

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680027109.8

[51] Int. Cl.

C08K 5/55 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 7 月 23 日

[11] 公开号 CN 101228224A

[22] 申请日 2006.5.11

[21] 申请号 200680027109.8

[30] 优先权

[32] 2005.5.26 [33] FR [31] 0505516

[86] 国际申请 PCT/EP2006/004437 2006.5.11

[87] 国际公布 WO2006/125534 法 2006.11.30

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.24

[71] 申请人 米其林技术公司

地址 法国克莱蒙 - 费朗

共同申请人 米其林研究和技术股份公司

[72] 发明人 J·C·阿劳约达席尔瓦 N·宾德

P·罗贝尔 S·斯特兰

A·维伊兰德

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 程大军

权利要求书 7 页 说明书 31 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于轮胎的包含有机硅偶合体系的橡胶组合物

[57] 摘要

本发明涉及轮胎和用于轮胎的橡胶组合物，所述组合物基于至少一种异戊二烯弹性体（例如天然橡胶）、增强填料（例如二氧化硅）和在所述增强无机填料与异戊二烯弹性体之间提供键合的偶合体系，所述偶合体系包含以下组合：作为第一偶合剂的硅烷硫化物化合物；作为第二偶合剂的至少双官能的有机硅化合物（例如有机硅烷或有机硅氧烷），其可以通过偶氮二羰基官能团（ $-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-$ ）而接枝到弹性体上。

1. 用于制造轮胎或轮胎半成品的橡胶组合物，其基于至少一种异戊二烯弹性体、作为增强填料的无机填料和(无机填料/异戊二烯弹性体)偶合体系，所述偶合体系在无机填料与异戊二烯弹性体之间提供键合，所述组合物特征在于所述偶合体系包含：

■ 硅烷硫化物化合物作为第一偶合剂(下文称“化合物 I”);

■ 至少双官能的有机硅化合物作为第二偶合剂(下文称“化合物 II”), 所述有机硅化合物可以一方面通过甲硅烷基官能团 G 而接枝到无机填料上，另一方面通过偶氮二羰基官能团而接枝到弹性体上，其具有下式：



其中：

- G 为具有与化合物硅原子相连的羟基或可水解基团的甲硅烷基官能团；

- Z 为连接偶氮二羰基官能团和甲硅烷基官能团的二价成键基团；

- A 代表一价烃基或式 $Z'-G'$ 的基团，其中：

○ Z' ，与 Z 相同或不同，为可以连接偶氮二羰基官能团与另一个甲硅烷基官能团 G' 的二价成键基团；

○ G' ，与 G 相同或不同，为具有另一个与硅原子相连的羟基或可水解基团的甲硅烷基官能团；

- A、Z 及适用的话 Z' 可以独立地包含杂原子。

2. 根据权利要求 1 的橡胶组合物，化合物 I 为硅烷多硫化物。

3. 根据权利要求 2 的橡胶组合物，所述硅烷多硫化物对应式(I)：

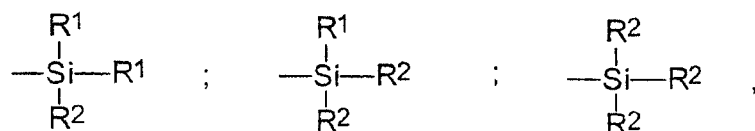


其中：

- x 为 2-8 的整数，优选 2-5 的整数；

- Z^1 和 Z^2 ，相同或者不同，各自代表包含 1-18 个碳原子的二价烃基；

- Y^1 和 Y^2 ，相同或者不同，各自对应下式之一：



其中：

- R^1 基，为未取代或取代的，且彼此相同或不同，代表 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_{18} 环烷基或 C_6 - C_{18} 芳基；

- R^2 基，为未取代或取代的，且彼此相同或不同，代表羟基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或 C_5 - C_{18} 环烷氧基；

4. 根据权利要求 3 的橡胶组合物， Z^1 和 Z^2 选自 C_1 - C_{10} 亚烷基，优选自 C_1 - C_4 亚烷基。

5. 根据权利要求 4 的橡胶组合物， Z^1 和 Z^2 代表亚丙基。

6. 根据权利要求 3-5 中任一项的组合物，所述 R^1 基选自 C_1 - C_4 烷基，优选代表甲基。

7. 根据权利要求 3-6 中任一项的组合物，所述 R^2 基选自羟基和 C_1 - C_4 烷氧基，优选自羟基、甲氧基和乙氧基。

8. 根据权利要求 6 和 7 的组合物，所述硅烷多硫化物为双((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，优选为双(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。

9. 根据权利要求 8 的组合物，所述硅烷多硫化物为双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物或四硫化物。

10. 根据权利要求 8 的组合物，所述硅烷多硫化物为双(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，优选为双(单甲氧基二甲基甲硅烷基丙基)多硫化物或双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)多硫化物。

11. 根据权利要求 10 的组合物, 所述硅烷多硫化物为双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)二硫化物或四硫化物。

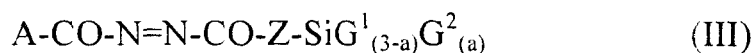
12. 根据权利要求 6 或 7 的组合物, 所述硅烷多硫化物为羟甲基硅烷多硫化物(式 I 中 $R^1 = \text{甲基}$ 且 $R^2 = \text{羟基}$), 优选为双(单羟基二甲基甲硅烷基丙基)二硫化物或四硫化物。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项的组合物, 其中至少所述基团 A、Z 及若适用的话 Z' 之一包含杂原子。

14. 根据权利要求 13 的组合物, 所述杂原子选自 O、S 和 N。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项的组合物, 化合物 II 为有机硅烷。

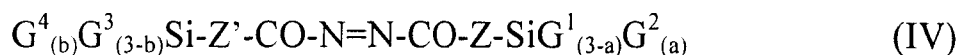
16. 根据权利要求 15 的组合物, 化合物 II 为下式的有机硅烷:



其中:

- a 为等于 1、2 或 3 的整数;
- G^1 基, 为取代或未取代的, 且彼此相同或不同, 选自 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_{18} 环烷基和 C_6 - C_{18} 芳基;
- G^2 基, 为取代或未取代的, 且彼此相同或不同, 选自羟基、 C_1 - C_{18} 烷氧基和 C_5 - C_{18} 环烷氧基。

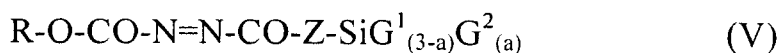
17. 根据权利要求 16 的组合物, 所述有机硅烷具有下式:



其中:

- b 与 a 相同或不同, 为等于 1、2 或 3 的整数;
- G^3 和 G^4 , 分别与 G^1 和 G^2 相同或不同, 具有与 G^1 和 G^2 相同的定义;
- Z', 与 Z 相同或不同, 具有与 Z 相同的定义。

18. 根据权利要求 16 的组合物, 所述有机硅烷具有下式:



其中 R 代表 C₁-C₆ 烷基, 优选 C₁-C₄ 烷基。

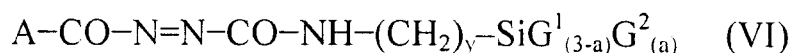
19. 根据权利要求 18 的组合物, R 代表甲基或乙基。

20. 根据权利要求 16-19 中任一项的组合物, Z 及若适用的话 Z' 为 C₁-C₁₀ 亚烷基。

21. 根据权利要求 20 的组合物, 所述亚烷基包含优选自 O、S 和 N 的杂原子。

22. 根据权利要求 21 的组合物, Z 及若适用的话 Z' 选自 -(CH₂)_y-、-NH-(CH₂)_y 及 -O-(CH₂)_y, y 为优选 1-6 的整数。

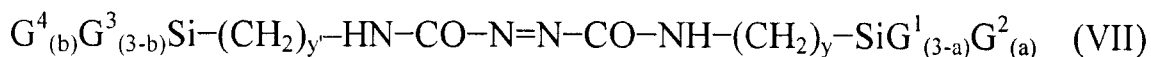
23. 根据权利要求 16 和 22 的组合物, 所述有机硅烷具有下式:



24. 根据权利要求 23 的组合物, A 代表 R-O-, R 代表 C₁-C₆ 烷基、优选 C₁-C₄ 烷基, 且 y 为优选 1-4 的整数。

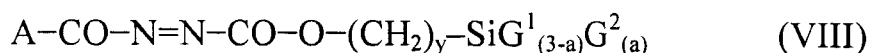
25. 根据权利要求 24 的组合物, R 代表甲基或乙基, 且 y 等于 3。

26. 根据权利要求 17 和 22 的组合物, 所述有机硅烷具有下式:



27. 根据权利要求 26 的组合物, y 为 1-4 的整数。

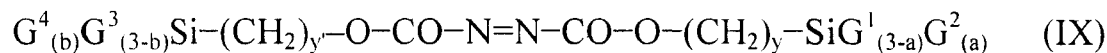
28. 根据权利要求 16 和 22 的组合物, 所述有机硅烷具有下式:



29. 根据权利要求 28 的组合物, A 代表 R-O-, R 代表 C₁-C₆ 烷基、优选 C₁-C₄ 烷基, 且 y 为优选 1-4 的整数。

30. 根据权利要求 29 的组合物, R 代表甲基或乙基, 且 y 等于 3。

31. 根据权利要求 17 和 22 的组合物, 所述有机硅烷具有下式:

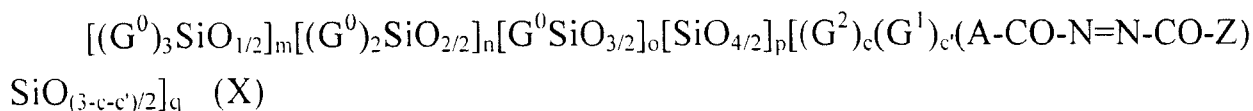


32. 根据权利要求 31 的组合物, y 和 y' 各自为 1-6 的整数, 优选 1-4 的整数。

33. 根据权利要求 16-22 中任一项的组合物, 其中:

- G^1 基及若适用的话 G^3 基选自 C_1 - C_4 烷基, 优选自甲基和乙基;
- G^2 基及若适用的话 G^4 基选自羟基和 C_1 - C_4 烷氧基, 优选自羟基、甲氧基和乙氧基。

34. 根据权利要求 1-14 中任一项的组合物, 化合物 II 为下式的有机硅氧烷:



其中:

- G^1 基, 为取代或未取代的, 且彼此相同或不同, 选自 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_{18} 环烷基和 C_6 - C_{18} 芳基;

- G^2 基, 为取代或未取代的, 且彼此相同或不同, 选自羟基、 C_1 - C_{18} 烷氧基和 C_5 - C_{18} 环烷氧基。

- G^0 符号, 相同或不同, 各自代表对应于 G^2 或 G^1 的基团之一;

- c 代表选自 0、1、2 和 3 的整数;

- c' 代表选自 0、1 和 2 的整数;

- m、n、o 及 p 各自代表等于或大于 0 的整数或分数;

- q 代表等于或大于 1 的整数或分数;

- c+c'之和为 0-2, 条件如下:

c = 0 时, 则至少一个 G^0 符号对应于 G^2 的定义; 和

° 或者 m、n、o 及 p 中的至少一个为不等于 0(零)的整数或分数且 q 代表等于或大于 1 的整数或分数;

° 或者 q 大于 1, 则 m 、 n 、 o 及 p 中的每一个具有任意值。

35. 根据权利要求 34 的组合物, 其中:

- G^1 基选自 C_1 - C_4 烷基, 优选自甲基和乙基;
- G^2 基选自羟基和 C_1 - C_4 烷氧基, 优选自羟基、甲氧基和乙氧基。

36. 根据权利要求 34 或 35 的组合物, Z 及若适用的话 Z' 为 C_1 - C_{10} 亚烷基。

37. 根据权利要求 36 的组合物, 所述亚烷基包含优选自 O、S 和 N 的杂原子。

38. 根据权利要求 37 的组合物, Z 及若适用的话 Z' 选自 $-(CH_2)_y$ 、 $-NH-(CH_2)_y$ 及 $-O-(CH_2)_y$, y 为优选 1-6 的整数。

39. 包含根据权利要求 1-18 中任一项的橡胶组合物的轮胎或轮胎半成品。

40. 包含根据权利要求 1-18 中任一项的橡胶组合物的轮胎面。

41. 根据权利要求 1-18 中任一项的橡胶组合物在制造轮胎或轮胎半成品中的用途。

42. 制备用于制造轮胎或轮胎半成品的橡胶组合物的方法, 所述组合物基于异戊二烯弹性体、增强无机填料和偶合体系, 所述方法包括如下步骤:

- 在第一个“非制备性”阶段中, 将至少一种增强无机填料和全部或第一部分的偶合体系引入异戊二烯弹性体中, 其中所述偶合体系在所述增强无机填料和异戊二烯弹性体之间提供键合, 将混合物在一个或多个步骤中进行热机械捏合直至达到 110-190°C 的最大温度;

- 将混合物冷却至低于 100°C 的温度;

- 然后在第二个“制备性”阶段中, 若适用的话, 将偶合体系的第二部分引入, 然后引入交联体系;

- 将整个混合物捏合直至达到低于 120°C 的最大温度，
所述方法的特征在于所述偶合体系包含：

- 硅烷硫化物化合物作为第一偶合剂(下文称“化合物 I”);
- 至少双官能的有机硅化合物作为第二偶合剂(下文称“化合物 II”), 其可以一方面通过甲硅烷基官能团 G 而接枝到无机填料上, 且另一方面通过偶氮二羰基官能团而接枝到弹性体上, 所述有机硅化合物具有下式:



其中:

- G 为具有与化合物硅原子相连的羟基或可水解基团的甲硅烷基官能团;
- Z 为连接偶氮二羰基官能团和甲硅烷基官能团的二价成键基团;
- A 代表一价烃基或式为 Z'-G'的基团, 其中:
 - Z', 与 Z 相同或不同, 为可以连接偶氮二羰基官能团与另一个甲硅烷基官能团 G'的二价成键基团;
 - G', 与 G 相同或不同, 为具有另一个与硅原子相连的羟基或可水解基团的甲硅烷基官能团;
- A、Z 及适用的话 Z'可以独立地包含杂原子。

用于轮胎的包含有机硅偶合体系的橡胶组合物

本发明涉及用无机填料例如二氧化硅增强的二烯弹性体组合物，其用于轮胎或轮胎半成品的制造，尤其用于轮胎面。

本发明，更具体而言，涉及在该组合物中用于在这些二烯弹性体与增强无机填料之间提供键合的偶合剂。

轮胎设计师们已经付出很大的努力来获得在干燥表面及在潮湿或多雪表面上均展示出极低滚动阻力、改进的抓着力和良好耐磨性的轮胎，从而降低燃料的消耗和机动车辆释放的污染。

特别是通过用特定的无机填料增强的新型弹性体组合物的的发展而使以上成为可能，所述无机填料展示出高的可分散性，从增强角度能够与常规炭黑抗衡并且其额外为这些组合物提供降低的滞后性，这与包含这些组合物的轮胎具有更低滚动阻力同义。所述包含增强无机填料例如二氧化硅或氧化铝类型的橡胶组合物已经描述于例如专利或专利申请 EP 501 227 或 US 5 227 425、EP 735 088 或 US 5 852 099、EP 810 258 或 US 5 900 449、EP 881 252、WO99/02590、WO99/06480、WO00/05300、WO00/05301 和 WO02/10269 中。

然而，包含这些填料的橡胶组合物的加工仍难于常规包含炭黑作为填料的橡胶组合物。特别是，需要使用偶合剂，也称为偶联剂，其作用是在无机填料的颗粒表面与弹性体之间提供连接，同时促进该无机填料在弹性体基体内的分散。

这里应记住的是应将(无机填料/弹性体)“偶合”剂以已知方式理解为能够在无机填料和二烯弹性体之间建立令人满意的化学和/或物理性质连接的试剂。

所述为至少双官能的偶合剂的简化通式为“Y-W-X”，其中：

- Y 代表能够与无机填料进行物理和/或化学键合的官能团(“Y”官能团)，这种键在例如偶合剂的硅原子与无机填料的表面羟基(OH)(例如，在涉及二氧化硅时为表面硅烷醇)之间建立是可能的；

- X 代表能够与二烯弹性体例如经由硫原子而进行物理和/或化学键合的

官能团(“X”官能团);

- W 代表使连接“Y”与“X”成为可能的二价基团。

尤其不应将偶合剂和用于无机填料的简单遮盖剂混淆,所述遮盖剂可以已知方式包含对无机填料具有活性的“Y”官能团,但是在所有情况下均不含有对二烯弹性体具有活性的“X”官能团。

偶合剂,尤其是(二氧化硅/二烯弹性体)偶合剂已经在大量的专利文献中有所描述,最广为人知的是硅烷双官能的硫化物,尤其是烷氧基硅烷,目前被认作对于包含二氧化硅作为填料的硫化橡胶在焦烧安全性、加工性及增强力方面提供最好的折中的产品。在这些硅烷硫化物中应非常特别提到的是双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(简称为 TESPT),它是具有低滚动阻力的轮胎中的参考偶合剂,所述轮胎称为“节能绿色轮胎”。

目前仍然进行探索以改进这些用于无机填料例如二氧化硅的偶合剂的性能。

尤其在基于异戊二烯弹性体的橡胶基质例如用于重型车辆轮胎面的那些的情况下仍存在该要求,其中,以已知方式弹性体比使用炭黑更难于获得有效键。

继续进行研究,Applicant Companies 已发现一种新型偶合体系通过结合两种极不同类型的偶联剂可以非常显著地改进在异戊二烯弹性体上的偶合性能。

因此,本发明的第一个主题是用于轮胎制造的基于至少一种异戊二烯弹性体、作为增强填料的无机填料和(无机填料/异戊二烯弹性体)偶合体系的橡胶组合物,其中所述偶合体系在无机填料与异戊二烯弹性体之间提供键合,所述组合物的特征在于所述偶合体系包括:

■ 硅烷硫化物化合物作为第一偶合剂(下文称“化合物 I”);

■ 至少双官能的有机硅化合物作为第二偶合剂(下文称“化合物 II”),所述有机硅化合物一方面可以通过甲硅烷基官能团 G 而接枝到无机填料上,另一方面通过偶氮二羰基官能团而接枝到弹性体上,该有机硅化合物具有下式:



其中,

- G 为具有与化合物的硅原子相连的羟基或可水解基团的甲硅烷基官能

团；

- Z 为连接偶氮二羰基官能团和甲硅烷基官能团的二价成键基团；

- A 代表一价烃基或式为 Z'-G' 的基团，其中：

- Z'，与 Z 相同或不同，为可以连接偶氮二羰基官能团与另一个甲硅烷基官能团 G' 的二价成键基团；

- G'，与 G 相同或不同，为具有另一个与硅原子相连的羟基或可水解基团的甲硅烷基官能团；

- A、Z 及，适用的话，Z' 可以独立地包含杂原子。

所述偶合体系可以进一步显著降低橡胶组合物的滞后性，并因此降低轮胎的滚动阻力和配备该轮胎的机动车辆的能耗。

本发明的另一个主题是制备展示出改进的滞后性的用于制造轮胎或轮胎半成品的橡胶组合物的方法，该组合物基于异戊二烯弹性体、增强无机填料和偶合体系，所述方法包括如下步骤且其特征在于所述偶合体系包含以上化合物 I 和 II 的组合：

- 在第一个“非制备性”阶段中，将至少一种增强无机填料和全部或第一部分的偶合体系掺入异戊二烯弹性体中，其中所述偶合体系在所述增强无机填料和异戊二烯弹性体之间提供键合，将所述混合物在一个或多个步骤中进行热机械捏合直至达到 110-190°C 的最大温度；

