



(10) 授权公告号 CN 114341252 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 29

(21) 申请号 202080062412.1

(22) 申请日 2020.09.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114341252 A

(43) 申请公布日 2022.04.12

(30) 优先权数据
1910301 2019.09.18 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.04

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2020/051604 2020.09.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/053296 FR 2021.03.25

(73) 专利权人 米其林集团总公司
地址 法国克莱蒙-费朗

(72) 发明人 E·莫雷索 J-C·阿劳约达席尔瓦

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
专利代理师 程伟 于高瞻

(51) Int.Cl.
C08L 23/08 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 5/47 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

(56) 对比文件
W0 2018189456 A1, 2018.10.18
审查员 许喆

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称
橡胶组合物

(57) 摘要
本发明涉及一种橡胶组合物,该橡胶组合物包含增强填料、交联体系和大于50phr至100phr的弹性体,所述弹性体为乙烯和式 $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的1,3-二烯的共聚物,符号R表示包含3至20个碳原子的烃链。该橡胶组合物具有在刚度和滞后性间的良好折衷。

1. 一种橡胶组合物, 包含增强填料、交联体系、和大于50phr至100phr的弹性体, 所述弹性体为乙烯和式(I)的1,3-二烯的共聚物, $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (I)

符号R表示包含6至16个碳原子的烃链, 代表脂族链并且代表非环状链。

2. 根据权利要求1所述的橡胶组合物, 其中共聚物包含占乙烯单元和1,3-二烯单元50mol%和95mol%之间的乙烯单元。

3. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物, 其中共聚物包含占乙烯单元和1,3-二烯单元的至少60mol%的乙烯单元。

4. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物, 其中共聚物包含占乙烯单元和1,3-二烯单元至多90mol%的乙烯单元。

5. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物, 其中共聚物包含占乙烯单元和1,3-二烯单元至多85mol%的乙烯单元。

6. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物, 其中符号R代表直链或支链。

7. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物, 其中共聚物的玻璃化转变温度低于-35℃。

8. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物, 其中共聚物的1,2构型的1,3-二烯单元或3,4构型的1,3-二烯单元大于1,3-二烯单元的50mol%。

9. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物, 其中1,3-二烯是月桂烯或β-金合欢烯。

10. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物, 其中增强填料是二氧化硅, 炭黑、或炭黑和二氧化硅的混合物。

11. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物, 所述组合物包含增塑剂。

12. 一种包含胎面的轮胎, 所述轮胎包含根据权利要求1至11中任一项所述的橡胶组合物。

橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及旨在用于轮胎的一种二烯橡胶组合物,所述组合物主要包含乙烯和1,3-二烯共聚物作为弹性体。

背景技术

[0002] 通常用于轮胎的二烯橡胶组合物是由高度不饱和的二烯弹性体(例如聚丁二烯,聚异戊二烯,和丁二烯和苯乙烯的共聚物)增强的橡胶组合物。

[0003] 特别是在文献W0 2014114607中已经提出在轮胎的橡胶组合物中使用乙烯和1,3-丁二烯的共聚物。这些共聚物是由乙烯和1,3-丁二烯在包含稀土茂金属络合物的催化体系的存在下共聚而合成的。这种包含乙烯/1,3-丁二烯共聚物的增强橡胶组合物特别地被描述为用于改进轮胎性能(耐磨损性和滚动阻力)之间的折衷。这些二烯橡胶组合物一旦交联能比通常使用的二烯橡胶组合物展现出更高的刚度,因此不适用于一些应用场景。因此需要显著降低这些包含乙烯类的二烯橡胶的组合物的固化刚度。

[0004] 已知降低橡胶组合物的桥密度可以降低二烯橡胶组合物的固化刚度。但同时也会不幸地伴随着橡胶组合物滞后性的增加。

发明内容

[0005] 申请人发现了一种基于乙烯和1,3-二烯共聚物的增强橡胶组合物,因为这种组合物具有在刚度和滞后性间的改进的折衷,所以它不具有上述的缺陷。

[0006] 因此,本发明的第一主题是一种橡胶组合物,它包含增强填料,交联体系和大于50phr至100phr的弹性体,所述弹性体为乙烯和式(I)的1,3-二烯的聚合物,

[0007] $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (I)

[0008] 符号R表示包含3至20个碳原子的烃链。

[0009] 本发明的第二主题是一种包含胎面的轮胎,所述轮胎包含根据本发明的橡胶组合物或优选地在胎面里包含根据本发明的橡胶组合物。

具体实施方式

[0010] 由表述“在a和b之间”表示的任何数值区间代表大于“a”且小于“b”的数值范围(亦即不包括极限a和b),而由表述“a至b”表示的任何数值区间意指从“a”延伸直至“b”的数值范围(亦即包括严格极限a和b)。缩写“phr”意指重量份/百份弹性体(如果存在多种弹性体,则为弹性体的总和)。

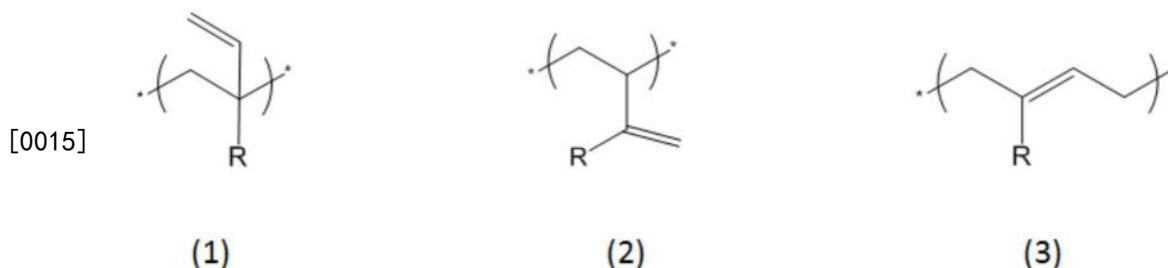
[0011] 用于定义催化体系或组合物的成分的表述“基于”可理解为代表这些成分的混合物,或由一部分或所有这些成分互相反应的产物。

[0012] 除非另外指出,否则这些由将单体嵌入共聚物而产生的单元的含量表达为其在共聚物的所有单体单元中的摩尔百分比。

[0013] 说明书中提到的化合物可以是化石来源的,也可以是生物来源的。在生物来源的

情况下,他们可以部分或完全地源自生物质,或者通过源自生物质的可再生原材料获得。特别是涉及弹性体、增塑剂、填料等。

[0014] 由于此前描述的对本发明的目的有用的式(I)的1,3-二烯是被取代的1,3-二烯,这种1,3-二烯可以造成由式(1)代表的1,2构型单元,由式(2)代表的3,4构型单元,还有由式(3)代表其反式形态的1,4构型单元。



