



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I790317 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 21 日

- (21)申請案號：107141846 (22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 23 日
- (51)Int. Cl. : **C08L9/00 (2006.01)** **C08K3/36 (2006.01)**
C08K5/548 (2006.01) **C08K3/06 (2006.01)**
C08J3/24 (2006.01) **B60C1/00 (2006.01)**
- (30)優先權：2017/11/28 德國 102017221232.2
- (71)申請人：德商贏創運營有限公司(德國) EVONIK OPERATIONS GMBH (DE)
德國
- (72)發明人：史佛爾 茱莉亞 SCHOEFFEL, JULIA (DE)；穆勒 諾伯特 MUELLER, NORBERT (DE)；瑞克 卡拉 RECKER, CARLA (DE)；瑋柏 克莉絲汀 WEBER, CHRISTINE (DE)；塔拉托拉 格塞 TARANTOLA, GESA (DE)；戴爾 大衛羅夫 DAUER, DAVID-RAPHAEL (DE)；史克斯 法比恩 SCHAX, FABIAN (DE)；哈迪斯 尼爾斯 HOJDIS, NILS WALTER (DE)
- (74)代理人：林志剛
- (56)參考文獻：
- | | | | |
|----|--------------|----|--------------|
| TW | 200804490A | TW | 201708353A |
| CN | 103756039A | CN | 105102465A |
| JP | 2004-322337A | JP | 2012-111838A |
- 審查人員：林君燕
- 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 44 頁

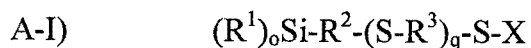
(54)名稱

硫可交聯之橡膠混合物、橡膠混合物之硫化物及車輛輪胎

(57)摘要

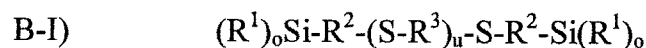
本發明關於一種硫可交聯之橡膠混合物，關於一種其之硫化物，及關於一種車輛輪胎。硫可交聯之橡膠混合物含有至少以下成分：

- 至少一種二烯橡膠；及
- 10 至 300 phr 的至少一種矽石；及
- 1 至 30 phf 的至少一種具有實驗通式 A-I)的矽烷 A



；及

- 0.5 至 30 phf 的至少一種具有實驗通式 B-I)的矽烷 B



，

其中 q 為 1、2 或 3；及 u 為 1、2 或 3；及 X 氫原子或 -C(=O)-R⁸ 基，其中 R⁸ 選自氫、C₁-C₂₀-烷基(較佳 C₁-C₁₇-烷基)、C₆-C₂₀-芳基(較佳苯基)、C₂-C₂₀-烯基及 C₇-C₂₀-芳烷基。

The invention relates to a sulfur-crosslinkable rubber mixture, to a vulcanizate thereof and to a vehicle tyre.

The sulfur-crosslinkable rubber mixture contains at least the following constituents:

-at least one diene rubber; and

-10 to 300 phr of at least one silica; and

-1 to 30 phf of at least one silane A having general empirical formula A-I)

A-I) $(R^1)_oSi-R^2-(S-R^3)_q-S-X$; and

-0.5 to 30 phf of at least one silane B having general empirical formula B-I)

B-I) $(R^1)_oSi-R^2-(S-R^3)_u-S-R^2-Si(R^1)_o$

wherein q is 1, 2 or 3; and u is 1, 2 or 3; and X is a hydrogen atom or a $-C(=O)-R^8$ group wherein R^8 is selected from hydrogen C_1-C_{20} -alkyl groups, preferably C_1-C_{17} , C_6-C_{20} -aryl groups, preferably phenyl, C_2-C_{20} -alkenyl groups and C_7-C_{20} -aralkyl groups.



I790317

【發明摘要】

【中文發明名稱】

硫可交聯之橡膠混合物、橡膠混合物之硫化物及車輛輪胎

【英文發明名稱】

SULFUR-CROSSLINKABLE RUBBER MIXTURE, VULCANIZATE OF RUBBER MIXTURE AND VEHICLE TYRES

【中文】

本發明關於一種硫可交聯之橡膠混合物，關於一種其之硫化物，及關於一種車輛輪胎。硫可交聯之橡膠混合物含有至少以下成分：

- 至少一種二烯橡膠；及
- 10至300 phr的至少一種矽石；及
- 1至30 phf的至少一種具有實驗通式A-I)的矽烷A
A-I) $(R^1)_oSi-R^2-(S-R^3)_q-S-X$; 及
- 0.5至30 phf的至少一種具有實驗通式B-I)的矽烷B
B-I) $(R^1)_oSi-R^2-(S-R^3)_u-S-R^2-Si(R^1)_o$,

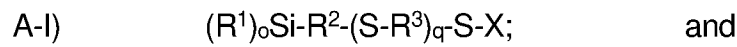
其中 q 為 1、2 或 3；及 u 為 1、2 或 3；及 X 氫原子或 -C(=O)-R⁸ 基，其中 R⁸ 選自氫、C₁-C₂₀-烷基 (較佳 C₁-C₁₇-烷基)、C₆-C₂₀-芳基 (較佳苯基)、C₂-C₂₀-烯基及 C₇-C₂₀-芳烷基。

【 英文 】

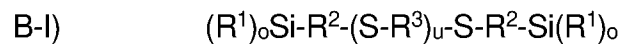
The invention relates to a sulfur-crosslinkable rubber mixture, to a vulcanizate thereof and to a vehicle tyre.

The sulfur-crosslinkable rubber mixture contains at least the following constituents:

- at least one diene rubber; and
- 10 to 300 phr of at least one silica; and
- 1 to 30 phf of at least one silane A having general empirical formula A-I)



- 0.5 to 30 phf of at least one silane B having general empirical formula B-I)



wherein q is 1, 2 or 3; and u is 1, 2 or 3; and X is a hydrogen atom or a –C(=O)-R⁸ group wherein R⁸ is selected from hydrogen C₁-C₂₀-alkyl groups, preferably C₁-C₁₇, C₆-C₂₀-aryl groups, preferably phenyl, C₂-C₂₀-alkenyl groups and C₇-C₂₀-aralkyl groups.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

硫可交聯之橡膠混合物、橡膠混合物之硫化物及車輛輪胎

【英文發明名稱】

SULFUR-CROSSLINKABLE RUBBER MIXTURE, VULCANIZATE OF RUBBER MIXTURE AND VEHICLE TYRES

【技術領域】

【0001】本發明關於一種硫可交聯之橡膠混合物，關於一種其之硫化物，及關於一種車輛輪胎。

【先前技術】

【0002】胎面的橡膠組成物在很大程度上決定車輛輪胎的驅動特性，特別是就充氣車輛輪胎(pneumatic vehicle tyre)而言。同樣，尤其是在傳動帶(drive belt)和其它皮帶和軟管中的機械高應力部件使用的橡膠混合物實質上負責這些橡膠製品(article)的安定性和壽命。因此，對這些用於充氣車輛輪胎、皮帶(包括傳動帶)和軟管的橡膠混合物有很高的要求。大多數已知輪胎特性之間存在衝突，諸如濕抓地性能(wet grip behaviour)、乾地剎車(dry braking)、操縱性能(handling behaviour)、滾動阻力(rolling resistance)、冬季特性(winter characteristic)、磨損性能

(abrasion behaviour)和撕裂特性(tear characteristic)。特別是在充氣車輛輪胎中，已經藉由變化聚合物組分、填料和其他添加劑(尤其是在胎面混合物中)進行了許多嘗試來積極地影響輪胎的特性。必須注意的是，在一種輪胎特性上的改善通常會導致另一特性的惡化。在給定的混合物系統中，有例如，藉由增加橡膠混合物剛性的各種已知最佳化操縱性能的選項。這裡可以提及的是例如增加填料水平和增加硫化橡膠混合物的交聯節點密度。雖然增加的填料含量在滾動阻力方面會導致缺點，但增強網絡會導致橡膠混合物的撕裂特性和濕抓地力指標的劣化。

【0003】亦已知橡膠混合物(特別是用於充氣車輛輪胎的橡膠混合物)可能含有矽石作為填料。另外已知當矽石藉由矽烷偶合劑(coupling agent)的手段與聚合物結合(bond)時，達成橡膠混合物的滾動阻力性能和可加工性方面的優點。先前技術中已知的矽烷偶合劑揭示在例如 DE 2536674 C3和 DE 2255577 C3中。原則上可區別僅與矽石或可相比擬之填料結合的矽烷(為此包含特別是至少一個矽基)與除了矽基外還包含反應性硫部分(諸如特別是 S_x 部分(其中 $x >$ 或等於 2)或巰基 S-H 或經封阻的 S-PG 部分)之矽烷，其中 PG 代表保護基，使得矽烷在硫黃硫化期間藉由 S_x 或 S-H 部分的反應或藉由移除保護基團後 S-PG 部分的反應也可以與聚合物結合。在某些情況下，先前技術還公開了經選定矽烷的組合。EP 1085045 B1 揭示一種橡膠混合物，其含有多硫化矽烷(polysulfidic silane)(具有二硫化物