- 将混合物冷却至低于 100°C 的温度；

- 然后在第二个“制备性”阶段中，若适用的话，掺入偶合体系的第二部分，然后掺入交联(或硫化)体系；

- 捏合整个混合物直至达到低于 120°C 的最大温度，

本发明的另一个主题为用于制造由橡胶制成的轮胎或半成品的本发明组合物的用途，所述半成品尤其选自轮胎面、胎冠加强帘布层、侧壁、外胎加强帘布层、胎圈、护板、内衬层、在上述轮胎区的界面间提供粘接的橡胶块和其它内部橡胶、尤其为去偶橡胶（decoupling rubber）。

本发明的另一个主题是这些包含本发明橡胶组合物的轮胎和半成品本身。本发明尤其涉及轮胎面，这些轮胎面可能在制造新轮胎中使用或用于废轮胎的翻新；通过本发明组合物，这些轮胎面展示出高的耐磨性和降低的滚动阻力。

本发明组合物尤其适于制造用于乘客型车辆、厢式货车、4×4(4 轮驱动)车辆、两轮驱动车辆、重型车辆,即地铁、公共汽车、繁忙公路运输车辆(卡车、拖拉机、拖车)或越野车、飞机、运土机、重型农用车或搬运车辆的轮胎或轮胎面。

根据本说明书和以下的示范性实施方案以及唯一的附图将很容易理解本发明及其优点,所述附图为依据或不依据本发明的不同橡胶组合物的模量变化作为伸长率的函数曲线。

I. 所用测量和测试

如下所示,在固化之前和之后对橡胶组合物进行表征。

I-1. 流变测量:

该测量在 150°C 下用圆盘振荡流变仪依据标准 DIN53529-第三部分(1983 年 6 月)来进行。流变转矩作为时间函数的变化描述了组合物由于硫化反应而在硬化上的变化。测量依据标准 DIN 53529-第二部分(1983 年 3 月)进行: T_i 为诱导时间,即硫化反应起始所需的时间; T_α (例如 T_{99})为达到 $\alpha\%$ 的转化,即最小和最大转矩间的差值为 $\alpha\%$ (例如 99%)所需的时间。还测量了在 30%和 80%转化间计算的转化率常数,记为 K (以 min^{-1} 表示),为一级,其可以评估硫化动力学。

I-2. 拉伸测试

这些测试可以测定断裂时的弹性应力和性能。除非另有说明,它们是依据 1988 年 9 月的法国标准 NFT 46-002 进行的。标称割线模量(或表观应力, Mpa)在 10%伸长率(记录为 M_{10})、100%伸长率(M_{100})和 300%伸长率(M_{300})的第二次伸长中(即在一个循环的调节之后)测量。还测量断裂应力(以 MPa 计)和断裂伸长率(以%计)。

记录应变还可以绘出模量作为伸长率的函数的曲线(参见附图),这里所用模量为在第一次伸长下测得的真正割线模量,其通过降低至试样的真正截面而不是先前用于标称模量的初始截面来计算。

I-3. 动态性能

动态性能 ΔG^* 和 $\tan(\delta)_{\max}$ 依据标准 ASTM D 5992-96 在粘度分析计 (Metravib VA4000)上进行测量。记录了硫化组合物样品(厚度为 4mm 且横截面为 400mm²的圆柱形试样)在 10Hz 的频率和 60°C 下对简单交变正弦剪切应

力的响应。应变幅度扫描在 0.1%-50%(向外周期),然后在 50%-1%(回旋周期)之间进行。所用结果为复动态剪切模量(G^*)和损耗因子 $\tan\delta$ 。对回旋周期显示了所观测的 $\tan\delta$ 的最大值($\tan(\delta)_{\max}$)和复模量(ΔG^*)在 0.1%应变的值与 50%应变(Payne 效应)的值之间的差值。

II. 发明内容

本发明的橡胶组合物是基于至少一种异戊二烯弹性体、一种(至少一种)无机填料作为增强填料、和包含下面详细描述化合物 I 和 II 的偶合体系,其中所述偶合体系在所述无机填料和异戊二烯弹性体之间提供键合。

当然,表述组合物“基于”应理解为组合物包含所用各种成分的混合物和/或反应产物,这些基础成分的一些(例如偶合体系和增强无机填料)在制造组合物的各个阶段中,尤其在其硫化(固化)中,至少部分地能够反应或用来一起反应。

在本说明书中,除非另有说明,所有所示的百分数(%)为重量%。

II-1. 异戊二烯弹性体

首先应记住的是术语“二烯”弹性体(或橡胶,这两个术语在这里被认为同义)应理解其定义为至少部分由二烯单体,即由具有两个共轭或不共轭的碳-碳双键的单体而得到的弹性体(即均聚物或共聚物)。术语“基本不饱和”的二烯弹性体在这里应理解为至少部分由共轭二烯单体得到的二烯弹性体,其中所述二烯单体的起始二烯单元(共轭二烯)的含量大于 15%(mol%)。在“基本不饱和”二烯弹性体的范畴下,术语“高度不饱和”二烯弹性体应理解为尤其指起始二烯单元(共轭二烯)的含量大于 50%的二烯弹性体。

给定这些一般的定义,术语“异戊二烯弹性体”在本专利申请中以已知方式理解为异戊二烯的均聚物或共聚物,换言之是选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、异戊二烯的各种共聚物及这些弹性体的共混物的二烯弹性体。在异戊二烯共聚物中,将特别提及的是异丁烯/异戊二烯共聚物(丁基橡胶-IIR)、异戊二烯/苯乙烯共聚物(SIR)、异戊二烯/丁二烯共聚物(BIR)或异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)。

该异戊二烯弹性体优选为天然橡胶或顺式-1,4 型的合成聚异戊二烯。在这些合成聚异戊二烯中,优选使用顺式-1,4 键的含量(mol%)大于 90%、还更优选大于 98%的聚异戊二烯。

根据目标用途,本发明组合物可含有非异戊二烯弹性体的二烯弹性体作为次要组分(即小于 50 重量%)或主要组分(即大于 50 重量%)而与上述异戊二烯弹性体成为共混物。它们还可以包含非二烯类弹性体,甚至是非弹性体的聚合物如热塑性聚合物。作为所述非异戊二烯类二烯弹性体的实例,将特别提及的是尤其选自聚丁二烯(BR)、丁二烯共聚物、尤其是苯乙烯/丁二烯共聚物(SBR)和这些各种弹性体的共混物的任何高度不饱和二烯弹性体。

本发明对偶合的改进对于橡胶组合物是特别显著的,其中所述橡胶组合物的弹性体基料主要由聚异戊二烯(即大于 50 重量%),即天然橡胶或合成聚异戊二烯组成。

本发明的组合物尤其用于轮胎面,无论是新轮胎或废轮胎(翻新)的轮胎面,尤其用于商用或多用途运载车的轮胎,其中所述多用途运载车例如重型车辆,即地铁、公共汽车、繁忙公路运输车辆(卡车、拖拉机、拖车)或越野车。

在这种情况下,本发明的已知最佳实施方案在于仅使用聚异戊二烯,更优选天然橡胶作为异戊二烯弹性体。此时,就滚动阻力和耐磨性而言观察到最佳性能。

然而,轮胎领域的技术人员将明白在本发明橡胶组合物中,异戊二烯弹性体尤其是天然橡胶与其它二烯弹性体尤其是 SBR 和/或 BR 的各种共混物也是可能的,其可以用于例如轮胎面之外的轮胎的多个部分,如胎冠加强帘布层(例如工作帘布层、保护帘布层或环箍帘布层)、外胎加强帘布层、侧壁、胎圈、护板、内衬层、在上述轮胎区间提供界面的橡胶块及其它内部橡胶。

根据本发明的另一个优选实施方案,尤其在用于轮胎侧壁或无内胎轮胎的气密内部橡胶(或其它不透气组件)时,本发明组合物可以含有至少一种基本饱和的二烯弹性体,尤其至少一种 EPDM 共聚物或一种丁基橡胶(任选氯代或溴代的),无论这些共聚物单独使用或作为与上述高度不饱和二烯弹性体,尤其是 NR 或 IR、BR 或 SBR 的共混物使用。

II-2. 增强无机填料

术语“增强无机填料”在这里应以已知方式理解为任何无机或矿物填料,无论其颜色和来源(天然或合成),其与炭黑相比还称为“白色”填料、“透明”填料或甚至“浅色”填料,该无机填料能够不用除中间偶合剂外的方法而单独地增

强用于制造轮胎面的橡胶组合物，换言之就增强角色而言能够取代常规橡胶级的炭黑而用于轮胎面。这种填料通常特征在于在其表面上存在官能团，尤其是羟基(-OH)，因此需要使用偶合剂或偶合体系以在异戊二烯弹性体和所述填料间提供稳定的化学键。

所述增强无机填料优选为含硅或含铝型的填料或这两种类型填料的混合物。

所用二氧化硅(SiO_2)可以为本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅，尤其为 BET 比表面积和 CTAB 比表面积均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$ 、优选为 $30\text{-}400\text{m}^2/\text{g}$ 的任何沉淀或热解二氧化硅。尤其当本发明用于制造低滚动阻力的轮胎时，优选高度分散性的沉淀二氧化硅("HDSs")；作为该类二氧化硅的实例，可以提及来自 Degussa 的 Ultrasil 7000 二氧化硅；来自 Rhodia 的 Zeosil 1165 MP、1135 MP 和 1115 MP；来自 PPG 的 Hi-Sil EZ150G 二氧化硅；来自 Huber 的 Zeopol 8715、8745 或 8755 或者在申请 WO 03/016387 中描述的二氧化硅。

优选使用的增强氧化铝(Al_2O_3)为 BET 比表面积为 $30\text{-}400\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选为 $60\text{-}250\text{m}^2/\text{g}$ ，且平均粒度至多等于 500nm 、更优选至多等于 200nm 的高度分散性氧化铝。作为该类增强氧化铝的非限制性实例，尤其可以提及"Baikalo A125"或"CR125" (Baikowski)、("APA-100RDX" (Condea)、"Aluminoxide C" (Degussa)或者"AKP-G015" (Sumitomo Chemicals)氧化铝。

