



(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 I790318 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：107141852

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 23 日

(51)Int. Cl. : **C08L7/00 (2006.01)** **C08L9/00 (2006.01)**
C08K3/36 (2006.01) **C08K5/548 (2006.01)**
C08J3/24 (2006.01) **B60C1/00 (2006.01)**

(30)優先權：2017/11/28 德國 102017221231.4

(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)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

EP 3103654A1

WO 2008/083244A1

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 46 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

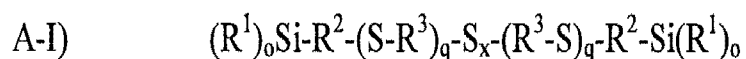
(57)摘要

本發明關於硫可交聯之橡膠混合物、彼之硫化物、及車輛輪胎。該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

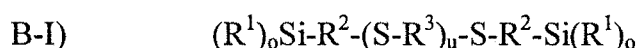
-10 至 300 phr 的至少一種矽石；及

-1 至 22 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 x 為 2 至 10 的整數，q 為 0、1、2、或 3 及其中 u 為 1、2 或 3。

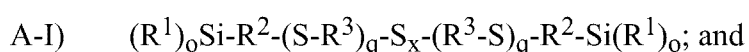
The invention relates to a sulfur-crosslinkable rubber mixture, to a vulcanizate thereof and to a vehicle tyre.

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

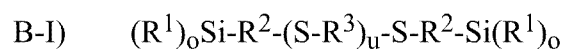
-at least one diene rubber; and

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

-1 to 22 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 x is an integer from 2 to 10, q is 0, 1, 2 or 3 and u is 1, 2 or 3.



I790318

公告本

【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】

本發明關於硫可交聯之橡膠混合物、彼之硫化物、及車輛輪胎。該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22 phf的至少一種具有實驗通式A-I的矽烷A
A-I) $(R^1)_oSi-R^2-(S-R^3)_q-S_x-(R^3-S)_q-R^2-Si(R^1)_o$; 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) $(R^1)_oSi-R^2-(S-R^3)_u-S-R^2-Si(R^1)_o$,

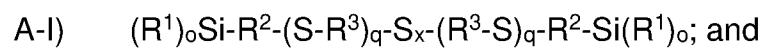
其中 x 為 2 至 10 的整數，q 為 0、1、2、或 3 及其中 u 為 1、2 或 3。

【 英文 】

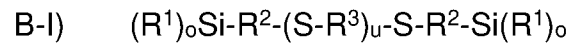
The invention relates to a sulfur-crosslinkable rubber mixture, to a vulcanizate thereof and to a vehicle tyre.

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 22 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 x is an integer from 2 to 10, q is 0, 1, 2 or 3 and u is 1, 2 or 3.

【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)和其他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)與在硫黃硫化期間也可以與聚合物結合之矽烷(其除了矽基外還包含 S_x 部分，當 x 大於或等於 2 時為多硫化基(polysulfidic group))。WO 2005059022 A1揭示一種含有具有硫醚基的矽烷的橡膠混合物。EP 1375504揭示含硫矽烷，該含硫矽烷具有至少一個多硫化基以改善橡膠混合物的廣泛各種特性，諸如特別是滾動阻力預測指標。EP 1514898 B1揭示一種橡膠混合物，其除了含有橡膠和矽石

外還含有多硫化矽烷(polysulfidic silane)。當在車輛輪胎的胎面中使用時，這種橡膠混合物在磨損、滾動阻力、斷裂性能和濕操作方面顯示出改善的特性。EP 2557116 A1 揭示一種橡膠混合物，其含有兩種多硫化矽烷的混合物作為添加劑和矽石作為填料。這種混合物顯示出改善的滾動阻力指標。EP 1928949 B1 揭示一種含有兩種二硫化矽烷的組合的橡膠混合物，其同樣達成改善的滾動阻力指標。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】所引述文獻不涉及橡膠混合物的可加工性，特別是在矽烷混合物的情況下這可能是一個挑戰。

