



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 109562642 B

(45) 授权公告日 2022.01.11

(21) 申请号 201780049234.7

(22) 申请日 2017.08.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109562642 A

(43) 申请公布日 2019.04.02

(30) 优先权数据
102016215355.2 2016.08.17 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.02.11

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/070551 2017.08.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/033505 DE 2018.02.22

(73) 专利权人 大陆轮胎德国有限公司
地址 德国汉诺威

(72) 发明人 卡拉·雷克 卡塔里娜·萨
卡特林·文明-博姆坎普
维多利亚·帕翁·谢拉
诺贝特·米勒 米夏埃尔·拉德克

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 张凯 周林蓉

(51) Int.Cl.
B60C 1/00 (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2013289197 A1, 2013.10.31
US 5959039 A, 1999.09.28
EP 0585012 A1, 1994.03.02
JP 2014231550 A, 2014.12.11
JP 2014231575 A, 2014.12.11
CN 101528839 A, 2009.09.09
CN 104558416 A, 2015.04.29
WO 2008130789 A3, 2009.03.19
JP 2016056351 A, 2016.04.21

审查员 马巧芙

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

硫可交联橡胶混合物和车辆轮胎

(57) 摘要

本发明涉及一种硫可交联橡胶混合物,该橡胶混合物包含-由以下各项组成的橡胶共混物:至少一种溶液聚合的高分子量二烯聚合物A和至少一种溶液聚合的低分子量聚合物B,其中聚合物A和B中的至少一种已经在链末端和/或沿聚合物链和/或在偶联位点处被至少一种选自以下各项的基团官能化:环氧基、羟基、羧基、硅烷硫化物基团、氨基、硅氧烷基团、有机硅基团、酞菁基团以及含有氨基的烷氧基甲硅烷基,-30phr至300phr的至少一种二氧化硅,以及-1phf至20phf的至少一种式I)的物质作为硅烷偶联剂I)
 $(R^1R^2R^3)Si-S_4-Si(R^3R^2R^1)$ 其中该结构中的R1、R2、R3可以相同或不同,并且可以选自具有1至20

个碳原子的直链或支链烷氧基、环烷氧基、烷基、环烷基或芳基。

1. 一种硫可交联橡胶混合物, 该橡胶混合物包含

- 由以下各项组成的橡胶共混物

- 至少一种溶液聚合的高分子量二烯聚合物A, 聚合物A由至少一种共轭二烯和任选地一种或多种乙烯基芳香族化合物形成, 具有按重量计至多50%的乙烯基芳香族化合物含量, 具有基于存在的任何二烯含量按重量计8%至80%的乙烯基含量, 具有 $-100^{\circ}\text{C} < T_g < +20^{\circ}\text{C}$ 的根据DSC的玻璃化转变温度 T_g , 具有大于350 000g/mol的根据GPC的分子量 M_w 并且具有 $1.1 < PD < 3$ 的多分散性PD, 以及

- 至少一种溶液聚合的低分子量聚合物B, 聚合物B由至少一种共轭二烯、

或至少一种共轭二烯和一种或多种乙烯基芳香族化合物或至少一种乙烯基芳香族化合物形成

具有按重量计0%至50%的乙烯基芳香族化合物含量, 具有基于存在的任何二烯含量按重量计8%至80%的乙烯基含量, 具有 $-100^{\circ}\text{C} < T_g < +80^{\circ}\text{C}$ 的根据DSC的玻璃化转变温度 T_g , 具有1300g/mol $< M_w < 10\ 000\text{g/mol}$ 的根据GPC的分子量 M_w 并且具有 $1 < PD < 1.5$ 的多分散性PD,

其中聚合物A和B中的至少一种已经在链末端和/或沿聚合物链和/或在偶联位点处被至少一种选自以下各项的基团官能化: 环氧基、羟基、羧基、硅烷硫化物基团、氨基、硅氧烷基团、有机硅基团、酞菁基团以及含有氨基的烷氧基甲硅烷基, 其中, 多种聚合物可以附接到一个官能化位点, 其中, 通过将聚合物A和B的聚合物溶液组合以及随后的汽提和干燥来获得所述橡胶共混物,

- 30phr至300phr的至少一种二氧化硅, 以及

- 1phr至20phr的至少一种式I) 的物质作为硅烷偶联剂

I) $(R^1R^2R^3)\text{Si}-S_4-\text{Si}(R^3R^2R^1)$

其中该结构中的 R^1 、 R^2 、 R^3 可以相同或不同, 并且可以选自具有1至20个碳原子的直链或支链烷氧基、环烷氧基、烷基、环烷基或芳基。

2. 如权利要求1所述的橡胶混合物, 其特征在于, 至少该溶液聚合的低分子量聚合物B已经被官能化。

3. 如权利要求2所述的橡胶混合物, 其特征在于, 该溶液聚合的高分子量二烯聚合物A也已经被官能化。

4. 如权利要求1所述的橡胶混合物, 其特征在于, 聚合物A和B中的至少一种已经在链末端处被含有氨基的烷氧基甲硅烷基和至少一个另外的氨基和/或至少一个另外的烷氧基甲硅烷基和/或至少一个另外的含有氨基的烷氧基甲硅烷基官能化, 其中这些氨基在间隔基的存在或不存在下键合至该聚合物链的链末端。

5. 如权利要求1所述的橡胶混合物, 其特征在于, 聚合物A和B中的至少一种已经在链末端和/或沿聚合物链和/或在偶联位点处被硅烷硫化物基团官能化。

6. 如权利要求1所述的橡胶混合物, 其特征在于, 聚合物A和B中的至少一种已经在链末端和/或沿聚合物链和/或在偶联位点处被硅氧烷基团官能化。

7. 如权利要求1所述的橡胶混合物, 其特征在于, 聚合物A和B中的至少一种具有偶联位点。

8. 如权利要求1所述的橡胶混合物, 其特征在于, 该橡胶共混物包括基于该至少一种溶液聚合的高分子量二烯聚合物A的5phr至100phr的该至少一种溶液聚合的低分子量聚合物

B。

9. 如权利要求1所述的橡胶混合物,其特征在于,该橡胶共混物具有根据ASTM-D 1646, ML1+4, 100℃下的40至100门尼单位的门尼粘度。

10. 如权利要求1所述的橡胶混合物,其特征在于,在该橡胶混合物中的该橡胶共混物的二烯聚合物A的比例是基于存在于该橡胶混合物中的固体橡胶的总量至少50phr。

11. 如权利要求1所述的橡胶混合物,其特征在于,该橡胶混合物包含双(3-三乙氧基甲基硅烷基丙基)四硫化物(TESPT)作为具有式I)的物质。

12. 如权利要求1所述的橡胶混合物,其特征在于,该橡胶混合物含有从0.1phr至20phr的炭黑。

13. 一种车辆轮胎,其中至少一个部件包括如权利要求1至12中任一项所述的硫可交联橡胶混合物。

14. 如权利要求13所述的车辆轮胎,其特征在于,胎面的至少与行驶表面接触的部分包括如权利要求1至12中任一项所述的硫可交联橡胶混合物。

15. 如权利要求13或14所述的车辆轮胎,其特征在于,所述车辆轮胎是充气车辆轮胎。

硫可交联橡胶混合物和车辆轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含橡胶共混物的硫可交联橡胶混合物以及包含此类橡胶混合物的车辆轮胎。