作为能够用于本发明橡胶组合物的无机填料的其它实例，还可以提及氢氧化铝(氧化物)、硅铝酸盐、氧化钛、碳化硅或氮化硅，所有这些增强型如申请 WO 99/28376、WO 00/73372、WO 02/053634、WO 2004/003067 和 WO 2004/056915 中所描述。

当本发明的轮胎面用于具有低滚动阻力的轮胎时，所用增强无机填料，尤其为二氧化硅时，优选具有 $60\text{-}350\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。本发明的有利实施方案在于使用了具有 $130\text{-}300\text{m}^2/\text{g}$ 的高 BET 比表面积的增强无机填料，尤其是二氧化硅，由于这种填料公认的高增强力。根据本发明的另一个优选实施方案，可以使用 BET 比表面积小于 $130\text{m}^2/\text{g}$ 、优选为 $60\text{-}130\text{m}^2/\text{g}$ 的增强无机填料，尤其是二氧化硅(例如参见申请 WO03/002648 和 WO03/002649)。

增强无机填料所处的物理状态并不重要，无论其呈粉末状、微珠状、颗粒状、球状或任何其它适当的致密状。当然，术语增强无机填料也理解为不

同的增强无机填料的混合物，尤其是上述高度分散性含硅和/或含铝填料的混合物。

本领域技术人员将知道如何根据所用无机填料的性质和所涉及的轮胎类型来调整增强无机填料的含量，所述轮胎类型如用于摩托车、载人车辆或多用途运载车如厢式货车或重型车辆的轮胎。优选所述增强无机填料的含量为 20-200phr，更优选 30-150phr，尤其是大于 40phr(例如 40-120phr，尤其是 40-80phr)。

在本发明中，BET 比表面积以已知方式通过使用描述于 1938 年 2 月 “*The Journal of the American Chemical Society*”，第 60 卷，第 309 页的 Brunauer-Emmett-Teller 方法由气体吸附来确定，更具体而言根据 1996 年 12 月的法国标准 NF ISO 9277(多点测量体积法(5 点)-气体：氮气-在 160°C 下脱气 1 小时-相对压力范围 p/p_0 : 0.05-0.17)来确定。CTAB 比表面为根据 1987 年 11 月的法国标准 NF T 45-007(方法 B)测定的外表面。

最后，本领域熟练技术人员将明白另一种性质的增强填料，尤其是有机填料可以用作本部分描述的增强无机填料的等同填料，只要该增强填料由诸如二氧化硅的无机层覆盖，或者在其表面包含官能点，尤其是羟基点而需要使用偶合剂以在填料和弹性体之间建立键合。

II-3 偶合体系

如上所述，以已知方式(无机填料/二烯弹性体)偶合剂携带至少两个官能团，这里以“Y”和“X”表示，使其能够一方面通过“Y”官能团例如羟基或可水解基团而接枝到增强无机填料上，并且另一方面通过“X”官能团例如含硫官能团而接枝到二烯弹性体上。

用于本发明的偶合体系的本质特征为其包括两种多官能(至少双官能)的(无机填料/弹性体)偶合剂，化合物 I 和化合物 II，两者均为有机硅型。

A) 化合物 I

化合物 I 为一硫化物的硅烷硫化物，为多硫化物型(包括二硫化物)。可在由无机填料例如二氧化硅增强的二烯弹性体组合物中用作偶合剂的双官能硅烷硫化物为本领域技术人员已知。

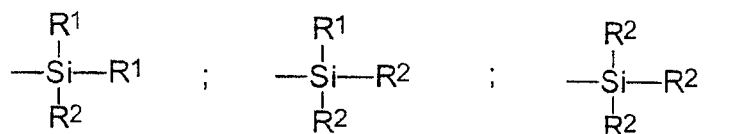
优选使用隶属于硅烷多硫化物的硅烷，根据其具体结构而称为“对称”或“不对称”的，例如在上述申请 WO 03/002648 和 WO 03/002649 中所描述的。

特别合适是具有如下通式(I)的称为“对称”多硫化硅烷，其定义不是限制性的：



其中：

- x 为 2-8 的整数，优选为 2-5 的整数；
- Z^1 和 Z^2 ，其相同或者不同，各自代表包含 1-18 个碳原子的二价烃基；
- Y^1 和 Y^2 ，其相同或者不同，各自对应下式之一：



其中：

- R^1 基，为未取代或取代的并且彼此相同或不同，表示 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_{18} 环烷基或 C_6 - C_{18} 芳基；
- R^2 基团，为未取代或取代的并且彼此相同或不同，表示羟基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或 C_5 - C_{18} 环烷氧基；

在对应上式(I)的硅烷多硫化物的混合物，尤其是可市购的常用混合物的情况下，“x”指数的平均值为优选在 2-5 之间的分数，更优选在 4 附近的分数。然而，本发明还可以有利地用例如硅烷二硫化物(x=2)来实施。

Z^1 和 Z^2 优选自 C_1 - C_{18} 亚烷基和 C_6 - C_{12} 亚芳基，更优选自 C_1 - C_{10} 亚烷基，尤其是 C_1 - C_4 亚烷基； Z^1 和 Z^2 还更优选表示亚丙基。

R^1 基，为未取代或取代的并且彼此相同或不同，优选自 C_1 - C_6 烷基、环己基和苯基，更优选自 C_1 - C_4 烷基； R^1 还更优选表示甲基。

R^2 基，为未取代或取代的并且彼此相同或不同，优选自羟基、 C_1 - C_8 烷氧基和 C_5 - C_8 环烷氧基，更优选自羟基和 C_1 - C_4 烷氧基； R^2 还更优选自羟基、甲氧基和乙氧基。

作为硅烷多硫化物的实例，将特别提及双((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(尤其是二硫化物、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。在这些化合物中尤其使用式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物，缩写为 TESPT 或式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]$ 的双(三乙氧基甲硅烷基

丙基)二硫化物, 缩写为 TESPd。

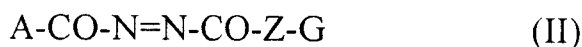
TESPD 例如由 Degussa 以 Si75 的商品名(呈二硫化物(75 重量%)和多硫化物的混合物形式)销售或者由 Witco 以 Silquest A 1589 的商品名销售。TESPT 例如由 Degussa 以 Si69(或 X50S, 以 50 重量%负载于炭黑上)的商品名销售或者由 Osi Specialties 以 Silquest A 1289 的商品名销售(在这两种情况下, 均是 x 平均值接近 4 的多硫化物的市购混合物)。

作为特别优选的偶合剂的其它实例, 还将提及双(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(尤其是二硫化物、三硫化物或四硫化物), 更尤其是双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物或二硫化物, 分别是式为 $[(CH_3)_2(C_2H_5O)Si(CH_2)_3S_2]_2$ 的 MESPT 和式为 $[(CH_3)_2(C_2H_5O)Si(CH_2)_3S]_2$ 的 MESPD, 如申请 WO 02/083782 中所描述。

除上述烷氧基硅烷多硫化物外, 作为特别优选的偶合剂的实例, 尤其将提及双官能聚有机硅氧烷或者羟基硅烷多硫化物(在上式 I 中 $R^2=OH$), 尤其是羟甲基硅烷多硫化物(在上式 I 中 $R^1=$ 甲基), 如申请 WO 02/30939 和 WO 02/31041 中所描述。

B) 化合物 II

化合物 II 为可在一方面通过(至少一个)甲硅烷基官能团 G 而接枝到增强无机填料上且在另一方面通过(至少一个)偶氮二羰基官能团而接枝到异戊二烯弹性体上的多官能(至少双官能)有机硅化合物, 所述有机硅化合物具有下式:



其中,

○ G 为具有(至少一个)与化合物硅原子相连的羟基或可水解基团的甲硅烷基官能团;

○ Z 为连接偶氮二羰基官能团和甲硅烷基官能团的二价成键基团;

○ A 代表一价烃基或式为 $Z'-G'$ 的基团, 其中:

- Z' , 与 Z 相同或不同, 为可以连接偶氮二羰基官能团与另一个甲硅烷基官能团 G' 的二价成键基团;

- G' , 与 G 相同或不同, 为具有另外的(至少一个其它的)与硅原子(与 G 基团的硅原子相同或不同)相连的羟基或可水解基团的甲硅烷基官能团;

○ A、Z 及适用的话 Z' 可以独立地包含杂原子。

根据本领域技术人员熟知的定义，这里应记住的是：

- 术语“有机硅”化合物应理解为包括至少一个碳-硅键的有机化合物；
- 术语“甲硅烷基”应理解为具有一个硅原子(则称为单甲硅烷基)或几个硅原子(则称为多甲硅烷基)的基团。

在上式(II)中，本领域技术人员将立即明白用于提供与异戊二烯弹性体键合的官能团(在本专利申请中记录为“X”)由中心偶氮二羰基(-CO-N=N-CO-)提供，而用于提供与增强无机填料键合的官能团(在本专利申请中记录为“Y”)由甲硅烷基 G 提供，因此所述甲硅烷基 G 具有的根本特征为具有(至少一个)与其硅原子(若该基团 G 为单甲硅烷基类型)或其至少一个硅原子(若该基团 G 为多甲硅烷基类型)连接的羟基或可水解基团。

可由 A 表示的一价烃基可以为线性或支链脂族的或碳环型的，尤其是芳族的；其可以为取代的或未取代的且饱和的或不饱和的。

优选包含 1-18 个碳原子的二价基团 Z 优选经由硅原子而将偶氮二羰基官能团与甲硅烷基官能团 G 连接，所述硅原子可以与连接羟基或可水解基团的硅原子相同或不同。Z 优选自饱和或不饱和脂族烃基；饱和的、不饱和的和/或芳族的、单环的或多环的碳环基团以及具有如上定义的饱和或不饱和脂族烃基部分和碳环部分的基团。其更优选表示亚烷基链、饱和环亚烷基、亚芳基或由这些基团中的至少两种的组合而组成的二价基团。

在本说明书中，术语脂族烃基应理解为优选包含 1-18 个碳原子的任选取代的线性或支链基团。所述脂族烃基有利地包含 1-12 个碳原子，还更有利包含 1-8 个碳原子且还更优选包含 1-6 个碳原子。