【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，表現出改善的可加工性。同時，應用於輪胎的橡膠混合物的其餘物理特性不應受到負面影響，或者甚至應該同樣得到改善。特別地，應最佳化橡膠混合物的操縱預測指標(用於車輛輪胎的胎面)、滾動

阻力性能及/或磨損性能。

【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22 phf的至少一種具有實驗通式A-I)的矽烷A
A-I) $(R^1)_oSi-R^2-(S-R^3)_q-S_x-(R^3-S)_q-R^2-Si(R^1)_o$; 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 o 可為 1 或 2 或 3 及基團 R^1 可為相同或不同並選自 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -苯氧基、 C_2-C_{10} -環狀二烷氧基、 C_2-C_{10} -二烷氧基、 C_4-C_{10} -環烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_1-C_{10} -烷基、 C_2-C_{20} -烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_7-C_{20} -芳烷基、鹵基(halide)或烷基聚醚基 $-O-(R^6-O)_r-R^7$ ，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 C_1-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 $o < 3$ ，

或者二種或更多種式 A-I) 及 / 或 B-I) 的矽烷可以經由基團 R^1 或藉由縮合而橋接；及

惟在式 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) 是經由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

x 為2至10的整數及 q 為0或1或2或3；及其中 u 為1或2或3。

【0007】現已發現，令人驚訝地，矽烷A和B的組合(其中矽烷A可亦由於多硫化(polysulfidic) S_x 基而與聚合物結合)達成根據本發明橡膠混合物之改善的可加工性，特別是在硫化期間，以及達成硫化之根據本發明橡膠混合物的更安定網絡。同時，根據本發明的橡膠混合物表現最佳化操縱預測指標(predictor)。

【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之特徵。它們也因為基於根據本發明的橡膠混合物表現出改善的可加工性和更安定的網絡而以改善的方式生產。

【0009】在兩部式胎面(上部：蓋帽(cap)以及下部：基底)的情況下，根據本發明的橡膠混合物可用於蓋帽及用於基底二者。較佳的是當至少蓋帽或至少基底或至少蓋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】根據本發明的橡膠混合物另外也適用於由佈置成並列及/或一個在另一個之上的各種胎面混合物所組成的胎面(多組分胎面)。

【0011】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他技術橡膠製品，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。

【0012】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)。

【0013】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。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。

【0016】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。

【0017】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。

【0018】在本發明的一特佳實施態樣中，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。

【0019】在本發明一特別有利的實施態樣中，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態樣中，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。

【0020】在本發明一特別有利的實施態樣中，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態樣中，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)。

【0021】在本發明一特別有利的實施態樣中，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態樣中，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。

【0022】在本發明一特別有利的實施態樣中，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。在一特別有利的實施態樣中，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】所有實施態樣中的天然及/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態樣中，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可加工性及輪胎特性方面有利的特性，特別是最佳化的操縱預測指標。

【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。

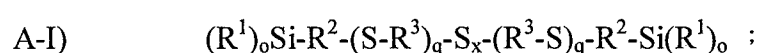
【0029】根據本發明的橡膠混合物還可另外含有至少一種碳黑，特別是工業黑。合適的碳黑包括本技術領域具有通常知識者已知的所有碳黑類型。在一種實施態樣中，碳黑具有根據 ASTM D 1510 的碘值(也稱為碘吸附數)在 30 和 250 g/kg 之間，較佳 30 至 180 g/kg，特佳 40 至 180 g/kg，且極佳 40 至 130 g/kg，以及根據 ASTM D 2414 的 DBP 數值在 30 至 200 ml/100 g，較佳 70 至 200 ml/100g，特佳 90 至 200 ml/100g。根據 ASTM D 2414 的 DBP 數值決定使用鄰苯二甲酸二丁酯的碳黑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態樣中，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態樣中，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)。

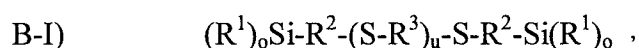
【0031】根據本發明的橡膠混合物可含有較佳最小可能量，即較佳 0 至 20 phr，特佳 0 至 10 phr 的另外填料。在本發明的上下文中，另外的(非增強的)填料包括鋁矽酸