[0016] 同样已知乙烯单元是 $-(CH_2-CH_2)-$ 部分的单元。

[0017] 对本发明的目的有用的共聚物是乙烯和1,3-二烯共聚物,这表明共聚物的单体单元是由乙烯和1,3-二烯聚合而来的单元。这种共聚物因此含有乙烯单元和1,3-二烯单元。根据本发明的任一个实施方案,1,3-二烯只是一种化合物(即只是式(I)的1,3-二烯),或者是式(I)的1,3-二烯的混合物,混合物中的1,3-二烯因符号R表示的基团而彼此不同。根据本发明的任一个实施方案,有利地,对此发明有用的共聚物是统计共聚物。

[0018] 优选地,这种共聚物包含占共聚物单体单元的50mol%和95mol%之间的乙烯单元,也就是说这种共聚物包含占到乙烯单元和1,3-二烯单元的50mol%和95mol%之间的乙烯单元。更优选地,这种共聚物包含占乙烯单元和1,3-二烯单元至少60mol%的乙烯单元。更优选地,这种共聚物包含占乙烯单元和1,3-二烯单元至少70mol%的乙烯单元。更优选地,这种共聚物包含占到乙烯单元和1,3-二烯单元至多90mol%的乙烯单元。

[0019] 根据本发明一种特别的实施方案,这种共聚物包含占到乙烯单元和1,3-二烯单元至多85mol%的乙烯单元。

[0020] 根据本发明一个优选的实施方案,在根据本发明的共聚物中,乙烯单元占到乙烯单元和1,3-二烯单元的60mol%至90mol%,更有利的占到乙烯单元和1,3-二烯单元的70mol%至90mol%。

[0021] 根据本发明另一个特别的实施方案,在根据本发明的共聚物中,乙烯单元占到乙烯单元和1,3-二烯单元的60mol%至85mol%,更有利的占到乙烯单元和1,3-二烯单元的70mol%至85mol%。

[0022] 在式(I)的1,3-二烯中,由符号R代表的烃链是含有3至20个碳原子的不饱和链。优选地,符号R代表含有6至16个碳原子的烃链。

[0023] 符号R代表的烃链可以是饱和链或不饱和链。优选地,符号R代表脂族链,在此情况下在式(I)的1,3-二烯中,符号R代表的烃链为脂族烃链。其可以是直链或支链,在此情况下符号R代表直链或支链。优选地,烃链是非环状的,在此情况下符号R代表非环状链。更优选地,符号R代表不饱和且非环状的烃链支链。符号R代表的烃链有利地是包含3至20个碳原子,特别是6至16个碳原子的不饱和且非环状的支链。特别有利地,1,3-二烯是月桂烯或 β -金合欢烯。

[0024] 根据本发明一优选的实施方案,1,3-二烯是月桂烯。

[0025] 根据本发明另一优选的实施方案,1,3-二烯是 β -金合欢烯。

[0026] 优选地,乙烯和1,3-二烯共聚物的玻璃化转变温度低于 -35°C ,优选地在 -90°C 和 -35°C 之间。

[0027] 根据本发明第一种变型,共聚物包含占1,3-二烯单元的50mol%以上的1,2构型或3,4构型的1,3-二烯单元。换句话说,共聚物里的1,3-二烯单元含有超过50mol%的1,2构型或3,4构型的单元。在这种变型中,共聚物里100mol%的1,3-二烯单元的剩余部分全部或部分由1,4构型的1,3-二烯单元形成。根据第一种变型,优选的情况下超过一半的1,4构型的1,3-二烯单元为反式-1,4构型,更优选的情况下全部1,4构型的1,3-二烯单元为反式-1,4构型。

[0028] 根据本发明第二种变型,共聚物中的1,3-二烯单元包含超过50%的1,4构型。换句话说,1,4构型的1,3-二烯单元超过1,3-二烯单元的50mol%。在这种变型中,共聚物里100mol%的1,3-二烯单元的剩余部分全部或部分由1,2构型或3,4构型的1,3-二烯单元组成。优选地,1,4构型的1,3-二烯单元超过1,3-二烯单元的70mol%。有利地,超过一半的1,4构型的1,3-二烯单元是反式-1,4构型,这就意味着反式-1,4构型的1,3-二烯单元超过1,4构型的1,3-二烯单元的50mol%。

[0029] 这种共聚物可以由以下的过程来制备:将乙烯和1,3-二烯在至少基于式(II)的茂金属络合物和式(III)的有机镁化合物的催化体系的存在下共聚。

[0030] Cp^1 和 Cp^2 (可能相同或不同)选自式 C_5H_4 的环戊二烯基团,式 C_{13}H_8 的未取代的茚基团和取代的茚基团。

[0031] P是桥接 Cp^1 和 Cp^2 两个基团并表现为 ZR^3R^4 基团的基团,Z代表硅或者碳原子, R^3 和 R^4 (相同或不同)各种代表包含1至20个碳原子的烷基,优选甲基,

[0032] y是等于或大于0的整数,

[0033] x是等于或大于0的整数或非整数,

[0034] L代表选自锂、钠、钾的碱金属,

[0035] N代表醚分子,优选地为二乙醚或四氢呋喃,

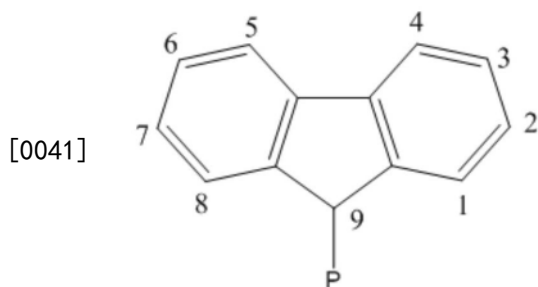
[0036] R^1 和 R^2 (可能相同或不同)代表碳基。

[0037] $\text{P}(\text{Cp}^1\text{Cp}^2)\text{Nd}(\text{BH}_4)_{(1+y)}-\text{L}_y-\text{N}_x$ (II)

[0038] MgR^1R^2 (III)

[0039] 作为取代的茚基团,可以提及的是通过含1至6个碳原子的烷基或者含6至12个碳原子的芳基取代的茚基团。基团的选择还根据相应分子(取代的茚)的易得性,这是因为取代的茚可商购或者可以简单地合成。

[0040] 作为取代的茚基团,还可以特别提及的是2,7-二(叔丁基)茚基团和3,6-二(叔丁基)茚基团。2位,3位,6位和7位各自表示下图所示环的碳原子位置,9位对应的是P桥连接的碳原子。