背景技术

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

[0003] 已经采取了多种方法来解决胎面中的权衡。例如,多种多样的不同聚合物,包括改性聚合物、树脂、增塑剂和精细分散的填充剂,已经用于橡胶混合物,并且已经进行了尝试以便通过改变混合物生产来影响硫化橡胶的特性。

[0004] EP 1052270 A披露了例如基于炭黑作为填充剂的胎面混合物,这些胎面混合物针对在冰上的有效抓地力而言包括除了其他组分之外的液体聚合物,例如,聚丁二烯。

[0005] DE 3804908 A1同样披露了基于炭黑作为填充剂的胎面混合物,这些胎面混合物针对良好冬季特性而言包含液体聚丁二烯。

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

[0007] WO 2012/084360 A1还披露了具有改进的滚动阻力的橡胶混合物,该橡胶混合物包含液体丁二烯橡胶和固体苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0008] 在EP 2 778 184 A1中,由高分子量的SSBR和低分子量的SSBR生产了聚合物混合物,其中这些SSBR也可能已经被官能化。这种聚合物混合物用在用于轮胎的橡胶混合物中。

[0009] DE 102008058996 A1和DE102008058991 A1披露了,作为惯用增塑剂油的替代物,在具有大量的非官能化合成橡胶的胎面混合物中的末端胺改性的液体聚丁二烯或末端羧基改性的液体聚丁二烯。据说这些轮胎的特征为:在低燃料消耗与良好的粘附特性之间的非常好的平衡,以及抑制胎面花纹沟(profi le groove)底部开裂同时保持耐磨性的能力。

[0010] EP 2060604 B1披露了橡胶混合物,其包含与60phr的天然橡胶组合的具有2000g/mol的M_w的官能化聚合物和作为填充剂的炭黑。

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

[0012] EP 1 535 948 B1披露了一种苯乙烯-丁二烯橡胶,其带有含有环氧基的聚有机硅氧烷基团作为官能化,其中三个或更多个聚合物链连接至一个聚有机硅氧烷基团。据说在含二氧化硅的橡胶混合物中这种聚合物与非官能化丁二烯橡胶的组合产生了改进的滚动阻力、磨损和湿抓地力特性。

[0013] EP 2 853 558 A1披露了通过使用苯乙烯-丁二烯橡胶来改进用于车辆轮胎的橡

胶混合物的滚动阻力和磨损特性,该苯乙烯-丁二烯橡胶被酞菁基团和/或羟基和/或环氧基和/或硅烷硫化物基团官能化,并且具有按重量计0%至12%的苯乙烯含量并且具有在未固化状态下-75℃至-120℃的根据DSC的玻璃化转变温度(T_g)。

[0014] EP 1 925 363 B1披露了用于轮胎的橡胶组合物,其包含与高分子量改性二烯橡胶组合的具有低分子量的改性(官能化)SBR。据说这改进除其他特性之外的滚动阻力。

发明内容

[0015] 本发明的一个目的是提供一种具有良好的可加工性的橡胶混合物。本发明的另一个目的是提供一种橡胶混合物,该橡胶混合物包含橡胶共混物并且生产具有改进的冬季特性和/或磨损特性和/或滚动阻力特性而不损害湿抓地力特性的轮胎。

[0016] 此目的通过一种硫可交联橡胶混合物实现,该橡胶混合物包含

[0017] -由以下各项组成的橡胶共混物

[0018] -至少一种溶液聚合的高分子量二烯聚合物A,聚合物A由至少一种共轭二烯和任选地一种或多种乙烯基芳香族化合物形成,具有按重量计0%至50%的乙烯基芳香族化合物含量,具有基于二烯含量按重量计8%至80%的乙烯基含量,具有-100℃< T_g <+20℃的根据DSC的玻璃化转变温度 T_g ,具有大于350 000g/mol的根据GPC的分子量 M_w 并且具有 $1.1 < PD < 3$ 的多分散性PD,以及

[0019] -至少一种溶液聚合的低分子量聚合物B,聚合物B由至少一种共轭二烯、

[0020] 或至少一种共轭二烯和一种或多种乙烯基芳香族化合物

[0021] 或至少一种或多于一种乙烯基芳香族化合物形成

[0022] 具有按重量计0%至50%的乙烯基芳香族化合物含量,具有基于存在的任何二烯含量按重量计8%至80%的乙烯基含量,具有-100℃< T_g <+80℃的根据DSC的玻璃化转变温度 T_g ,具有1300/mol $g < M_w < 10\ 000$ g/mol的根据GPC的分子量 M_w 并且具有 $1 < PD < 1.5$ 的多分散性PD,

[0023] 其中聚合物A和B中的至少一种已经在链末端和/或沿聚合物链和/或在偶联位点(多种聚合物可以附接到一个官能化位点)处被至少一种选自以下各项的基团官能化:环氧基、羟基、羧基、硅烷硫化物基团、氨基、硅氧烷基团、有机硅基团、酞菁基团以及含有氨基的烷氧基甲硅烷基,

[0024] -30phr至300phr的至少一种二氧化硅,以及

[0025] -1phf至20phf的至少一种式I)的物质作为硅烷偶联剂

[0026] I) $(R^1R^2R^3)Si-S_4-Si(R^3R^2R^1)$

[0027] 其中该结构中的 R^1 、 R^2 、 R^3 可以相同或不同,并且可以选自具有1至20个碳原子的直链或支链烷氧基、环烷氧基、烷基、环烷基或芳基。

[0028] 已经发现,出人意料地,包含与二氧化硅和式I)的物质组合的特定二烯聚合物A和特定聚合物B的特定橡胶共混物的上述橡胶混合物具有特别好的可加工性。聚合物B在此充当增塑剂。甚至在具有高填充剂水平并且具有高增塑剂含量的混合物(由聚合物B和存在的其他增塑剂构成)的情况下也显现出这些良好的加工特性。

[0029] 在用混合物生产的轮胎的情况下,实现了在冬季特性/磨损特性/滚动阻力和湿抓地力特性之间的权衡的明显改进。

[0030] 在本文档中使用的多分散性PD的数字是聚合物的重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 的商($PD=M_w/M_n$)。

[0031] 本文档中使用的单位“phr”(按重量计每一百份橡胶的份数)是橡胶工业中对于共混物配方而言量的标准单位。这些单独的物质的重量份的剂量在本文献中是基于100重量份的在混合物或共混物中存在的所有高分子量橡胶(因此总体上是固体)的总质量。因此,根据本发明存在的具有1300g/mol至10 000g/mol的 M_w 的聚合物B不作为橡胶包括在用于phr计算的一百份中。

