



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112739552 B

(45) 授权公告日 2023.07.28

(21) 申请号 201980061777.X

(72) 发明人 A-L·蒂耶 O·加瓦尔-伦恰

(22) 申请日 2019.09.13

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112739552 A

专利代理人 程伟 唐瑞庭

(43) 申请公布日 2021.04.30

(51) Int.CI.

B60C 1/00 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

(30) 优先权数据

1858590 2018.09.21 FR

(56) 对比文件

JP 2010059327 A, 2010.03.18

WO 2014095585 A1, 2014.06.26

JP 2011063718 A, 2011.03.31

鹿沼忠雄;毕爱林;.橡胶与纤维的粘合技术.橡胶参考资料.1993, (04), 第6-12页.

审查员 马石林

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.03.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2019/052139 2019.09.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/058613 FR 2020.03.26

权利要求书1页 说明书19页

(73) 专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙-费朗

(54) 发明名称

包含多酚化合物的橡胶组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种橡胶组合物，其基于至少一种弹性体、增强填料、交联体系和至少一种多酚化合物，所述多酚化合物包含至少三个芳环，每个芳环带有至少两个邻位羟基。

1. 复合材料，其基于至少一种增强元件和橡胶组合物，其中，所述增强元件包括金属表面，所述金属表面的金属为铁、铜、锡、锌或包括这些金属中的至少一种的合金，所述橡胶组合物基于至少一种弹性体、增强填料、交联体系和至少一种多酚化合物，其中，所述多酚化合物选自葡萄糖与棓酸的酯，其中，所述橡胶组合物不含钴盐。
2. 根据权利要求1所述的复合材料，其中，所述多酚化合物的摩尔质量大于600g/mol。
3. 根据权利要求1所述的复合材料，其中，所述多酚化合物选自包含3至10个棓酰基单元的聚棓酰基葡萄糖。
4. 根据权利要求1所述的复合材料，其中，所述多酚化合物选自包含5至10个棓酰基单元的聚棓酰基葡萄糖。
5. 根据权利要求1所述的复合材料，其中，橡胶组合物中多酚化合物的含量在0.1phr至30phr之间。
6. 根据权利要求1所述的复合材料，其中，所述橡胶组合物包含至少一种弹性体，所述弹性体选自二烯弹性体、烯烃弹性体和热塑性弹性体及其混合物。
7. 根据权利要求1所述的复合材料，其中，所述橡胶组合物不含分子硫或包含小于1phr的分子硫。
8. 根据权利要求1所述的复合材料，其中，所述橡胶组合物不含锌或氧化锌，或包含仅非常少量的锌或氧化锌。
9. 根据权利要求1所述的复合材料，其中，所述橡胶组合物包含小于1phr的锌或氧化锌。
10. 根据权利要求1所述的复合材料，其中，所述橡胶组合物包含小于0.5phr的锌或氧化锌。
11. 根据权利要求1所述的复合材料，其中，所述橡胶组合物包含小于0.2phr的锌或氧化锌。
12. 根据权利要求1所述的复合材料，其中，所述增强填料包括炭黑、二氧化硅或炭黑和二氧化硅的混合物。
13. 轮胎，其包括根据权利要求1至12中任一项所述的复合材料。
14. 轮胎，其包括内层，所述内层包含根据权利要求1至12中任一项所述的复合材料。

## 包含多酚化合物的橡胶组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及基于弹性体的橡胶组合物，涉及包含这种组合物的复合材料，还涉及包含这种组合物或这种复合材料的轮胎。

### 背景技术

[0002] 用于轮胎增强件的帘布层通常包括橡胶混合物和增强帘线，所述增强帘线通常为金属的并且在表面覆盖有黄铜。由于这些帘布层在轮胎滚动期间经受高应力，因此可以理解橡胶和增强元件之间的粘附性是关键性质。

[0003] 橡胶组合物的粘附功能通常需要特定的配方，特别是需要高含量的硫和氧化锌，少量的硬脂酸，钴盐的存在以及使用具有长延迟相的促进剂。实际上，这些具有高硫含量的硫化体系在制造半成品期间构成了主要限制，特别是为了避免过早的交联现象的限制。

[0004] 因此，对于轮胎制造商而言，找到以下橡胶组合物配方将是有利的，所述橡胶组合物配方能够降低复合物中的硫含量，甚至免除硫，同时能够与增强帘线良好地粘附，无论增强帘线是否覆盖有特定金属或合金。

[0005] 文献WO 2017/081387和WO 2017/081388提出了一种橡胶组合物和一种基于包含官能化二烯聚合物的聚合物基质的复合物。该官能二烯聚合物带有至少一个被至少两个邻位羟基官能取代的芳族基团。橡胶组合物的交联通过硫化体系或基于一种或多种过氧化物化合物的体系进行。获得了橡胶组合物对金属的良好粘附性能，但是需要使用接枝的聚合物。

[0006] 申请JP 2011252107描述了一种对金属具有良好粘附性的橡胶组合物，该组合物包含二烯弹性体和钴盐。棓酸或棓酸水合物促进钴盐的离解。该组合物用基于硫的体系进行交联。尽管表现出良好的粘附特性，然而该组合物同时使用了硫和钴盐。

### 发明内容

[0007] 在继续其研究之后，申请人公司发现了一种包含特定多酚化合物的橡胶组合物，该橡胶组合物在基于硫的交联体系（包括较低的硫含量）和无硫交联体系的情况下均表现出非常好的粘附特性。根据本发明的组合物特别地使得能够在不存在钴盐的情况下获得优异的粘附性，这对于帘线是否覆盖有特定金属或合金的情况均如此。

[0008] 本发明的详细描述

[0009] 本发明涉及一种橡胶组合物，其基于至少一种弹性体、增强填料、交联体系和至少一种多酚化合物，所述多酚化合物包含至少三个包含6个碳原子的芳环，每个芳环带有至少两个邻位羟基。

[0010] 定义

[0011] 表述“组合物基于”应理解为意指组合物包含所用各种组分的混合物和/或原位反应产物，在组合物制造的各个阶段期间，这些组分中的一些能够反应和/或旨在至少部分地彼此反应；因此，组合物可以处于完全或部分交联的状态或非交联的状态。

[0012] 在本发明的含义内,表述“重量份/百重量份弹性体”(或phr)应理解为意指质量份/百质量份弹性体。

[0013] 在本文中,除非另外指明,否则示出的所有百分比(%)均为重量百分比(%)。

[0014] 此外,由表述“在a和b之间”表示的任何数值区间代表从大于a延伸至小于b的数值范围(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(即包括严格极限a和b)。

[0015] 说明书中提到的包含碳的化合物可以是化石源或生物基源。在生物基源的情况下,它们可以部分地或完全地由生物质产生,或者由生物质产生的可再生原料获得。特别有关的为聚合物、增塑剂、填料等。

[0016] 弹性体

[0017] 根据本发明的组合物包含至少一种弹性体,优选选自二烯弹性体、烯烃弹性体和热塑性弹性体及其混合物。

[0018] • 二烯弹性体

[0019] “二烯”弹性体(或不区分的橡胶),无论是天然的还是合成的,应以已知的方式被理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)由二烯单体单元(带有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)组成的弹性体。

[0020] 这些二烯弹性体可以分为两类:“基本上不饱和的”或“基本上饱和的”。“基本上不饱和的”应被理解为通常意指至少部分地得自共轭二烯单体的二烯弹性体,所述共轭二烯单体具有大于15%(摩尔%)的二烯源(共轭二烯)单元含量;因此例如丁基橡胶或二烯与 $\alpha$ -烯烃的EPDM型共聚物的二烯弹性体不包括在前述定义中,而是被特别地称作“基本上饱和的”二烯弹性体(二烯源单元的含量低或非常低,始终小于15%)。包含在根据本发明的组合物中的二烯弹性体优选基本上是不饱和的。

[0021] 能够用在根据本发明的组合物中的二烯弹性体特别地理解为意指:

[0022] (a) 具有4至18个碳原子的共轭或非共轭二烯单体的任何均聚物;