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22 phf，較佳2至18.5 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1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

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 R^1 或藉由縮合而橋接 ; 及

限制條件為 , 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 ; 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

x 為 2 至 10 的整數及 q 為 0 或 1 或 2 或 3 ; 及其中 u 為 1 或 2 或 3 。

【0033】根據本發明存在的矽烷 A 是借助於 x 為至少 2 , 為可藉由斷開硫基 S_x 而與聚合物結合之矽烷。於各個別分子中 x 為 2 至 10 的整數且也可存在具有不同 x 值的不同分子的混合物。較佳為當 x 為 2 至 4 的整數時。在一特別有利的實施態樣中 , x 為 2 。

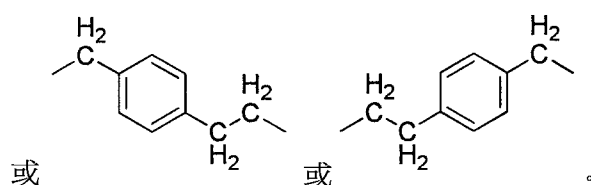
【0034】指數 q 可為值 0 或 1 或 2 或 3 。較佳為當 q 為 0 或 1 時 。

【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 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$



R^2 較佳為具有2或3個碳原子的烷基，且較佳為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，特佳為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

【0038】 R^3 較佳為具有4至8個碳原子的烷基，且較佳為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
特佳為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

【0039】所有所載的基團 R^1 和一個或多個矽烷通過基團 R^1 的橋聯可彼此組合在矽基內。

【0040】在兩個 R^1 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 R^1 或藉由兩個 $Si-R^1$ 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他所載基團、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態樣中，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。

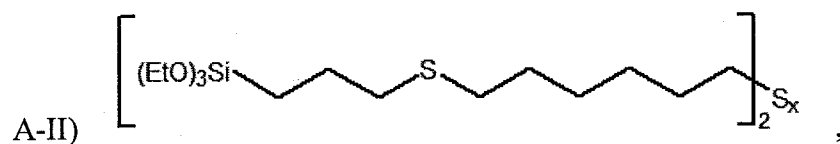
【0045】在本發明的上下文中，矽烷的式子中的乙氧基縮寫為 EtO 或 OEt。這兩個符號說明烷氧基(像是乙氧基)通過氧原子 O 與矽原子 (Si) 結合。然而，縮寫 OEt 和 EtO 原則上可以在本發明的上下文中同義使用。

【0046】式 A-I) 的矽烷 A 較佳可為：

$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$, $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$, $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_8-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{Si}(\text{OEt})_3$, $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}_4-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$, $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$, $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}_2-(\text{CH}_2)-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}_2-(\text{CH}_2)-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)-\text{S}_2-(\text{CH}_2)-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_5-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_5-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_5-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$,
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 。

【0047】在本發明的一個較佳實施態樣中，矽烷 A 具

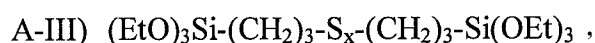
有符合式 A-II) 的以下結構：



其中 x 是 2 至 10 的整數。式 A-II) 的矽烷 A 達成特別良好的可加工性和最佳化的操縱預測指標和改善的磨損性能。在本發明一特別有利的實施態樣中，較佳為當 x 為 2 時，這導致特別是改善的可加工性和最佳化的操縱預測指標和改善的磨損性能。在此實施態樣中，矽烷具有式 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 。

【0048】還可存在至少兩種具有不同硫原子數 (x 為 2 或 3 或 4 或 5 或 6 或 7 或 8 或 9 或 10) 的式 A-II) 的矽烷的混合物，其中各可能的組合為可預見者，在各混合物中可以額外存在 x 為 1 的單硫化物。