[0032] 在本文中使用的表述phf(按重量计每一百份填充剂的份数)是橡胶工业中用于填充剂的偶联剂的量的常规单位。在本申请的上下文中,phf涉及存在的一种或多种二氧化硅,这意味着存在的任何填充剂(如炭黑)不被包括在硅烷的量的计算中。

[0033] 根据本发明,用于橡胶混合物的橡胶共混物包含高分子量二烯聚合物A和低分子量聚合物B,聚合物A在室温下总体上就其本身而言是固体橡胶,聚合物B在室温下总体上就其本身而言是液体。

[0034] 溶液聚合的高分子量二烯聚合物A,其由至少一种共轭二烯和任选地一种或多种乙烯基芳香族化合物形成,可以是多种多样的基于例如丁二烯、异戊二烯和苯乙烯的不同二烯聚合物。如果二烯聚合物A含有取代的共轭二烯单元,则乙烯基含量的数字基于等价物,例如在异戊二烯单元的情况下基于3,4-键合的组分,而在丁二烯单元的存在下,乙烯基含量的数字基于1,2-键合的组分。

[0035] 优选地,二烯聚合物A是聚丁二烯或苯乙烯-丁二烯橡胶(苯乙烯-丁二烯共聚物)。

[0036] 本发明的橡胶混合物进一步包含在橡胶共混物中的溶液聚合的低分子量聚合物B,聚合物B由至少一种共轭二烯

[0037] 或至少一种共轭二烯和一种或多种乙烯基芳香族化合物

[0038] 或至少一种或多于一种乙烯基芳香族化合物形成。这可以是,例如,低分子量液体聚丁二烯、低分子量苯乙烯-丁二烯共聚物或基于乙烯基芳香族化合物的树脂样化合物。

[0039] 对于本发明必要的是,聚合物A和B中的至少一种已经在链末端和/或沿聚合物链和/或在偶联位点处被至少一种选自以下各项的基团官能化:环氧基、羟基、羧基、硅烷硫化物基团、氨基、硅氧烷基团、有机硅基团、酞菁基团以及含有氨基的烷氧基甲硅烷基。对于官能化,可能的是,多种聚合物链附接到一个官能化位点或一个偶联位点。

[0040] 官能化能够实现在橡胶混合物中的最佳可加工性,并且在橡胶混合物中产生良好的填充剂-聚合物相互作用,这最终导致改进的特性轮廓。

[0041] 用于本发明的橡胶混合物的橡胶共混物可以通过本领域技术人员已知的方法来生产。例如,二烯聚合物A和聚合物B可以彼此分别通过随后配量的官能化试剂在有机溶剂中进行阴离子聚合来生产。在这种情况下,将这两种反应溶液组合并且一起加工以给出不含溶剂(例如通过蒸馏或真空蒸发除去溶剂)的橡胶共混物,以便获得可高效运输的和加工的共混物。

[0042] 在本发明的优选的发展中,至少一种溶液聚合的低分子量聚合物B已经被指定的基团官能化。以这种方式,可能实现聚合物B在聚合物基体中的良好分布,并且填充剂可以很好地结合。

[0043] 特别优选的是溶液聚合的高分子量二烯聚合物A也已经被官能化。这进一步改进

了所得橡胶混合物的可加工性和对特性的积极效果。

[0044] 聚合物A和B已经被不同的基团官能化。这些可以是,例如,以下结构I)的有机硅基团:

[0045] I) $(R^1R^2R^3)Si-$

[0046] 其中这些结构中的 R^1 、 R^2 、 R^3 可以相同或不同,并且可以选自具有1至20个碳原子的直链或支链烷氧基、环烷氧基、烷基、环烷基或芳基,并且其中式I)的官能化直接或经由桥附接至该聚合物的聚合物链上,并且其中该桥由饱和或不饱和的碳链组成,该碳链还可以在链中或链上含有环状和/或脂肪族和/或芳香族元素和杂原子。 R^1 、 R^2 、 R^3 基团优选地是烷氧基,例如,乙氧基。如果结构I)经由桥键合至聚合物,则该桥可以是,例如,具有以下结构II)的附接物:

[0047] II) $(R^1R^2R^3)Si-Y-X-$

[0048] 其中,在式II)中,Y是其中 $n=1$ 至8的烷基链 $(-CH_2)_n-$,并且X是选自下组的官能团,该组由以下各项组成:酯、醚、氨基甲酸乙酯、脲、胺、酰胺、硫醚、硫酯。X和Y在此形成该桥。

[0049] 为了获得橡胶混合物的特别好的特性,已经发现以下情况是有利的:当聚合物A和B中的至少一种已经在链末端处被含有氨基的烷氧基甲硅烷基和至少一个另外的氨基和/或至少一个另外的烷氧基甲硅烷基和/或至少一个另外的含有氨基的烷氧基甲硅烷基官能化时,其中这些氨基在间隔基的存在或不存在下键合至该聚合物链的链末端。

[0050] 同样地,当聚合物A和B中的至少一种已经在链末端和/或沿聚合物链和/或在偶联位点处被硅烷硫化物基团官能化时,可以获得良好的混合特性。在本发明的上下文中,硅烷硫化物基团是指含有至少一个硫原子和至少一个取代的甲硅烷基- SiR_3 的有机基团。

[0051] 已经发现,与用甲硅烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基-醛亚胺或氨基硅氧烷基团(但是不含硫,即,不含有任何硫原子)官能化的官能化聚合物相比,用至少一个硅烷硫化物基团官能化的官能化聚合物实现了改进的物理特性,诸如特别是改进的滚动阻力指标和/或改进的磨损特性和/或改进的撕裂特性和/或改进的操作预测(handling predictors),如特别地,提高的刚度和/或改进的湿抓地力特性。

[0052] 例如,EP 2 853 558 A1中披露了被硅烷硫化物基团官能化的聚合物。它们可以通过在硅烷硫化物官能化试剂的存在下进行阴离子聚合获得。可以使用的硅烷硫化物官能化试剂的实例包括 $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_2-S-SiMe_2C(Me)_3$ 、 $(MeO)_2(Me)Si-(CH_2)_2-S-SiMe_2C(Me)_3$ 或 $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-SiMe_2C(Me)_3$ 。

[0053] 还优选的是当聚合物A和B中的至少一种已经在链末端和/或沿聚合物链和/或在偶联位点处被硅氧烷基团官能化时。例如WO 2009077295 A1和WO 2009077296 A1中披露了这种类型的硅氧烷基团。

[0054] 在本发明的优选的发展中,聚合物A和B中的至少一种具有偶联位点。这些偶联位点可以是,例如,锡(Sn)或硅(Si)。

[0055] 为了获得特别好特性的橡胶混合物,已经发现以下情况是有利的:当该橡胶共混物包括5phr至100phr(基于该至少一种溶液聚合的高分子量二烯聚合物A)的至少一种溶液聚合的低分子量聚合物B时。它可以因此具有高达1:1的二烯聚合物A与聚合物B的重量比。