含量為69至79重量%，三硫化物含量為21至31重量%及四硫化物含量為0至8重量%的混合物)與僅包含一個硫原子並因此不能與聚合物結合之矽烷的組合。這種矽烷混合物使得可以達成：當其與作為填料碳黑和矽石組合時，在實驗室預測指標(尤其是滾動阻力和磨損的實驗室預測指標)方面最佳化的性質概況，和當其用於車輛輪胎胎面時的最佳輪胎特性。

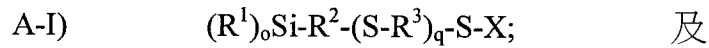
【0004】WO 2012092062揭示經封阻的巰基矽烷(NXT)與在矽基之間包含非反應性烷基之填料增強矽烷的組合。

【發明內容】

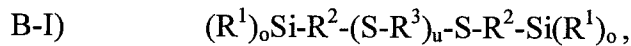
【0005】因此，本發明所解決的問題是提供一種橡膠混合物，其與先前技術相比，表現出特性概況的改善，特別是剛性、硬度和滾動阻力指標。此橡膠混合物(特別是用於車輛輪胎的橡膠混合物)因此應表現出改善的操縱性能佐以減少的熱量積聚(heat build-up)。同時，其餘特性(特別是用於車輛輪胎的特性)應保持在可相比擬和可接受的水平。

【0006】此問題藉由一種橡膠混合物解決，該橡膠混合物含有以下成分：

- 至少一種二烯橡膠；及
- 10至300 phr的至少一種矽石(silica)；及
- 1至30 phf的至少一種具有實驗通式A-I)的矽烷A



- 0.5至30 phf的至少一種具有實驗通式B-I)的矽烷B



其中 o 可為 1 或 2 或 3 及基團 R^1 可為相同或不同並選自 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -苯氧基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -環狀二烷氧基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -二烷氧基、 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ -環烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -炔基、 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -芳烷基、鹵基 (halide) 或烷基聚醚基 $\text{-O-(R}^6\text{-O)}_r\text{-R}^7$ ，其中基團 R^6 為相同或不同並為分支或未分支之飽和或不飽和的脂族、芳族或混合脂族/芳族二價 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -烴基，r 為 1 至 30 之整數，及基團 R^7 為未經取代或經取代之分支或未分支單價烷基、烯基、芳基或芳烷基，或

兩個 R^1 對應於具有 2 至 10 個碳原子的二烷氧基，其中在該情況下 $o < 3$ ，

或者兩種或更多種式 A-I) 及 / 或 B-I) 的矽烷可以通過基團 R^1 橋接或藉由縮合橋接；及

限制條件為，在式 A-I) 及 B-I) 的各 $(\text{R}^1)_o\text{Si}$ 基中，至少一個 R^1 是選自上述選項，其中此 R^1 i) 通過氧原子與該矽原子鍵結或 ii) 是鹵基；及

其中各分子中以及在分子內的基團 R^2 及 R^3 可為相同或不同並為分支或未分支之飽和或不飽和的脂族、芳族或混合脂族/芳族二價 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -烴基；及其中

q 為 1 或 2 或 3；及 u 為 1 或 2 或 3；及 X 為氫原子或 -C(=O)-R^8 ，其中 R^8 選自氫、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基 (較佳 $\text{C}_1\text{-C}_{17}$ -烷基)、 $\text{C}_6\text{-}$

C₂₀-芳基(較佳苯基)、C₂-C₂₀-烯基及C₇-C₂₀-芳烷基。

【0007】現已發現，令人驚訝地關於操縱和熱量積聚或滾動阻力的指標，矽烷A和B的組合(其中矽烷A可亦由於反應性S-X基而與聚合物結合)達成根據本發明的橡膠混合物的改善。

【0008】本發明另外提供了根據本發明的至少一種橡膠混合物的硫化物。本發明另外提供了一種車輛輪胎，其在至少一種部件(component part)中包含至少一種根據本發明橡膠混合物之根據本發明的硫化物。較佳的是當車輛輪胎至少在胎面中包含至少一種硫化物時。根據本發明的硫化物和根據本發明的車輛輪胎具有最佳化的操縱預測指標(predictor)和改善的滾動阻力之特徵。

【0009】在兩部式胎面(上部：帽以及下部：基底)的情況下，根據本發明的橡膠混合物可用於帽及用於基底二者。較佳的是當至少帽或至少基底或至少帽和基底包含至少一種根據本發明橡膠混合物之根據本發明的硫化物時。

【0010】在本發明的上下文中，車輛輪胎應理解為意指充氣車輛輪胎和實心橡膠輪胎，包括用於工業和建築工地車輛的輪胎、HGV輪胎、載客車輛輪胎以及自行車和摩托車輪胎。又者，根據本發明的橡膠混合物也適用於車輛輪胎的其他組件，例如特別是輪緣輪廓(flange profile)，以及也適用於內部輪胎組件。又者，根據本發明的橡膠混合物也適用於其它技術橡膠製品，諸如波紋管、傳送機皮帶、空氣彈簧、皮帶(包括傳動帶)或軟管的以及鞋底。

【實施方式】

【0011】 下面更具體地描述根據本發明的硫可交聯之橡膠混合物的成分。所有闡述也適用於根據本發明的硫化物和根據本發明的車輛輪胎(在至少一個部件中包含至少一種根據本發明橡膠混合物之根據本發明的硫化物)。

【0012】 本文件中使用的單位 phr(按重量計每百份橡膠的份數)是橡膠工業中混合物配方的常規量單位。在本文件中，個別物質的重量份的劑量是基於 100 重量份存在混合物中之藉由 GPC 的分子量 M_w 大於 20000 g/mol 的所有橡膠的總質量計。

【0013】 本文件中使用的單位 phf(按重量計每百份填料的份數)是橡膠工業中填料用偶合劑的常規量單位。在本申請的上下文中，phf 涉及存在的矽石，亦即，在矽烷的量的計算中，不包括可能存在的任何其他填料諸如碳黑。

【0014】 根據本發明，橡膠混合物是硫可交聯的，並且為此含有至少一種二烯橡膠。二烯橡膠應理解為意指藉由二烯及/或環烷烴的聚合或共聚形成並因此在主鏈或側基中包含 C=C-雙鍵的橡膠。二烯橡膠較佳選自天然聚異戊二烯及/或合成聚異戊二烯及/或環氧化聚異戊二烯及/或丁二烯橡膠及/或丁二烯-異戊二烯橡膠及/或溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡膠及/或乳液聚合苯乙烯-丁二烯橡膠及/或苯乙烯-異戊二烯橡膠及/或分子量 M_w 大於 20000 g/mol 的液體橡

膠及/或鹵化丁基橡膠 (halobutyl rubber) 及/或聚降冰片烯及/或異戊二烯-異丁烯共聚物及/或乙烯-丙烯-二烯橡膠及/或腈橡膠 (nitrile rubber) 及/或氯丁二烯橡膠 (chloroprene rubber) 及/或丙烯酸酯橡膠及/或氟橡膠 (fluoro rubber) 及/或矽橡膠 (silicone rubber) 及/或聚硫橡膠 (polysulfide rubber) 及/或表氯醇橡膠及/或苯乙烯-異戊二烯-丁二烯三元共聚物及/或氫化丙烯腈-丁二烯橡膠及/或氫化苯乙烯-丁二烯橡膠。

【0015】特別是將腈橡膠、氫化丙烯腈-丁二烯橡膠、氯丁二烯橡膠、丁基橡膠、鹵化丁基橡膠或乙烯-丙烯-二烯橡膠用於生產技術橡膠製品，諸如包括傳動帶的皮帶和軟管及/或鞋底。對於這些橡膠來說，較佳使用技術領域中具有通常知識者已知的混合物配方-且特別是在填料、塑化劑、硫化系統和添加劑方面。特別地橡膠混合物適用於車輛輪胎，並且原則上可用於任何部件，諸如特別是胎面、胎壁 (sidewall)、輪緣輪廓，以及也用於其他所謂的胎身組件。

【0016】較佳是當二烯橡膠選自由天然聚異戊二烯 (NR)、合成聚異戊二烯 (IR)、丁二烯橡膠 (BR)、溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡膠 (SSBR)、乳液聚合苯乙烯-丁二烯橡膠 (ESBR)、丁基橡膠 (IIR) 和鹵化丁基橡膠所組成群組時。

【0017】在本發明的一特佳實施方案中，二烯橡膠選自由天然聚異戊二烯 (NR)、合成聚異戊二烯 (IR)、丁二烯橡膠 (BR)、溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡膠 (SSBR) 和乳液聚