作为饱和脂族烃基，可提及烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、2-甲基丁基、1-乙基丙基、己基、异己基、新己基、1-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、1-甲基-1-乙基丙基、庚基、1-甲基己基、1-丙基丁基、4,4-二甲基戊基、辛基、1-甲基庚基、2-乙基己基、5,5-二甲基己基、壬基、癸基、1-甲基壬基、3,7-二甲基辛基、7,7-二甲基辛基和十六烷基。

可使用的不饱和脂族烃基包含一个或多个不饱和，优选一个、两个或三个烯键(双键)式和/或炔键(三键)式不饱和。其实例为通过去除两个或更多个氢

原子而由上述烷基衍生的烯基或炔基。优选不饱和脂族烃基包含一个不饱和。

术语碳环基应理解为任选取代的、优选 C_3 - C_{50} 单环或多环基。有利地为优选单环、双环或三环的 C_3 - C_{18} 基。当碳环基包含多于一个环时(多环碳环的情况下), 所述环成对进行稠合。两个稠合的环可以为邻位稠合或对位稠合。除另外指明, 碳环基可以包含饱和部分和/或芳族部分和/或不饱和部分。

饱和碳环基的实例为环烷基。优选环烷基为 C_3 - C_{18} 、更好为 C_5 - C_{10} 的环烷基。尤其可以提及环戊基、环己基、环庚基、环辛基、金刚烷基或冰片基。不饱和碳环或碳环型的任何不饱和部分具有一个或多个烯键式不饱和, 优选一个、两个或三个。其有利地包含 6-50 个碳原子, 更好为 6-20 个碳原子, 例如 6-18 个碳原子。不饱和碳环的实例为 C_6 - C_{10} 环烯基。芳族碳环基的实例为 C_6 - C_{18} 芳基, 且尤其是苯基、萘基、蒽基和菲基。

即具有上述脂族烃部分又具有上述碳环部分的基团例如为芳基烷基如苄基或烷基芳基如甲苯基。

脂族烃基或脂族烃部分和碳环基团或碳环部分的取代基例如为烷氧基, 其中烷基部分优选如上所定义。

Z' 和 G' 基团具有如上对 Z 和 G 基团所定义的相同优选定义和特征。

Z' 可以与 Z 相同或不同; 其可以连接偶氮二羰基官能团与具有(至少一个)第二羟基或可水解基团连接于(至少一个)硅原子的第二甲硅烷基官能团 G' , 其中所述硅原子与 G 基团上的硅原子相同或不同, G' 本身可以与 G 相同或不同。

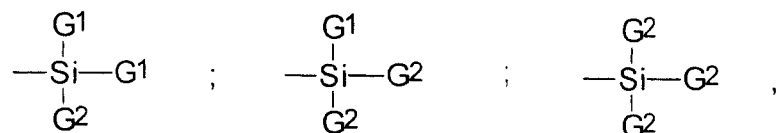
根据特别优选的实施方案, 至少 A 、 Z 及适用的话 Z' 基团之一包含(至少一个)优选自 O 、 S 和 N 的杂原子。该杂原子优选直接与相邻羰基键相连。

当一价烃基 A 携带该杂原子时, 优选以选自 $-OR$ 、 $-NR$ 和 $-SR$ (R 为优选包含 1-18 个碳原子的任何一价烃基)的一价烃残基的形式携带, 其自由价更优选直接与相邻羰基键连接; 优选 $-OR$ 残基, 其中 R 表示 C_1 - C_6 烷基, 优选 C_1 - C_4 烷基(甲基、乙基、丙基、丁基), 更优选 C_1 烷基(甲基)或 C_2 烷基(乙基)。

当 Z 和/或若适用的话 Z' 携带该杂原子(即仅 Z 、仅 Z' 或两者都携带该杂原子)时, 优选以选自 $-R'-NH-$ 、 $-R'-O-$ 和 $-R'-S-$ 残基 (R' 为优选包含 1-18 个碳原子的任何二价烃基)的二价烃残基的形式携带; 优选 $-R'-NH-$ 残基, 其中 R' 表示 C_1 - C_6 亚烷基, 优选 C_1 - C_4 亚烷基(亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基), 更

优选 C₃ 亚烷基(亚丙基)。

根据特别优选的实施方案, 化合物 II 为有机硅烷, 其甲硅烷基 G 优选对应于下式之一:

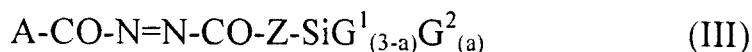


其中:

- G¹ 基, 为取代的或未取代的并且彼此相同或不同, 选自 C₁-C₁₈ 烷基、C₅-C₁₈ 环烷基和 C₆-C₁₈ 芳基;

- G² 基, 为取代的或未取代的并且彼此相同或不同, 选自羟基、C₁-C₁₈ 烷氧基和 C₅-C₁₈ 环烷氧基;

换句话说, 以上优选的化合物 II 对应于下式:

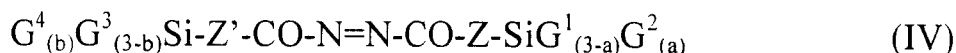


其中:

- a 为等于 1、2 或 3 的整数;

- A、Z、G¹ 和 G² 具有上述定义。

式(III)的化合物 II 的替换形式为下式“对称”型的偶氮硅烷二羰基:



其中:

- b 与 a 相同或不同, 为等于 1、2 或 3 的整数;

- G³ 和 G⁴, 分别与 G¹ 和 G² 相同或不同, 具有如上分别对 G¹ 和 G² 相同的定义;

- Z', 与 Z 相同或不同, 具有与如上 Z 相同的定义。

根据优选实施方案, 如下至少一个特征、更优选全部特征都在上式(III)和(IV)以及随后的(V)-(X)中得到证实:

- G¹ 和 G³ 基, 彼此相同或不同, 选自 C₁-C₆ 烷基、环己基和苯基;

- G² 和 G⁴ 基, 彼此相同或不同, 选自羟基、C₁-C₈ 烷氧基和 C₅-C₈ 环烷氧基。

根据更优选的实施方案, 如下至少一个特征、更优选全部特征都在上式(III)和(IV)以及随后的(V)-(X)中得到证实:

- G¹ 和 G³ 基选自 C₁-C₄ 烷基, 更尤其选自甲基和乙基;

- G^2 和 G^4 基选自羟基、 C_1 - C_4 烷氧基, 更尤其选自羟基、甲氧基和乙氧基。

根据特别优选的实施方案, 如下特征在上式(III)和(IV)以及随后的(V)-(X)中得到证实:

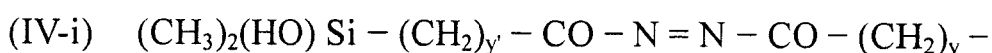
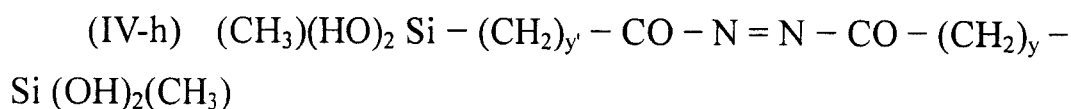
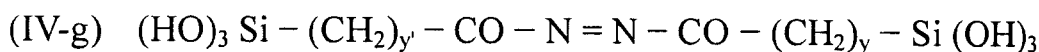
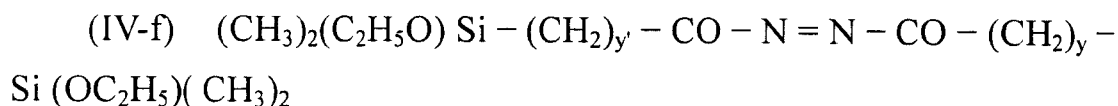
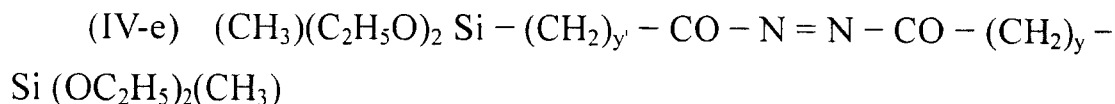
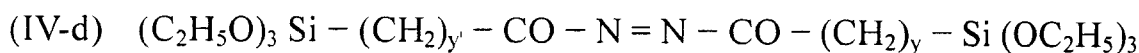
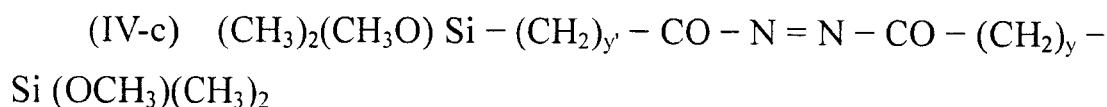
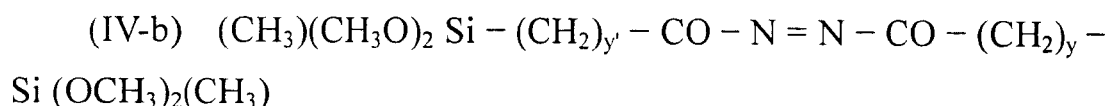
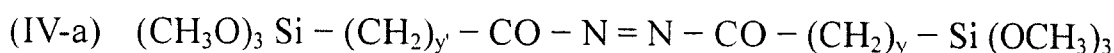
- Z(和若适用的话 Z')为包含杂原子的 C_1 - C_{10} 亚烷基, 其中所述杂原子优选自 O、S 和 N;

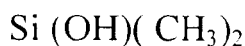
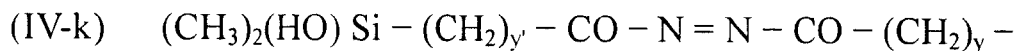
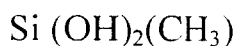
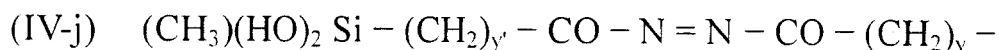
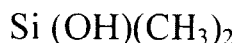
- Z(和若适用的话 Z')更优选为选自 $-(CH_2)_y-$ 、 $-NH-(CH_2)_y$ 及 $-O-(CH_2)_y-$ 的二价基, y 为优选 1-6 的整数, 更优选 1-4 的整数, 尤其等于 3。