[0056] 可以进一步改进加工特性,使得用于橡胶混合物的橡胶共混物具有40至100门尼单位的门尼粘度(ML1+4,100°C,根据ASTM-D1646)。

[0057] 当用于车辆轮胎时,具有改进的冬季特性和/或磨损特性和/或滚动阻力特性而不损害湿抓地力特性的本发明的硫可交联橡胶混合物包含,除了如本发明所述的橡胶共混物之外,还有30phr至300phr、优选20phr至250phr、更优选20phr至150phr并且最优选80phr至110phr的至少一种二氧化硅。至少一种官能化的聚合物A或B中的存在可以导致二氧化硅在聚合物基体中的最佳分布,同时可能的是二氧化硅经由官能团对聚合物的良好附接。这导致改进的特性轮廓。

[0058] 存在的二氧化硅可以是本领域技术人员已知的典型地适合作为用于轮胎橡胶混合物的填充剂的任何类型的二氧化硅。然而,特别优选的是使用精细分散的、沉淀的二氧化硅,其具有 $35\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$,优选 $35\text{m}^2/\text{g}$ 至 $350\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $320\text{m}^2/\text{g}$,并且最优选 $120\text{m}^2/\text{g}$ 至 $235\text{m}^2/\text{g}$ 的氮表面积(BET表面积)(根据DIN ISO 9277和DIN 66132),以及 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$,优选 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $330\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$,并且最优选 $110\text{m}^2/\text{g}$ 至 $230\text{m}^2/\text{g}$ 的CTAB表面积(根据ASTM D 3765)。这样的二氧化硅例如在用于轮胎胎面的橡胶混合物中产生了硫化产品的特别好的物理特性。此外,在该混合物的加工中由于混合时间的减少同时保持相同的产品特性(这导致改进的生产力),也可以产生优点。使用的二氧化硅因此可以是,例如,来自赢创公司(Evonik)的Ultrasil® VN3类型(商品名)的那些或被称为HD二氧化硅的可高度分散二氧化硅(例如,来自苏威公司(Solvay)的Zeosil®1165MP)。

[0059] 本发明的橡胶混合物还含有1phf至20phf、优选1phf至15phf的至少一种式I)的物质作为硅烷偶联剂。

[0060] 硅烷偶联剂用来进一步改进可加工性并且用于将二氧化硅和存在的任何其他极性填充剂附接至橡胶混合物中的二烯橡胶。在此可能使用彼此组合的一种或多种不同的硅烷偶联剂。

[0061] 该橡胶混合物优选地包含双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(TESPT)作为具有式I)的物质。TESPT也可以,例如,作为与工业炭黑(来自赢创公司的商品名X50S®)的混合物,被添加。常有的情况是,除了该四硫化物之外,作为合成的结果,还存在具有在硅原子之间1至8个硫原子的分子。然而,重要的是,该橡胶混合物中存在1phf至20phf的至少一种四硫化物。

[0062] 此外,该橡胶混合物可以含有用于结合填充剂(特别是炭黑)的另外的活化剂和/或试剂。后者可以例如是如例如EP 2589619 A1中所披露的化合物S-(3-氨基丙基)硫代硫酸,和/或其金属盐,这产生了特别是与作为填充剂的至少一种炭黑组合的橡胶混合物的非常好的物理特性。

[0063] 所提及的硅烷和活化剂优选在至少一个母料混合阶段中被添加到橡胶混合物的生产中。

[0064] 该橡胶混合物可以包含,除了该特定的橡胶共混物之外,另外的橡胶。

[0065] 这些另外的橡胶可以选自下组,该组由以下各项组成:天然聚异戊二烯、合成聚异戊二烯、丁二烯橡胶、溶液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶、乳液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶、卤代丁基橡胶、聚降冰片烯、异戊二烯-异丁烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁二烯橡胶、丙烯酸酯橡胶、氟橡胶、硅酮橡胶、聚硫化物橡胶、表氯醇橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三聚物、氢化的丙烯腈-丁二烯橡胶、异戊二烯-丁二烯共聚物和氢化的苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0066] 这些另外的橡胶优选地是至少一种二烯橡胶。

[0067] 二烯橡胶是指由二烯和/或环烯烃的聚合或共聚产生的并且因此在主链或侧基中具有C=C双键的橡胶。

[0068] 该至少一种二烯橡胶优选地选自下组,该组由以下各项组成:合成聚异戊二烯(IR)和天然聚异戊二烯(NR)和苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)和聚丁二烯(BR)。

[0069] 全部实施例的天然聚异戊二烯和/或合成聚异戊二烯可以是顺式-1,4-聚异戊二烯或3,4-聚异戊二烯。然而,使用具有按重量计>90%的顺式-1,4含量的顺式-1,4-聚异戊二烯是优选的。首先,可能通过在溶液中用齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂或使用精细分散的烷基锂进行立体定向聚合来获得此种聚异戊二烯。其次,天然橡胶(NR)是一种这样的顺式-1,4-聚异戊二烯;天然橡胶中顺式-1,4含量是按重量计大于99%。

[0070] 此外,一种或多种天然聚异戊二烯与一种或多种合成聚异戊二烯的混合物也是可想到的。

[0071] 该丁二烯橡胶(=BR,聚丁二烯)可以是本领域技术人员已知的任何类型。这些包括所谓的高顺式类型和低顺式类型,其中具有按重量计不小于90%的顺式含量的聚丁二烯被称为高顺式类型,并且具有按重量计小于90%的顺式含量的聚丁二烯被称为低顺式类型。低顺式聚丁二烯的实例是具有按重量计20%至50%的顺式含量的Li-BR(锂催化的丁二烯橡胶)。高顺式BR实现了特别好的橡胶混合物的磨损特性和低滞后性。

[0072] 作为另外的橡胶的苯乙烯-丁二烯橡胶可以是溶液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR)或乳液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶(ESBR),并且也可能的是使用至少一种SSBR和至少一种ESBR的混合物。术语“苯乙烯-丁二烯橡胶”和“苯乙烯-丁二烯共聚物”在本发明的上下文中被同义地使用。

[0073] 优选地,在橡胶混合物中的橡胶共混物中的二烯聚合物A的比例是基于存在于橡胶混合物中的固体橡胶的总量至少50phr,其中,如已经提到的,低分子量聚合物B不被包括在用于phr基础的一百重量份的测定中。

[0074] 该橡胶混合物可以包含,除了该二氧化硅之外,惯用量的本领域技术人员已知的另外的填充剂。这些可以是炭黑或其他填充剂,例如,硅铝酸盐、高岭土、白垩、淀粉、氧化镁、二氧化钛、橡胶凝胶、纤维(例如,芳纶纤维、玻璃纤维、碳纤维、纤维素纤维)、碳纳米管(CNT,包括离散CNT、中空碳纤维(HCF)和含有一个或多个官能团(如羟基、羧基和羰基)的改性CNT)、石墨和石墨烯、以及碳-二氧化硅两相填充剂。