【0049】在本發明的一個較佳實施態樣中，矽烷 A 具有符合式 A-III) 的以下結構：



其中 x 是 2 至 10 的整數。

【0050】在本發明的一個特別有利的實施態樣中，較佳為當 x 為 2 時，這導致特別是改善的可加工性和最佳化的操縱預測指標。其中 x 為 2 的根據式 A-III) 的矽烷也是本技術領域具有通常知識者已知的 TESP(3,3'-雙(三乙氧基矽基丙基)二硫化物)，本技術領域具有通常知識者已知它可以採與較高級硫化物 (例如 x=3 或 4) 和 / 或單硫化物 (其中

x=1)的混合物存在。

【0051】還可以想到的是，根據本發明的橡膠混合物包含矽烷 A-II)與 A-III)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)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 22 phf，較佳為 2 至 18.5 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。

【0052】尤佳的和特佳的量和所載的改進/實施態樣會導致良好的可加工性及在操縱預測指標和最佳化的滾動阻力和磨損性能方面非常良好的特性。

【0053】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。

【0054】在本發明的一個較佳實施態樣中，矽烷B具有符合式B-II)的以下結構：



亦即 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 。

【0055】特別是，使用符合式B-II)的矽烷，達成特別良好的可加工性及最佳化的操縱預測指標及亦改善的磨損性能。

【0056】特別令人驚訝的是，根據式A-I)的矽烷A(較佳的根據式A-II)及/或式A-III)的矽烷)與根據式B-I)的矽烷B(較佳根據式B-II)的矽烷)的組合會在可加工性和操縱預測指標方面導致協同增效效果。具有來自先前技術的單硫化矽烷(例如3,3'-雙(三乙氧基矽基丙基)單硫化物)的相應比較混合物，沒有顯示出這種效果。特別是使用符合式A-II)和B-II)的矽烷的組合，達成特別良好的可加工性和最佳化的操作預測指標以及亦改善的磨損性能。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1至20 phf，特佳為1至10 phf。

【0057】在本發明一有利的改進方案中，存在的矽烷B的量至少為1.2 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。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2 phf。當僅存在一種

B型矽烷時，各較佳的最小量也適用。

【0058】尤佳的和特佳的量和所載的改進或實施態樣會導致良好的可加工性和在滾動阻力和操縱預測指標方面非常良好的特性。

【0059】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)。

【0060】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19：81至81：19，較佳30：70至75：25，特佳40：60至75：25，極佳45：55至70：30時。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1.2 phf，較佳至少1.5 phf，特佳至少2 phf時。

【0061】在本發明一有利的實施態樣中，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℃和100℃之間進行，較佳在20℃和50℃之間進行，特佳在20℃和30℃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作為填料碳黑組合時。

【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(IPPd)、2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉(TMd)，

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態樣中，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態樣中，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態樣中，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Römpf 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態樣中，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℃至180℃，特佳60℃至150℃，尤佳80℃至99℃。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。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“奈米氧化鋅”。

【0068】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。

【0069】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。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。

【0070】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。

【0071】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。

【0072】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。

【0073】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。

【0074】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。

【0075】在根據本發明方法的一有利的實施態樣中，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。

【0076】在根據本發明方法的一有利的實施態樣中，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。

【0077】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帽/基底結構的胎面的蓋帽中。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。

【實施方式】

【0078】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Re1、Re2和Re3(配方1、配方2或配方3)。在表2中使用配方3。在表3和表4中，指明在各別實施例中使用了哪種配方。在表2至4中，然後額外改變所用的矽烷類型和矽烷量二者，以提供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。除有另行說明者外，在個別實施例中，以各別給定的量彼此預混合各別矽烷，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。

【0079】如下生產矽烷^{f)}：

按照EP 1375504的合成實施例1和實施例1生產6-雙(硫基丙基三乙氧基矽基己基)二硫化物。與EP 1375504的合成實施例1相比，不蒸餾中間體。

分析：(88%產率，莫耳比：

式A-II)矽烷：94%的 $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ 及

式B-II)矽烷：6%的 $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ ；

重量%：

式 A-II) 矽烷：95 重量 % 的

$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ 及

式 B-II) 矽烷：5 重量 % 的 $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ 。

【0080】如下生產矽烷^{h)}(式 B-II) 之矽烷：1,6-雙(巯基丙基三乙氧基矽基)己烷)：

向巯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 ^{13}C -NMR 中)。

【0081】生產雙(三乙氧基矽基丙基)硫化物)(矽烷^{g)}，B*)

