR波谱如图3A所示( $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300MHz) : 6.15-5.60 (9H, m), 5.89 (3H, s), 0.15 (18H, s))。

[0271] 组合物I3的芳族多酚衍生物使得 $R_1=CH_3, R_2=R_3=C_6H_6$ 并具有下式(7)：

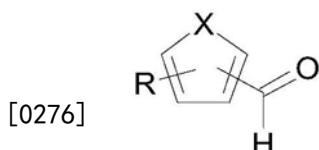


(7)

[0273] 芳族多酚衍生物(7)由间苯三酚(CAS108-73-6)和甲基二苯基甲硅烷基氯(CAS144-79-6)(LG-Si( $R_1R_2R_3$ ))，其中LG=C1且 $R_1$ =甲基且 $R_2=R_3=C_6H_5$ )以与芳族多酚衍生物(5)相似的方式来制备。芳族多酚衍生物(7)的<sup>1</sup>H NMR波谱如图4A所示(<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)：7.70–7.30(30H, m), 6.03(3H, s), 0.59(9H, s))。

[0274] 组合物I1至I3的醛

[0275] 每种组合物I1至I3的每种醛优选为芳族醛并且选自1,3-苯二甲醛,1,4-苯二甲醛和式(A)的醛：



(A)

[0277] 其中：

[0278] X包括N、S或O，

[0279] R表示-H或-CHO，

[0280] 以及这些化合物的混合物。

[0281] 在这种情况下,醛选自1,4-苯二甲醛、糠醛、2,5-呋喃二甲醛和这些化合物的混合物。此处,每种组合物I1至I3的醛为1,4-苯二甲醛。

[0282] 对比测试

[0283] 在第一步骤中,将增强填料引入弹性体中,将所有物质热机械捏合直至达到110℃和190℃之间的最大温度。然后将结合的混合物冷却至110℃以下的温度。然后,在第二步骤期间,引入交联体系、苯酚、芳族多酚或根据本发明的芳族多酚衍生物和醛。在第二步骤结束时,将混合物加热至150℃直至获得最大流变转矩,以硫化组合物并交联酚醛树脂。然后,在拉伸测试过程中表征组合物在23℃下的刚度。

[0284] 延迟阶段和高温-最大流变转矩下刚度的表征

[0285] 根据标准DIN 53529-第3部分(1983年6月),在150℃下用振荡盘流变仪进行测量。流变转矩随时间的变化描述了在酚醛树脂硫化和交联之后组合物刚度的变化。根据流变转矩的变化,当测试组合物的流变转矩超过10分钟的增加低于对照组合物的流变转矩超过10分钟的增加时,确定了延迟阶段的存在,所述对照组合物包含相应的芳族多酚和相同的醛,

此处是组合物T2。表1中示出了这种延迟阶段的存在。分别表示组合物I1至I3的流变转矩变化的曲线以及表示组合物T0、T1和T2的流变转矩变化的曲线已经示于图2B至图4B中。

[0286] 最大流变转矩Cmax越高,组合物可以在高温下保持的刚度越大。

[0287] 在23℃下的刚度的表征-拉伸测试

[0288] 这些测试有可能确定弹性应力和断裂性质。除非另有说明,否则根据1998年的标准ASTM D 412(试样C)进行测试。在第二次伸长(即,调节循环之后)中测量在10%伸长率(表示为“MA10”)下的“标称”割线模量(或表观应力,以MPa计)。所有这些拉伸测量均在常温和相对湿度条件下根据1999年的标准ASTM D 1349进行,并报告在表1中。

[0289] 首先,表1的结果表明,在对照组合物T2中使用芳族多酚和醛使得能够在23℃下获得比不包含增强树脂的组合物(T0)更大的刚度,而且也大于包含现有技术的增强树脂的组合物(T1)。然而,组合物T2没有延迟阶段,使得组合物T2的酚醛树脂过早地交联。

[0290] 除了其延迟阶段之外,根据本发明I1至I3的每种组合物在23℃具有与组合物T1相当或甚至更大的刚度。而且,与T1不同,组合物I1至I3没有一个在其硫化期间产生甲醛。