[0023] (b) 具有4至18个碳原子的共轭或非共轭二烯与至少一种其他单体的任何共聚物。

[0024] 其他单体可以是乙烯、烯烃或共轭或非共轭二烯。

[0025] 适合作为共轭二烯的是具有4至12个碳原子的共轭二烯,尤其是1,3-二烯,例如特别是1,3-丁二烯和异戊二烯。

[0026] 适合作为烯烃的是具有8至20个碳原子的乙烯基芳族化合物和具有3至12个碳原子的脂族 $\alpha$ -单烯烃。

[0027] 适合作为乙烯基芳族化合物的是例如苯乙烯、邻-、间-或对-甲基苯乙烯,“乙烯基甲苯”商业混合物或对-(叔丁基)苯乙烯。

[0028] 适合作为脂族 $\alpha$ -单烯烃的特别是具有3至18个碳原子的无环脂族 $\alpha$ -单烯烃。

[0029] 优选地,二烯弹性体选自聚丁二烯(BR)、天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物。丁二烯共聚物特别地选自丁二烯/苯乙烯共聚物(SBR)。

[0030] 优选地,二烯弹性体为异戊二烯弹性体。

[0031] 术语“异戊二烯弹性体”以已知的方式理解为意指异戊二烯均聚物或共聚物,换言之,选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、异戊二烯的各种共聚物和这些弹性体的混合

物的二烯弹性体。在异戊二烯共聚物中将特别提及异丁烯/异戊二烯(丁基橡胶-IIR)、异戊二烯/苯乙烯(SIR)、异戊二烯/丁二烯(BIR)或异戊二烯/丁二烯/苯乙烯(SBIR)共聚物。该异戊二烯弹性体优选为天然橡胶、合成的顺式-1,4-聚异戊二烯及其混合物；在这些合成的聚异戊二烯中，优选使用的是顺式-1,4-键的含量(摩尔%)大于90%，还更优选大于98%的聚异戊二烯。优选地并且根据本文件的任何一种安排，二烯弹性体为天然橡胶。

[0032] 优选地，二烯弹性体，优选异戊二烯弹性体，优选天然橡胶的含量为50phr至100phr，更优选为60phr至100phr，以更优选的方式为70phr至100phr，还更优选为80phr至100phr，并且以非常优选的方式为90phr至100phr。特别地，二烯弹性体，优选异戊二烯弹性体，再次优选天然橡胶的含量非常优选为100phr。

[0033] 无论是仅含有一种二烯弹性体还是几种二烯弹性体的混合物，根据本发明的橡胶组合物还可以以少量的方式含有除了二烯弹性体以外的任何类型的合成弹性体，甚至含有除了弹性体以外的聚合物，例如热塑性聚合物。优选地，根据本发明的橡胶组合物不含有除了二烯弹性体以外的合成弹性体或除了弹性体以外的聚合物，或者含有小于10phr，优选小于5phr的聚合物。

[0034] • 烯烃弹性体

[0035] 在本发明的含义内，烯烃弹性体理解为意指如下弹性体：所述弹性体的弹性体链是主要包含烯烃单体单元(表示为0)的碳基链。

[0036] 单体0可以源自本领域技术人员已知的任何烯烃，如例如乙烯、丙烯、丁烯或异丁烯，这些单体任选地被直链或支链烷基基团取代。

[0037] 优选地，0为乙烯[-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-]单元，并且在优选的情况下，烯烃弹性体为乙烯类弹性体。

[0038] 0的摩尔含量大于50%。更具体地，0的摩尔含量在50%至100%之间，优选地在50%至95%之间，优选地在65%至85%之间。因此，在本发明的含义内，烯烃弹性体为还包含0摩尔%至50摩尔%的非烯烃单元(即除了0以外的单元)的共聚物。

[0039] 表示为A'的非烯烃单元存在于碳基链中，使得由单体0和A'表示的总摩尔含量等于100%。用于制备烯烃弹性体的非烯烃单体可以选自不导致不饱和的非烯烃单体和一旦聚合就导致弹性体链携带不饱和的单体(除了二烯单体以外)。

[0040] 不导致不饱和的非烯烃单体基本上是乙烯基单体和丙烯酸/甲基丙烯酸单体。例如，这种单体可以选自苯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯醇、丙烯腈、丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯，这些单体任选地被烷基或芳基或其他官能团取代。

[0041] 同样例如，用于通过共聚制备带有不饱和的烯烃弹性体的非二烯单体是本领域技术人员已知的用于形成不饱和弹性体的所有那些，如例如甲基丙烯酸二环戊二烯基氧基乙酯。

[0042] • 热塑性弹性体(TPE)

[0043] 在本发明的含义内，热塑性弹性体理解为意指具有热塑性聚合物和弹性体之间的结构中间体的热塑性弹性体(缩写为TPE)。它们为由通过柔性弹性体嵌段连接的刚性热塑性嵌段组成的嵌段共聚物。

[0044] 优选地，包括在根据本发明的组合物中的热塑性弹性体为嵌段共聚物，所述嵌段共聚物的热塑性嵌段和弹性体嵌段的化学性质可以变化。

[0045] 以已知的方式,TPE具有两个玻璃化转变温度峰(“Tg”,根据标准ASTM D3418测量),最低温度相对于TPE的弹性体部分而最高温度相对于TPE的热塑性部分。因此,TPE的柔性嵌段通过小于环境温度(25°C)的Tg限定,而刚性嵌段具有大于80°C的Tg。

[0046] 在本专利申请中,当提及TPE的玻璃化转变温度时,其涉及相对于弹性体嵌段的Tg。TPE具有的玻璃化转变温度优选小于或等于25°C,更优先小于或等于10°C。在非常低温下使用时,大于这些最小值的Tg值可以降低根据本发明的组合物的性能品质;对于这种用途,TPE的Tg还更优选小于或等于-10°C。还优选地,TPE的Tg大于-100°C。

[0047] 为了在性质上同时为弹性体的和热塑性的,TPE必须具有足够不相容的嵌段(即,由于其各自的质量、其各自的极性或其各自的Tg值而不同)从而保持其弹性体嵌段或热塑性嵌段的自身性质。

[0048] TPE可以为具有少量嵌段(小于5,通常2或3)的共聚物,在该情况下这些嵌段优选具有大于15 000g/mol的高重量。这些TPE可以例如为包含热塑性嵌段和弹性体嵌段的二嵌段共聚物。它们通常还为三嵌段弹性体,所述三嵌段弹性体具有通过柔性链段连接的两个刚性链段。刚性链段和柔性链段可以线型排列,或者以星形支化构造或支化构造排列。通常地,这些链段或嵌段中的每一个通常包含至少大于5个,通常至少大于10个基本单元(例如对于苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物为苯乙烯单元和丁二烯单元)。

[0049] TPE还可以包含大量小嵌段(大于30,通常50至500),在该情况下这些嵌段优选具有相对低的重量,例如500至5000g/mol;这些TPE将在下文被称为多嵌段TPE和弹性体嵌段/热塑性嵌段序列。

[0050] TPE可以以线型形式,具有至少三个分支的星形支化形式,支化形式或树状形式提供。

[0051] 例如,TPE为选自以下的共聚物:苯乙烯/异丁烯/苯乙烯(SIB)、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)、聚丁二烯/聚氨酯(TPU)、聚醚/聚酯(COPE)和聚醚/聚酰胺(PEBA)。

[0052] 上文以实例给出的TPE还有可能在根据本发明的组合物中彼此混合。

[0053] 在商业上可获得的TPE弹性体的实例可提及由Kuraray以名称Hybrar 5125出售或由Kraton以名称D1161出售的SIS型弹性体,或由Polimeri Europa以名称Europrene SOL T 166出售的线型SBS型弹性体或者由Kraton以名称D1184出售的星形支化SBS型弹性体。还可以提及由Dexco Polymers以名称Vector(例如Vector 4114或Vector 8508)销售的弹性体。在多嵌段TPE中,可以提及由Exxon销售的Vistamaxx TPE;由DSM以名称Arnitel销售或由DuPont以名称Hytrel销售或由Ticona以名称Riteflex销售的COPE TPE;由Arkema以名称PEBAX销售的PEBA TPE;或由Sartomer以名称TPU 7840销售或由BASF以名称Elastogran销售的TPU TPE。