[0042] 催化体系可以通过类似于专利申请W0 2007054224或W0 2007054223所述的方法常规制备。例如,有机镁化合物和茂金属络合物通常在温度为20℃至80℃的烃类溶剂中反应5至60分钟的时间。催化体系一般在脂族烃类溶剂(例如甲基环己烷)或芳族烃类溶剂(比如甲苯)中制得。一般来说,催化体系在合成后可以此种形态在根据本发明的共聚物合成过程中使用。

[0043] 可替代地,催化体系可以通过类似于专利申请W0 2017093654 A1或W0 2018020122 A1中所述的方法制备。根据这种替代方案,催化体系还包含选自共轭二烯、乙烯、或乙烯和共轭二烯的混合物的预成形单体,在此种情况下该催化体系至少基于茂金属络合物,有机镁化合物和上述预成形单体。例如,有机镁化合物和茂金属络合物通常在温度为20℃至80℃的烃类溶剂中反应10至20分钟以得到第一反应产物,之后选自共轭二烯、乙烯、或乙烯和共轭二烯的混合物的预成形单体与此第一反应产物在温度为40℃至90℃下反应1至12小时。作为预成形单体的共轭二烯优选为1,3-二烯,例如1,3-丁二烯,异戊二烯,或式(I)的1,3-二烯,特别是月桂烯或β-金合欢烯。这样得到的催化体系可以在根据本发明的方法中立即使用或者储存在惰性气氛中以备在根据本发明的方法中使用。

[0044] 用于制备上述催化体系的茂金属络合物可以是晶体或非晶体粉末的形态,或者是单晶形态。这种茂金属络合物可以以单体或者二聚物形态提供,这些形态是由茂金属络合物的制备方法决定的,例如在专利申请W0 2007054224或W0 2007054223中描述的那样。这种茂金属络合物可以用类似于专利申请W0 2007054224或W0 2007054223中描述的传统方法制备,特别是在惰性或无水的条件下由配体的碱金属的盐和稀土元素硼氢化物在合适的溶液中反应,这种合适的溶液例如是醚,比如二乙醚或四氢呋喃,或本领域技术人员已知的任何其它溶液。反应后,通过本领域技术人员已知的技术分离茂金属络合物和反应副产物,比如过滤或从第二种溶剂中沉淀出来。最后,茂金属络合物被干燥并以固体形态分离出来。

[0045] 像在有机金属化合物的存在下进行的任何合成一样,茂金属络合物和上述催化体系的合成是在惰性气氛和无水条件下完成的。通常的,在无水氮气或氩气中从无水溶剂和化合物开始进行此类反应。

[0046] 按本发明要求使用的有机镁化合物具有式 MgR^1R^2 ,其中 R^1 和 R^2 (可相同或不同)代表碳基。碳基可理解为包含一个或多个碳原子的基团。优选地, R^1 和 R^2 具有2至10个碳原子。更优选地, R^1 和 R^2 各自代表烷基。有机镁化合物有利地是二烷基镁化合物,更好是丁基乙基镁或丁基辛基镁,或更好是丁基辛基镁。

[0047] 根据本发明任一实施方案,有机镁化物与组成茂金属络合物的金属Nd的摩尔比优选地在1至100的范围内,更优选地在大于或等于1和小于10的范围内。对于取得高分子量的共聚物来说1至小于10的数值范围是更有利的。

[0048] 当对于本发明目标有用的共聚物是具有如本发明第一种变型所限定的微观结构

的共聚物时,此共聚物可依据本发明中提到的方法使用式(II)的茂金属络合物来制备,其中 Cp^1 和 Cp^2 (可能相同或不同)选自取代的茚基团和式 $C_{13}H_8$ 的未取代的茚基团。对于这种变型,下式(其中符号Flu代表式 $C_{13}H_8$ 的茚基团)的茂金属络合物是特别适合的: $[\{ Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)_2Li(THF) \}_2]$; $[Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)_2Li(THF)]$; $[Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)(THF)]$; $[\{ Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)(THF) \}_2]$; $[Me_2SiFlu_2Nd(\mu-BH_4)]$ 。

[0049] 当对于本发明目标有用的共聚物是具有如本发明第二种变型所限定的微观结构的共聚物时,此共聚物可依据本发明中提到的方法使用式(II)的茂金属络合物来制备,其中 Cp^1 是式 C_5H_4 的环戊二烯基团Cp, Cp^2 是式 $C_{13}H_8$ 的茚基团Flu。

[0050] 本领域技术人员还可根据进行聚合和各种化学反应所使用的器材(设备,反应器)来调节聚合条件和每种反应物(催化体系的成分,单体)的浓度。如本领域技术人员所知,单体、催化体系和聚合溶剂的共聚和处理都是在无水条件和惰性气氛下完成的。聚合溶剂一般是脂族烃类溶剂或芳族烃类溶剂。

[0051] 聚合优选地在溶液中连续或分批完成。聚合溶剂可以是脂族烃类溶剂或芳族烃类溶剂。作为聚合溶剂的例子,可以提到甲苯和甲基环己烷。可以将单体引入包含聚合溶剂和催化体系的反应器,反之,可以将催化体系引入包含聚合溶剂和单体的反应器。共聚一般在无水无氧气的情况下进行,但任选存在惰性气体。聚合温度一般在30℃至150℃,优选地在30℃至120℃。优选地,共聚在恒定的乙烯压力下进行。

[0052] 乙烯和1,3-二烯在聚合反应器中聚合期间,乙烯和1,3-二烯可以连续地被加入到聚合反应器中,在该情况下聚合反应器是补料反应器。这种实施方案非常适合于统计共聚物的合成。

[0053] 可以通过冷却聚合介质停止聚合。这些聚合物可按本领域技术人员所知的传统技术来回收,比如通过沉淀,通过减压蒸发溶剂或通过蒸汽汽提。

[0054] 本发明的橡胶组合物包含大于50phr至100phr的乙烯和式(I)的1,3-二烯的共聚物,此种共聚物为包括各种变型的任一上述实施方案描述的共聚物。应当理解,此种共聚物可以包含在微观结构和宏观结构上不同于彼此的共聚物的混合物。当乙烯和式(I)的1,3-二烯的共聚物的含量大于50phr且小于100phr,100phr的剩余部分可以由另一种弹性体提供,特别是本领域技术人员公知的另一种二烯弹性体。此另一种二烯弹性体可以是在轮胎橡胶组合物中传统使用的弹性体,比如聚丁二烯,聚异戊二烯,1,3-丁二烯共聚物和异戊二烯共聚物。根据一种优选的实施方案,橡胶组合物包含100phr的乙烯和式(I)的1,3-二烯的共聚物。