[0291] 每种组合物I1至I3具有延迟阶段和刚度,尽管其在所述某些实例中低于组合物T2的刚度,但足以能够增强橡胶组合物。而且,通过改变其它参数如所用的根据本发明的芳族多酚衍生物和醛的含量,可以增加刚度。

[0292] 与组合物T0的保持性相比,每种组合物I1至I3在高温(Cmax)下具有改善的刚度保持性。此外,组合物I1至I3在高温(Cmax)下的刚度保持性至少等于(I2)或者甚至显著高于(I1和I3)组合物T1。

[0293] 还将注意到,延迟阶段和在23℃下的刚度可以根据应用的变化通过改变-O-Z基团,特别是R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>基团来选择。

[0294] 本发明并不限制于上述实施方案。

[0295] 在表1未示出的其他实施方案中,可以设想包含数个芳环(例如苯环)的芳族多酚衍生物,这些环中的至少两个每个在相对于彼此的间位带有至少两个-O-Z基团。与每个芳环的至少一个-O-Z基团邻位的两个位置是未取代的。

[0296] 可以使用包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物,所述芳环在相对于彼此的间位带有至少两个-O-Z基团,至少一个-O-Z基团的两个邻位是未取代的,并且其中每个-O-Z基团表示-O-Si(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)基团,其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>彼此独立地表示烃基基团或取代的烃基基团,通过在基于芳族多酚衍生物和醛的酚醛树脂的交联过程中使用它来产生延迟阶段,与用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途无关。

[0297] 上述芳族多酚衍生物和醛的特征也适用于在酚醛树脂交联过程中产生延迟阶段的这种用途。

[0298] 在某些实施方案中,可以使用包含至少一个芳环的芳族多酚衍生物,所述芳环在相对于彼此的间位带有至少两个-O-Z基团,至少一个-O-Z基团的两个邻位是未取代的,并且其中每个-O-Z基团表示-O-Si(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)基团,其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>彼此独立地表示烃基基团或取代的烃基基团,通过在酚醛树脂中使用它从而随着温度的升高来保持橡胶组合物的刚度,与用于制备用于增强橡胶组合物的酚醛树脂的用途无关。

[0299] 上述芳族多酚衍生物和醛的特征也适用于苯酚醛树脂随着温度的升高保持橡胶组合物刚度的这种用途。

[0300]

表 1

组合物	酚	亚甲基缩水甘油醚	延迟阶段	MA10 (MPa)	Cmax (dN.m)
T0	/	/	/	7.4	16
T1	SRF 树脂 (1)	六亚甲基四胺 (2)	没有	16.5	43
组合物	芳族多酚	醛	延迟阶段	MA10 (MPa)	Cmax (dN.m)
T2	间苯三酚 (3)	1,4-苯二甲醛 (4)	没有	33.5	46
组合物	芳族多酚衍生物 $Z=Si(R_1R_2R_3)$	醛	延迟阶段	MA10 (MPa)	Cmax (dN.m)
11	$R_1=R_2=R_3=CH_3$ (5)	1,4-苯二甲醛 (4)	有	24.9	65
12	$R_1=R_2=CH_3, R_3=CH=CH_2$ (6)	1,4-苯二甲醛 (4)	有	23.8	43
13	$R_1=CH_3, R_2=R_3=C_6H_5$ (7)	1,4-苯二甲醛 (4)	有	16.6	50

- (1) 六亚甲基四胺 (来自 Sigma-Aldrich; 纯度≥99%) ;
- (2) 预缩合树脂 SRF 1524 (来自 Schenectady; 稀释至 75%) ;
- (3) 间苯三酚 (来自 Alfa Aesar; 纯度为 99%) ;
- (4) 1,4-苯二甲醛 (来自 ABCR; 纯度为 98%) 。