[0054] • 官能化

[0055] 在特定安排中,根据本发明的组合物包含至少一种官能化弹性体。术语“官能化”理解为意指带有官能团,优选为包含如下官能的官能团,所述官能诸如共轭二烯官能、环氧官能、羧基官能、酸酐官能或酸酯官能。

[0056] 存在于弹性体中的官能通过本领域技术人员已知的方式,通过共聚或通过聚合后改性来获得,并且取决于制备方法,这些官能直接由链的主链携带或者由侧基携带。

[0057] 在优选的安排中,根据本发明的组合物包含至少一种包含共轭二烯官能的官能化弹性体。

[0058] 本领域技术人员公知的“共轭二烯官能”理解为意指两个连续的碳-碳双键的存在,其可以沿着弹性体的链或位于弹性体链的支链上(在这种情况下,将提及侧基官能)。

[0059] 在另一优选的安排中,根据本发明的橡胶组合物包含至少一种环氧官能化弹性体,优选包含一种环氧化二烯弹性体。

[0060] 存在于弹性体中的环氧官能通过共聚或通过聚合后改性而获得,取决于制备方法,例如,通过环氧化或共聚后弹性体链中存在的二烯官能团的任何其他改性,所述环氧官能直接由链的主链携带或者由侧基携带。

[0061] 环氧化弹性体可以例如以已知的方式通过等效的非环氧化弹性体的环氧化获得,例如通过基于氯代醇或溴代醇的方法或者基于过氧化氢、烷基氢过氧化物或过酸(如过乙酸或过甲酸)的方法;特别地参见Kautsch.Gummi Kunstst.,2004年,57(3),82。从而环氧官能在聚合物链中。特别可以提及的是环氧化天然橡胶(缩写为ENR);这样的ENR例如由Guthrie Polymer以名称ENR-25和ENR-50(环氧化度分别为25%和50%)出售。环氧化BR本身也是公知的,例如由Sartomer以名称Poly Bd(例如Poly Bd 605E)出售。环氧化SBR可以通过本领域技术人员公知的环氧化技术制得。

[0062] 环氧化弹性体也可以具有侧基环氧官能。在这种情况下,它们可以通过聚合后改性(例如,参见J.Appl.Polym.Sci.,1999年,73,1733),或通过单体与带有环氧官能的单体的自由基共聚,特别是包含环氧官能的甲基丙烯酸酯,如例如甲基丙烯酸缩水甘油酯(聚合物合成领域的技术人员公知的自由基聚合,例如参见Macromolecules,1998年,31,2822或US20110098404)或通过使用带有环氧官能的腈氧化物来获得。

[0063] 带有环氧基团的二烯弹性体已经例如描述于US 2003/120007或EP 0 763 564、US 6 903 165或EP 1 403 287。

[0064] 环氧化烯烃弹性体及其制备方法是本领域技术人员公知的。带有环氧基团的烯烃弹性体例如已经描述于文献EP 0 247 580和US 5 576 080中。Arkema以商品名Lotader AX8840和Lotader AX8900在商业上提供环氧化聚乙烯。

[0065] 在环氧化弹性体为环氧化二烯弹性体的优选情况下,环氧化弹性体选自环氧化天然橡胶(NR)(缩写为ENR)、环氧化合聚异戊二烯(IR)、优选具有大于90%的顺式-1,4-键含量的环氧化聚丁二烯(BR)、环氧化丁二烯/苯乙烯共聚物(SBR)和这些弹性体的混合物。

[0066] 交联体系

[0067] 交联体系可以为轮胎橡胶组合物领域的本领域技术人员已知的任何类型的体系。

[0068] 以本领域技术人员已知的方式,弹性体可以根据所述弹性体的性质以多种方式进行交联。

[0069] 在弹性体主要为热塑性弹性体的特定安排中,可以不使用任何交联体系,并且热塑性嵌段的凝固可以通过热塑性嵌段的物理交联的形式有效地加强弹性体。在弹性体主要为热塑性弹性体的另一特定安排中,交联体系可以优选基于一种或多种过氧化物化合物,如例如在文献WO 2017/103387中描述的,或者交联可以通过辐射进行,如例如在WO 2017/064091中描述的。

[0070] 在构成根据本发明的橡胶组合物的弹性体主要包含二烯弹性体的特定安排中,交

联体系可以基于硫或在一种或多种过氧化物化合物或基于一种或多种秋兰姆多硫化物类型的化合物。

[0071] 当使根据本发明的组合物的弹性体官能化时,可以根据弹性体携带的官能的性质来使用特定的交联剂。因此,特别地可以通过多元酸来使上述的环氧化弹性体交联,或者通过多元亲二烯体来使上述的具有共轭双键的弹性体交联。

[0072] • 硫

[0073] 在根据本发明的组合物包含二烯弹性体的特定情况下,交联体系可以优先基于硫。则涉及硫化体系。硫可以以任何形式提供,特别是以分子硫或硫供体试剂的形式提供。还优选存在至少一种硫化促进剂,并且任选地,也优选地,可以使用各种已知的硫化活化剂,例如氧化锌、硬脂酸或等效化合物,例如硬脂酸盐和过渡金属的盐,胍衍生物(特别是二苯基胍),或者还已知的硫化阻滞剂。

[0074] 以在0.5phr至12phr之间,特别地在1phr至10phr之间的优选含量使用硫。优选以在0.5phr至10phr之间,更优选在0.5phr至5phr之间,非常优选在0.5phr和3phr之间的含量使用硫化促进剂。

[0075] 作为促进剂,可使用能够充当在硫的存在下二烯弹性体的硫化的促进剂的任何化合物,特别是噻唑型促进剂和它们的衍生物,或者亚磺酰胺、秋兰姆、二硫代氨基甲酸酯、二硫代磷酸酯、硫脲和黄原酸酯型促进剂。作为这种促进剂的例子,可特别提及以下化合物:二巯基苯并噻唑二硫化物(缩写为MBTS)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(DCBS)、N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰胺(TBBS)、N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰亚胺(TBSI)、四苄基秋兰姆二硫化物(TBZTD)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(ZBEC)和这些化合物的混合物。

[0076] • 过氧化物

[0077] 在根据本发明的组合物包含二烯弹性体或热塑性弹性体的特定情况下,交联体系优选基于一种或多种过氧化物化合物,所述一种或多种过氧化物化合物占0.01phr至10phr。

[0078] 根据本发明可以使用的过氧化物可以是本领域技术人员已知的任何过氧化物。

[0079] 优选地,过氧化物选自有机过氧化物。

[0080] “有机过氧化物”理解为意指有机化合物,即含有碳并包含-O-O-基团(通过单个共价键合的两个氧原子)的化合物。

[0081] 在交联过程中,有机过氧化物在其不稳定的O-O键处分解以得到自由基。这些自由基使得能够产生交联键。

[0082] 根据一个实施方案,有机过氧化物选自二烷基过氧化物、单过氧碳酸酯、二酰基过氧化物、过氧缩酮、过氧化酯及其混合物。

[0083] 优选地,二烷基过氧化物选自过氧化二枯基、过氧化二(叔丁基)、过氧化叔丁基枯基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己-3-炔、2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧)己-3-炔, $\alpha, \alpha'$ -二[(叔丁基过氧)异丙基]苯、 $\alpha, \alpha'$ -二[(叔戊基过氧)异丙基]苯、二(叔戊基)过氧化物、1,3,5-三[(叔丁基过氧)异丙基]苯、1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧)丁醇以及1,3-二甲基-3-(叔戊基过氧)丁醇及其混合物。

[0084] 过氧化二枯基和1,3-和1,4-异丙基枯基枯基过氧化物(例如,由Arkema以商品名Luperox®DC60出售的)也是有利的。

[0085] 也可以使用一些单过氧碳酸酯,例如00-叔丁基-0-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、00-叔丁基-0-异丙基单过氧碳酸酯、00-叔戊基-0-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯及其混合物。