向氯基丙基三乙氧基矽烷(361 g；1.5 mol；1.92 eq)的乙醇(360 ml)溶液中，以使溫度不超過 60°C 的速率分批加入 Na_2S (61.5 g；0.78 mol；1.00 eq)。一旦完全加入，將混合物回流加熱 3 小時，然後冷卻至室溫。反應產物藉由過濾移除沉澱的鹽。蒸餾純化(0.04 mbar；110°C)獲得呈澄清液體的產物(產率：73%；純度：>99%，於 ^{13}C -NMR 中)。

【0082】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 ^{13}C -NMR測量獲得，該NMR使用以下參數：100.6MHz，1000掃描，溶劑 CDCl_3 ，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。

【0083】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。藉由在160°C及壓力下硫化至 t_{95} (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。

- 根據ISO 289-1，在100°C下的門尼黏度(M.V.)ML 1+4
- 在165°C，1.67 Hz，3°=42%，來自RPA(橡膠加工分析儀)的最小和最大扭矩 $T_{\min}$ 和 $T_{\max}$ 以及亦扭矩差(Δ 或 Δ)；根據ISO 6502，第3.2節“rotorless curemeter”

- 根據ISO 6502藉MDR(移動盤式流變儀)手段之Max. S' ：最大彈性剛性，和在95%的 S' ：在95%交聯的 S' ，以及亦 $k_{30/90}$ ：在交聯率30%和90%間轉換

·來自根據ISO 37，在23°C下在棒上進行拉伸試驗之於300%伸長率的應力(300模量，M300)

·根據ISO 4649，用具有旋轉圓筒鼓的儀器測定室溫下的磨損，10N，報告的體積損失

·根據ISO 8307，70°C的回彈彈性(墜落高度500 mm，鋼球d=19 mm，28 g)

·在60°C下的最大損耗因子tan delta max.(tanδmax.)來自RPA(RPA 2000，Alpha Technologies)，應變掃描，1.7 Hz，0.28%-42%伸長率

·在60°C下的複合模量E*和在0°C和60°C下的損耗因子tan delta(tanδ)，根據ISO 4664-1，16 Hz，50 N預力，25 N振幅力，5分鐘加熱時間，在30秒測試時間後記錄的測量值

·基於DIN ISO 7619-1，在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h)的矽烷變化型，參見表2至4

e)Si 266[®]，Evonik Industries AG；含有TESPD：式A-III)矽烷，包含75重量%的S₂(x=2)及7重量%的S₁(x=1)（及

18重量%的 $x > 2$)於矽烷環合物中；

f)含有式A-II)矽烷，其中 $x=2$ ： $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ (6-雙(硫基丙基三乙氧基矽基己基)二硫化物)，純度94 mol%(95重量%)，其餘：式B-II)矽烷，如上生產

g)雙(丙基三乙氧基矽基)硫化物(單硫化物)：非結合(non-bonding)但非式B-I)，因此指代為B*；如上生產

h)式B-II)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%，如上生產

i)矽烷混合物中非結合的式B-II)矽烷的莫耳分率：由添加的矽烷^{h)}和^{f)}計算得到(亦即，考慮到矽烷^{f)}中的矽烷式B-II))

j)矽烷混合物中非結合的矽烷B*雙(丙基三乙氧基矽基)硫化物的莫耳分率：由添加的矽烷^{g)}和^{e)}計算得到(亦即，考慮到矽烷^{e)}中的7重量%的S₁-矽烷B*)

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

l)Sprintan[®] SLR-4601，Trinseo

表 1

成分	單位	Re1	Re2	Re3
NR TSR	phr	10	10	20
BR ^{k)}	phr	18	18	44
SSBR ^{l)}	phr	72	72	36
矽石 ^{a)}	phr	95	95	95
TDAE	phr	35	50	45
其他添加劑 ^{b)}	phr	9	9	11
矽烷 –各式 ^{d)}	phf	各式	各式	各式
加速劑 ^{c)}	phr	4	4	4
硫	phr	2	2	2