[0055] 本发明的橡胶组合物的另一项基本特征是它包含增强填料。这种橡胶组合物可以包含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(以已知的方式与偶联剂组合),或这两类填料的混合物。所述增强填料通常由纳米颗粒组成,其(重)均尺寸小于一微米,通常小于500nm,最通常在20和200nm之间,特别且更优选在20和150nm之间。

[0056] 本领域技术人员可根据橡胶组合物的用途来调整增强填料的含量。根据本发明的一个实施方案,橡胶组合物中增强填料的含量大于或等于30phr并且小于或等于150phr,优选地大于或等于35phr且小于或等于100phr。根据橡胶组合物在轮胎特别是胎面中的预期用途,此实施方案中限定的这些增强填料的范围可为橡胶组合物提供增强性能和刚度性能

间的改进的折衷。

[0057] 此增强填料可以是二氧化硅, 炭黑, 或炭黑和二氧化硅的混合物。优选地, 二氧化硅占增强填料的大于50重量%。更优选地, 二氧化硅占增强填料的大于85重量%。

[0058] 所用的二氧化硅可以是本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅, 特别是BET比表面积和CTAB比表面积都小于 $450\text{m}^2/\text{g}$, 优选30至 $400\text{m}^2/\text{g}$, 特别是60至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的任何沉淀二氧化硅或热解二氧化硅。在本文中, BET比表面积使用“The Journal of the American Chemical Society”(第60卷, 第309页, 1938年2月)中描述的Brunauer-Emmett-Teller法通过气体吸附而确定, 更特别地根据2010年6月的标准NF ISO 5794-1[多点(5个点)体积法-气体: 氮气-真空脱气: 在 160°C 下1小时-相对压力 p/p_0 范围: 0.05至0.17]的附件E的方法而确定。

[0059] CTAB比表面积值是根据2010年6月的标准NF T 5794-1的附件G确定的。此方法是基于增强填料“外”表面的CTAB吸附(N-十六烷基-N,N,N-三甲基溴化铵)。

[0060] 任何类型的沉淀二氧化硅都可被使用, 特别是高度可分散的沉淀二氧化硅(也可被称为“HDS”, 代表“高度可分散”或者“高度可分散二氧化硅”)。这些高度可分散或非高度可分散的沉淀二氧化硅对于本领域技术人员是已知的。可提到的是, 例如申请W003/016215-A1和W003/016387-A1中描述的二氧化硅。在商用的HDS二氧化硅中特别可使用Evonik的 **Ultrasil**[®] 5000GR和 **Ultrasil**[®] 7000GR二氧化硅, 或者Solvay的 **Zeosil**[®] 1085GR, **Zeosil**[®] 1115 MP, **Zeosil**[®] 1165MP, **Zeosil**[®] Premium 200MP和 **Zeosil**[®] HRS 1200 MP二氧化硅。作为非高度可分散的二氧化硅, 可以使用如下商用二氧化硅: Evonik的 **Ultrasil**[®] VN2GR和 **Ultrasil**[®] VN3GR二氧化硅, Solvay的 **Zeosil**[®] 175GR二氧化硅, 或者PPG的Hi-Sil EZ120G(-D), Hi-Sil EZ160G(-D), Hi-Sil EZ200G(-D), Hi-Sil 243LD, Hi-Sil 210和Hi-Sil HDP 320G二氧化硅。

[0061] 这种二氧化硅可以是多种二氧化硅的混合物, 在此种情况下二氧化硅在增强填料中的比例涉及所有的二氧化硅。

[0062] 所有炭黑, 特别是常规用于轮胎或其胎面中的炭黑适合用作炭黑。在炭黑中, 更特别地提及的是100、200和300系列增强炭黑或500、600或700系列炭黑(ASTM D-1765-2017级), 例如N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375、N550、N683和N772炭黑。这些炭黑可以以市售获得的单独状态使用, 或者以任何其它形式(例如作为一些使用的橡胶添加剂的载体)使用。

[0063] 这种炭黑可以是多种炭黑的混合物, 在此种情况下炭黑的含量涉及所有的炭黑。

[0064] 优选地, 使用的炭黑含量为小于或等于20phr, 更优选地为小于或等于10phr(例如炭黑含量可以在0.5至20phr的范围内, 特别是1至10phr的范围内)。有利地, 橡胶组合物中的炭黑含量小于或等于5phr。在所述范围内, 炭黑的着色性能(黑色着色剂)和UV稳定性能得益而不会不利地影响由二氧化硅提供的典型特性。

[0065] 为了将增强无机填料(在此为二氧化硅)偶联至弹性体, 以已知的方式使用旨在在无机填料(其颗粒表面)和弹性体之间提供令人满意的化学和/或物理性质的连接的至少双官能的偶联剂(或结合剂), 此情况下橡胶组合物包含用于将二氧化硅偶联至弹性体的偶联剂。特别地使用至少双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。术语“双官能”被理解为表示包含

能与无机填料相互作用的第一官能团和能与弹性体相互作用的第二官能团的化合物。

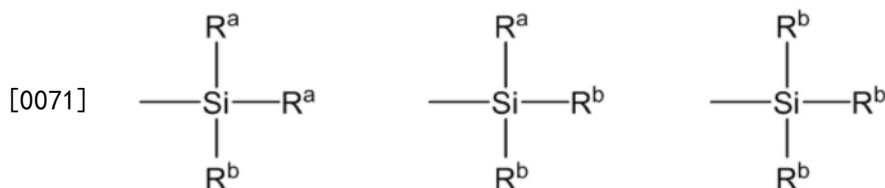
[0066] 特别地使用硅烷多硫化物,根据它们的特定结构可被称为“对称”或“不对称”的,例如在申请WO 03/002648-A1(或US 2005/016651-A1)和WO 03/002649-A1(或US 2005/016650-A1)中所描述。特别合适但并非限制性的是对应于如下通式(IV)的硅烷多硫化物:

[0067] $Z-A-S_x-A-Z$ (IV)

[0068] $-x$ 为2至8(优选2至5)的整数;

[0069] $-A$ (可相同或不同)代表二价烃基(优选地为 C_1-C_{18} 亚烷基或 C_6-C_{12} 亚芳基,更优选地为 C_1-C_{10} 亚烷基,特别是 C_1-C_4 亚烷基,特别是亚丙基);

[0070] $-Z$ 可相同或不同并且对应于如下三个通式之一:



[0072] 其中:

[0073] $-R^a$ 基团是取代的或未取代的并彼此相同或不同,且表示 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_{18} 环烷基或 C_6-C_{18} 芳基(优选为 C_1-C_6 烷基、环己基或苯基,特别为 C_1-C_4 烷基,更特别为甲基和/或乙基);