[0086] 在二酰基过氧化物中,优选的过氧化物为过氧化苯甲酰。

[0087] 在过氧缩酮中,优选的过氧化物选自:1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯、3,3-二(叔丁基过氧)丁酸乙酯、2,2-二(叔戊基过氧)丙烷、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷(或甲基乙基酮过氧化物环状三聚体)、3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-环三氧庚烷、4,4-双(叔戊基过氧)戊酸正丁酯、3,3-二(叔戊基过氧)丁酸乙酯、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷及其混合物。

[0088] 优选地,过氧化酯选自过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯及其混合物。

[0089] 特别优选地,有机过氧化物特别优选地选自过氧化二枯基、芳基或二芳基过氧化物、过氧二乙酰、过氧化苯甲酰、过氧化二苯甲酰、过氧化二(叔丁基)、过氧化叔丁基枯基、2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷、4,4-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯、00-(叔丁基)-0-(2-乙基己基)单过氧碳酸酯、碳酸叔丁基过氧化异丙酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、1,3(4)-双(叔丁基过氧化异丙基)苯及其混合物,更优选地,有机过氧化物选自过氧化二枯基、4,4-二(叔丁基过氧)戊酸正丁酯、单过氧碳酸00-(叔丁基)-0-(2-乙基己基)酯、碳酸叔丁基过氧化异丙酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、1,3(4)-双(叔丁基过氧化异丙基)苯及其混合物。

[0090] • 秋兰姆多硫化物

[0091] 在根据本发明的组合物包含二烯弹性体,交联体系优选基于一种或多种秋兰姆多硫化物型的化合物的特定情况下,所述一种或多种秋兰姆多硫化物化合物占0.5phr至15phr。

[0092] 在固化之后,这种交联剂经证实将足够的内聚力贡献至组合物,而在其上赋予真正的交联:交联(其可经由本领域技术人员已知的常规膨胀法进行测量)实际上接近检测阈值。优选地,秋兰姆多硫化物的含量为0.5phr至10phr之间,更优选在1phr至5phr范围内。这些化合物是本领域技术人员已知的,并且例如在文献WO 2011/092124中有所描述。可以用作化学交联体系的秋兰姆多硫化物化合物可以提及四苄基秋兰姆二硫化物(TBzTD)、四甲基秋兰姆二硫化物(TMTD)、双亚戊基秋兰姆四硫化物(DPTT)以及这些化合物的混合物。

[0093] • 多元酸

[0094] 在根据本发明的组合物包含环氧官能化弹性体的特定情况下,交联体系优选基于一种或多种多元酸化合物,所述多元酸化合物占0.2phr至100phr,优选0.2phr至50phr,更优选0.9phr至25phr。

[0095] 诸如二元酸的多元酸化合物理解为意指包含几种羧酸官能的化合物,例如两个在基团A的任一侧上携带的羧酸官能,A为包含1至1800个碳原子的二价烃基。这些化合物例如在申请WO 2014/095582中有所描述。基于一种或多种多元酸化合物的所述交联体系相对于

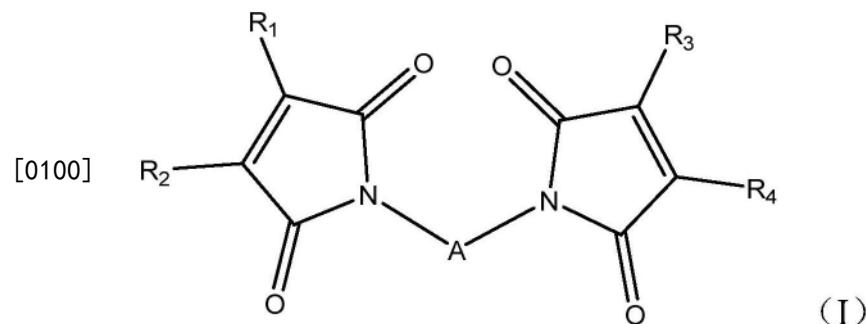
在多元酸化合物上存在的羧酸官能还包含占0.01至4摩尔当量，优选0.01至3摩尔当量的咪唑。作为可用于化学交联体系的咪唑化合物，可以提及1,2-二甲基咪唑、1-癸基-2-甲基咪唑或1-苄基-2-甲基咪唑，优选为1-苄基-2-甲基咪唑。

[0096] 本领域技术人员公知的表述“摩尔当量”应理解为意指化合物或所涉及的官能的摩尔数与参考化合物或参考官能的摩尔数的商。因此，当使用1摩尔化合物或官能A时，相对于化合物或官能A的2当量的化合物或官能B代表2摩尔的化合物或官能B。

[0097] • 多元亲二烯体

[0098] 在根据本发明的组合物包含含有共轭二烯官能的官能化弹性体的特定情况下，交联体系优选基于一种或多种多元亲二烯体。

[0099] 特别合适的是通式(I)的化合物：



[0101] 其中

[0102] -A表示共价键或包含至少1个碳原子的烃基，所述烃基任选地被一个或多个杂原子取代并任选地被一个或多个杂原子中断，

[0103] -R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>彼此独立地表示相同或不同的基团，所述基团选自氢原子和烃基，一方面的R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>和另一方面R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>可以与它们所连接至的环的碳原子一起形成环。

[0104] 优选地，在通式(I)的多元亲二烯体中，A表示共价键或包含1至1800个碳原子，优选2至300个碳原子，更优选2至100个碳原子并且非常优选2至50个碳原子的二价烃基。碳原子在1800以上时，多元亲二烯体是一种不太有效的交联剂。因此，A优选表示包含3至50个碳原子，优选5至50个碳原子，更优选8至50个碳原子并且还更优选10至40个碳原子的二价烃基。

[0105] 优选地，A为脂族类型或芳族类型的二价基团或包含至少脂族部分和芳族部件的基团，优选芳族类型二烯基团或包含至少脂族部分和芳族部分的基团。更优选地，A为包含至少脂族部分和亚芳基-二亚烷基类型或亚烷基-二亚芳基类型的芳族部分的二价基团；特别地A优选为亚苯基-二亚烷基(如亚苯基-二亚甲基或亚苯基-二亚乙基)基团或亚烷基-二亚苯基(如亚甲基-二亚苯基)基团。

[0106] 优选地，当A被中断时，它由至少一种选自氧、氮和硫(优选氧)的杂原子中断。

[0107] 根据优选实施方案，A由至少一种选自烷基、环烷基烷基、芳基，芳烷基、羟基、烷氨基、氨基和羰基的基团取代。

[0108] 基团R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>彼此独立地表示相同或不同的基团，所述基团选自氢原子、具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基和具有7至25个碳原子的芳烷基；这些基团可任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代，一方面的R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>和另一方面R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>可以与它们所连接至的环的碳原子一起形成环，所述环选自包

含5至12个碳原子(优选5或6个碳原子)的芳族环、杂芳族环或脂族环。优选地, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 彼此独立地表示相同或不同的基团,所述基团选自氢原子和直链或直链的具有1至6个碳原子的烷基;这些基团可任选地被取代。

[0109] 优选地,在根据本发明的组合物中,多元亲二烯体的含量在0.2phr至100phr,优选0.2phr至50phr的范围内。这是因为多元亲二烯体在0.2phr以下,则交联的效果不明显,而多元亲二烯体在100phr以上,则多元亲二烯体(交联剂)相对于聚合物基质在重量上占主导地位。因此,优选地,多元亲二烯体的含量在0.4phr至27phr,优选在0.9phr至20phr的范围内。

[0110] 用于本发明需求的多元亲二烯体可商购获得或通过本领域技术人员根据公知的技术(如例如在文献Walter W.Wright and Michael Hallden-Abberton, "Polyimides", in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002年,Wiley-VCH, Weinheim.doi: 10.1002/14356007.a21\_253中描述的路线)而容易制得。

[0111] 例如,作为用于本发明需求的可商购获得的多元亲二烯体可以提及双马来酰亚胺和双柠康酰亚胺。

[0112] 在优选的安排中,根据本发明的橡胶组合物不含除了上述其中一种交联体系之外的交联体系。特别地,当交联体系基于一种或多种过氧化物化合物、基于一种或多种多元亲二烯体化合物或者基于一种或多种二酸化合物,优选不含硫化体系,或含有小于1phr,优选小于0.5phr,更优选小于0.2phr的硫化体系。同样,该组合物优选不含本领域技术人员已知的任何硫化活化剂或硫化促进剂,或包含小于1phr,优选小于0.5phr,更优选小于0.2phr的硫化活化剂或硫化促进剂。