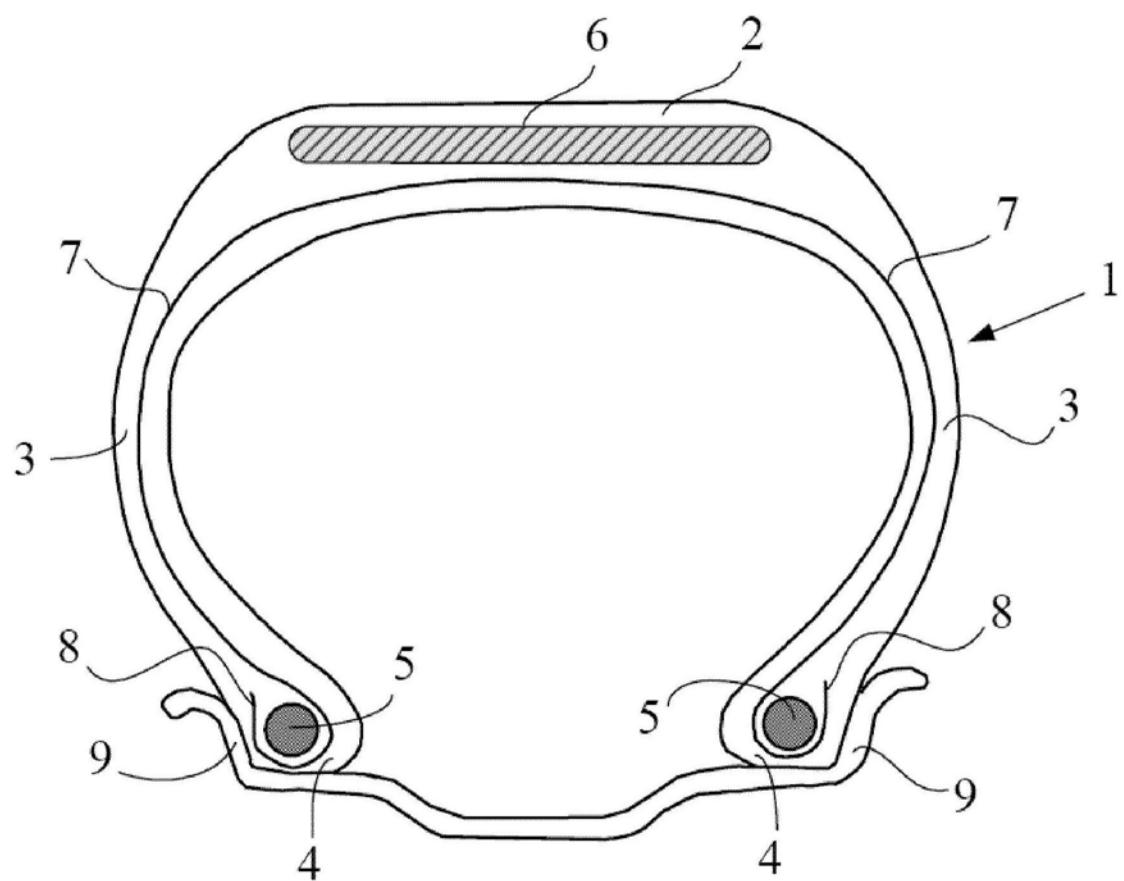


图1