[0074] $-R^b$ 基团可为取代的或未取代的并且彼此相同或不同,表示 C_1-C_{18} 烷氧基或 C_5-C_{18} 环烷氧基(优选为选自 C_1-C_8 烷氧基和 C_5-C_8 环烷氧基的基团,还更优选为选自 C_1-C_4 烷氧基的基团,特别是甲氧基和乙氧基),或者羟基,或者两个 R^b 基团可代表 C_3-C_{18} 二烷氧基的情况。

[0075] 在对应于上式(V)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物,特别是通常市售获得的混合物的情况下,“ x ”指数的平均值为优选2至5的分数,更优选接近4的分数。

[0076] 作为硅烷多硫化物的示例,将更特别地提及双((C_1-C_4)烷氧基(C_1-C_4)烷基甲硅烷基(C_1-C_4)烷基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),例如双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)或双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。在这些化合物中,特别是使用Evonik以Si69为名销售的用式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ 代表的缩写为TESPT的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,或Evonik以Si75为名销售的用式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 代表的缩写为TESPD的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。作为优选的示例,也可提及双(单(C_1-C_4)烷氧基二(C_1-C_4)烷基甲硅烷基丙基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),更特别地双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物,如上述专利申请WO 02/083782-A1(或US7217751-B2)中所述。

[0077] 当然,上述偶联剂的混合物也可被使用。

[0078] 本发明的组合物中偶联剂的含量有利地小于或等于25phr,应理解通常希望使用尽可能少的偶联剂。通常地,相对于增强无机填料的量,偶联剂的含量为0.5重量%至15重量%。其含量优选为0.5至20phr之间,更优选在3至15phr的范围内。本领域技术人员容易根据本发明组合物中使用的增强无机填料的含量调节该含量。

[0079] 这种对本发明目的有用的交联体系优选地为硫化体系,即为基于硫和主硫化促进剂的体系。这种硫通常以分子硫或硫供体试剂的形态(优选分子形态)提供。分子形态的硫还可以被称为术语分子硫。术语“硫供体”是指释放硫原子的任一化合物,硫原子任选以多

硫化物链的形态结合,且可以插入硫化期间形成的多硫化物链并且桥接弹性体链。将各种已知的次硫化促进剂或硫化活化剂,例如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物(特别是二苯胍)等加入该硫化体系,所述硫化体系在第一非制备阶段的过程中和/或在制备阶段的过程中引入。硫含量优选在0.5和3.0phr之间,主促进剂含量优选在0.5和5.0phr之间。这些优选含量可用于本发明的任一实施方案。

[0080] 作为(主或次)硫化促进剂,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,特别是以噻唑型促进剂和它们的衍生物、次磺酰胺型促进剂作为主促进剂,或以秋兰姆型促进剂、二硫代氨基甲酸酯型促进剂、二硫代磷酸酯型促进剂、硫脲型促进剂,黄原酸酯型促进剂作为次促进剂。

[0081] 交联(或固化,合适的情况下为硫化)以已知的方式在通常130℃和200℃之间的温度下进行足够时间,所述时间可例如在5和90分钟之间变化,这特别地取决于固化温度、采用的交联体系和所考虑的组合物交联动力学。

[0082] 根据本发明的橡胶组合物还包含在旨在制备轮胎的弹性体组合物中通常使用的所有或一些常见添加剂,特别是颜料,保护剂例如抗臭氧蜡,化学抗臭氧剂,抗氧化剂和增塑剂。

[0083] 根据本发明的一个具体实施方案,橡胶组合物还包含增塑剂。此橡胶组合物中的增塑剂含量可以很大程度变化,特别是取决于橡胶组合物中的增强填料的含量和使用的增塑剂的特性。优选地,橡胶组合物中增塑剂含量大于10phr并且小于或等于100phr,优选地大于或等于30phr且小于或等于90phr。

[0084] 根据本发明的一个特别优选实施方案,橡胶组合物包含烃类树脂作为增塑剂。此种实施方案特别优选适用于胎面中的橡胶组合物。烃类树脂,也称作烃类增塑树脂,是本领域技术人员公知的基本上基于碳和氢但是可能包含其他类型的原子(比如氧)的聚合物,其可特别地在聚合物基质中用作增塑剂或增粘剂。它们在所用的含量下本质上与它们的目标聚合物组合物可至少部分混溶(即可相容),从而充当真正的稀释剂。它们已在例如R.Mildenberg、M.Zander和G.Collin的题为“Hydrocarbon Resins”的作品(New York,VCH,1997,ISBN3-527-28617-9)中描述,该作品的第5章涉及它们的应用,特别是在轮胎橡胶领域中的应用(5.5.“Rubber Tires and Mechanical Goods”)。以已知的方式,由于烃类树脂在加热时软化并且因此可以模制,这些烃类树脂也可以被称为热塑性树脂。烃类树脂的软化点可根据标准ISO 4625(“环和球”法)测量。根据标准ASTM D3418(1999)测量T_g。烃类树脂的宏观结构(M_w、M_n和PI)通过尺寸排阻色谱法(SEC)确定;四氢呋喃溶剂;温度35℃;浓度1g/l;流率1ml/min;在注入之前,将溶液经过孔隙率为0.45μm的过滤器进行过滤;用聚苯乙烯标样进行摩尔校准;一套串联的3个“Waters”柱(Styragel HR4E、HR1和HR0.5);通过差示折光器(Waters 2410)及其关联的操作软件(Waters Empower)进行检测。

[0085] 烃类树脂可以是脂族或芳族或脂族/芳族型,即基于脂族和/或芳族单体。它们可为天然的或合成的,并可基于石油或不基于石油(如果为基于石油的情况,则它们也称为石油树脂)。优选地,烃类增塑树脂的玻璃化转变温度大于20℃。

[0086] 有利地,烃类增塑树脂具备至少以下特性中的任一种,优选地可具备所有以下特性:

[0087] -T_g在30℃以上;

[0088] -数均分子量(Mn)在300和2000g/mol之间,更优选地在400和1500g/mol之间;

[0089] -多分散指数(PI)小于3,更优选地小于2(注意:PI=Mw/Mn,Mw为重均分子量)。

[0090] 优选地,烃类增塑树脂选自环戊二烯均聚物树脂、环戊二烯共聚物树脂、双环戊二烯均聚物树脂、双环戊二烯共聚物树脂、萘烯均聚物树脂、萘烯共聚物树脂、C5-馏分均聚物树脂、C5-馏分共聚物树脂、C9-馏分均聚物树脂、C9-馏分共聚物树脂、氢化环戊二烯均聚物树脂、和氢化环戊二烯共聚物树脂。