[0113] 当包括在根据本发明的组合物中的交联体系优选基于一种或多种秋兰姆硫化物类型的化合物时,优选不需要另一种交联剂,或硫或其他额外的硫化剂(硫供体,硫化活化剂或硫化促进剂)的存在。因此,本发明的组合物可优选不含硫或不含这些额外的硫化剂,或包含小于1phr,优选小于0.5phr,更优选小于0.2phr的仅非常少量的硫或这些额外的硫化剂。

[0114] 根据另一个优选的实施方案,本发明的组合物也可不含锌或氧化锌(已知为硫化活化剂),或优选包含小于1phr,优选小于0.5phr,更优选小于0.2phr的仅非常少量的锌或氧化锌。

[0115] 在交联体系不基于硫的优选安排中,根据本发明的橡胶组合物优选不含分子硫,或包含小于1phr,优选小于0.5phr,更优选小于0.2phr的分子硫。

[0116] 增强填料

[0117] 本发明的橡胶组合物可以包含一种或多种增强填料。

[0118] 可使用能够增强可用于特别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),无机填料(如二氧化硅),或这两类填料的混合物。

[0119] 所有炭黑,特别是常规用于轮胎或其胎面的炭黑适合作为炭黑。在后者中,更特别地提及100、200和300系列的增强炭黑,或500、600或700系列(ASTM D-1765-2017级)的炭黑,如例如N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375、N550、N683和N772炭黑。这些炭黑可以以商业上可获得的分离状态使用,或以任何其他形式使用,例如作为所用一些橡胶添加剂的载体。炭黑可以例如已经以母料的形式掺入二烯弹性体,特别是异戊二烯弹性体中

(参见例如申请WO 97/36724-A2和WO 99/16600-A1)。

[0120] 作为除了炭黑之外的有机填料的例子,可提及如申请WO2006/069792-A1、WO2006/069793-A1、WO2008/003434-A1和WO2008/003435-A1中描述的官能化的聚乙烯基有机填料。

[0121] “增强无机填料”在本文中应被理解为意指任何无机或矿物填料,无论其颜色及其来源(天然的或合成的),其相对于炭黑也称作“白填料”、“透明填料”或甚至“非黑填料”,其能够单独增强旨在用于制造轮胎的橡胶组合物而无需除了中间偶联剂之外的方法。以已知的方式,某些增强无机填料特别地特征在于其表面上羟基(-OH)的存在。

[0122] 硅质类型的矿物填料,特别是二氧化硅(SiO<sub>2</sub>),或铝质类型的矿物填料,特别是氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),特别适合作为增强无机填料。所用的二氧化硅可为本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅,特别是BET表面积和CTAB比表面积均小于450m<sup>2</sup>/g,优选30m<sup>2</sup>/g至400m<sup>2</sup>/g范围内,特别是60m<sup>2</sup>/g至300m<sup>2</sup>/g的沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。可以使用任何类型的沉淀二氧化硅,特别是高度可分散的沉淀二氧化硅(对于“高度可分散”或“高度可分散的二氧化硅”称为“HDS”)。这些沉淀的二氧化硅(其是高度可分散的或不是高度可分散的)是本领域技术人员众所周知的。可以提及例如在申请WO 03/016215-A1和WO 03/016387-A1中描述的二氧化硅。在商业HDS二氧化硅中,尤其可以使用来自Evonik的Ultrasil® 5000GR和Ultrasil® 7000GR二氧化硅或来自Solvay的Zeosil® 1085GR、Zeosil® 1115MP、Zeosil® 1165MP、Zeosil® Premium 200MP和Zeosil® HRS 1200MP二氧化硅。作为非HDS二氧化硅,可以使用以下市售二氧化硅:来自Evonik的Ultrasil® VN2GR和Ultrasil® VN3GR二氧化硅,来自Solvay的Zeosil® 175GR二氧化硅或来自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。

[0123] 在本文中,BET比表面积使用在“The Journal of the American Chemical Society”(第60卷,第309页,1938年2月)中描述的Brunauer-Emmett-Teller法通过气体吸附加以确定,更具体地根据2010年六月的标准NF ISO 5794-1,附录E[多点(5个点)体积法-气体:氮气-真空下脱气:在160°C下1小时-相对压力p/po范围:0.05至0.17]的改编的方法加以确定。

[0124] 对于例如二氧化硅的无机填料,例如,CTAB比表面积值根据2010年6月的标准NF ISO 5794-1,附录G加以确定。该方法基于CTAB(N-十六烷基-N,N,N-三甲基溴化铵)对增强填料的“外”表面的吸附。

[0125] 对于炭黑,STSA比表面积根据标准ASTM D6556-2016加以确定。

[0126] 作为能够在本发明的橡胶组合物中使用的无机填料的其他实例,可再次提及铝质类型的矿物填料,特别是氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化铝、氢氧化铝、铝硅酸盐、氧化钛、碳化硅或氮化硅,例如在申请WO 99/28376-A2、WO 00/73372-A1、WO 02/053634-A1、WO2004/003067-A1、WO2004/056915-A2、US 6 610 261-B1和US 6 747 087-B2中描述的所有增强类型。特别地可以提及氧化铝Baikalox A125或CR125(Baïkowski)、APA-100RDX(Condea)、铝氧化物C(Evonik)或AKP-G015(Sumitomo Chemicals)。

[0127] 增强无机填料以何种物理状态提供并不重要,无论其为粉末、微珠、颗粒、或珠的形式或任何其他适当的致密化形式。当然,增强无机填料也理解为意指不同增强无机填料,特别是如上所述的二氧化硅的混合物。

[0128] 本领域技术人员知道如何特别地根据有关轮胎的类型(例如用于摩托车、乘用车辆或诸如货车或重型负载车辆的多用途车辆的轮胎)来调节增强填料的含量。优选地,总增强填料(炭黑和/或诸如二氧化硅的增强无机填料)的含量为10phr至200phr之间,更优选为25phr至180phr之间,最佳值根据特定的目标应用以已知的方式而不同。

[0129] 为了将增强无机填料偶联至二烯弹性体,以已知的方式可以使用旨在在无机填料(其粒子表面)和二烯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)。特别地使用至少双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。“双官能”理解为意指具有能够与无机填料相互作用的第一官能团和能够与二烯弹性体相互作用的第二官能团的化合物。例如,这种双官能化合物可包含含有硅原子的第一官能团,所述第一官能团能够与无机填料的羟基相互作用,以及含有硫原子的第二官能团,所述第二官能团能够与二烯弹性体相互作用。

[0130] 优选地,有机硅烷选自有机硅烷多硫化物(对称的或不对称的),例如双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,缩写为TESPT,由Evonik以名称Si69出售,或双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,缩写为TESPD,由Evonik以名称Si75出售,聚有机硅氧烷、巯基硅烷、封端的巯基硅烷,如S-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)辛烷硫醇盐,由Momentive以名称NXT硅烷出售。更优选地,有机硅烷为有机硅烷多硫化物。

[0131] 本发明组合物中的偶联剂的含量优选小于或等于35phr,理解为通常希望尽可能少地使用。通常地,偶联剂的含量为相对于增强无机填料的量0.5重量%至15重量%。其含量优选在0.5phr至20phr的范围内,更优选在3phr至10phr的范围内。根据本发明组合物中使用增强无机填料的含量,本领域技术人员容易地调节该含量。

[0132] 本领域技术人员将理解可以使用具有另一性质的增强填料作为上述增强无机填料的替代,前提是具有另一性质的该增强填料覆盖有如二氧化硅的无机层,或者在其表面包含需要使用偶联剂从而在填料和二烯弹性体之间形成键的官能位点,特别是羟基位点。举例来说,可以提及部分或完全覆盖有二氧化硅的炭黑或由二氧化硅改性的炭黑,例如但不限于来自Cabot公司的CRX2000系列或CRX4000系列的Ecoblack®类型的填料。