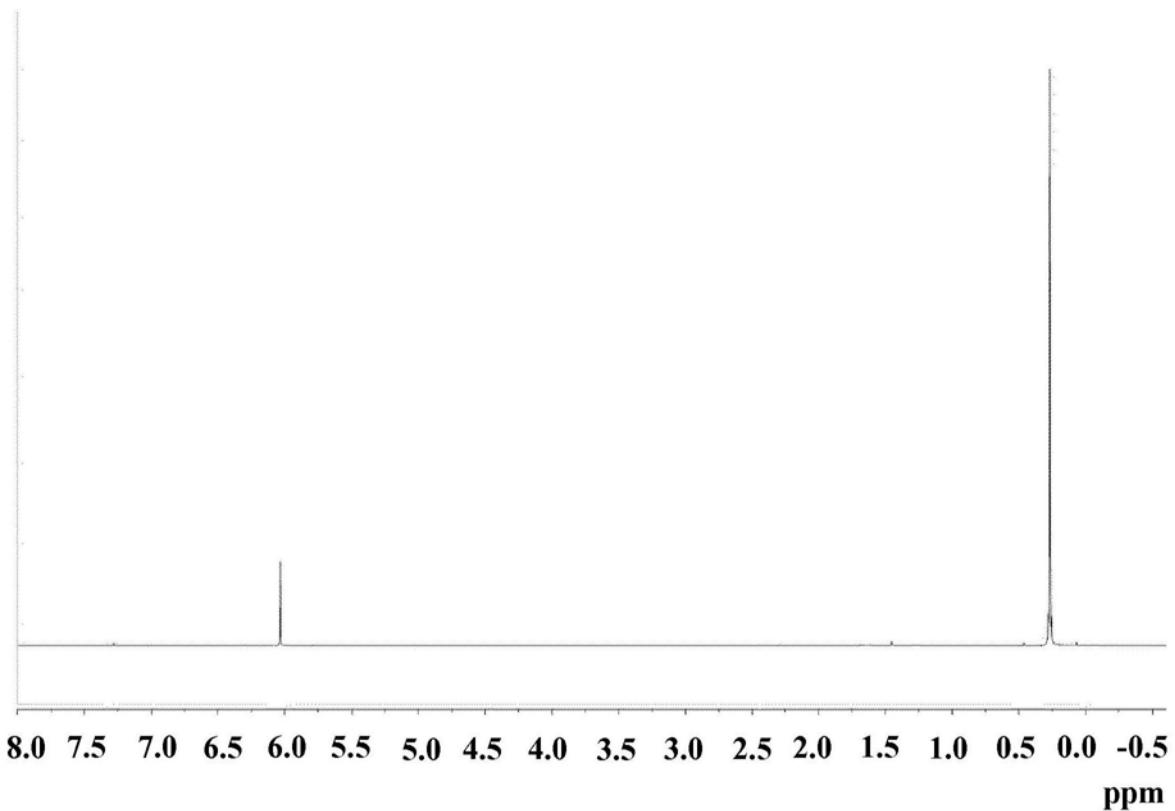


图2A

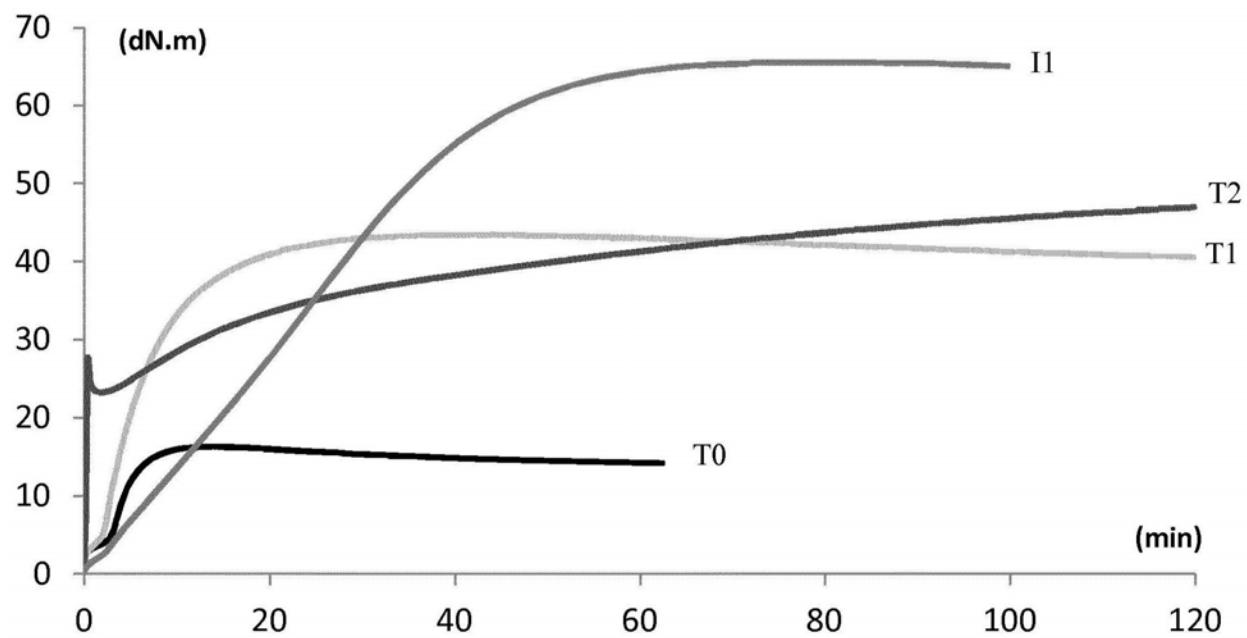