合苯乙烯-丁二烯橡膠(ESBR)所組成群組。特別是這種橡膠混合物適用於車輛輪胎的胎面。

【0018】在本發明一特別有利的實施方案中，橡膠混合物含有至少一種天然聚異戊二烯，較佳其量為2至100 phr，且在本發明一特別有利的實施方案中，其量為5至30 phr，極佳為5至15 phr。此達成根據本發明橡膠混合物之特別良好的可加工性。

【0019】在本發明一特別有利的實施方案中，橡膠混合物含有至少一種聚丁二烯(丁二烯橡膠)，較佳其量為2至100 phr，且在根據本發明一特別有利的實施方案中，其量為5至50 phr，極佳為10至25 phr。此達成根據本發明橡膠混合物之特別良好的磨損和撕裂特性以及良好的可加工性佐以低滯後損耗(hysteresis loss)。

【0020】在本發明一特別有利的實施方案中，橡膠混合物含有至少一種苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)，較佳其量為2至100 phr，且在本發明一特別有利的實施方案中，其量為25至80 phr，極佳為65至85 phr。此達成根據本發明橡膠混合物之良好的可加工性佐以低滯後損耗還有良好的磨損和撕裂特性。SBR在此較佳是SSBR，其導致最佳化的滯後特性。

【0021】在本發明一特別有利的實施方案中，橡膠混合物含有所載橡膠NR、BR和SBR(較佳SSBR)的聚合物共混物，較佳，其等量為在任何可想到的組合中的各情況下所載的量，其中存在的所有橡膠的總和為100 phr。

【0022】在一特別有利的實施方案中，橡膠混合物含有5至30 phr的至少一種天然及/或至少一種合成聚異戊二烯和25至80 phr的至少一種苯乙烯-丁二烯橡膠和5至50 phr的至少一種丁二烯橡膠。

【0023】所有實施方案中的天然及/或合成聚異戊二烯可以是順式-1,4-聚異戊二烯或3,4-聚異戊二烯。然而，偏好使用順式-1,4含量>90重量%的順式-1,4-聚異戊二烯。首先，這種聚異戊二烯可以藉由在具有Ziegler-Natta催化劑的溶液中或使用細碎的烷基鋰進行立體特異性聚合(stereospecific polymerization)來獲得。其次，天然橡膠(NR)是這類型的順式-1,4-聚異戊二烯，其中在天然橡膠中順式-1,4的含量為大於99重量%。還可以想到的是一種或多種天然聚異戊二烯與一種或多種合成聚異戊二烯的混合物。

【0024】如果根據本發明的橡膠混合物含有丁二烯橡膠(BR，聚丁二烯)，則它可以是本技術領域具有通常知識者已知的任何類型。這些包括尤其所謂的高順式和低順式類型，其中順式含量不低於90重量%的聚丁二烯被稱為高順式類型而順式含量小於90重量%的聚丁二烯被稱為低順式類型。低順式聚丁二烯的實例是順式含量為20至50重量%的Li-BR(鋰催化的丁二烯橡膠)。高順式BR達成橡膠混合物之特別良好的磨損特性和低滯後性。所用的一或多種聚丁二烯可以用改質和官能化進行端基改質及/或沿聚合物鏈官能化。改質可以用羥基及/或乙氧基及/或環氧基

及/或矽氧烷基及/或胺基及/或胺基矽氧烷基及/或羧基及/或酞青基及/或矽烷-硫醚基的改質。然而，本技術領域具有通常知識者已知另外的改質(也稱為官能化)也是合適的。這種官能化可包括金屬原子作為成分。

【0025】 在橡膠混合物中存在至少一種苯乙烯-丁二烯橡膠(苯乙烯-丁二烯共聚物)的情況下，這可以是溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡膠(SSBR)或乳液聚合苯乙烯-丁二烯橡膠(ESBR)，也可使用至少一種SSBR和至少一種ESBR的混合物。術語“苯乙烯-丁二烯橡膠”和“苯乙烯-丁二烯共聚物”在本發明的上下文中同義使用。所用的苯乙烯-丁二烯共聚物可使用上述用於聚丁二烯的改質和官能化而沿聚合物鏈被端基改質及/或官能化。

【0026】 根據本發明，橡膠混合物含有10至300 phr的至少一種矽石。矽石可以選自本技術領域具有通常知識者已知並且適合作為輪胎橡膠混合物的填料的矽石類型。但是，特別偏好使用具有35至400 m²/g，較佳35至350 m²/g，特佳85至320 m²/g，及極佳120至235 m²/g的氮氣表面積(BET表面積)(根據DIN ISO 9277和DIN 66132)和30至400 m²/g，較佳30至330 m²/g，特佳80至300 m²/g，及極佳110至230 m²/g的CTAB表面積(根據ASTM D 3765)的細碎的沉澱矽石。這種矽石導致，例如在用於輪胎胎面的橡膠混合物中，硫化物的特別良好的物理特性。也可以獲得於混合物加工中的優點(乃因混合時間的減少)但同時保持相同的產品特性，從而提高生產率。因此，可採用的矽石包括

例如來自Evonik的Ultrasil® VN3類型(商品名)或高度可分散的矽石，所謂的HD矽石(例如來自Solvay的Zeosil® 1165 MP)。

【0027】在本發明的一較佳實施方案中，根據本發明的橡膠混合物含有20至300 phr，較佳30至250 phr，特佳30至150 phr，及極佳80至110 phr的至少一種矽石。特別是在高達300 phr或250 phr或150 phr或110 phr之相對高的矽石含量與下文中更具體闡述的兩種所載矽烷A和B相組合，會導致特別是在橡膠混合物及其硫化物的輪胎特性方面有利的特性，特別是最佳化的操縱和滾動阻力預測指標。

【0028】在根據本發明的橡膠混合物中存在至少兩種不同的矽石(例如在其等的BET表面積方面不同)的情況下，所載量總是涉及存在的所有矽石的總量。

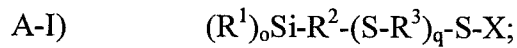
【0029】根據本發明的橡膠混合物可另外含有至少一種碳黑，特別是工業黑。合適的碳黑包括本技術領域具有通常知識者已知的所有碳黑類型。在一種實施方案中，碳黑具有根據ASTM D 1510的碘值(也稱為碘吸附數)在30和250 g/kg之間，較佳30至180 g/kg，特佳40至180 g/kg，且極佳40至130 g/kg，以及根據ASTM D 2414的DBP數在30至200 ml/100 g，較佳70至200 ml/100g，特佳90至200 ml/100g。根據ASTM D 2414的DBP值決定使用鄰苯二甲酸二丁酯的碳黑或輕質填料的比吸收體積。在橡膠混合物(特別是用於車輛輪胎的橡膠混合物)中使用這種碳黑類

型，確保耐磨性和熱量積聚之間的最佳折衷，這進而影響環境相關的滾動阻力。較佳為當在特定的橡膠混合物中僅使用一種碳黑類型，但也可以在橡膠混合物中併入各種碳黑類型。存在的碳黑總量較佳為0至250 phr。在本發明一有利的實施方案中，橡膠混合物含有0至20 phr，較佳0至10 phr的至少一種碳黑和30至300 phr，較佳30至200 phr的至少一種矽石。

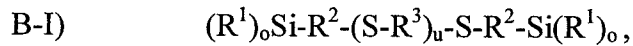
【0030】在本發明的另一有利的實施方案中，橡膠混合物含有30至150 phr的至少一種碳黑和10至30 phr的至少一種矽石，因此構成部分-矽石混合物 (part-silica mixture)。

【0031】根據本發明的橡膠混合物可含有較佳最小可能量，即較佳0至20 phr，特佳0至10 phr的另外填料。在本發明的上下文中，另外的(非增強的)填料包括鋁矽酸鹽、高嶺土、白堊、澱粉、氧化鎂、二氧化鈦或橡膠凝膠以及還有纖維(例如聚芳醯胺(aramid)纖維、玻璃纖維、碳纖維、纖維素纖維)。另外視需要之增強填料包括例如包括離散CNT的碳納米管(CNT)、所謂的中空碳纖維(HCF)和含有一個或多個官能團(諸如羥基、羧基和羰基)的改質CNT、石墨和石墨烯及所謂的“碳-矽石雙相填料”。在本發明的上下文中，氧化鋅不包括在填料中。