[0075] 可能的炭黑是熟悉本技术领域的人员已知的所有类型的炭黑。

[0076] 在一个实施例中,该炭黑具有在30g/kg与250g/kg之间,优选20g/kg至180g/kg,更优选40g/kg至180g/kg,并且最优选40g/kg至130g/kg的根据ASTM D 1510的碘值(其也被称为碘吸附值),并且具有30mL/100g至200mL/100g,优选70mL/100g至200mL/100g,更优选90mL/100g至200mL/100g的根据ASTM D 2414的DBP值。

[0077] 根据ASTM D 2414的DBP值借助于邻苯二甲酸二丁酯确定炭黑或浅色填充剂的比吸收体积。

[0078] 在橡胶混合物(特别是用于车辆轮胎的)中使用此种类型的炭黑确保在耐磨损性与热积累之间的最佳可能的折衷,其进而影响生态相关的滚动阻力。在此优选的是在对应的橡胶混合物中仅使用一种类型的碳黑,但是也可能的是将不同类型的碳黑混合到该橡胶

混合物中。但是,存在的炭黑的总量对应于300phr的最大值。

[0079] 在本发明的一个优选的发展中,该橡胶混合物含有0.1phr至20phr的炭黑。鉴于这些少量橡胶,则关于滚动阻力和湿抓地力,可以获得最佳的轮胎特性。

[0080] 本发明的橡胶混合物可以含有高达150phr、优选80phr的至少一种增塑剂。

[0081] 在本发明的上下文中使用的增塑剂包括本领域技术人员已知的所有增塑剂,如芳香族、环烷烃或链烷烃矿物油增塑剂,例如MES (温和的提取溶剂化物) 或RAE (残余的芳香族提取物) 或TDAE (经处理的馏出物芳香族提取物),或优选具有根据方法IP 346按重量计小于3%的多环芳烃含量的橡胶制液体油 (rubber-to-liquid oil) (RTL) 或生物质制液体油 (biomass-to-liquid oil) (BTL) 或菜籽油或油膏或增塑剂树脂或除了聚合物B之外的另外的液体聚合物。在本发明的橡胶混合物的生产中,一种或多种增塑剂优选在至少一个母料混合阶段中被添加。

[0082] 此外,本发明的橡胶混合物可以包含按重量计惯用比例的标准添加剂。这些添加剂包括

[0083] a) 老化稳定剂,例如N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺 (6PPD)、N,N'-二苯基-对苯二胺 (DPPD)、N,N'-二甲苯基-对苯二胺 (DTPD)、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺 (IPPD)、2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉 (TMQ)、N,N'-双-(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺 (77PD),

[0084] b) 活化剂,例如氧化锌和脂肪酸 (例如,硬脂酸),

[0085] c) 蜡,

[0086] d) 树脂,特别是增粘树脂,

[0087] e) 塑炼助剂,如2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物 (DBD),以及

[0088] f) 加工助剂,例如脂肪酸盐,例如锌皂、和脂肪酸酯及其衍生物。

[0089] 特别是当本发明的橡胶混合物用于在轮胎或工业橡胶制品中与存在的强化元件直接接触的内部部件时,通常还将适合的结合体系 (经常呈增粘树脂的形式) 添加到该橡胶混合物中。

[0090] 另外的添加剂的总量的比例是3phr至150phr,优选3phr至100phr,并且更优选5phr至80phr。

[0091] 另外的添加剂的总比例包含0.1phr至10phr,优选0.2phr至8phr,更优选0.2phr至4phr的氧化锌 (ZnO)。

[0092] 这可以是本领域技术人员已知的任何类型的氧化锌,例如,ZnO粒料或粉末。常规使用的氧化锌通常具有小于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。然而,也可能使用具有 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $60\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积的所谓的纳米氧化锌。

[0093] 任选地在硫和/或硫供体的存在下并且借助于硫化促进剂进行硫化,其中一些硫化促进剂同时能够充当硫供体。

[0094] 在最后的混合步骤中将硫和/或另外的硫供体以及还有一种或多种促进剂以惯用量添加到该橡胶混合物中。该促进剂选自下组,该组由以下各项组成:噻唑促进剂、含巯基的促进剂和/或次磺酰胺促进剂、硫代氨基甲酸酯促进剂、秋兰姆促进剂、硫代磷酸酯促进剂、硫脲促进剂、黄原酸酯促进剂和胍促进剂。

[0095] 优选的是使用至少一种选自下组的次磺酰胺促进剂,该组由以下项组成:N-环己

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

[0096] 所使用的硫供体物质可以是本领域技术人员已知的任何硫供体物质。如果该橡胶混合物包含硫供体物质,则其优选选自下组,该组由以下各项组成:例如,二硫化秋兰姆,例如二硫化四苄基秋兰姆 (TBzTD)、二硫化四甲基秋兰姆 (TMTD)、二硫化四乙基秋兰姆 (TETD)、双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物 (TESPT)、四硫化秋兰姆,例如四硫化双五亚甲基秋兰姆 (DPTT)、二硫代磷酸酯,例如DipDis (双(二异丙基)硫代磷酸基二硫化物)、双(0,0-2-乙基己基硫代磷酸基)多硫化物(例如,Rhenocure SDT50®,莱茵化学公司(Rheinchemie GmbH))、二氯氧基二硫代磷酸锌(例如,Rhenocure ZDT/S®,莱茵化学公司)、烷基二硫代磷酸锌、1,6-双(N,N-二苄基硫代氨基甲酰基二硫代)己烷、二芳基多硫化物和二烷基多硫化物。

[0097] 如例如在Vulkuren®、Duralink®或Perkalink®商品名下可获得的另外的成网体系或者如在W0 2010/049216 A2中描述的成网体系也可以用在橡胶混合物中。这种体系含有以大于四的官能度交联的硫化剂以及至少一种硫化促进剂。

[0098] 此外,硫化延缓剂可以存在于该橡胶混合物中。

[0099] 根据本发明的硫可交联橡胶混合物是通过橡胶工业中惯用的工艺生产的,其中最初在一个或多个混合阶段中,生产包含除硫化体系(硫和影响硫化的物质)外的所有成分的初步混合物。通过在最终混合阶段中添加该硫化体系来生产最终混合物。将该最终混合物进一步例如通过挤出操作进行加工并且转化为适当的形状。在这之后是通过硫化进一步加工,其中由于在本发明的上下文中添加的硫化体系,发生硫交联。

[0100] 该橡胶混合物可以用于多种多样的不同橡胶制品,如波纹管、传送带、空气弹簧、帘线、带、软管或鞋底。

[0101] 然而,该橡胶混合物优选用于车辆轮胎,这些车辆轮胎应理解为意指充气车辆轮胎和所有橡胶轮胎,包括用于工业和施工现场车辆、卡车、汽车的轮胎和两轮车辆轮胎。