图2B

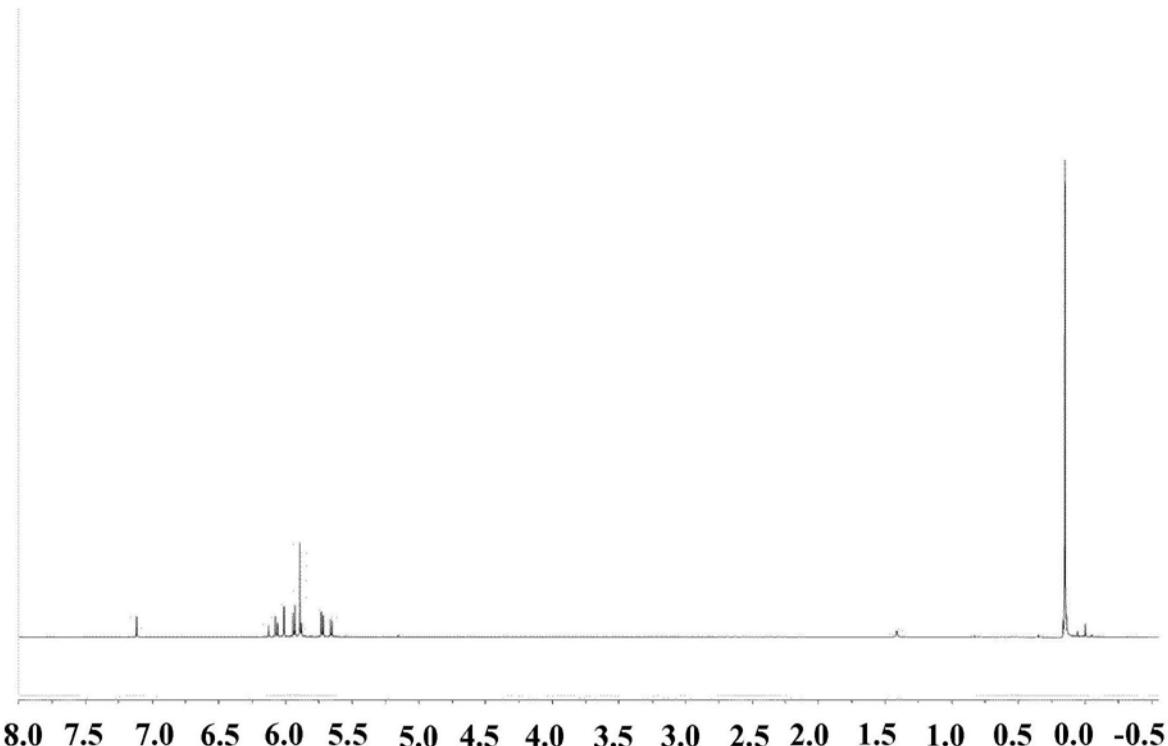


图3A