【0032】根據本發明，橡膠混合物含有1至30 phf，較佳2至20 phf，特佳2至10 phf的至少一種具有實驗通式A-I)的矽烷A



及 0.5 至 30 phf，較佳 0.5 至 20 phf，特佳 1 至 10 phf 的至少一種具有實驗通式 B-I) 的矽烷 B



其中 o 可為 1、2 或 3 及基團 R¹ 可為相同或不同並選自 C₁-C₁₀-烷氧基、C₆-C₂₀-苯氧基、C₂-C₁₀-環狀二烷氧基、C₂-C₁₀-二烷氧基、C₄-C₁₀-環烷氧基、C₆-C₂₀-芳基、C₁-C₁₀-烷基、C₂-C₂₀-烯基、C₂-C₂₀-炔基、C₇-C₂₀-芳烷基、鹵基或烷基聚醚基 -O-(R⁶-O)_r-R⁷，其中基團 R⁶ 為相同或不同並為分支或未分支之飽和或不飽和的脂族、芳族或混合脂族/芳族二價 C₁-C₃₀-烴基，r 為 1 至 30 之整數，及基團 R⁷ 為未經取代或經取代之分支或未分支單價烷基、烯基、芳基或芳烷基，或

兩個 R¹ 對應於具有 2 至 10 個碳原子的二烷氧基，其中則 o < 3 (o 小於 3)，

或者兩種或更多種式 A-I) 及 / 或 B-I) 的矽烷可以通過基團 R¹ 橋接或藉由縮合橋接；及

限制條件為，在式 A-I) 及 B-I) 的各 (R¹)_oSi 基中，至少一個 R¹ 是選自上述選項，其中此 R¹ i) 通過氧原子與該矽原子鍵結或 ii) 是鹵基；及

其中各分子中以及在分子內的基團 R² 及 R³ 可為相同或不同並為分支或未分支之飽和或不飽和的脂族、芳族或混合脂族/芳族二價 C₁-C₃₀-烴基；及其中

q 為 1 或 2 或 3；及 u 為 1 或 2 或 3；及 X 為 氫 原 子 或 $-C(=O)-R^8$ ，其中 R^8 選 自 氫、 C_1-C_{20} -烷 基 (較 佳 C_1-C_{17} -烷 基)、 C_6-C_{20} -芳 基 (較 佳 苯 基)、 C_2-C_{20} -烯 基 及 C_7-C_{20} -芳 烷 基。

【0033】根據本發明存在的矽烷 A 是借助於 S-X-部分而矽烷可以藉由消除 X (即 氫 原 子 或 $-C(=O)-R^8$ 基) 與 聚 合 物 結 合。也 可 以 是 具 有 不 同 基 團 X 的 不 同 矽 烷 以 混 合 物 形 式 存 在。X 是 氫 原 子 或 $-C(=O)-R^8$ 基，其中 R^8 選 自 氫、 C_1-C_{20} -烷 基 (較 佳 C_1-C_{17} -烷 基)、 C_6-C_{20} -芳 基 (較 佳 苯 基)、 C_2-C_{20} -烯 基 及 C_7-C_{20} -芳 烷 基。

【0034】較佳為當 X 是 $-C(=O)-R^8$ 基，其中 R^8 特佳為 C_1-C_{20} -烷 基 時；因 此，在 這 種 情 況 下，X 是 一 個 烷 醯 基。在 一 有 利 的 實 施 方 案 中，烷 醯 基 總 共 具 有 1 至 3 個 碳 原 子，特 別 是 2 個 碳 原 子。在 另 一 有 利 的 實 施 方 案 中，烷 醯 基 具 有 總 共 7 至 9 個 碳 原 子，特 別 是 8 個 碳 原 子。在 另 一 有 利 的 實 施 方 案 中，烷 醯 基 具 有 總 共 17 至 19 個 碳 原 子，特 別 是 18 個 碳 原 子。指 數 q 可 為 值 1 或 2 或 3。較 佳 為 當 q 是 1 時。

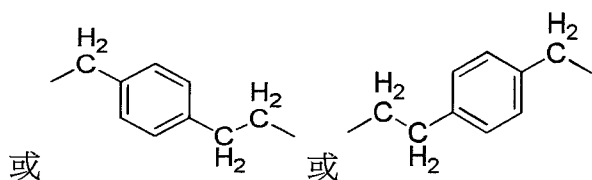
【0035】根據本發明存在的矽烷 B 具有個別的硫原子，其因為化學部分 C-S-C 通常在硫化期間中不會打開而不能結合到二烯橡膠的聚合物鏈。

【0036】指 數 u 可 為 值 1 或 2 或 3。較 佳 為 當 u 是 1 時。

【0037】除有另行說明者外，以下關於 R^1 、 R^2 和 R^3 的說明適用於根據式 A-I) 和 B-I) 的矽烷。

R^2 或 R^3 可 特 別 是 且 較 佳 為 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、

-CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH(CH₃)CH₂-, -C(CH₃)₂-, -CH(C₂H₅)-,
 -CH₂CH₂CH(CH₃)-, -CH(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-



R²較佳為具有2或3個碳原子的烷基，且較佳為 -CH₂CH₂- 或 -CH₂CH₂CH₂-，特佳為 -CH₂CH₂CH₂-。

【0038】 R³較佳為具有4至8個碳原子的烷基，且較佳為 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, 特佳為
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-。

【0039】 所有所載的基團 R¹和一個或多個矽烷通過基團 R¹的橋聯可彼此組合在矽基內。

【0040】 在兩個 R¹對應於具有2至10個碳原子的二烷氧基然後 o < 3 (o 小於 3) 的情況下，矽原子是環系統的一部分。

【0041】 在兩種式 A-I) 及 / 或 B-I) 的矽烷彼此橋接的情況下，它們共有基團 R¹ 或藉由兩個 Si-R¹ 基的組合而通過

氧原子彼此連接。這也允許多於兩種的矽烷彼此連接。因此在合成式 A-I) 及 / 或 B-I) 的矽烷之後，可以想到兩個式 A-I) 及 / 或 B-I) 的矽烷通過氧原子或通過基團 R^1 彼此橋接。這也允許多於兩種的矽烷彼此連接，例如通過二烷氧基。

【0042】因此，根據本發明的橡膠混合物還可含有藉由水解和縮合形成的低聚物，或藉由通過二烷氧基作為矽烷 A 及 / 或矽烷 B (式 A-I) 及 / 或 B-I) 的矽烷) 的 R^1 橋接形成的低聚物。

【0043】由於限制條件「在式 A-I) 及 B-I) 的各 $(R^1)_oSi$ 基中，至少一個 R^1 是選自上述選項，其中此 R^1 i) 通過氧原子與該矽原子鍵結或 ii) 是鹵基」，則式 A-I) 及 B-I) 的矽烷各包含至少一個可作為離去基的基團 R^1 。因此，它們特別是烷氧基、苯氧基或通過氧原子與矽原子結合的任何其它所載基團、或鹵基。

【0044】較佳為當基團 R^1 包含具有 1 至 6 個碳原子的烷基或具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基或鹵基時，特佳為當基團 R^1 包含具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基時。在本發明一特別有利的實施方案中，在矽基 $(R^1)_oSi-$ 中的基團 R^1 是相同的並且為具有 1 或 2 個碳原子的烷氧基，即甲氧基或乙氧基，極佳為乙氧基，其中 o 是 3。然而，在低聚物的情況下也是或在兩個 R^1 形成二烷氧基的情況下，剩餘的基團 R^1 較佳是具有 1 至 6 個碳原子的烷基或鹵基，或具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基，較佳 1 或 2 個碳原子的烷氧基，即甲氧基或乙氧基，極佳為乙氧基。

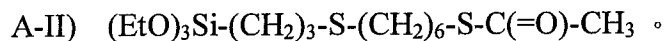
【0045】在本發明的上下文中，矽烷的式子中的乙氧基縮寫為 EtO 或 OEt。這兩個符號說明烷氧基(像是乙氧基)通過氧原子(O)與矽原子(Si)結合。然而，縮寫 OEt 和 EtO 原則上可以在本發明的上下文中同義使用。

【0046】式 A-I) 的矽烷 A 較佳可為：

(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-CH₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₂H₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₃H₇, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₄H₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₅H₁₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₆H₁₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₇H₁₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₉H₁₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₁₁H₂₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₁₃H₂₇,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₁₅H₃₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₁₇H₃₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-CH₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₂H₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₃H₇, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₄H₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₅H₁₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₆H₁₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₇H₁₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₉H₁₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₁H₂₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₃H₂₇,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₅H₃₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₇H₃₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-CH₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₂H₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₃H₇, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₄H₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₅H₁₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₆H₁₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₇H₁₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₉H₁₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₁H₂₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₃H₂₇,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₅H₃₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₇H₃₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-CH₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₂H₅,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₃H₇, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₄H₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₅H₁₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₆H₁₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₇H₁₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₉H₁₉,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₁H₂₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₃H₂₇,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₅H₃₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-C(=O)-C₁₇H₃₅。