### [0133] 多酚化合物

[0134] 根据本发明的组合物包含至少一种多酚化合物,该多酚化合物包含至少三个包含6个碳原子的芳环,每个芳环带有至少两个邻位羟基。

[0135] 邻位理解为意指由芳环携带的两个羟基相对于彼此处于邻位。

[0136] 多酚化合物的摩尔质量优选大于600g/mol,优选大于800g/mol,以优选的方式大于1000g/mol,并且以非常优选的方式大于1200g/mol。

[0137] 优选地,多酚化合物选自棓单宁,即棓酸与多元醇的酯,所述多元醇优选选自戊糖和己糖。优选地,多酚化合物选自葡萄糖与棓酸的酯,以优选的方式选自包含3至10个棓酰基单元,优选包含5至10个棓酰基单元的聚棓酰基葡萄糖。以优选的方式,多酚化合物选自三棓酰基葡萄糖、五棓酰基葡萄糖和十棓酰基葡萄糖,并且优选选自1,2,6-三棓酰基葡萄糖、1,3,6-三棓酰基葡萄糖、1,2,3,4,6-五棓酰基葡萄糖和单宁酸(或 $\beta$ -D-葡萄糖五(3,4-二羟基-5-((3,4,5-三羟基苯甲酰基)氧基)苯甲酸酯)。非常优选地,多酚化合物为单宁酸。

[0138] 根据本发明的橡胶组合物特别地由于多酚化合物的存在而表现出对金属增强元件特别有利的粘附性特征,尤其是对于复合材料的组成,并且非常特别地是对于用于轮胎

的复合材料的组成,这对于增强元件是否覆盖有特定金属或合金的情况均如此。

[0139] 根据本发明的橡胶组合物优选包含0.1phr至30phr的多酚化合物,优选2phr至30phr,非常优选5phr至25phr。在0.1phr以下,多酚化合物对根据本发明的橡胶组合物的粘附性能没有明显的影响。在30phr以上,则不再观察到明显的益处。

[0140] 出人意料地,在无需使用钴盐的情况下,获得了根据本发明的组合物对增强帘线的非常良好的粘附性。因此,如本领域技术人员所知,根据本发明的组合物优选不含钴盐,并且其已知的效果是粘附性的改善,或者包含小于1phr,优选小于0.5phr,更优选小于0.2phr,非常优选小于0.1phr的钴盐。

[0141] 各种添加剂

[0142] 符合本发明的橡胶组合物还可以包含本领域技术人员已知的并通常用于轮胎橡胶组合物,特别是内层组合物的所有或部分常规添加剂,如在本专利申请中随后定义的那样,如例如增塑剂(增塑油和/或增塑树脂)、除上述那些之外的增强或非增强填料、颜料、保护剂(例如抗臭氧蜡)、化学抗臭氧剂或抗氧化剂、抗疲劳剂或增强树脂(如例如在申请W0 02/10269中描述的)。

[0143] 除了任选的偶联剂之外,这些组合物也可包含偶联活化剂,其为覆盖无机填料的试剂或更通常的加工助剂,所述加工助剂能够以已知的方式通过改进填料在橡胶基质中的分散和降低组合物的粘度而改进其在未加工态下的加工能力;这些试剂例如为可水解的硅烷,例如烷基烷氧基硅烷(例如辛基三乙氧基硅烷或硅烷辛基)、多元醇、聚醚、伯、仲或叔胺,或羟基化或可水解的聚有机硅氧烷。

[0144] 橡胶组合物的制备

[0145] 根据本发明的橡胶组合物使用本领域技术人员公知的两个制备阶段在适当的混合器中制得:

[0146] -热机械加工或捏合的阶段,其可以在单个热机械阶段中进行,在该阶段中,将所有必要的组分(特别是弹性体基质、多酚化合物、填料、任选的其他各种添加剂)引入适当的混合器中,例如标准密闭式混合器(例如“Banbury”型)。填料在弹性体中的掺入可以通过热机械捏合进行一次或多次。在填料(特别是炭黑)已经以母料的形式全部或部分地掺入弹性体的情况下,例如在申请W0 97/36724和W0 99/16600中描述的,将母料直接捏合,并且如果合适的话,掺入组合物中存在的不为母料形式的其他弹性体或填料,以及任选的其他添加剂。

[0147] 热机械捏合在直至最高温度在110°C至200°C之间,优选在130°C至185°C之间的高温下进行通常在2分钟至10分钟之间的时间段。

[0148] -随后可以在将第一阶段得到的混合物冷却至较低温度(通常小于120°C,例如在40°C至100°C之间)之后,在开放式混合器(如开炼机)中进行机械加工的第二阶段。

[0149] 在第一阶段或第二阶段期间,当进行第二阶段时,根据本领域技术人员的知识将添加任选的交联体系。例如,通常在第一阶段期间添加基于多元酸或基于多元亲二烯体的交联体系。通常在第二阶段期间添加基于过氧化物或硫的交联体系。

[0150] 然后将由此获得的最终组合物压延成例如特别是用于实验室表征的片材或板材的形式,或以橡胶半成品(或成型元件)的形式挤出。

[0151] 组合物可以处于未加工状态(在交联或硫化之前)或处于固化状态(交联或硫化之

后),可以是可用于轮胎中的半成品。

[0152] 固化以本领域技术人员已知的方式在通常130°C至200°C之间的温度下,在压力下进行足够时间,所述时间可例如在5至90分钟之间变化,所述时间随着固化温度、采用的交联体系、所考虑的组合物的交联动力学或轮胎的尺寸而变化。

[0153] 复合材料

[0154] 本发明还涉及基于至少一种增强元件和根据本发明的橡胶组合物的复合材料。

[0155] 表述“基于至少增强元件和根据本发明的组合物的复合材料”应理解为意指包括增强元件和所述组合物的复合材料,在复合材料制造的各个阶段,特别是在组合物的交联期间或在组合物交联之前的复合材料的制造期间,组合物可以与增强元件的表面反应。

[0156] 所述增强元件为丝状元件。它可以全部或部分为金属或织物。

[0157] 特别地,所述增强元件可以为织物性质的,即由有机材料(特别是聚合材料)或无机材料(如例如玻璃、石英、玄武岩或碳)制成。聚合材料可以为热塑性类型的,如例如脂族聚酰胺,特别是聚酰胺6,6,和聚酯,特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯。聚合材料可以为非热塑性类型的,例如芳族聚酰胺,特别是芳纶,和纤维素,天然的或人造的,特别是人造丝。

[0158] 在特定的安排中,所述增强元件包括金属表面。

[0159] 增强元件的金属表面构成所述元件的表面的至少一部分,并且优选整个表面,并且旨在与本发明的组合物直接接触。优选地,增强元件为金属的,即由金属材料形成。

[0160] 根据本发明的组合物涂覆增强元件的至少一部分,优选整个所述元件。

[0161] 根据本发明的第一可替代形式,增强元件的金属表面由与增强元件的其余部分不同的材料制成。换言之,增强元件由至少部分地,优选完全地覆盖有构成金属表面的金属层的材料制成。本质上,至少部分地,优选完全地被金属表面覆盖的材料为金属的或非金属的,优选为金属的。

[0162] 根据本发明的第二可替代形式,增强元件由一种相同的材料制成,在这种情况下,增强元件由与金属表面的金属相同的金属制成。

[0163] 根据本发明的一个实施方案,金属表面包括选自铁、铜、锌、锡、铝、钴、镍和包括这些金属中的至少一种的合金的金属。合金例如可以为二元或三元合金,例如钢、青铜和黄铜。优选地,金属表面的金属为铁、铜、锡、锌或包括这些金属中的至少一种的合金。更优选地,金属表面的金属为钢、黄铜(Cu-Zn合金)、锌或青铜(Cu-Sn合金),还更优选为黄铜或钢,非常优选为黄铜。

[0164] 在本专利申请中,表述“金属表面的金属是以下表示的金属”等于说金属表面由以下表示的金属制成。例如,上面写的表述“金属表面的金属为黄铜”是指金属表面由黄铜制成。由于某些金属在与环境空气接触时会经受氧化,因此该金属可能会被部分氧化。