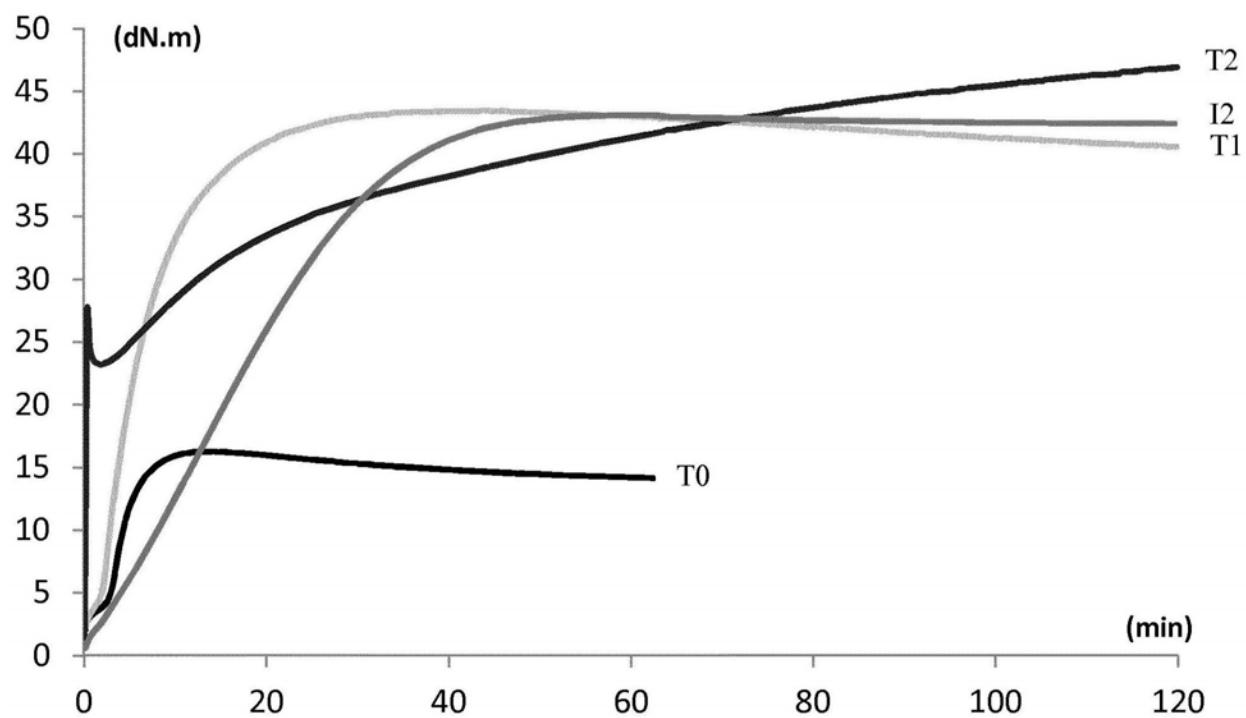


图3B

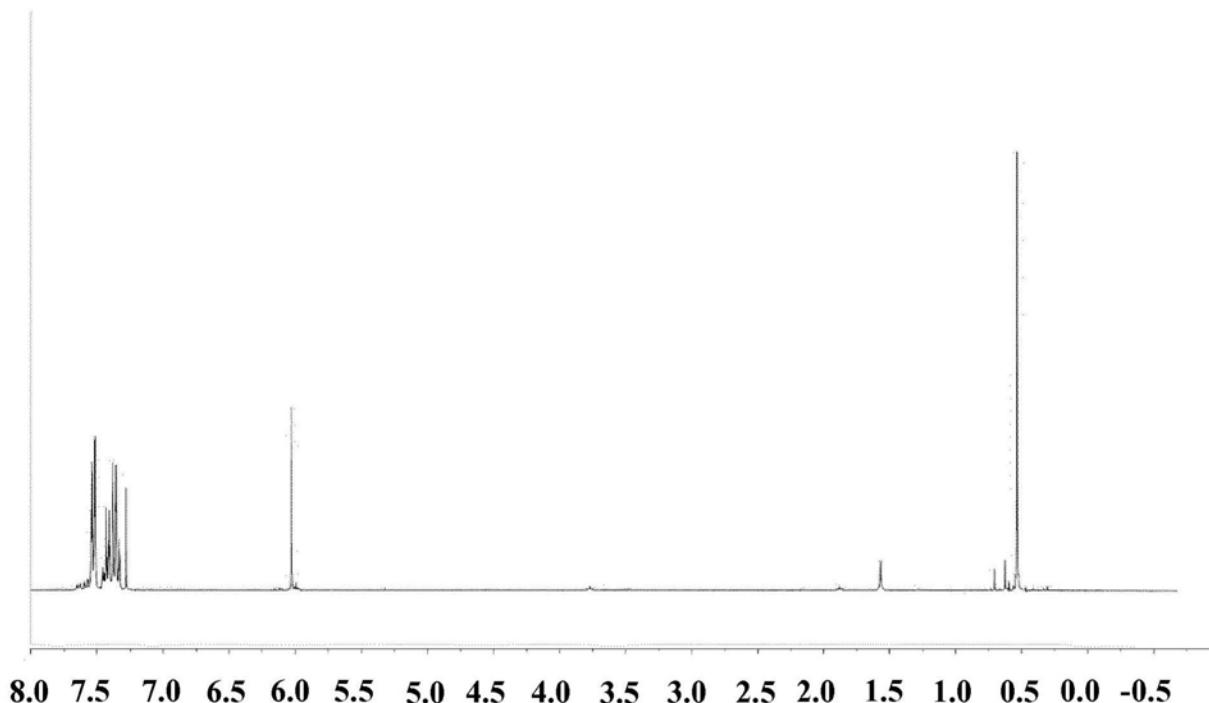