【0047】在本發明的一個較佳實施方案中，矽烷 A 具

有符合式 A-II) 的以下結構：



【0048】在本發明的一個較佳實施方案中，矽烷 A 具有符合式 A-III) 的以下結構：



【0049】在本發明的一個較佳實施方案中，矽烷 A 具有符合式 A-IV) 的以下結構：



【0050】還可以想到的是，根據本發明的橡膠混合物包含兩種或更多種矽烷 A-II)、A-III) 和 A-IV) 的混合物。還可以想到，根據本發明的橡膠混合物包含 A-II) 及 / 或 A-III) 及 / 或 A-IV) 與至少一種另外之上位式 A-I) 矽烷的混合物。在各情況下，存在的符合式 A-I) 的矽烷 A 的總量為 1 至 30 phf，較佳為 2 至 20 phf，特佳為 2 至 10 phf。在本發明的一個有利的改進方案中，存在的矽烷 A 的量至少為 2.5 phf。在本發明又一有利的改進方案中，存在的矽烷 A 的量至少為 3 phf。在本發明又一有利的改進方案中，存在的矽烷 A 的量至少為 3.5 phf。當僅存在一種 A 型矽烷時，各較佳的最小量也適用。

【0051】尤佳的和特佳的量和所載的改進 / 實施方案會在滾動阻力和操縱預測指標方面導致非常良好的特性。

【0052】式 B-I) 的矽烷 B 較佳可為：

(EtO)₃Si-CH₂-S-CH₂-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-CH₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-CH₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-
 Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₃-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-
 Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₄-S-CH₂-
 Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₄-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₄-S-
 (CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₅-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₅-S-
 (CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₅-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₆-S-
 CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₆-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-
 (CH₂)₃-Si(OEt)₃。

【0053】在本發明的一個較佳實施方案中，矽烷B具有符合式B-II)的以下結構：



，亦即 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃。

【0054】尤其，使用根據式B-II)的矽烷，達成特別最佳化的操縱和滾動阻力預測指標。這裡特別令人驚訝的是，符合式A-I)的矽烷A(較佳的符合式A-II)及/或式A-III)的矽烷)與符合式B-I)的矽烷B(較佳符合式B-II)的矽烷)的組合會在操縱和滾動阻力預測指標方面導致協同增效效果。

【0055】還可以想到，根據本發明的橡膠混合物包含兩種式B-I)的矽烷的混合物，例如B-II)與另外的式B-I)的矽烷的混合物。在各情況下，存在的符合式B-I)的矽烷B的總量為0.5至30 phf，較佳為0.5至20 phf，特佳為0.5至10 phf。

【0056】在本發明一有利的改進方案中，存在的矽烷B的量至少為0.7 phf。在本發明又一有利的改進方案中，存在的矽烷B的量至少為1.0 phf。在本發明又一有利的改進方案中，存在的矽烷B的量至少為1.5 phf。當僅存在一種B型矽烷時，各較佳的最小量也適用。

【0057】尤佳的和特佳的量和所載的改進/實施方案會在滾動阻力和操縱預測指標方面導致非常良好的特性。

【0058】根據本發明存在的矽烷A及/或B可以已經施加到載體，例如蠟、聚合物或碳黑，並且可以已以這種形式添加到橡膠混合物中。根據本發明存在的矽烷A及/或B可以已經施加到矽石，其中結合可以是物理的或化學的。矽烷A和B可以彼此分開地施加到矽石，然後將這些矽石添加到混合物中；或者矽烷A和B可以一起施加到矽石。將根據本發明存在的矽烷A及/或B施加到矽石會減少例如揮發性副產物的排放(當使用經乙氧基取代的矽烷(R^1 =乙氧基)時減少諸如乙醇的排放)。

【0059】特佳的是當存在的該矽烷A與存在的該矽烷B的莫耳比為20:80至90:10，較佳25:75至85:15，特佳25:75至80:20，極佳30:70至75:25時。

【0060】較佳的是當至少存在的矽烷A的量為至少2 phf，特佳至少2.5 phf，並且至少存在的矽烷B的量為至少0.7 phf，較佳至少1.0 phf，特佳至少1.5 phf時。

【0061】在本發明一有利的實施方案中，一或多種矽烷A和一或多種矽烷B在加入到橡膠混合物之前彼此混

合，較佳地以所載 A 比 B 的莫耳比混合。因此，矽烷僅需要添加一次，因此僅需要一種添加形式。矽烷的混合可以在排除空氣的情況下進行。矽烷的混合可以在保護氣氛下進行，例如在氬氣或氮氣下，較佳在氮氣下。矽烷的混合可以在標準壓力、升高的壓力或減壓下進行。矽烷的混合可較佳在標準壓力下進行。升高的壓力可以是 1.1 巴至 100 巴 (bar) 的壓力，較佳 1.1 巴至 50 巴，特佳 1.1 巴至 10 巴，極佳的 1.1 至 5 巴。減壓可以是 1 毫巴 (mbar) 至 1000 毫巴的壓力，較佳 250 毫巴至 1000 毫巴，特佳 500 毫巴至 1000 毫巴。矽烷的混合可以在 20°C 和 100°C 之間進行，較佳在 20°C 和 50°C 之間進行，特佳在 20°C 和 30°C 之間進行。

【0062】矽烷的混合可在溶劑中進行，溶劑例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、環己醇、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、戊烷、己烷、環己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯、二甲苯、丙酮、乙腈、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烯、乙醚、甲基第三丁基醚、甲基乙基酮、四氫呋喃、二噁烷、吡啶或乙酸甲酯、或上述溶劑的混合物。矽烷的混合較佳在沒有溶劑的情況下進行。

【0063】還可以想到，根據本發明的橡膠混合物含有至少一種另外的矽烷偶合劑，其不是矽烷 A 或矽烷 B。

【0064】此外，橡膠混合物可以含有另外之活化劑及/或試劑以茲結合填料，特別是碳黑。其實例是 EP 2589619 A1 中揭示的化合物 S-(3-胺基丙基)硫代硫酸及/或其金屬鹽，其導致橡膠混合物的非常好的物理特性，特別是在與

至少一種碳黑組合作為填料時。

【0065】橡膠混合物可以另外含有常規重量分率的常規添加劑，其較佳在生產所述混合物的至少一個基礎混合階段中加入。這些添加劑包括：

a) 抗老化添加劑，例如N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-對-伸苯基二胺(6PPD)、N,N'-二苯基-對-伸苯基二胺(DPPD)、N,N'-二甲苯基-對-伸苯基二胺(DTPD)、N-異丙基-N'-苯基-對-伸苯基二胺(IPPД)、2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉(TMQ)，

b) 活化劑，例如氧化鋅和脂肪酸(例如硬脂酸)及/或其他活化劑，諸如鋅錯合物，諸如例如乙基己酸鋅，

c) 蠟，

d) 烴樹脂，特別是諸如視需要的黏合劑樹脂，

e) 捏和助劑，例如2,2'-二苯甲醯胺基二苯基二硫化物(2,2'-dibenzamidodiphenyldisulfide, DBD)和

f) 加工助劑，諸如特別是脂肪酸酯和金屬皂，例如鋅皂及/或鈣皂，

g) 塑化劑。

【0066】在本發明的上下文中使用的塑化劑包括技術領域中具有通常知識者已知的所有塑化劑，諸如芳族、環烷族(naphthenic)或鏈烷族(paraffinic)礦物油塑化劑，例如MES(溫和萃取的溶劑)或RAE(殘餘芳族萃取物)或TDAE(經處理的蒸餾芳族萃取物)、或橡膠液化油(rubber-to-liquid oil, RTL)或生物質液化油(biomass-to-liquid oil, BTL)，

較佳具有根據方法IP 346之小於3重量%的多環芳族含量、或甘油三酯，例如，菜籽油或硫化油膏(factice)或具有平均分子量(通過GPC測定，GPC=基於BS ISO 11344：2004的凝膠滲透色譜法)為500至20000 g/mol的烴樹脂或液體聚合物。如果在根據本發明的橡膠混合物中使用額外的液體聚合物作為塑化劑，則在計算聚合物基質的組成時它們不作為橡膠被包括。塑化劑較佳選自上述塑化劑所組成群組。塑化劑特佳選自烴樹脂、液體聚合物和礦物油所組成群組。當使用礦物油時，所述油較佳選自DAE(蒸餾芳族萃取物)及/或RAE(殘餘芳族萃取物)及/或TDAE(經處理的蒸餾芳族萃取物)及/或MES(溫和萃取的溶劑)及/或環烷油(naphthenic oil)。在本發明一較佳實施方案中，橡膠混合物含有至少一種礦物油塑化劑作為塑化劑，較佳含有至少TDAE及/或RAE作為塑化劑。這導致特別良好的可加工性，特別是橡膠混合物的良好混溶性。在本發明一較佳實施方案中，橡膠混合物含有至少一種液體聚合物作為塑化劑。在本發明一較佳實施方案中，橡膠混合物含有至少一種烴樹脂作為塑化劑。技術領域中具有通常知識者將理解，烴樹脂是由單體構成的聚合物，並且通過將單體彼此連接的烴樹脂於形式上是由單體的衍生物構成。然而，在本發明的上下文中，這些烴樹脂不包括在橡膠中。在本申請案的上下文中，術語“烴樹脂”包括可包含碳原子和氫原子以及視需要的雜原子(例如特別是氧原子)的樹脂。烴樹脂可以是均聚物或共聚物。在本申請案中，均聚物應理解