[0091] 更优选地,烃类增塑树脂是C9-馏分共聚物树脂或者双环戊二烯共聚物树脂(可为氢化或非氢化的)。例如,特别可提到的是C9-馏分共聚物树脂和氢化双环戊二烯共聚物树脂。

[0092] 作为对本发明目标有用的增塑剂,还可提到的是已知可通过稀释橡胶组合物中弹性体和增强填料来软化橡胶组合物的烃类液体增塑剂。这些增塑剂的T_g一般小于-20℃,更优选地小于-40℃。可以使用任意烃类增量油或已知对于二烯弹性体具有增塑性质的任意烃类液体增塑剂。在环境温度下(23℃),这些增塑剂或这些油(或多或少地为粘性的)为液体(需要提醒的是,亦即具有最终呈现它们的容器的形状的能力的物质),这特别地与在室温下本质上为固体的烃类增塑树脂相反。

[0093] 作为烃类液体增塑剂,可以提及液体二烯聚合物、聚烯烃油、环烷油、石蜡油、DAE油、MES(中等提取溶剂合物)油、TDAE(处理的蒸馏芳族提取物)油、RAE(残余芳族提取物)油、TRAЕ(处理的残余芳族提取物)油和SRAE(安全残余芳族提取物)油、矿物油和这些化合物的混合物。

[0094] 优选地,烃类液体增塑剂选自液体二烯聚合物,脂族聚烯烃油,石蜡油,MES油,TDAE油,TRAЕ油,SRAE油,矿物油和这些化合物的混合物。更优选地,烃类液体增塑剂是液体二烯聚合物,脂族聚烯烃油,石蜡油,MES油或这些化合物的混合物。

[0095] 可以根据本领域技术人员熟悉的一般程序,使用两个连续的制备阶段,在合适的混合器中制备交联前的橡胶组合物:处于高温(最高温度在110℃和190℃之间,优选在130℃和180℃之间)的热机械加工或捏合的第一阶段(有时描述为“非制备”阶段),然后进行处于较低温度下(通常低于110℃,例如在40℃和100℃之间)的机械加工的第二阶段(有时描述为“制备”阶段),在完成阶段期间加入硫或硫供体和硫化促进剂。

[0096] 举例而言,第一(非制备)阶段在单个热机械步骤中进行,在此过程中将除了交联体系之外的所有必要组分、任选的另外的加工助剂和各种其他添加剂引入适当的混合器,如标准密闭式混合器中。在非制备阶段的捏合的总时长优选地在1和15分钟之间。在将在第一非制备阶段获得的混合物冷却之后,然后在低温下将交联体系通常掺入开放式混合器(如开炼机);然后混合所有物质(制备阶段)数分钟,例如在2和15分钟之间。

[0097] 橡胶组合物可以以片或板的形式进行压延或挤制,特别是用于实验室表征,或者以可直接用作轮胎的橡胶半成品(或成型元件)的形式挤出。该组合物可以处于未固化状态(交联或硫化之前)或固化状态(交联或硫化之后),并且可以是用在轮胎中的半成品。

[0098] 包含胎面的轮胎(本发明的另一主题)包含依据本发明的橡胶组合物,优选地包含于胎面中。

[0099] 总结来说,本发明可有利地根据下列实施方案1至24任一项来实施:

[0100] 实施方案1:一种橡胶组合物,包含增强填料,交联体系,和大于50phr至100phr的

弹性体,所述弹性体为乙烯和式(I)的1,3-二烯的共聚物,



[0102] 符号R表示包含3至20个碳原子的烃链。

[0103] 实施方案2:根据实施方案1所述的橡胶组合物,其中共聚物包含占到乙烯单元和1,3-二烯单元50mol%和95mol%之间的乙烯单元。

[0104] 实施方案3:根据实施方案1或2任一项所述的橡胶组合物,其中共聚物的乙烯单元占乙烯单元和1,3-二烯单元的至少60mol%,优选地占乙烯单元和1,3-二烯单元的至少70mol%。

[0105] 实施方案4:根据实施方案1至3任一项所述的橡胶组合物,其中共聚物包含的乙烯单元占到乙烯单元和1,3-二烯单元的至多90mol%。

[0106] 实施方案5:根据实施方案1至4任一项所述的橡胶组合物,其中共聚物包含占到乙烯单元和1,3-二烯单元至多85mol%的乙烯单元。

[0107] 实施方案6:根据实施方案1至5任一项所述的橡胶组合物,其中符号R表示含有6至16个碳原子的烃链。

[0108] 实施方案7:根据实施方案1至6任一项所述的橡胶组合物,其中符号R表示非环状链。

[0109] 实施方案8:根据实施方案1至7任一项所述的橡胶组合物,其中符号R代表直链或支链。

[0110] 实施方案9:根据实施方案1至8任一项所述的橡胶组合物,其中符号R代表脂族链。

[0111] 实施方案10:根据实施方案1至9任一项所述的橡胶组合物,其中共聚物的玻璃化转变温度低于-35℃,优选地在-90℃和-35℃之间。

[0112] 实施方案11:根据实施方案1至10任一项所述的橡胶组合物,其中共聚物包含超过1,3-二烯单元的50mol%的1,2构型或3,4构型的1,3-二烯单元。

[0113] 实施方案12:根据实施方案1至11任一项所述的橡胶组合物,其中1,3-二烯是月桂烯或β-金合欢烯。

[0114] 实施方案13:根据实施方案1至12任一项所述的橡胶组合物,其中共聚物是统计共聚物。

[0115] 实施方案14:根据实施方案1至13任一项所述的橡胶组合物,所述组合物包含100phr的乙烯和式(I)的1,3-二烯的共聚物。

[0116] 实施方案15:根据实施方案1至14中任一项所述的橡胶组合物,其中所述增强填料是二氧化硅,炭黑,或炭黑和二氧化硅的混合物。

[0117] 实施方案16:根据实施方案1至15中任一项所述的橡胶组合物,其中增强填料的含量大于或等于30phr且小于或等于150phr。

[0118] 实施方案17:根据实施方案1至16中任一项所述的橡胶组合物,其中增强填料的含量大于或等于35phr且小于或等于100phr。

[0119] 实施方案18:根据实施方案1至17中任一项所述的橡胶组合物,其中增强填料包含占增强填料的50重量%以上的二氧化硅。

[0120] 实施方案19:根据实施方案1至18任一项所述的橡胶组合物,所述组合物包含增塑剂。

[0121] 实施方案20:根据实施方案1至19中任一项所述的橡胶组合物,其中所述增塑剂的含量大于10phr且小于或等于100phr。

[0122] 实施方案21:根据实施方案1至20任一项所述的橡胶组合物,其中增塑剂的含量大于或等于30phr且小于或等于90phr。

[0123] 实施方案22:根据实施方案1至21任一项所述的橡胶组合物,所述组合物包含作为增塑剂的烃类树脂。

[0124] 实施方案23:一种包含胎面的轮胎,所述轮胎包含实施方案1至22任一项所述的橡胶组合物。

[0125] 实施方案24:根据实施方案23所述的轮胎,该橡胶组合物包含于胎面内。

[0126] 本发明的上述及其它特征将通过阅读如下以举例说明但并非限制性方式描述的本发明的数个示例性实施例而得以更好地理解。

[0127] 实施例

[0128] II.1测试和测量

[0129] II.1-1弹性体微观结构的测定:

[0130] 乙烯和1,3-月桂烯共聚物的微观结构的频谱表征和测量是通过核磁共振(NMR)光谱法来完成的。

[0131] 分光仪:对于这些测量,使用装备有Bruker cryo-BBFO z-grad 5mm探针的Bruker Avance III HD 400MHz分光仪。

[0132] 实验:在30°倾斜角下使用射频脉冲记录¹H实验,重复次数为128,循环延迟为5秒。以128的重复次数和128的增量记录HSQC(异核单量子相干)和HMBC(异核多键相关)的¹H-¹³C NMR相关性实验。这些实验在25℃下进行。

[0133] 样品的制备:在1ml的氘代氯仿(CDCl₃)中溶解25mg的样品。

[0134] 样品校准:¹H和¹³C化学位移的轴线是相对于 $\delta_{1H}=7.2\text{ppm}$ 和 $\delta_{13C}=77\text{ppm}$ 的溶剂(CHCl₃)的质子化杂质来校准的。

[0135] 乙烯和1,3月桂烯共聚物的频谱分配(见化学式1):

[0136] 在化学式1中,符号R₁和R₂代表该单元与聚合物链的连接点。在化学式1中,在记录的不同频谱下观察到1,3-二烯A,B和C的插入形态的信号。根据S.Georges等人(S.Georges, M.Bria,P.Zinck和M.Visseaux,Polymer,55(2014),3869-3878),形态C的8"号-CH=基团的特性信号显示出了与3号-CH=基团相同的化学位移。

[0137] 表1列举了部分A,B,和C的特性信号的化学位移。部分A,B,和C分别对应于3,4构型单元,1,2构型单元,和反式-1,4构型单元。

[0138] 使用Topspin软件从1D ¹H NMR光谱的积分进行这些量化。

[0139] 用于量化各个部分的积分信号为:

[0140] 乙烯:1.2ppm处对应于个4质子的信号。

[0141] 全部月桂烯:对应于6个质子的1号信号(1.59ppm)。

[0142] 形态A:对应于2个质子的7号信号(4.67ppm)。

[0143] 形态B:对应于1个质子的8'号信号(5.54ppm)。

[0144] 通过以下摩尔百分比(摩尔%)的方式对微观结构进行量化:部分的摩尔%=部分的¹H积分*100/Σ(每个部分的¹H积分)。

[0145] 表1表1: 乙烯/月桂烯共聚物的¹H和¹³C信号的分配

	δ_{1H} (ppm)	δ_{13C} (ppm)	基团
	5.54	146.4	8'
	5.07	124.6	3 + 8''
	4.97 - 4.79	112.0	9'
[0146]	4.67	108.5	7
	2.06	26.5	4
	2.0 - 1.79	31.8	5 + 5' + 5''
		44.5	8
	1.59	25.9 和 17.0	1
	1.2	36.8 - 24.0	CH ₂ 亚乙基

[0147] 使用Topspin软件从1D ¹H NMR光谱的积分进行这些量化。

[0148] 用于量化各个部分的积分信号为:

[0149] 乙烯: 1.2ppm处对应于4个质子的信号。

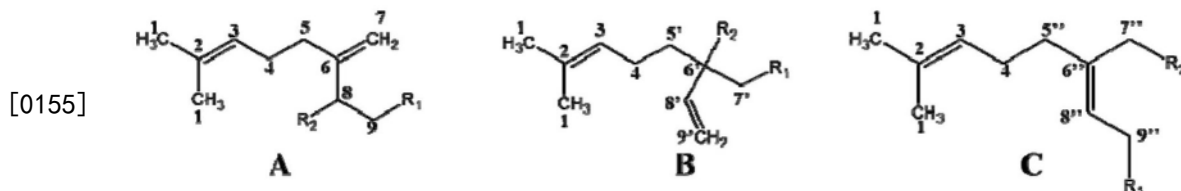
[0150] 全部月桂烯: 对应于6个质子的1号信号(1.59ppm)。

[0151] 形态A: 对应于2个质子的7号信号(4.67ppm)。

[0152] 形态B: 对应于1个质子的8'号信号(5.54ppm)。

[0153] 通过以下摩尔百分比(摩尔%)的方式对微观结构进行量化: 部分的摩尔% = 部分的¹H积分*100/Σ(每个部分的¹H积分)。

[0154] [化学式1]



[0156] II.1-2 聚合物玻璃化转变温度的测定:

[0157] 通过差示量热计(差示扫描量热计)根据标准ASTM D3418(1999)确定玻璃化转变温度。

[0158] II.1-3 橡胶组合物的刚度和滞后性

[0159] 在粘度分析仪(Metravib VA4000)上根据标准D 5992-96测量动态性质。在从低于组合物弹性体的Tg的最低温度到高于100℃的最高温度的温度扫描过程中,记录硫化组合物的样品(厚度为4mm,横截面为400mm²的圆柱状测试试样)在0.7MPa的施加应力下在10Hz的频率下经受简单交替正弦剪切应力的响应。使用的结果是复数动态剪切模量(G*)和损耗因数tanδ;G*的数值在60℃的温度下测量,损耗因数tanδ在20℃和40℃下测量。

[0160] 刚度和滞后性结果以相对于对照参考的基数100表示。低于100的数值表示低于对照的数值。

[0161] II.2. 聚合物的合成:

[0162] 根据本发明的共聚物的合成中,使用的1,3-二烯是月桂烯,月桂烯是式(I)中的R

为具有6个碳原子的烃基的式(I)的1,3-二烯。

[0163] 在月桂烯中,R对应的是式 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CHMe}_2$ 。

[0164] 除了茂金属络合物,其他反应试剂均通过市售获得。

[0165] $[\{\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})\}]$ 是根据专利申请W0 2007054224中描述的程序来制备的。