[0165] 当金属表面由钢制成时,钢优选为碳钢或不锈钢。当钢为碳钢时,其碳含量优选在0.01%至1.2%之间或在0.05%至1.2%之间,或者在0.2%至1.2%之间,特别是在0.4%至1.1%之间。当钢为不锈钢时,其优选包含至少11%的铬和至少50%的铁。

[0166] 根据优选的实施方案,复合材料为增强产品,其包括多个如上定义的增强元件和压延橡胶,在压延橡胶中嵌入有增强元件,该压延橡胶由根据本发明的橡胶组合物组成。根据该实施方案,增强元件通常沿着主方向并排布置。对于在轮胎中设想的应用,复合材料因此可以构成轮胎增强件。

[0167] 根据本发明的复合材料可以处于未加工状态(橡胶组合物交联之前)或处于固化状态(橡胶组合物交联之后)。在使增强元件与根据本发明的橡胶组合物接触之后,使复合材料固化。

[0168] 可以通过包括以下步骤的方法来制造复合材料:

[0169] -生产根据本发明的组合物的两个层,

[0170] -通过将增强元件放置在两个层之间而将增强元件夹在两个层中,

[0171] -如何合适的话,使复合材料固化。

[0172] 可替代地,可以通过将增强元件沉积在层的一部分上,然后将该层自身折叠以覆盖增强元件,从而将增强元件夹在层的整个长度或部分长度上来制造复合材料。

[0173] 这些层可以通过压延来生产。在复合材料的固化过程中,橡胶组合物是交联的。

[0174] 当将复合材料旨在用作轮胎中的增强件时,复合材料的固化通常在外胎的固化期间进行。

[0175] 轮胎

[0176] 轮胎是本发明的另一主题,所述轮胎具有包含根据本发明的组合物或复合材料的基本特征。轮胎可以处于未加工状态(橡胶组合物交联之前)或处于固化状态(橡胶组合物交联之后)。通常,在轮胎的制造过程中,组合物或复合材料以未加工的状态(即,橡胶组合物交联之前)沉积在轮胎固化阶段之前的轮胎结构中。

[0177] 本发明更特别地涉及旨在装配乘用车辆类型的机动车辆、SUV(“运动型多用途车”)、或两轮车辆(特别是摩托车)、或航空器、或选自货车、重型负载车辆(即地铁、大客车、重型道路运输车辆(卡车、拖拉机、拖车)或越野车辆)的工业车辆、如重型农业车辆或土木工程车辆以及其他车辆的轮胎。

[0178] 可以在轮胎内定义三种类型的区域:

[0179] • 与环境空气接触的径向外部区域,该区域基本上由轮胎的胎面和外胎侧组成。外胎侧为在胎冠和胎圈之间的相对于轮胎内腔位于胎体增强件的外部的弹性体层,从而完全或部分覆盖胎体增强件从胎冠延伸至胎圈的区域。

[0180] • 与充气气体接触的径向内部区域,该区域通常由对充气气体气密的层(有时称为内部气密层或内衬)组成。

[0181] • 轮胎的内在区域,即在外部区域和内部区域之间的区域。该区域包括在此被称为轮胎内层的层或帘布层。这些层为例如胎体帘布层、胎面底层、轮胎带束帘布层或任何其它不与环境空气或轮胎的充气气体接触的层。

[0182] 本说明书中定义的组合物特别好地适合于轮胎的内层。

[0183] 因此,本发明还涉及一种轮胎,其包括内层,所述内层包含根据本发明的组合物或复合材料。根据本发明,内层可以选自胎体帘布层、胎冠帘布层、胎圈线填充物、胎冠脚、脱离联接层、胎面底层以及这些内层的组合。优选地,内层选自胎体帘布层、胎冠帘布层、胎圈线填充物、胎冠脚、脱离联接层以及这些内层的组合。

[0184] 除上述主题以外,本发明还涉及以下方面中描述的至少一个主题:

[0185] 1. 一种橡胶组合物,其基于至少一种弹性体、增强填料、交联体系和至少一种多酚化合物,所述多酚化合物包含至少三个包含6个碳原子的芳环,每个芳环带有至少两个邻位羟基。

- [0186] 2. 根据前一点所述的组合物, 其中, 所述多酚化合物的摩尔质量大于600g/mol。
- [0187] 3. 根据前述点中任一点所述的橡胶组合物, 其中, 所述多酚化合物选自棓单宁, 优选选自棓酸与选自戊糖和己糖的多元醇的酯。
- [0188] 4. 根据前述点中任一点所述的橡胶组合物, 其中, 所述多酚化合物选自葡萄糖与棓酸的酯, 以优选的方式选自包含3至10, 优选5至10个棓酰基单元的聚棓酰基葡萄糖。
- [0189] 5. 根据前述点中任一点所述的橡胶组合物, 其中, 所述多酚化合物选自三棓酰基葡萄糖、五棓酰基葡萄糖和十棓酰基葡萄糖, 优选选自1,2,6-三棓酰基葡萄糖、1,3,6-三棓酰基葡萄糖、1,2,3,4,6-五棓酰基葡萄糖和单宁酸。
- [0190] 6. 根据前述点中任一点所述的组合物, 其中, 橡胶组合物中多酚化合物的含量在0.1phr至30phr之间。
- [0191] 7. 根据前述点中任一点所述的组合物, 其中, 所述组合物不含钴盐或包含小于1phr的钴盐。
- [0192] 8. 根据前述点中任一点所述的组合物, 其中, 所述橡胶组合物包含至少一种弹性体, 所述弹性体选自二烯、烯烃和热塑性弹性体及其混合物。
- [0193] 9. 根据前一点所述的橡胶组合物, 其包含至少一种二烯弹性体或至少一种热塑性弹性体。
- [0194] 10. 根据前一点所述的橡胶组合物, 其包含基于一种或多种过氧化物化合物的交联体系, 所述一种或多种过氧化物化合物占0.01phr至10phr。
- [0195] 11. 根据点9所述的橡胶组合物, 其包含基于一种或多种秋兰姆多硫化物类型的化合物的交联体系, 所述一种或多种秋兰姆多硫化物化合物占0.5phr至15phr。
- [0196] 12. 根据点1至9中任一点所述的橡胶组合物, 其包含至少一种官能化弹性体。
- [0197] 13. 根据前一点所述的橡胶组合物, 其包含至少一种环氧官能化弹性体。
- [0198] 14. 根据前一点所述的橡胶组合物, 其包含基于一种或多种多元酸化合物的交联体系, 所述一种或多种多元酸化合物占0.2phr至100phr。
- [0199] 15. 根据点12所述的橡胶组合物, 其包含至少一种包含共轭二烯官能的官能化弹性体。
- [0200] 16. 根据前一点所述的橡胶组合物, 其包含基于一种或多种多元亲二烯体的交联体系。
- [0201] 17. 根据点8所述的橡胶组合物, 其包含至少一种热塑性弹性体。
- [0202] 18. 根据前一点所述的橡胶组合物, 其不包含交联体系。
- [0203] 19. 根据前述点中任一点所述的橡胶组合物, 所述组合物不含分子硫或包含小于1phr的分子硫。
- [0204] 20. 根据点9所述的橡胶组合物, 其包含基于硫的交联体系, 以在0.5phr至12phr之间的优选含量使用。
- [0205] 21. 根据前述点中任一项所述的橡胶组合物, 所述组合物不含锌或氧化锌, 或包含优选小于1phr, 优选小于0.5phr, 更优选小于0.2phr的仅非常少量的锌或氧化锌。
- [0206] 22. 根据前述点中任一点所述的橡胶组合物, 其中, 所述增强填料包括炭黑、二氧化硅或炭黑和二氧化硅的混合物。
- [0207] 23. 根据前述点中任一点所述的橡胶组合物, 其中, 增强填料的含量在20phr至

200phr之间。

[0208] 24. 一种复合材料,其基于至少一种增强元件和根据前述点中任一点所述的组合物。

[0209] 25. 根据前一点所述的复合材料,其中,所述增强元件包括金属表面。

[0210] 26. 根据点24和25中任一点所述的复合材料,其中,所述增强元件的金属表面包括选自铁、铜、锌、锡、铝、钴、镍和包括这些金属中的至少一种的合金的金属。