為是指聚合物，其根據 Römpp Online Version 3.28“是由僅一種類型的單體形成的”。單體可選自技術領域中具有通常知識者已知的任何烴樹脂的單體，例如脂族 C₅單體；和含有芳族及/或萜烯及/或烯烴及/或環烯烴的另外之不飽和化合物，其可陽離子聚合。在本發明一較佳實施方案中，烴樹脂選自脂族 C₅-樹脂和 α -甲基苯乙烯和苯乙烯的烴樹脂所組成群組。根據 ASTM E 28(環和球)，烴樹脂的較佳軟化點為 10°C 至 180°C，特佳 60°C 至 150°C，尤佳 80°C 至 99°C。烴樹脂較佳另外具有分子量 M_w 為 500 至 4000 g/mol，較佳 1300 至 2500 g/mol。

【0067】另外之添加劑的總量的量分率為 3 至 150 phr，較佳 3 至 100 phr，特佳 5 至 80 phr。

【0068】氧化鋅 (ZnO) 可以包含在另外之添加劑的總量分率中。這可以選自技術領域中具有通常知識者已知的所有類型的氧化鋅，例如 ZnO 顆粒或粉末。常規使用的氧化鋅通常具有小於 10 m²/g 的 BET 表面積。但是，也可以使用 BET 表面積為 10-100 m²/g 的氧化鋅，例如所謂的“納米氧化鋅”。

【0069】特別是當將根據本發明的橡膠混合物用於輪胎的內部組件或與存在之強度構件直接接觸的技術橡膠製品的內部組件時，通常還對橡膠混合物添加合適的黏著系統 (adhesion system)，通常為黏合劑樹脂的形式。

【0070】硫化較佳在硫及/或硫供體存在下並藉助於硫化促進劑進行，其中有許多硫化促進劑也可用作硫供

體。

【0071】在最後的混合步驟中將硫及/或另外的硫供體與一種或多種促進劑加入到橡膠混合物中。促進劑是選自噻唑促進劑及/或巯基促進劑及/或次磺醯胺(sulfenamide)促進劑及/或硫代胺甲酸酯促進劑及/或秋蘭姆(thiuram)促進劑及/或硫代磷酸鹽(thiophosphate)促進劑及/或硫脲促進劑及/或黃原酸鹽促進劑及/或胍促進劑所組成群組。較佳使用至少一種選自N-環己基-2-苯並噻唑次磺醯胺(CBS)及/或N,N-二環己基苯並噻唑-2-次磺醯胺(DCBS)及/或苯並噻唑基-2-次磺醯嗎啉(benzothiazyl-2-sulfenmorpholide, MBS)及/或N-第三丁基-2-苯並噻唑基次磺醯胺(TBBS)所組成群組的次磺醯胺促進劑。

【0072】可使用的供硫物質是技術領域中具有通常知識者已知的任何供硫物質。當橡膠混合物含有供硫物質時，所述物質較佳選自含有例如下列者所組成群組：秋蘭姆二硫化物，例如四苄基秋蘭姆二硫化物(TBzTD)及/或四甲基秋蘭姆二硫化物(TMTD)及/或四乙基秋蘭姆二硫化物(TETD)；及/或秋蘭特四硫化物，例如，二伸戊基秋蘭姆四硫化物(dipentamethylenethiuramtetrasulfide, DPTT)；及/或二硫代磷酸鹽，例如DipDis(雙(二異丙基)硫代磷醯基二硫化物)(bis(diisopropyl)thiophosphoryldisulfide)及/或雙(O,O-2-乙基己基硫代磷醯基)多硫化物(如Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH)及/或二氯二硫代磷酸鋅(如Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH)及/或烷基二硫代

磷酸鋅，及/或1,6-雙(N,N-二苄基硫代胺甲醯基二硫代)己烷(1,6-bis(N,N-dibenzylthiocarbamoyldithio)hexane)；及/或二芳基多硫化物及/或二烷基多硫化物。

【0073】可以在橡膠混合物中使用另外之網絡形成系統，諸如可以商品名Vulkuren®、Duralink®或Perkalink®獲得的網絡形成系統，或者諸如WO 2010/049216 A2中描述的網絡形成系統。此系統含有以大於4的官能度交聯的硫化劑和至少一種硫化促進劑。

【0074】採元素硫及/或另外之硫供體形式的另外之硫的所需量取決於各別橡膠混合物的應用領域。各別添加量是技術領域中具有通常知識者已知的。對於添加元素硫而言，在用於車輛輪胎胎圈之橡膠混合物的情況下，量為例如0至5 phr。對於車輛輪胎的胎面而言，其通常具有與胎圈相比較低的硫含量，要添加的元素硫的量較佳為0至4 phr。

【0075】在本發明一有利的改進方案中，採用了複數個促進劑。較佳為當次磺醯胺促進劑與胍促進劑DPG(二苯胍)組合使用時，特佳為當CBS與胍促進劑DPG(二苯胍)組合使用時。DPG的量在此為0至5 phr，較佳為0.1至3 phr，特佳為0.5至2.5 phr，極佳為1至2.5 phr。硫化延遲劑(vulcanization retarder)也可存在於橡膠混合物中。術語“硫化”和“交聯”在本發明的上下文中同義使用。

【0076】本發明另外提供了一種生產根據本發明的硫可交聯橡膠混合物的方法，其中首先在一個或多個混合階

段中生產包含除硫化系統以外的所有成分的基底混合物。藉由在最後的混合階段添加硫化系統來產生最終混合物。藉由例如擠出操作或壓延使最終混合物歷經另外加工，並使其變成合適的形狀。然後藉由硫化另外加工，其中由於添加在本發明的上下文中的硫化系統，發生硫交聯。

【0077】 在根據本發明方法的一有利的實施方案中，一或多種矽烷 A 和一或多種矽烷 B 在加入到橡膠混合物之前彼此混合，較佳地以所載 A 與 B 的莫耳比和在上述條件(包括所有描述的說明)下。

【0078】 在根據本發明方法的一有利的實施方案中，矽烷 A 及 / 或 B 已經施加到矽石，其中所述結合可以是物理的或化學的，並且以此形式添加到橡膠混合物中，較佳在基礎混合階段。

【0079】 根據本發明的上述橡膠混合物特別適用於車輛輪胎，特別是充氣車輛輪胎。原則上可以考慮在任何輪胎組件中使用，特別是在胎面中，特別是在具有如上所述的蓋 / 基底結構的胎面的帽中。為了在車輛輪胎中使用，在硫化之前和在以已知方式施加的車輛生胎的生產期間，較佳將混合物製成胎面形狀而作為最終混合物。根據本發明的橡膠混合物(用作車輛輪胎中的胎壁或其他胎身混合物)的生產，如上所述進行。不同之處在於在混合物的擠出操作 / 壓延後的成形。然後將由此獲得的用於一種或多種不同胎身混合物的尚未硫化的橡膠混合物的形式用於建構生胎。胎身混合物應理解為用於輪胎的其他部件的橡膠

混合物，諸如基本上分離板、胎肩(內層)、芯輪廓、皮帶、肩部、皮帶輪廓、胎體(carcase)、胎圈增強件、胎圈輪廓、輪緣輪廓和簾布(bandage)。為了在傳動帶和其他皮帶中，特別是在傳送帶中使用根據本發明的橡膠混合物，將擠出的尚未硫化的混合物製成適當的形狀並且通常同時或隨後與強度構件(例如合成纖維或鋼絲繩)一起提供。這通常提供多層構造，其由一層及/或多層橡膠混合物，一層及/或多層相同及/或不同的強度構件和一層及/或多層另外之相同及/或另一種橡膠混合物所組成。

【0080】現在藉助於在下列表中總結的比較例和工作實施例更具體地闡明本發明。實施例所基於的橡膠混合物的一般組成總結在表1中的R1(配方1)下。然後在表2至5中，改變所用的矽烷類型和矽烷量二者，以得到比較混合物和本發明混合物。比較混合物標記為V，本發明混合物標記為E。表2和3是相關的，且相關測試包含除了加入矽烷A外還加入矽烷B。表4和5顯示了另外的工作實施例且此處相關的測試系列包含，進行起自比較混合物而完整或部分地以矽烷B取代矽烷A。在個別實施例中，各別矽烷彼此預混合，然後在基礎混合階段加入到橡膠混合物中。所報導的phf矽烷量與95 phr的矽石有關。