[0166] 丁基辛基镁BOMAG(在庚烷中20%, $\text{C}=0.88\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)来源于Chemtura,且储存于惰性气氛下的Schlenk管。N35级别的乙烯来源于Air Liquide且用前不需要预纯化。月桂烯(纯度 $\geq 95\%$)是从Sigma-Aldrich得到的。

[0167] 使用如标准ASTM D1646(1999)中描述的振荡稠度计来测量门尼粘度。测量根据如下原理进行:将非固态(即固化之前)下分析的样品在加热至给定温度(100°C)的圆柱形室中进行模制(成型)。在预热1分钟之后,转子以2转/分钟在测试试样内旋转,在旋转4分钟之后测量用于维持该运动的工作扭矩。门尼粘度(ML)以“门尼单位”(UM, $1\text{UM}=0.83\text{牛顿}\cdot\text{米}$)表示。

[0168] 2.1-乙烯和1,3-丁二烯共聚物:弹性体E1

[0169] 在包含根据表2所示比例的甲基环己烷,乙烯(Et)和丁二烯(Bd)的 80°C 反应器中,加入丁基辛基镁(BOMAG)来中和反应器中的杂质,然后加入催化体系(参考表2)。此时,反应温度控制在 80°C ,聚合反应开始。聚合反应在8bar的恒定压力下进行。聚合过程中,根据表2限定的比例用二烯和丁二烯对反应器补料。通过冷却,反应器脱气和加入乙醇来停止聚合反应。在聚合物溶液中加入抗氧化剂。通过在真空烘箱中干燥至恒重来回收共聚物。E1的门尼粘度为85。

[0170] 催化体系是预成形的催化体系。催化体系是在甲基环己烷中由根据表2所列含量的茂金属络合物, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$,助催化剂,丁基辛基镁(BOMAG)和预成形单体,1,3-丁二烯制备的。此催化体系是根据专利申请W0 2017093654 A1中段II.1所述的制备方法制得的。

[0171] 2.2-乙烯和月桂烯共聚物:弹性体E2

[0172] 此聚合物是根据以下步骤来合成的:

[0173] 在包含根据表2所示比例的甲基环己烷,乙烯和月桂烯(My)的 80°C 反应器中,加入丁基辛基镁(BOMAG)来中和反应器中的杂质,然后加入催化体系(参考表2)。此时,反应温度控制在 80°C ,聚合反应开始。聚合反应在8bar的恒定压力下进行。聚合过程中,根据表2限定的比例用乙烯和月桂烯对反应器补料。通过冷却,反应器脱气和加入乙醇来停止聚合反应。在聚合物溶液中加入抗氧化剂。通过在真空烘箱中干燥至恒重来回收共聚物。E2的门尼粘度为17。

[0174] 催化体系是预成形的催化体系。催化体系是在甲基环己烷中由根据表2所列含量的茂金属络合物, $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$,助催化剂,丁基辛基镁(BOMAG),和预成形单体,1,3-丁二烯制备的。此催化体系是根据专利申请W0 2017093654 A1中段II.1所述的制备方法制得的。

[0175] 聚合物的微观结构和性质如表3和4所示。

[0176] 2.3橡胶组合物的制备

[0177] 表5所示用phr(重量份/百份弹性体)表示配方的橡胶组合物按以下步骤制备:将

共聚物,增强填料以及各种其他成分(硫化体系除外)依次引入密闭式混合器(最终填充度:约70体积%),其初始容器温度约为80℃。然后在一个步骤内进行热机械工作(非制备阶段),总共持续约5分钟,直至达到150℃的最高“出料”温度。回收并冷却由此获得的混合物,然后将硫和促进剂加入40℃的混合器(均匀精整器),混合所有物质(制备阶段)大约10分钟。随后将由此获得的组合物以板材(厚度为2至3mm)的形式或者橡胶的薄片材的形式进行压延,以用于测量它们的物理或机械性质。

[0178] 包含弹性体E1,乙烯和1,3-丁二烯共聚物的组合物C1不是根据本发明所述的组合物。包含弹性体E2,乙烯和月桂烯共聚物的组合物C2是根据本发明所述的组合物。

[0179] 2.4结果:

[0180] 结果在表6中给出。

[0181] 组合物C2比组合物C1的刚度低但滞后性并不受影响。该结果是基于相当的二烯单元含量(弹性体E1为14%,弹性体E2为13%)和E2比E1更高的乙烯单元含量(87%比78%)获得的。尽管乙烯含量更高,根据本发明的橡胶组合物C2表现出在刚度和滞后性间的改进的折衷。

[0182]

表 2

合成	茂金属络合物浓度 (mmol/l)	烷基化剂浓度 (mmol/l)	预成型单体/Nd 金属摩尔比例	进料组成 (mol% Eth/Bdt)	进料组成 (mol% Eth/Myr)
E1	0.07	0.36	90	80/20	-
E2	0.05	0.33	90	-	85/15

[0183] 表5

[0184]	组合物	C1	C2
--------	-----	----	----

表 3:

弹性体	乙烯 (mol %)	丁二烯 (mol%)	1,2-环己烷二 基 (mol%)	月桂烯 (mol%)	1,4 月桂烯 (mol%/mol% 月桂烯)	1,2 月桂烯 (mol%/mol% 月桂烯)	3,4 月桂烯 (mol%/mol% 月桂烯)
E1	78	14	8	-	-	-	-
E2	87	-	-	13	31	7	62

表 4:

弹性体	Tg (°C)	结晶度 (%)
E1	-40	5
E2	-58	17

弹性体E1	100	0
弹性体E2	0	100
炭黑 (1)	3	3
二氧化硅 (2)	76	76
液体增塑剂 (3)	22	22
增塑树脂 (4)	51	51
抗氧化剂 (5)	2	2
抗臭氧蜡	2	2
偶联剂 (6)	6	6
硬脂酸 (7)	2	2
DPG (8)	1.5	1.5
ZnO (9)	1	1
促进剂 (10)	2	2
硫	1	1

[0185] (1) N234

[0186] (2) 来自Solvay-Rhodia的微球形式的Zeosil 1165 MP

[0187] (3) MES/HPD(来自Shell的Catenex SNR)

[0188] (4) Escorez 5600C9/来自Exxon的二环戊二烯类树脂(Tg=55℃)

[0189] (5) N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对-苯二胺(来自Flexsys的Santoflex 6-PPD)

[0190] (6) TESPT(来自Evonik的Si69)

[0191] (7) 硬脂, 来自Uniqema的Pristerene 4931

[0192] (8) 二苯胍

[0193] (9) 来自Umicore的工业级氧化锌

[0194] (10) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(Flexsys的Santocure CBS)

[0195] 表6

组合物	C1	C2
G*(60℃)	100	51
tanδ20℃	100	95
tanδ40℃	100	100