[0102] 本发明橡胶混合物可以用于车辆轮胎、尤其是充气车辆轮胎的不同部件。这可以例如是侧壁、凸缘型材和内部轮胎部件。然而,优选的是将该橡胶混合物用于车辆轮胎胎面的与行驶表面接触的部分。这提供了具有改进的冬季特性和/或磨损特性和/或滚动阻力特性而不损害湿抓地力特性的特征的轮胎。

[0103] 胎面可以全部或仅部分地由该橡胶混合物组成。例如,胎面可以具有冠部/基部构造,其中仅冠部或仅基部可以由如本发明所述橡胶混合物组成。在本发明的上下文中,“冠部”被理解为意指胎面的与道路接触、径向布置在外侧的部分(上胎面部分或胎面冠部)。在本发明的上下文中,“基部”被理解为意指胎面的径向布置在内侧并且因此在行驶操作中不与道路接触或仅在轮胎的寿命结束时与道路接触的部分(下胎面部分或胎面基部)。

[0104] 本发明的橡胶混合物另外还适合于由彼此并排和/或彼此上下布置的各种胎面混合物组成的胎面(多组分胎面)。

[0105] 在车辆轮胎的生产中,将该混合物以所希望的部件的形状挤出并且通过已知方法施加到轮胎坯件。也可能的是,通过橡胶混合物窄条的缠绕来生产该部件。随后,在标准条件下将轮胎硫化。

[0106] 本发明将通过对比实例和工作实例进行详细说明。

具体实施方式

[0107] 橡胶共混物的生产：

[0108] 1,3-丁二烯与苯乙烯的共聚(二烯聚合物A)

[0109] 在带夹套的40L钢反应器中进行共聚,该反应器在添加有机溶剂、单体、极性配位体化合物、引发剂化合物和其他组分之前用氮气吹扫。按指定的顺序添加以下组分:环己烷溶剂(18 560g);丁二烯单体(1777g)、苯乙烯单体(448g)和四甲基乙二胺(TMEDA,1.0g),并且将混合物加热至40℃,随后用正丁基锂滴定以除去痕量的水分或其他杂质。将n-BuLi(14.08mmol)添加到聚合反应器中以引发聚合反应。聚合进行20分钟,在其过程中聚合温度不允许升高至高于70℃。然后在55分钟内添加作为单体的丁二烯(1202g)和苯乙烯(91g)。聚合进行另外20分钟,然后添加63g的丁二烯单体。20分钟后,通过添加用于官能化的六甲基环三硅氧烷(D3)(基于引发剂0.5当量)使聚合停止。所得聚合物已经被硅氧烷基团官能化。基于总的单体重量,将按重量计0.25%的IRGANOX®1520(巴斯夫公司(BASF))添加到聚合物溶液中作为稳定剂。将该混合物搅拌10分钟。

[0110] 为了制备非官能化聚合物A-1,不是六甲基环三硅氧烷(D3),通过添加甲醇使聚合反应结束。

[0111] 1,3-丁二烯与苯乙烯的共聚(低分子量聚合物B)

[0112] 在带夹套的5L钢反应器中进行共聚,该反应器在添加有机溶剂、单体、极性配位体化合物、引发剂化合物和其他组分之前用氮气吹扫。按指定的顺序添加以下组分:环己烷溶剂(3000g)、四氢呋喃(45g)、丁二烯单体(375g)、苯乙烯单体(125g),并且将混合物加热至25℃,随后用正丁基锂滴定以除去痕量的水分或其他杂质。将n-BuLi(5.6g)添加到聚合反应器中以引发聚合反应。聚合进行15分钟,在其过程中聚合温度不允许升高至高于70℃。15分钟后,通过添加用于官能化的六甲基环三硅氧烷(D3)(基于引发剂0.5当量)使聚合停止。所得聚合物已经被硅氧烷基团官能化。基于总的单体重量,将按重量计0.25%的IRGANOX®1520(巴斯夫公司(BASF))添加到聚合物溶液中作为稳定剂。将该混合物搅拌10分钟。

[0113] 为了制备非官能化对比聚合物B-1,不是六甲基环三硅氧烷(D3),通过添加甲醇使聚合反应结束。

[0114] 1,3-丁二烯与苯乙烯的共聚(二烯聚合物C)

[0115] 在带夹套的40L钢反应器中进行共聚,该反应器在添加有机溶剂、单体、极性配位体化合物、引发剂化合物和其他组分之前用氮气吹扫。按指定的顺序添加以下组分:环己烷溶剂(18 560g)、丁二烯单体(1412g)、苯乙烯单体(507g)和四甲基乙二胺(TMEDA,7.8g),并且将混合物加热至40℃,随后用正丁基锂滴定以除去痕量的水分或其他杂质。将n-BuLi(8.32mmol)添加到聚合反应器中以引发聚合反应。聚合进行20分钟,在其过程中聚合温度不允许升高至高于70℃。然后在55分钟内添加作为单体的丁二烯(955g)和苯乙烯(103g)。聚合进行另外20分钟,然后添加50g的丁二烯单体。20分钟后,通过添加3-叔丁基二甲基甲硅烷基硫代丙基二甲氧基甲基硅烷[(MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂C(Me)₃](基于引发剂0.97当量)将聚合物官能化。另外的20分钟后,通过添加甲醇使聚合反应结束。所得聚合物

已经被硅烷硫化物基团官能化。基于总的单体重量,将按重量计0.25%的IRGANOX®1520(巴斯夫公司(BASF))添加到聚合物溶液中作为稳定剂。将该混合物搅拌10分钟。

[0116] 1,3-丁二烯的聚合(低分子量聚合物D-1和D-2)

[0117] 在带夹套的5L钢反应器中进行聚合,该反应器在添加有机溶剂、单体、极性配位体化合物、引发剂化合物和其他组分之前用氮气吹扫。按指定的顺序添加以下组分:环己烷溶剂(3000g)、2,2-二四氢呋喃基丙烷(1.05g)、丁二烯单体(409g),并且将混合物加热至40℃,随后用正丁基锂滴定以除去痕量的水分或其他杂质。将n-BuLi(5.2g)添加到聚合反应器中以引发聚合反应。聚合进行15分钟,在其过程中聚合温度不允许升高至高于70℃。15分钟后,通过添加用于官能化的3-叔丁基二甲基甲硅烷基硫代丙基甲氧基二甲基硅烷(基于引发剂0.97当量)来使聚合物停止。60分钟后,通过添加甲醇将剩余的活性聚合物链终止。所得聚合物已经被硅烷硫化物基团官能化。基于总的单体重量,将按重量计0.25%的IRGANOX®1520(巴斯夫公司(BASF))添加到聚合物溶液中作为稳定剂。将该混合物搅拌10分钟。

[0118] 为了制备非官能化聚合物D-1,不是3-叔丁基二甲基甲硅烷基硫代丙基甲氧基二甲基硅烷 $[(\text{MeO})(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_2\text{C}(\text{Me})_3]$,通过添加甲醇使聚合反应结束。