【0081】

生產1-氯-6-硫基丙基三乙氧基矽基己烷

以1小時，同時在室溫下攪拌，將NaOEt(21%在EtOH中；1562 g；4.820 mol)加入到巰基丙基三乙氧基矽烷

(1233 g ; 5.170 mol)中。一旦加完，將反應混合物回流加熱2小時(h)，然後冷卻至室溫。以30分鐘，將形成的中間體加入到已加熱至80°C的1,6-二氯己烷(4828 g ; 31.14 mol)中。一旦加完，將反應混合物回流加熱3小時，然後冷卻至室溫。過濾反應混合物，且濾餅用EtOH潤洗。減壓移除揮發性成分，且獲得呈無色至棕色液體的中間產物1-氯-6-硫基丙基三乙氧基矽基己烷(產率：89%，莫耳比：97%的1-氯-6-硫基丙基三乙氧基矽基己烷，3%的雙(硫基丙基三乙氧基矽基)己烷(矽烷B-II))；重量%：95重量%的1-氯-6-硫基丙基三乙氧基矽基己烷，5重量%的1,6-雙(硫基丙基三乙氧基矽基)己烷(矽烷B-II))。

【0082】

如下生產矽烷^{f)}：

首先，將Na₂CO₃(59.78 g ; 0.564 mol)和NaSH水溶液(40%於水中；79.04 g ; 0.564 mol)與水(97.52 g)一起加入。然後加入四丁基溴化磷(TBPB)(50%於水中；3.190 g ; 0.005 mol)並以1小時滴加乙醯氯(40.58 g ; 0.517 mol)，反應溫度保持在25-32°C。一旦完全加入乙醯氯，將混合物在室溫下攪拌1小時。然後加入TBPB(50%於水中；3.190 g ; 0.005 mol)和1-氯-6-硫基丙基三乙氧基矽基己烷(參見上文；167.8 g ; 0.470 mol)，並將混合物回流加熱3-5小時。藉由氣相色譜法之手段監測反應進程。一旦1-氯-6-硫基丙基三乙氧基矽基己烷反應至>96%的程度，加入水直至所有鹽溶解並且相分離。在減壓下移除有機相

的揮發性成分，且獲得呈黃色至棕色液體的S-(6-((3-(三乙氧基矽基)丙基)硫基)己基)硫代乙酸酯)(產率：90%，莫耳比：97%的S-(6-((3-(三乙氧基矽基)丙基)硫基)己基)硫代乙酸酯(矽烷A-II)，3%的雙(硫基丙基三乙氧基矽基)己烷(矽烷B-II)；重量%：96重量%的S-(6-((3-(三乙氧基矽基)丙基)硫基)己基)硫代乙酸酯(矽烷A-II)，4重量%的1,6-雙(硫基丙基三乙氧基矽基)己烷(矽烷B-II)。

【0083】

如下生產矽烷^{g)}：

首先，將Na₂CO₃(220.2 g；2.077 mol)和NaSH水溶液(40%於水中；291.2 g；2.077 mol)與水(339.2 g)一起加入。然後加入四丁基溴化銨(TBAB)(50%於水中；10.96 g；0.017 mol)並以2.5小時滴加辛醯氯(307.2 g；1.889 mol)，反應溫度保持在24-28°C。一旦完全加入辛醯氯，將混合物在室溫下攪拌1小時。然後加入TBAB(50%於水中；32.88 g；0.051 mol)和1-氯-6-硫基丙基三乙氧基矽基己烷(參見上文；606.9 g；1.700 mol)，並將混合物回流加熱10小時。加入水直至所有鹽溶解並且相分離。在減壓下移除有機相的揮發性成分，且獲得呈黃色至棕色液體的S-(6-((3-(三乙氧基矽基)丙基)硫基)己基)硫代辛酸酯(產率：95%，莫耳比：97%的S-(6-((3-(三乙氧基矽基)丙基)硫基)己基)硫代辛酸酯(矽烷A-III)，3%的雙(硫基丙基三乙氧基矽基)己烷(矽烷B-II)；重量%：96重量%的S-(6-((3-(三乙氧基矽基)丙基)硫基)己基)硫代辛酸酯，4重量%的1,6-雙

(硫基丙基三乙氧基矽基)己烷)。

【0084】根據JP2012149189中的合成實施例1和3，由1-氯-6-硫基丙基三乙氧基矽基己烷(參見上文)生產矽烷^{b)}。

獲得呈黃色至棕色液體的S-(6-((3-(三乙氧基矽基)丙基)硫基)己基)硫代十八烷酸酯(產率：89%，莫耳比：97%的S-(6-((3-(三乙氧基矽基)丙基)硫基)己基)硫代十八烷酸酯(矽烷A-XIV)，3%的雙(硫基丙基三乙氧基矽基)己烷(矽烷B-II)；重量%：97重量%的S-(6-((3-(三乙氧基矽基)丙基)硫基)己基)硫代十八烷酸酯，3重量%的1,6-雙(硫基丙基三乙氧基矽基)己烷)。

【0085】如下生產矽烷¹⁾(式B-II之矽烷)：1,6-雙(硫基丙基三乙氧基矽基)己烷)。

向巰基丙基三乙氧基矽烷(62.0 g；0.260 mol；2.10 eq)中，以使反應溫度不超過35°C的速率分批加入甲醇鈉(21%在EtOH中；82.3 g；0.254 mol；2.05 eq)。一旦完全加入，將混合物回流加熱2小時。然後在80°C下以1.5小時將反應混合物加入到1,6-二氯己烷(19.2 g；0.124 mol；1.00 eq)中。一旦完全加入，將混合物回流加熱3小時，然後冷卻至室溫。濾出沉澱的鹽，產物經減壓移除溶劑。獲得呈澄清液體的產物(產率：88%；純度：>99%，於¹³C-NMR中)。

【0086】NMR方法：實施例中作為分析結果報導的莫耳比和質量分率是從¹³C-NMR測量獲得，該NMR使用以下參數：100.6MHz，1000掃描，溶劑CDCl₃，校準的內標準

品：四甲基矽烷，鬆弛劑 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ，來確定產物中的質量分率，加入規定量的二甲基矽作為內標準品，並使用其產物的莫耳比來計算質量分率。

【0087】混合物的生產另外藉由在容量為300毫升至3公升的實驗室混合器中，在典型條件下以三個階段藉由橡膠工業中常用的方法進行，首先藉由在第一混合階段(基礎混合階段)中，在145至165°C混合除了硫化系統(硫和硫化影響物質)之外的所有成分200至600秒，目標溫度為152至157°C。在第二階段中，將來自階段1的混合物再次混合，即進行所謂的再混煉(remill)。在第三階段(最終混合階段)中添加硫化系統產生最終混合物，混合是在90°C至120°C下進行180至300秒。

【0088】藉由在160°C至170°C及壓力下硫化至 t_{95} 至 t_{100} (在移動模具流變儀上根據ASTM D 5289 - 12/ISO 6502測量)後，將所有混合物用於生產試樣，並且這些試樣用於藉由下文報導的測試方法確定橡膠工業的典型材料特性。

- 來自RPA(橡膠加工分析儀)的損耗因子 $\tan\delta(10\%)$ 和動態儲存模數 $G'(100\%)$ ，乃基於ASTM D6601且來自70°C下在1 Hz的二次應變掃描；
- 根據DIN 53 504之室溫RT下300%伸長時的應力(M300)
- 根據ISO 4662或ASTM D 1054之70°C下的回彈彈性(rebound elasticity)

- 基於 DIN ISO 7619-1，在室溫和 70°C 下經處理的 (conditioned) 肖氏 A 硬度，其在 5 MPa 下預處理 10 次，隨後根據 ISO 868 進行測試

所用物質：

- a) 矽石：VN3，Evonik
- b) 其他添加劑：抗老化添加劑、抗臭氧蠟、氧化鋅、硬脂酸
- c) DPG + CBS
- d) 根據 e) 至 j) 的矽烷變化型
- e) NXT，Momentive；含有含量 >90 重量% 的該矽烷 A*) $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$ ，結合 (bonding) 但非本發明式 A-I)
- f) 含有 97 mol% 式 A-II) 的矽烷，3 mol% 式 B-II) 的矽烷：如上生產
- g) 含有 97 mol% 式 A-III) 的矽烷，3 mol% 式 B-II) 的矽烷：如上生產
- h) 含有 97 mol% 式 A-IV) 的矽烷，3 mol% 式 B-II) 的矽烷：如上生產
- i) 矽烷 B*：來自 ABCR GmbH 的雙三乙氧基矽基辛烷；非結合 (non-bonding) 但非本發明式 B-I)，
- j) 式 B-II) 的矽烷 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ (1,6-雙(硫基丙基三乙氧基矽基)己烷)，純度 >99%，如上
- k) 矽烷混合物中非結合的式 B-II) 矽烷以莫耳 % 計的

莫耳分率：由矽烷^{f)}、矽烷^{g)}和矽烷^{h)}中添加的^{f)}、矽烷^{g)}和矽烷^{h)}計算得到(亦即，考慮到矽烷式 B-II)矽烷的低莫耳%)