图4A

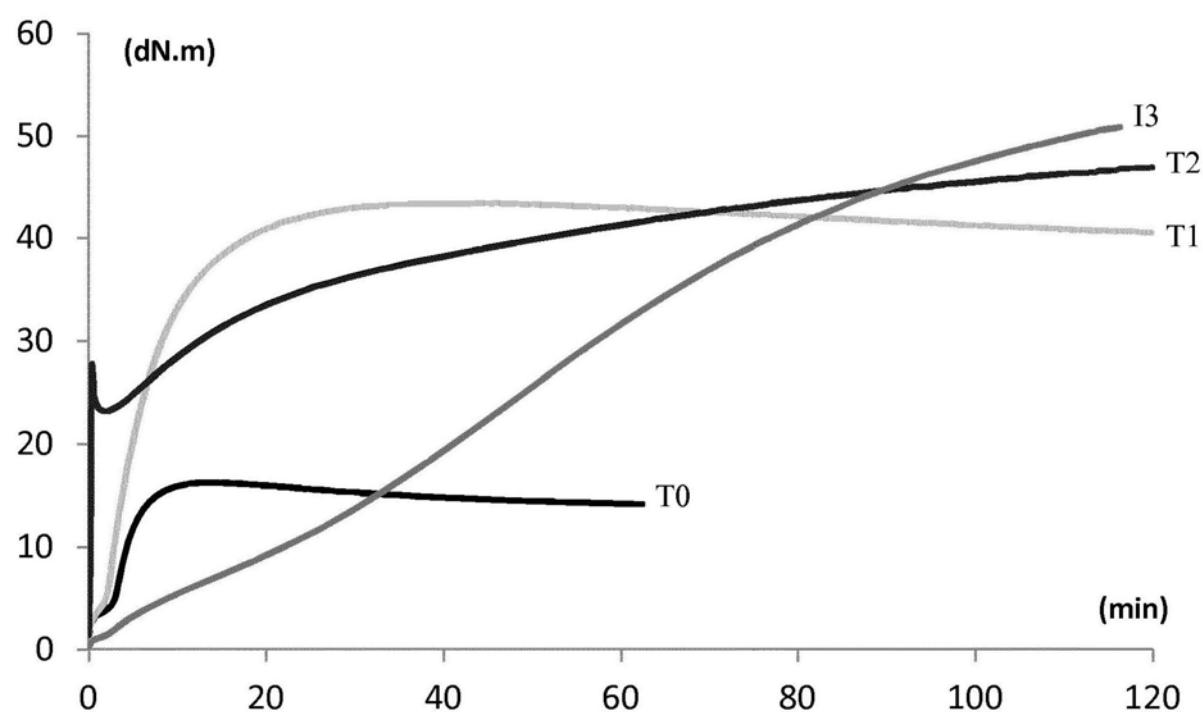


图4B