[0119] 1,3-丁二烯与苯乙烯的共聚(低分子量聚合物D-3和D-4)

[0120] 在带夹套的5L钢反应器中进行共聚,该反应器在添加有机溶剂、单体、极性配位体化合物、引发剂化合物和其他组分之前用氮气吹扫。按指定的顺序添加以下组分:环己烷溶剂(3000g)、四氢呋喃(45g)、丁二烯单体(400g)、苯乙烯单体(100g),并且将混合物加热至25℃,随后用正丁基锂滴定以除去痕量的水分或其他杂质。将n-BuLi(5.7g)添加到聚合反应器中以引发聚合反应。聚合进行15分钟,在其过程中聚合温度不允许升高至高于70℃。15分钟后,通过添加用于官能化的3-叔丁基二甲基甲硅烷基硫代丙基甲氧基二甲基硅烷(基于引发剂0.97当量)来使聚合物停止。60分钟后,通过添加甲醇将剩余的活性聚合物链终止。所得聚合物已经被硅烷硫化物基团官能化。基于总的单体重量,将按重量计0.25%的IRGANOX®1520(巴斯夫公司(BASF))添加到聚合物溶液中作为稳定剂。将该混合物搅拌10分钟。

[0121] 为了制备非官能化聚合物D-3,不是3-叔丁基二甲基甲硅烷基硫代丙基甲氧基二甲基硅烷 $[(\text{MeO})(\text{Me})_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{SiMe}_2\text{C}(\text{Me})_3]$,通过添加甲醇使聚合反应结束。

[0122] 表1列出了聚合物A至D的分析数据。

[0123] 表1

[0124]

	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	门 尼 粘 度	乙 烯 基 含 量 [按重 量计 %]	苯 乙 烯 含 量 [按 重 量 计 %]	T _g [°C]
二烯聚合物 A (官能化的)	436080	396421	92.5	29.3	15.0	-60.5
二烯聚合物 A-1 (非官能化)	438020	393900	95.3	29.2	15.1	-60.6
聚合物 B-1 (非官能化)	9450	7800	未检出	66.0	25.0	-32
聚合物 B	9450	7800	未检出	66.0	25.0	-32
二烯聚合物 C (官能化的)	568000	418000	91.7	59.1	19.1	-22.5
聚合物 D-1 (非官能化)	8280	7990	未检出	20	0	-83
聚合物 D-2 (官能化的)	9260	8860	未检出	21	0	-83
聚合物 D-3 (非官能化)	8340	7840	未检出	67	20	-19.1
聚合物 D-4 (官能化的)	9230	8500	未检出	63	22	-21

[0125] 将二烯聚合物A或A-1的聚合物溶液和聚合物B或B-1的2.149混合物在不同的组合中进行组合。在这之后,用蒸汽汽提以除去溶剂和其他挥发性物质,并且在烘箱中在70℃下干燥30分钟,并且然后此外在室温下干燥3天。以这种方式获得的橡胶共混物含有,基于100份二烯聚合物A或A-1和30份(phr)聚合物B或B-1。

[0126] 为了制备纯的聚合物A/B或A-1/B-1,直接由混合物处理聚合物溶液以制备这些组分,即,不与任何其他聚合物溶液组合。

[0127] 表2a列出了所生产的各种共混物的名称。E标识本发明的共混物,V是对应的对比共混物。此外,表2a列出了以MU(门尼单位)表示的各个共混物的门尼粘度作为分析指标。

[0128] 表2a

[0129]

	聚合物 A 的含量 (phr)	聚合物 A-1 的含 量 (phr)	聚合物 B 的含量 (phr)	聚合物 B-1 的含 量 (phr)	门尼粘度 (ML 1+4) (MU)
橡胶共混物 V	0	100	0	30	61
橡胶共混物 E-1	100	0	0	30	62
橡胶共混物 E-2	0	100	30	0	62
橡胶共混物 E-3	100	0	30	0	65

[0130] 同样将一定比例的二烯聚合物C的聚合物溶液和一定比例的聚合物D-1/D-2/D-3/D-4的混合物的聚合物溶液组合,使得基于存在的聚合物C与存在的聚合物D-1/D-2/D-3/D-4的重量比是100:20。在这之后,用蒸汽汽提以除去溶剂和其他挥发性物质,并且在烘箱中在70℃下干燥30分钟,并且然后此外在室温下干燥3天。以这种方式获得的橡胶共混物包含,基于100份二烯聚合物C,在每种情况下20份 (phr) 聚合物D-1/D-2/D-3/D-4。

[0131] 表2b列出了所生产的这些各种共混物的名称。E在此也标识本发明的共混物。此外,表2b列出了以MU (门尼单位) 表示的各个共混物的门尼粘度作为分析指标。

[0132] 表2b

[0133]

	聚合物 C 的含 量 (phr)	聚合物 D-1 的 含量 (phr)	聚合物 D-2 的 含量 (phr)	聚合物 D-3 的 含量 (phr)	聚合物 D-4 的 含量 (phr)	门尼粘 度 (ML 1+4) (MU)
橡胶共混物 E-4	100	20	0	0	0	64.9
橡胶共混物 E-5	100	0	20	0	0	66.1
橡胶共混物 E-6	100	0	0	20	0	76.6
橡胶共混物 E-7	100	0	0	0	20	75.7

[0134] 使用表2a中的橡胶共混物来产生表3中的橡胶混合物,其中其中由非官能化聚合物A-1和B-1构成的橡胶共混物V和本发明的橡胶共混物E-1至E-3与作为硅烷偶联剂的TESPD一起作为对比混合物V1至V5。此外,已经用与作为硅烷偶联剂的式I) 的物质组合的特定橡胶共混物E-1至E-3生产了本发明的橡胶混合物E1至E3。

[0135] 表3

[0136]

成分	单位	V1	V2	V3	V4	V5	E1	E2	E3
BR ^a	phr	20	20	20	20	20	20	20	20
共混物 V	phr	104	—	—	—	104	—	—	—
共混物 E-1	phr	—	104	—	—	—	104	—	—
共混物 E-2	phr	—	—	104	—	—	—	104	—
共混物 E-3	phr	—	—	—	104	—	—	—	104
N339 炭黑	phr	9	9	9	9	9	9	9	9
二氧化硅 ^e	phr	90	90	90	90	90	90	90	90
硅烷偶联剂 ^f	phr	6.5	6.5	6.5	6.5	—	—	—	—
硅烷偶联剂 ^g	phr	—	—	—	—	7.2	7.2	7.2	7.2
ZnO	phr	2	2	2	2	2	2	2	2
老化稳定剂/ 抗臭氧剂/硬 脂酸	phr	5	5	5	5	5	5	5	5
加工助剂 ^j	phr	3	3	3	3	3	3	3	3
DPG	phr	2	2	2	2	2	2	2	2
CBS	phr	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
硫	phr	2.1	2.1	2.1	2.1	1.4	1.4	1.4	1.4