1) 矽烷混合物中非結合的矽烷類型 B* 以莫耳%計的莫耳分率

m) 聚丁二烯：Europrene Neocis BR 40，Polimeri

n) Sprintan[®] SLR-4601，Trinseo

表 1

成分	單位	R1
NR TSR	phr	10
BR ^{m)}	phr	18
SSBR ⁿ⁾	phr	72
矽石 ^{a)}	phr	95
TDAE	phr	50
其他添加劑 ^{b)}	phr	9
矽烷 - 各式 ^{d)}	phf	各式
加速劑 ^{c)}	phr	4
硫	phr	2

表 2

	單位	V1	V2	V3	E1	E2	E3
矽烷 ^{e)}	phf	7.2	7.2	7.2	-	-	-
矽烷 ^{g)}	phf	-	-	-	7.2	7.2	7.2
矽烷 ⁱ⁾	phf	1.7	2.6	3.5	-	-	-
矽烷 ^{j)}	phf	-	-	-	1.7	2.5	3.3
B-II)的莫耳% ^{k)}		-	-	-	20	26	31
B* 的莫耳% ^{l)}		17	23	29	-	-	-
G' (100%)	kPa	427	400	422	580	610	641
M300 RT	MPa	2.6	2.5	2.6	5.1	5.3	5.4
70°C回彈性	%	38.6	38.4	39.2	45.9	47.2	47.3

表 3

	單位	E4	E5	E6	E7	E8	E9
矽烷 ^{h)}	phf	7.2	7.2	7.2	-	-	-
矽烷 ^{f)}	phf	-	-	-	7.2	7.2	-
矽烷 ^{j)}	phf	1.3	1.95	2.6	2.0	3.0	7.2
B-II)的莫耳% ^{k)}		18	26	31	19	25	100
G' (100%)	kPa	576	636	623	691	736	555
M300 RT	MPa	4.3	3.8	4.0	4.1	4.6	3.2
70°C回彈性	%	43.6	41.1	43.1	42.8	44.4	39.6

表 4

	單位	V4	V5	V6	V7	E10	E11	E12
矽烷 ^{e)}	phf	11.1	6.6	4.4	2.2	-	-	-
矽烷 ^{g)}	phf	-	-	-	-	8.7	5.8	2.9
矽烷 ⁱ⁾	phf	-	2.7	4.0	5.3	-	-	-
矽烷 ^{j)}	phf	-	-	-	-	3.4	5.1	6.8
B-II)的莫耳% ^{k)}		-	-	-	-	29	46	68
B*的莫耳% ^{l)}		-	25	43	67	-	-	-
經處理的硬度·RT	肖氏A	49.0	48.6	46.7	48.0	55.7	56.2	56.0
經處理的硬度· 70°C	肖氏A	45.7	46.0	43.6	44.6	53.7	54.1	54.1
Tan d (10%)		0.205	0.214	0.221	0.223	0.167	0.178	0.184

表 5

	單位	E13	E14	E15	E16	E17	E18	E19	V8
矽烷 ^{h)}	phf	11.3	7.5	3.8	-	-	-	-	-
矽烷 ^{f)}	phf	-	-	-	9.6	7.2	4.8	2.4	-
矽烷 ^{j)}	phf	3.4	5.1	6.8	1.7	3.4	5.1	6.8	8.5
B-II)的莫耳% ^{k)}		29	45	68	14	27	45	68	100
經處理的硬度·RT	肖氏A	-	53.6	54.4	59.0	59.6	58.6	58.3	52.8
經處理的硬度· 70°C	肖氏A	-	51.2	52.2	56.4	56.8	56.0	55.6	49.8
Tan d (10%)		0.161	0.171	0.186	0.158	0.162	0.16	0.162	0.192

【0089】從表中可以明顯看出，與先前技術(根據 WO 2012092062 的比較性混合物 V1 至 V7)相比，本發明的橡膠混合物表現出更高的硬度和剛性值(G'和M300)。同時，它們意外地表現出改善的滾動阻力指標，這可從 tanδ 的較低

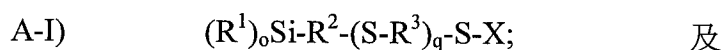
滯後損失和 70℃ 下較高的回彈彈性 (rebound elasticity) 中看出。因此，本發明的硫化物和本發明的車輛輪胎具有最佳化的操縱和滾動阻力性能。

【發明申請專利範圍】

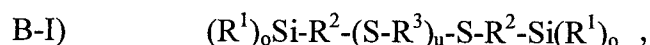
【第 1 項】

一種硫可交聯之橡膠混合物，其含有至少以下成分：

- 至少一種二烯橡膠；及
- 10至300 phr的至少一種矽石(silica)；及
- 1至30 phf的至少一種具有實驗通式 A-I)的矽烷 A



- 0.5至30 phf的至少一種具有實驗通式 B-I)的矽烷 B



其中 o 可為 1、2 或 3 及基團 R^1 可為相同或不同並選自 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -苯氧基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -環狀二烷氧基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -二烷氧基、 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ -環烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -炔基、 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -芳烷基、鹵基或烷基聚醚基 $\text{-O-(R}^6\text{-O)}_r\text{-R}^7$ ，其中基團 R^6 為相同或不同並為分支或未分支之飽和或不飽和的脂族、芳族或混合脂族/芳族二價 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -烴基，r 為 1 至 30 之整數，及基團 R^7 為未經取代或經取代之分支或未分支單價烷基、烯基、芳基或芳烷基，或

兩個 R^1 對應於具有 2 至 10 個碳原子的二烷氧基，其中在該情況下 $o < 3$ ，

或者兩種或更多種式 A-I) 及 / 或 B-I) 的矽烷可以通過基團 R^1 橋接或藉由縮合橋接；及

限制條件為，在式 A-I) 及 B-I) 的各 $(\text{R}^1)_o\text{Si}$ 基中，至少

一個 R^1 是選自上述選項，其中此 R^1 i) 通過氧原子與該矽原子鍵結或 ii) 是鹵基；及

其中各分子中以及在分子內的基團 R^2 及 R^3 可為相同或不同並為分支或未分支之飽和或不飽和的脂族、芳族或混合脂族/芳族二價 C_1 - C_{30} -烴基；及其中

q 為 1 或 2 或 3；及 u 為 1 或 2 或 3；及 X 為氫原子或 $-C(=O)-R^8$ 基，其中 R^8 選自氫、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_2 - C_{20} -烯基及 C_7 - C_{20} -芳烷基。

【第 2 項】

如請求項 1 之硫可交聯之橡膠混合物，其中 q 是 1。

【第 3 項】

如請求項 1 或 2 之硫可交聯之橡膠混合物，其中 u 是 1。

【第 4 項】

如請求項 1 或 2 之硫可交聯之橡膠混合物，其中 R^2 為具有 2 或 3 個碳原子的烷基。

【第 5 項】

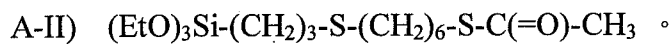
如請求項 1 或 2 之硫可交聯之橡膠混合物，其中 R^3 為具有 4 至 8 個碳原子的烷基。

【第 6 項】

如請求項 1 或 2 之硫可交聯之橡膠混合物，其中 X 為烷醯基。

【第 7 項】

如請求項 1 或 2 之硫可交聯之橡膠混合物，其中該矽烷 A 具有符合式 A-II) 的以下結構：



【第 8 項】

如請求項 1 或 2 之硫可交聯之橡膠混合物，其中該矽烷 A 具有符合式 A-III) 的以下結構：



【第 9 項】

如請求項 1 之硫可交聯之橡膠混合物，其中該矽烷 A 具有符合式 A-IV) 的以下結構：



【第 10 項】

如請求項 1 或 2 之硫可交聯之橡膠混合物，其中該矽烷 B 具有符合式 B-II) 的以下結構：



【第 11 項】

如請求項 1 或 2 之硫可交聯之橡膠混合物，其中存在的該矽烷 A 與存在的該矽烷 B 的莫耳比為 20:80 至 90:10 。

【第 12 項】

如請求項 1 或 2 之硫可交聯之橡膠混合物，其中該二烯橡膠選自由天然聚異戊二烯 (NR)、合成聚異戊二烯 (IR)、丁二烯橡膠 (BR)、溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡膠 (SSBR) 和乳液聚合苯乙烯-丁二烯橡膠 (ESBR) 所組成群組。

【第 13 項】

一種藉由至少一種如請求項 1 至 12 中任一項之橡膠混合物的硫黃硫化而獲得之硫化物。

【第 14 項】

一種車輛輪胎，其特徵在於，其在至少一種部件包含至少一種如請求項 13 之硫化物。

【第 15 項】

如請求項 14 之車輛輪胎，其中，至少在胎面中，其包含至少一種如請求項 13 之硫化物。