表 2

	單位	V1	E1	E2	E3	V2
矽烷 ⁱ⁾	phf	10.5	10.5	10.5	10.5	-
矽烷 ^{h)}	phf	-	2.0	5.5	8.2	8.3
B-II) 的莫耳% ⁱ⁾	%	3	25	43	53	100
物理特性						
M.V. 階段 1	M.U.	47	43	35	31	54
M.V. 階段 2	M.U.	41	37	31	27	46
M.V. 階段 3	M.U.	32	29	26	22	34
Tmin	dNm	3.8	3.6	3.1	2.7	3.9
Tmax	dNm	35.9	41.9	44.5	46.9	34.0
Δ 扭矩	dNm	32.1	38.3	41.4	44.2	30.1
M 300	MPa	5.0	5.5	6.4	6.7	3.1
磨損	mm ³	100	97	72	78	213
回彈 70°C	%	60.6	61.8	63.1	65.7	57.5
Tan d 60°C max.		0.205	0.195	0.179	0.167	0.250
E* 0°C	MPa	9.0	10.7	14.8	17.7	9.0
E* 60°C	MPa	6.1	6.7	7.3	8.4	5.7
Tan d 60°C		0.142	0.134	0.119	0.116	0.169

表 3

	單位	V3	E4	E5	V4	V5	V6	V7	V8	E6	E7
配方		Re1	Re1	Re1	Re2	Re2	Re2	Re2	Re2	Re2	Re2
矽烷 ^{e)}	phf	-	-	-	7.2	7.2	7.2	-	7.2	7.2	7.2
矽烷 ^{f)}	phf	7.2	7.2	7.2	-	-	-	-	-	-	-
矽烷 ^{g)}	phf	-	-	-	2.8	3.8	5.1	6.4	-	-	-
矽烷 ^{h)}	phf	-	3.4	4.5	-	-	-	-	-	5.1	6.8
B-ID)的莫耳% ⁱ⁾	%	6	41	48	-	-	-	-	-	39	46
B*的莫耳% ^{j)}	%	-	-	-	36	42	49	-	8	8	8
物理特性											
Max T'	dNm	26.8	27.2	28.6	22.3	22.7	23.8	21.4	20.9	24.6	26.4
在95%的T'	dNm	25.6	26.0	27.3	21.3	21.6	22.7	20.6	20.0	23.5	25.1
k30/90	min ⁻¹	0.18	0.35	0.34	0.30	0.30	0.28	0.26	0.20	0.33	0.31
70°C硬度	肖氏 A	62	63	65	60	60	61	53	58	62	64

表 4

	單位	E8	E9	E10	V9	V10	V11	E11	E12	E13
配方		Re2	Re2	Re2	Re2	Re2	Re2	Re2	Re2	Re2
矽烷 ^{e)}	phf	-	-	-	4.3	2.9	1.4	4.3	2.9	1.4
矽烷 ^{f)}	phf	7.5	5.5	3.0	-	-	-	-	-	-
矽烷 ^{g)}	phf	-	-	-	2.6	3.8	5.1	-	-	-
矽烷 ^{h)}	phf	4.0	6.5	9.5	-	-	-	3.4	5.1	6.8
B-II)的莫耳% ⁱ⁾	%	43	62	81	-	-	-	42	62	81
B*的莫耳% ^{j)}	%	-	-	-	45	63	81	8	8	8
硫化特性										
k30/90	min ⁻¹	0.35	0.36	0.38	0.20	0.20	0.21	0.25	0.30	0.40