[0137] ^a BR,其具有按重量计大于80%的顺式含量;[0138] ^e Zeosil 1165MP (BET 149m²/g, CTAB 154m²/g), 来自罗地亚公司 (Rhodia);[0139] ^f TESPD Si261, 来自赢创公司;[0140] ^g TESPT Si69, 来自赢创公司;[0141] ^j Aktiplast TS, 来自莱茵化学公司

[0142] 表4中总结的测试结果是在具有ContiWinterContact TS830胎面的195/65R15尺寸轮胎上确定的。为此目的,在每种情况下,用于轮胎胎面的橡胶混合物是以与表3所示的组合物类似的方式生产的。所有结果均报告为在对于轮胎V1为100%的基础上的相对评估。超过100%的值优于对比轮胎V1并且代表改进。

[0143] ABS湿制动特性是通过在湿行驶表面上从80km/h的制动距离确定的。

[0144] ABS干制动特性是通过在干行驶表面上从100km/h的制动距离确定的。

[0145] 滚动阻力对应于在相应机器上以90km/h测量的滚动阻力。

[0146] 磨损值是行驶10 000公里后轮胎的重量损失。

[0147] 为了评估冬季特性,确定了雪地牵引力,即,在被雪覆盖的行驶表面上加速行驶中的牵引力。

[0148] 表4

[0149]

轮胎特性	V1	V2	V3	V4	V5	E1	E2	E3
ABS干制动	100	100	101	103	101	102	102	103
ABS湿制动	100	100	102	101	100	100	101	102
滚动阻力	100	104	104	108	102	106	106	110
冬季特性	100	100	101	101	102	104	104	106
磨损	100	106	106	106	104	116	116	116

加工	o	o	o	-	o	o	+	o
----	---	---	---	---	---	---	---	---

[0150] 表4显示,与作为硅烷偶联剂的式I)的物质组合的特定橡胶共混物的使用提供了关于滚动阻力、冬季特性和耐磨损性的明显改善,而湿抓地力特性没有任何劣化;参见E1至E3。结果,干制动性能实际上保持不受影响或同样略有改进。然而,如还可以看出的,仅当橡胶共混物E的一种成分已经被官能化时,才会出现这些优点。含有这些特定橡胶共混物的混合物相对于其余混合物还具有加工特性上的优点(+ = 非常好, o = 良好, - = 有困难)。

[0151] 此外,使用表2b中的橡胶共混物来生产表5中的橡胶混合物。还引入了具有官能化SBR的混合物作为对比混合物,呈混合物V6、V7、V13和V14的形式。在V7和V13中,在混合物生产中添加液体SBR。混合物V6至V11含有TESPD作为硅烷偶联剂,而混合物V12、V13以及E4至E7含有式I)的物质(TESPT)作为硅烷偶联剂。在标准条件下生产混合物,其中基础混合物的生产以及随后最终混合物的生产在切向实验室混合器中进行。通过在160℃下在压力下进行最佳硫化来使用所有混合物生产测试样本,并且通过以下测试方法用这些测试样本来测定典型的针对橡胶工业的材料特性。

[0152] • 在室温和70℃下的肖氏A硬度,根据DIN ISO 7619-1通过硬度计

[0153] • 在室温和70℃下的回弹性(回弹),根据DIN 53 512

[0154] • 在0℃和70℃下的损耗因数 $\tan\delta$,根据DIN 53 513在10%的初步压缩下由动态机械测量,其中膨胀幅度为 $\pm 0.2\%$ 并且频率为10Hz(温度扫描)

[0155] • 在室温下的磨损,根据DIN 53 516或新的DIN/ISO 4649

[0156] 表5

[0157]

成分	单位	V6	V7	V8	V9	V10	V11	V12	V13	E4	E5	E6	E7
NR	phr	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
SBR ^b	phr	90	90	-	-	-	-	90	90	-	-	-	-
共混物 E-4	phr	-	-	108	-	-	-	-	-	108	-	-	-
共混物 E-5	phr	-	-	-	108	-	-	-	-	-	108	-	-
共混物 E-6	phr	-	-	-	-	108	-	-	-	-	-	108	-
共混物 E-7	phr	-	-	-	-	-	108	-	-	-	-	-	108
液体 SBR ^c	phr	-	18	-	-	-	-	-	18	-	-	-	-
增塑剂油 ^e	phr	35	17	17	17	17	17	35	17	17	17	17	17
二氧化硅 ^b	phr	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
硅烷偶联剂 ^f	phr	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	-	-	-	-	-	-
硅烷偶联剂 ^g	phr	-	-	-	-	-	-	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6

[0158]

ZnO	phr	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
老化稳定剂/抗臭氧剂/硬脂酸	phr	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
DPG	phr	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
CBS	phr	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫	phr	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
特性													
在室温下的肖氏硬度	ShA	71.2	69.2	70.0	65.3	71.4	66.3	72.5	69.9	69.5	64.7	69.7	65.4
在 70°C 下的肖氏硬度	ShA	66.8	64.8	66.5	62.1	67.2	63.2	67.0	65.2	66.4	60.4	66.8	62.7
在室温下的回弹	%	17.6	15.2	19.0	24.4	15.4	16.2	18.2	16.2	18.6	23.8	15.4	15.2
在 70°C 下的回弹	%	51.4	47.7	46.6	57.6	47.4	53.2	52.8	49.1	47.2	58.8	49.2	54.6
在 0°C 下的 $\tan \delta$	—	0.627	0.686	0.529	0.539	0.643	0.691	0.589	0.638	0.500	0.551	0.649	0.683
在 70°C 下的 $\tan \delta$	—	0.113	0.139	0.135	0.091	0.14	0.111	0.114	0.134	0.129	0.076	0.135	0.100
磨损	mm ³	136	147	125	131	143	147	131	140	101	110	126	121

[0159] ^b SBR, Sprintan® SLR-4602, 来自盛禧奥公司 (Trinseo), 乙烯基含量: 按重量计 63%, 苯乙烯含量: 按重量计 21%, 是官能化的

[0160] ^c 液体 SBR, Ricon® 100, 来自克雷威利公司 (Cray Valley)

[0161] ^d TDAE 油;

[0162] ^h Ultrasil® VN3 (BET 180m²/g), 来自赢创公司

[0163] ^f TESP Si261, 来自赢创公司;

[0164] ^g TESPT Si69, 来自赢创公司。

[0165] 表5中列出的结果显示, 当将TESPD交换为式I) 的物质作为硅烷偶联剂与特定橡胶共混物组合时, 存在磨损特性的明显改进。同时, 湿抓地力特性 (指标: 在室温下的回弹性) 保持在相同水平或稍有改进。滚动阻力 (指标: 在 70°C 下的回弹性或在 70°C 下的损耗因数 $\tan \delta$) 也保持在相同水平。可能实现在磨损、滚动阻力与湿抓地力之间的权衡上的改进。表5中的数据也反映了表4中所示的优点。