[0211] 27. 根据点24至26中任一点所述的复合材料,其中,金属表面的金属为铁、铜、锡、锌或包括这些金属中的至少一种的合金。

[0212] 28. 根据点24至27中任一点所述的复合材料,其中,金属表面的金属为黄铜或钢。

[0213] 29. 一种轮胎,其包含根据点1至23中任一点所述的组合物。

[0214] 30. 一种轮胎,其包括内层,所述内层包含根据点1至23中任一点所述的组合物。

## 具体实施方式

[0215] 以下步骤用于制备不同的橡胶组合物:将弹性体和混合物的所有其他组分依次引入密闭式混合器中(最终填充度为:约70体积%),容器的初始温度约为60°C。然后,在一个阶段中进行热机械加工,直至达到150°C的最大“出料”温度。回收由此获得的混合物,然后在开放式混合器(均匀精整机)上在30°C下冷却,将所有物质混合。

[0216] 根据本领域技术人员的知识添加交联体系,在第一阶段期间添加多元酸交联体系,在第二阶段期间添加基于过氧化物和硫的交联体系。

[0217] 制得的橡胶组合物呈现于表1、2和3中。

[0218] 橡胶组合物和增强元件之间的粘合品质通过以下测试来测定,在所述测试中测量从经交联的橡胶组合物中抽出具有金属表面的单根丝线的段所需的力。为此,以测试样品的形式制备复合材料,该测试样品一方面包括作为增强元件的具有金属表面的单根金属丝线,另一方面包括包含在与增强元件接触后交联的橡胶组合物的弹性体混合物。

[0219] ●试样的准备

[0220] 橡胶组合物用于根据以下方案以试样形式制备复合材料:

[0221] 制备由两个板材组成的橡胶块,所述两个板材在固化前施加至彼此。块的两个板材由相同的橡胶组合物组成。正是在该块的制备过程中,将单独丝线置于处于未加工状态并且彼此间隔相等距离的两个板材之间,同时使单独丝线的端部在这些板材的任一侧上伸出足够的长度,用于随后的拉伸测试。包括单独丝线的块然后固化。举例来说,在当前情况下,在5.5吨的压力下,将块在170°C下固化5分钟至90分钟的时间(取决于组成)。

[0222] 单独丝线是由亮钢制成的丝线,或者覆盖有黄铜或锌的丝线。它们的直径为1.75mm;黄铜或锌涂层的厚度为200nm至1μm。

[0223] •粘附性测试

[0224] 在固化结束时,将由经交联的块和单根丝线形成的试样放置在拉伸测试机的钳口中,调节拉伸测试机的钳口以使得能够在给定的速度和给定的温度下(例如,在当前情况下,在100mm/min和环境温度下)隔离地测试每个部分。

[0225] 通过测量从试样中撕出节段的“撕出”力来表征粘附力水平。

[0226] 结果以相对于对照试样的基数100表示,所述对照试样含有性质上与所测试试样

相同的单独丝线。在表1至表3中,该对照试样分别为组合物“T1”、“T3”和“T7”。

[0227] 大于对照试样的值(任意地设定为100)的值表明改进的结果,即比对照试样更大的撕出力。

[0228] 在对照试样和根据本发明的试样上进行的粘附性测试的结果呈现于表1至表3中。

[0229] 当它们在粘附性测试中表现出大于100的值时,根据本发明的复合材料表现出极大改进的抗撕裂性,无论增强元件是否覆盖有特定金属或合金。

[0230] • 过氧化物交联

[0231] 表1

	T1	T2	C3	C2	C1
NR (1)	100	100	100	100	100
炭黑 (2)	50	50	50	50	50
过氧化二枯基	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
儿茶酚接枝的二烯聚合物 (4)	0	15	0	0	0
单宁酸 (5)	0		5	15	25
<b>粘附性测试结果</b>					
黄铜	100	2080	1700	4820	3880
钢	100	245	626	550	581
锌	100	n.m.	n.m.	1467	3100

[0234] 所有组分均以phr给出;n.m.=没有测量

[0235] (1)天然橡胶

[0236] (2)N326

[0237] (3)由Sigma-Aldrich供应

[0238] (4)聚(异戊二烯-共-二氢肉桂甲基丙烯酸酯),Mn=6500g/mol,Mw=15 300g/mol,3,4-二羟基芳基0.92meq/g,由Specific Polymers供应

[0239] (5)由Sigma-Aldrich供应的CAS 1401-55-4

[0240] 应注意,组合物“T1”不包含任何特定的多酚化合物。儿茶酚接枝的二烯聚合物对应于W02017/081387的教导。

[0241] • 二酸交联

[0242] 表2

	<i>T3</i>	<i>T4</i>	<i>T5</i>	<i>T6</i>	<i>CI</i>	
[0243]	<i>eNR25 (1)</i>	100	100	100	100	
	<i>二氧化硅 160 MP (2)</i>	60	60	60	60	
	<i>硅烷 Octeo (3)</i>	4.8	4.8	4.8	4.8	
	<i>6PPD (4)</i>	1.5	1.5	1.5	1.5	
	<i>二酸 PBACN (5)</i>	24.8	24.8	24.8	24.8	
	<i>咪唑 BMI (6)</i>	2.2	2.2	2.2	2.2	
	<i>3,4-二羟基氢化肉桂酸 (7)</i>	0	5	0	0	
	<i>葡萄糖 (8)</i>	0	0	2	0	
	<i>棓酸 (9)</i>	0	0	0	5	
	<i>单宁酸 (10)</i>	0	0	0	5	
<b>粘附性测试结果</b>						
黄铜		100	n.m.	125	400	
				402		
[0244]		<i>T3</i>	<i>T4</i>	<i>T5</i>	<i>T6</i>	<i>CI</i>
	钢	100	172	152	161	281
[0245]	所有组分均以phr给出					
[0246]	(1) 环氧化天然橡胶, 来自Guthrie Polymer的ENR-25;					
[0247]	(2) 二氧化硅160MP, 来自Rhodia的Zeosil 1165MP;					
[0248]	(3) 来自Degussa的Dynasylan Octeo;					
[0249]	(4) N- (1,3-二甲基丁基) -N-苯基-对-苯二胺(来自Flexsys的Santoflex 6-PPD);					
[0250]	(5) 聚(丙烯腈-共-丁二烯), 二羧基封端, Sigma-Aldrich, 参考号418870, Mn=3800g/mol;					
[0251]	(6) 1-苯基-2-甲基咪唑, CAS=13750-62-4, 来自Sigma-Aldrich;					
[0252]	(7) 来自Sigma-Aldrich的CAS=1078-61-1					
[0253]	(8) 来自Sigma-Aldrich的CAS=50-99-7					
[0254]	(9) 来自Sigma-Aldrich的CAS=149-91-7					
[0255]	(10) 来自Sigma-Aldrich的CAS=1401-55-4					
[0256]	应注意, 组合物“T3”不包含任何特定的多酚化合物。					
[0257]	• 硫交联					
[0258]	<u>表3</u>					

	<i>T7</i>	<i>CI</i>
[0259]	NR (1)	100
	N326 (2)	50
	6PPD (3)	1.5
	ZnO (4)	5
	硬脂酸 (5)	1.5
	CBS (6)	4
	不溶性硫	1
	单宁酸 (7)	25
<b>粘附性测试结果</b>		
	黄铜	100
	钢	100
	锌	100

[0260] 所有组分均以phr给出

[0261] (1)天然橡胶；

[0262] (2)炭黑N326(根据标准ASTM D-1765)

[0263] (3)N- (1,3-二甲基丁基) -N-苯基-对-苯二胺(来自Flexsys的Santoflex 6-PPD)；

[0264] (4)氧化锌,工业级,Umicore

[0265] (5)硬脂精(来自Uniqema的Pristerene 4931)

[0266] (6)来自Flexsys的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(Santocure CBS)

[0267] (7)来自Sigma-Aldrich的CAS=1401-55-4

[0268] 应注意,组合物“T7”不包含任何特定的多酚化合物。