【0084】從表2中明顯看出，與比較例相比，本發明實施例E2至E4中之本發明矽烷A(符合通式A-I)與矽烷B(符合通式B-I)的組合達成改善的滾動阻力指標(低的在60℃下的損耗因子 $\tan\delta$ 及增加之在70℃的回彈彈性)、改善的磨損性能(DIN磨損中較小的體積損失)、降低的門尼黏度、增加之複合模量 E^* 和增加之剛性(M300)。從表3中明顯看出，與比較例相比，本發明之矽烷A(符合通式A-I之矽烷A-II)和A-III))與矽烷B(符合通式B-I之矽烷B-II))的組合達成增加之扭矩和 T'_{95} 增加之最大扭矩 $\text{Max } T'$ 。從來自MDR測量的數據明顯看出，根據本發明的橡膠混合物具有更安定的網絡。使用本發明變化型的效果明顯大於使用TESPD(矽烷A-II)與非結合的矽烷B*的矽烷混合物(來自先前技術的混合物)的效果。表3和4中明顯看出，本發明的橡膠混合物另外表現出硫化速率 $k_{30/90}$ 的增加。在表2和3中，除了加入矽烷A之外還加入了B型矽烷。在表4中，進行以矽烷B部分或完全取代矽烷A，這同樣令人驚訝地導致所述改善的特性。如表3所示，使用本發明的橡膠混合物也達成改善的操縱性能，這是從改善的操縱預測指標，特別是70℃的硬度明顯看出。在此，本發明之矽烷A與矽烷B的組合的效果亦比矽烷A與矽烷B*的效果更強。具有本發明的矽烷B的組合通常允許更高的在70℃之可達成硬度水平，這不是可從比較混合物(純矽烷A/純矽烷B)的個別測量值預見者。因此，本發明的橡膠混合物和本發明的車輛輪胎表現出改善的可加工性，並因此簡化了可生產性

佐以具有最佳化的操縱性能。滾動阻力性能也藉由使用本發明的變化型最佳化。

【發明申請專利範圍】

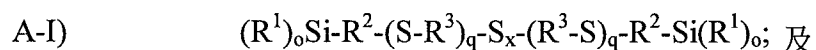
【第 1 項】

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22 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

二個 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 $o < 3$ ，

或者二種或更多種式 A-I) 及 / 或 B-I) 的矽烷可以經由基團 R^1 或藉由縮合而橋接而橋接；及

惟在式 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) 是經由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

x 為 2 至 10 的整數及 q 為 0 或 1 或 2 或 3；及其中 u 為 1 或 2 或 3。

【第 2 項】

如請求項 1 之硫可交聯之橡膠混合物，其中 q 是 0 或 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】

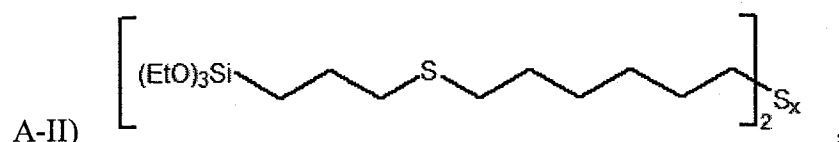
如請求項 1 或 2 之硫可交聯之橡膠混合物，其中 R^2 為具有 2 或 3 個碳原子的烷基。

【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】

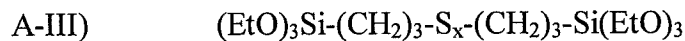
如請求項 1 或 2 之硫可交聯之橡膠混合物，其中該矽烷 A 具有符合式 A-II) 的以下結構：



其中 x 為 2 至 10 的整數。

【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-III) 的以下結構：



其中 x 為 2 至 10 的整數。

【第 8 項】

如請求項 1 或 2 之硫可交聯之橡膠混合物，其中 x 為 2 至 4 的整數。

【第 9 項】

如請求項 1 或 2 之硫可交聯之橡膠混合物，其中 x 為 2。

【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：

B-II)



【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 19：81 至 81：19。

【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】

如請求項 12 之硫可交聯之橡膠混合物，其中其含有 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。

【第 14 項】

一種藉由至少一種如請求項 1 至 13 中任一項之橡膠混合物的硫黃硫化而獲得之硫化物。

【第 15 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 14 之硫化物。

【第 16 項】

如請求項 15 之車輛輪胎，其中，至少在胎面中，其包含至少一種如請求項 14 之硫化物。