一方面 G^1 和 G^2 以及另一方面 G^3 和 G^4 还可以一起与携带它们的硅原子形成具有 2-10 个环碳原子且能够包含一个或多个为氧的环杂原子的单环或多环碳环基团。作为实例应提及以下环:

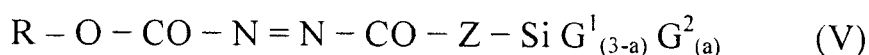


其中 A 代表式 $Z'-G'(G'=G)$ 的基团且对应于上述的优选特征的式(IV)中的“对称”偶氮硅烷尤其为对应于如下具体的式(IV-n)的那些, 其中 y 和 y' 对于同一式而言相同或不同, 为 1-6 的整数, 优选为 1-4 的整数, 更优选等于 3 (Z 和 Z'=亚丙基):





其中 A 包含氧原子作为杂原子且对应于上述的优选特征的式(III)中的“不对称”偶氮硅烷尤其为对应于如下具体式(V)的那些:

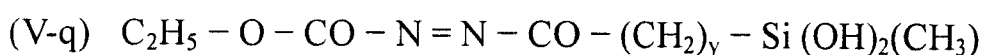
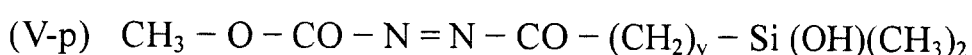
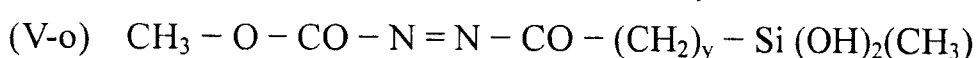
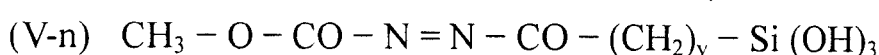
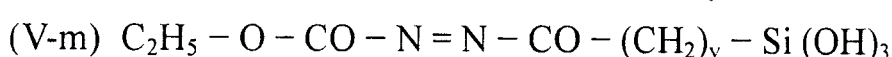
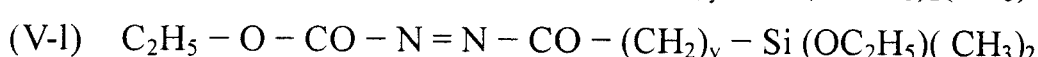
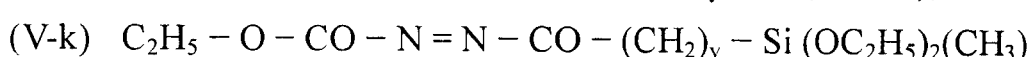
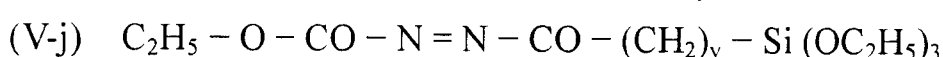
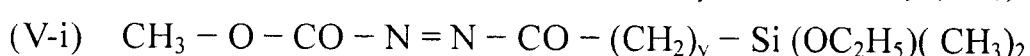
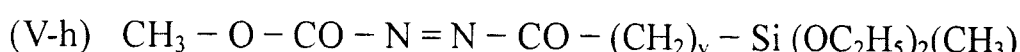
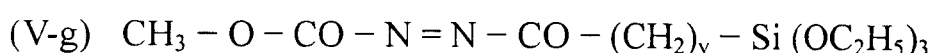
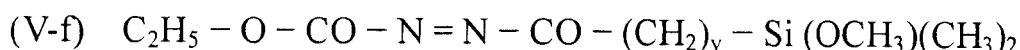
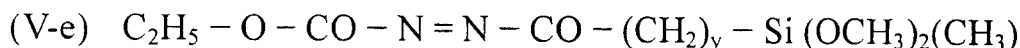
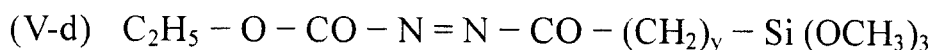
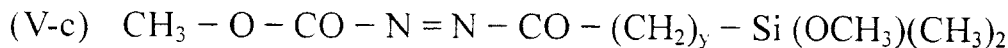
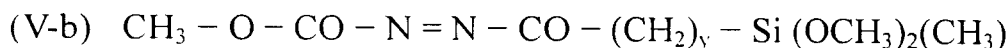
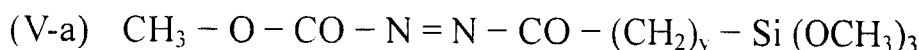


其中:

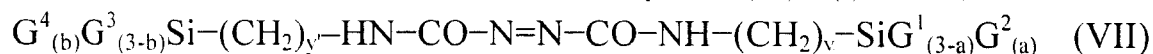
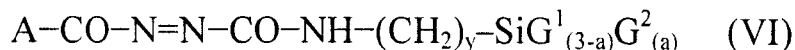
-a、Z、G¹ 和 G² 具有上述定义;

-R 表示 C₁-C₆ 烷基, 优选 C₁-C₄ 烷基, 更优选甲基或乙基,

例如对应于如下具体的式(V-n)的那些, 其中 y 为 1-6 的整数, 优选 1-4 的整数, 更优选等于 3(Z=亚丙基):



其中 Z 包含氮原子作为杂原子的对称或不对称偶氮硅烷化合物例如为对应于下式(VI)或(VII)的那些, 其中 y 和 y' 对于同一式而言相同或不同, 为 1-6 的整数, 优选 1-4 的整数, 更优选等于 3:

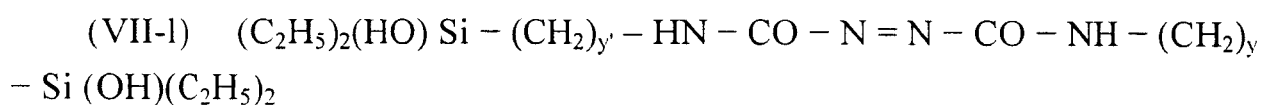
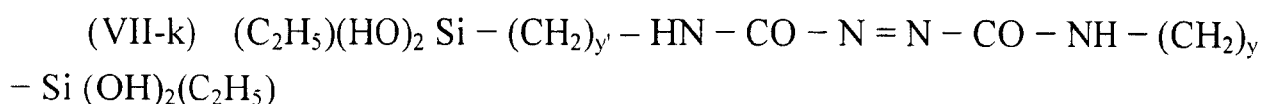
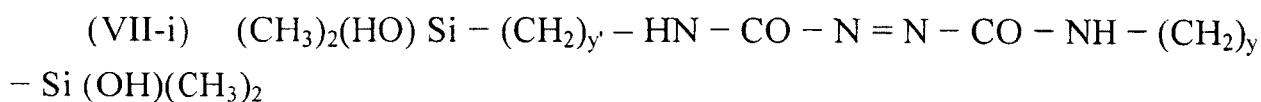
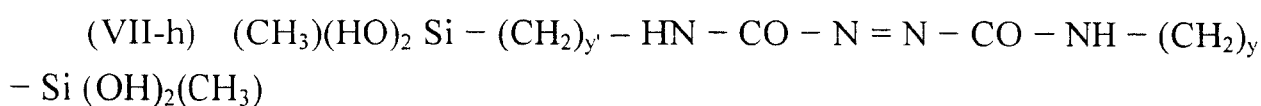
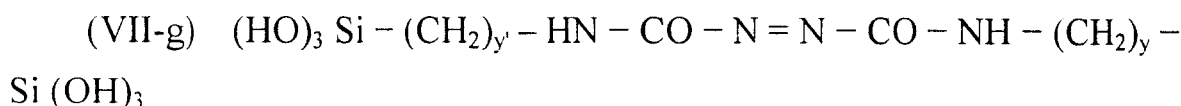
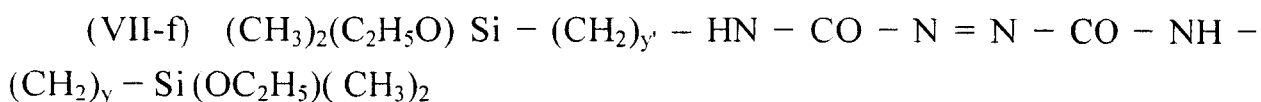
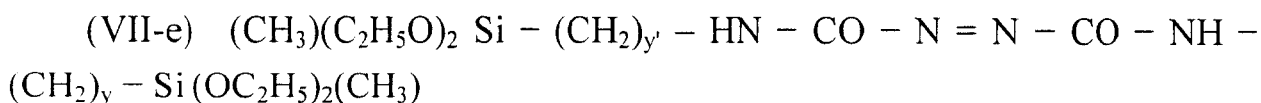
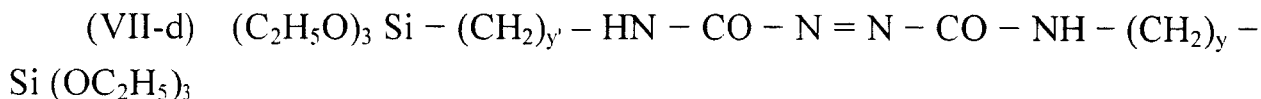


式(VI)化合物的具体实例为式(VI-n)的那些:

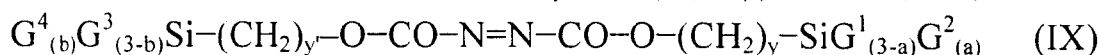
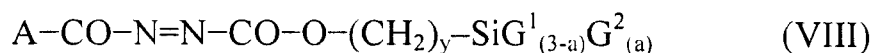
- (VI-a) $\text{CH}_3\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OCH}_3\text{)}_3$
- (VI-b) $\text{CH}_3\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OCH}_3\text{)}_2\text{(CH}_3\text{)}$
- (VI-c) $\text{CH}_3\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OCH}_3\text{)(CH}_3\text{)}_2$
- (VI-d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OCH}_3\text{)}_3$
- (VI-e) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OCH}_3\text{)}_2\text{(CH}_3\text{)}$
- (VI-f) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OCH}_3\text{)(CH}_3\text{)}_2$
- (VI-g) $\text{CH}_3\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3$
- (VI-h) $\text{CH}_3\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{(CH}_3\text{)}$
- (VI-i) $\text{CH}_3\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OC}_2\text{H}_5\text{)(CH}_3\text{)}_2$
- (VI-j) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3$
- (VI-k) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{(CH}_3\text{)}$
- (VI-l) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OC}_2\text{H}_5\text{)(CH}_3\text{)}_2$
- (VI-m) $\text{CH}_3\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OH)}_3$
- (VI-n) $\text{CH}_3\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OH)}_2\text{(CH}_3\text{)}$
- (VI-o) $\text{CH}_3\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OH)(CH}_3\text{)}_2$
- (VI-p) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OH)}_3$
- (VI-q) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OH)}_2\text{(CH}_3\text{)}$
- (VI-r) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OH)(CH}_3\text{)}_2$

式(VII)化合物的具体实例为(VII-n)的那些:

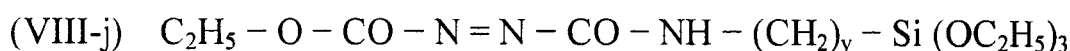
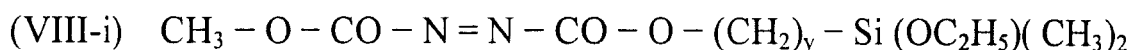
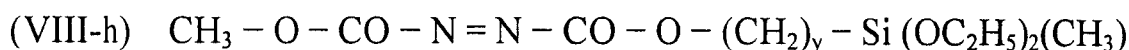
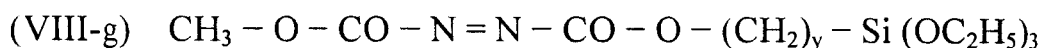
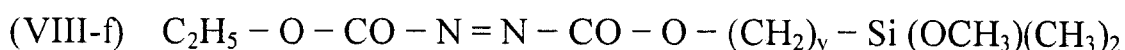
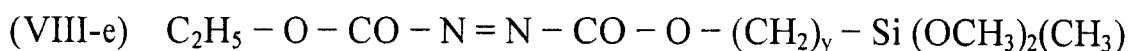
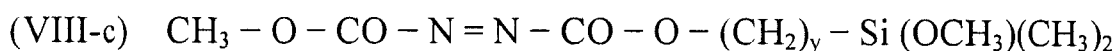
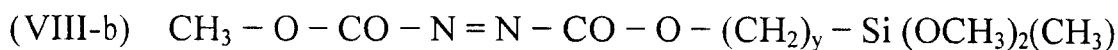
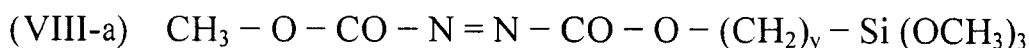
- (VII-a) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-(CH}_2\text{)}_{y'}\text{-HN-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OCH}_3\text{)}_3$
- (VII-b) $(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_{y'}\text{-HN-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OCH}_3\text{)}_2\text{(CH}_3\text{)}$
- (VII-c) $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{O})\text{Si-(CH}_2\text{)}_{y'}\text{-HN-CO-N=N-CO-NH-(CH}_2\text{)}_y\text{-Si(OCH}_3\text{)(CH}_3\text{)}_2$

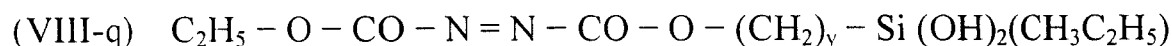
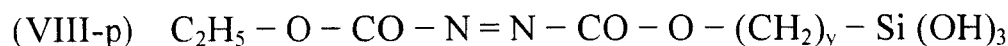
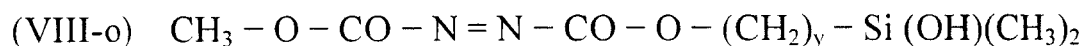
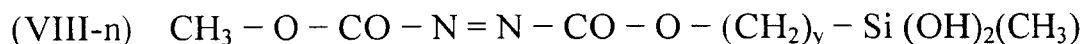
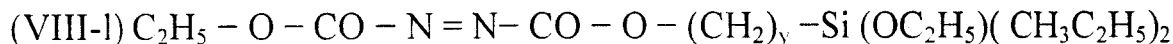
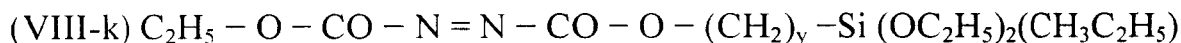


其中 A 和 Z 包含氧原子作为杂原子的对称或不对称偶氮硅烷化合物例如为对应于下式(VIII)或(IX)的那些, 其中 y 和 y' 对于同一式而言相同或不同, 为 1-6 的整数, 优选 1-4 的整数, 更优选等于 3:

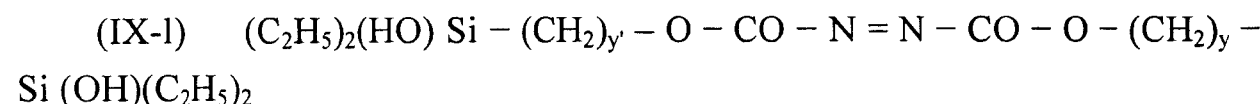
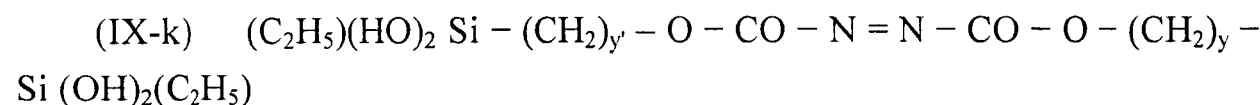
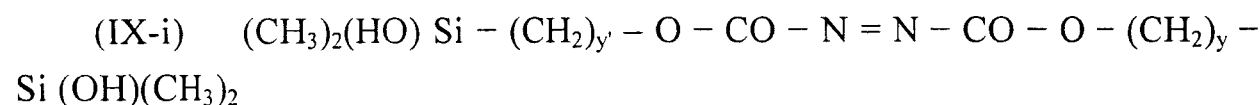
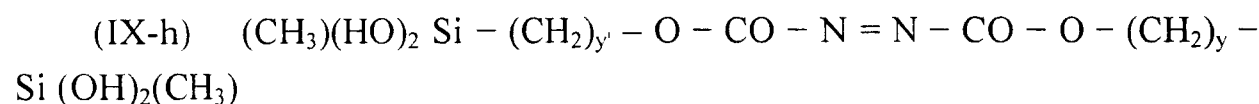
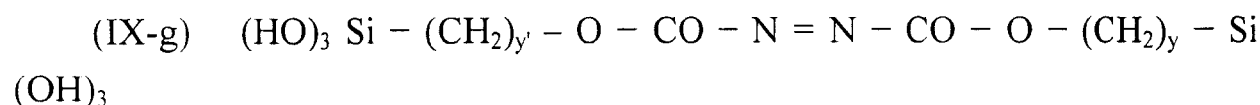
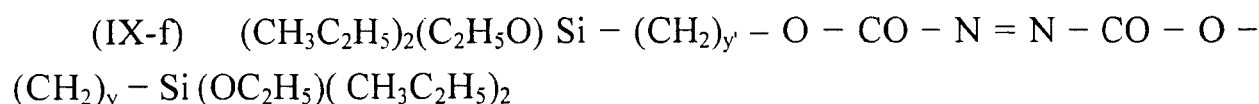
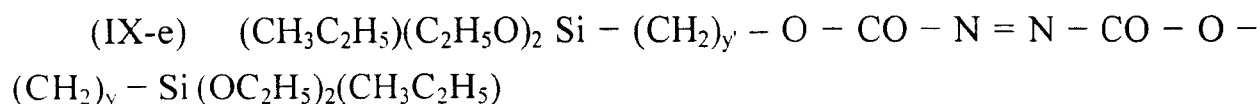
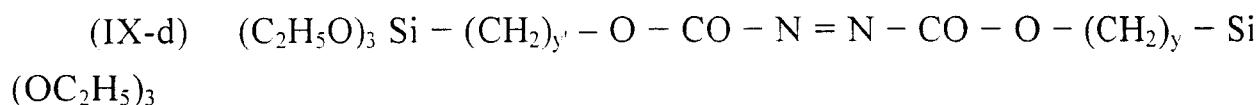
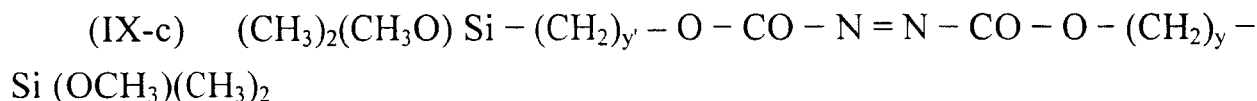
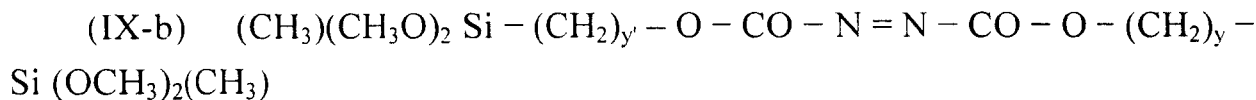
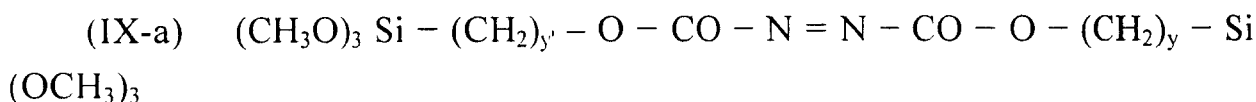


式(VIII)化合物的具体实例为式(VIII-n)的那些:





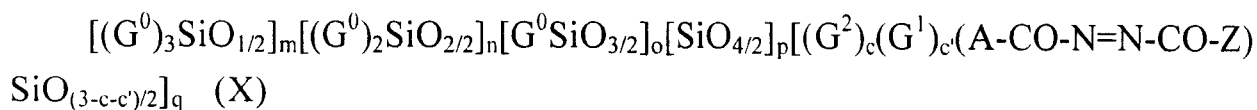
式(IX)化合物的具体实例为式(IX-n)的那些:



以上所有具体式(III)-(IX)会涵盖以偶氮硅烷形式存在的化合物 II, 但是还

可以使用其它的有机硅化合物,例如偶氮硅氧烷,它们也为多官能的(至少双官能的),在上式(II)中包含一个或多个硅氧烷单元代替硅烷单元作为 G 和/或 G' 基团或这些硅氧烷与这些硅烷的混合物。应记住的是“硅氧烷”应以已知方式理解为包含至少一个(即一个或多个) Si-O-Si 基团的任何低聚化合物或高分子化合物。

因此,根据另一种可能的符号表示,化合物 II 为具有如下通式的包含甲基硅氧基(siloxyl)单元的有机硅化合物:



其中:

- m、n、o 及 p 各自代表等于或大于 0 的整数或分数;
- q 代表等于或大于 1 的整数或分数;
- c 代表选自 0、1、2 和 3 的整数;
- c' 代表选自 0、1 和 2 的整数;
- c+c'-之和为 0-3, 条件如下:
 - 若 $c = 0$, 则至少一个符号 G^0 对应于对 G^2 的定义;
 - 若 $c+c' = 3$, $m = n = o = p = 0$ (零);
- 符号 G^0 , 相同或不同, 各自代表对应于 G^2 或 G^1 的基团之一;
- A、Z、 G^1 和 G^2 具有如上对通式(II)和具体式(III)-(IX)的定义。

本领域技术人员理解该通式(X)可以定义选自偶氮硅烷、偶氮硅氧烷(包括硅氧烷低聚物和聚合物)以及这些化合物的混合物的有机硅化合物。该简化符号尤其在有机硅氧烷领域是公知的; 其包括甲基硅氧基单元的各种可能的具体式, 尤其无论其官能度、在硅氧烷分子或链上的位置(例如沿着链或在链端)或硅氧烷的性质(例如线性、支链或环状聚有机硅氧烷或者无规、序列或嵌段共聚物)。特别是, 应清楚地理解(A-CO-N=N-CO-Z)基团经由二价-Z-基与 $\text{SiO}_{(3-c-c')/2}$ 单元的硅原子相连。

换句话说, 在本发明的意义内通过式(X)定义如下化合物:

(α) 对应于式(III)或与式(X)完全等同的至少一种官能化偶氮有机硅烷, 其中 $m=n=p=o=0$ (零), $q=1$ 且 $c+c'=3$;

(β) 对应于式(X)的至少一种官能化偶氮有机硅氧烷, 其中 $c+c'$ -之和为 0-2

且 m、n、o 或 p 中的至少一个数不为 0(零)且 q 等于或大于 1；或者 q 大于 1 且 m、n、o 或 p 各自为任意值；和

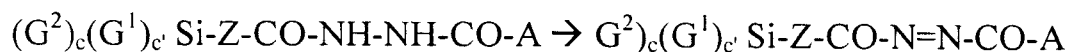
(γ) 以上化合物(α)和(β)的任何混合物。

以上(α)型的偶氮硅烷可以根据包括下述步骤的合成方法而制备。

首先使式 $(G^2)_c(G^1)_cSi-P^1$ 的前体硅烷与式 $P^2-NH-NH-CO-A$ 的前体亚肼基衍生物反应，式中的符号 G^1 、 G^2 和 A 如上所定义， $c+c'=3$ 且 P^1 和 P^2 代表基团，所述基团各自具有的结构和官能度使这些基团能够相互反应以形成中心序列 $-Z-CO-$ ，从而得到下式的亚肼基硅烷：



然后，根据如下机制在亚肼基上进行氧化反应：



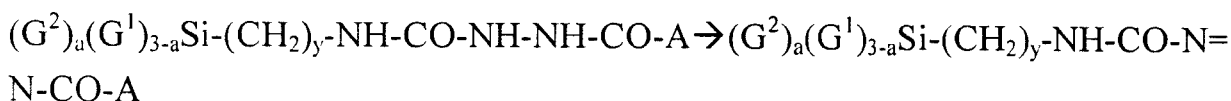
通过使用例如基于 N-溴丁二酰亚胺和吡啶的氧化体系而使氧化反应易于进行，所述 N-溴丁二酰亚胺和吡啶的用量为化学计量或吡啶为过量。

在例如制备尤其适用的式(VI)的有机硅烷的情况下，在所述有机硅烷的结构中符号 Z 表示二价基 $-NH-(CH_2)_y-$ (y 为 1-6 的整数，优选 1-4 的整数，更优选等于 3)，所用的合成反应机制例如如下：

▪ 使式 $(G^2)_a(G^1)_{3-a}Si(CH_2)_y-NCO$ 的前体硅烷与式 $H_2N-NH-CO-A$ 的前体亚肼基衍生物反应以生成下式的亚肼基硅烷：



▪ 然后该亚肼基硅烷进行根据如下机制氧化亚肼基的反应：



关于刚刚描述的得到上述亚肼基硅烷的实际方法，可参见例如专利 FR-A-2 340 323(或 US-A-4,118,367)。

(β)和(γ)型的官能化有机硅化合物可以根据如下合成方法而制备：使用包含至少一种氧化剂(例如卤素，如溴)和至少一种碱(例如无机碱，例如 Na_2CO_3)的氧化体系而氧化前体硅烷 $(G^2)_c(G^1)_cSi-Z-CO-NH-NH-CO-A$ 的亚肼基，同时这次使用额外的选自单烷氧基硅烷和聚烷氧基硅烷(例如三甲基乙氧基硅烷)的反应物且优选在有机液体介质(例如使用诸如二氯甲烷的溶剂)中进行。

进行该方法的有利程序为在环境温度(23°C)下向反应器中加入前体硅烷 $((G^2)_c(G^1)_cSi-Z-CO-NH-NH-CO-A)$ 、碱(其量取决于所用的氧化剂；例如在溴

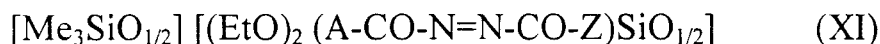
的情况下使用两摩尔溴当量的碱)、有机溶剂和额外的反应物(其量例如相应于至少 1 摩尔前体当量),然后逐渐将氧化体系加入反应介质中(氧化体系的摩尔量例如为前体的化学计量)。

尤其适于作为(β)型偶氮有机硅氧烷的是对应于式(X)的那些,其中 $c+c'$ 之和等于 1 或 2; m 为 1-2; $n=o=p=0$ (零)且 $q=1$ 。

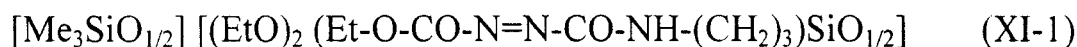
作为通式(X)的这种偶氮有机硅氧烷化合物(β)的实例,在通式(X)中:

- $c=2$;
- $c'=0$ (零);
- $q=1$;
- $m=1$;
- $n=p=o=0$ (零),

可以提及下式的化合物(Me =甲基, Et =乙基):

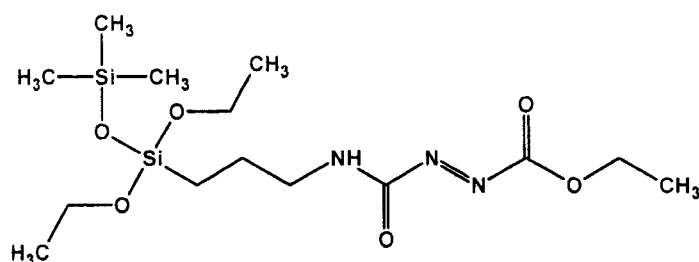


尤其是以下具体式的化合物:



应记住的是上式(XI)和(XI-1)以本领域技术人员熟知的方式表示这里因而存在带有“X”(活化的偶氮)官能团和两个“Y”(乙氧基)官能团的第一硅原子,该 Si 原子(在其第四价上)与带有三个甲基的第二 Si 原子共享氧原子。

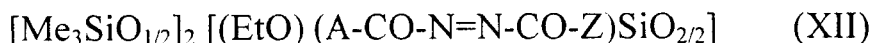
所述式(XI-1)的化合物因此具有如下展开式:



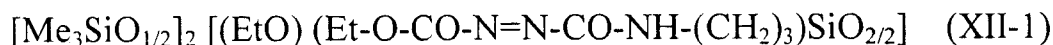
作为通式(X)的偶氮有机硅氧烷化合物的另一个实例,在通式(X)中:

- $c=1$;
- $c'=0$ (零);
- $q=1$;
- $m=2$;
- $n=p=o=0$ (零),

例如可以提及下式的化合物(Me =甲基, Et =乙基):

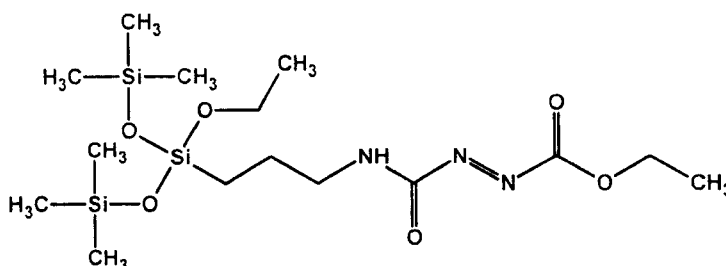


尤其是以下具体式的化合物:



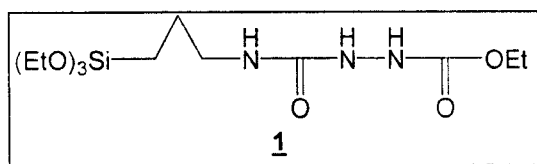
上式(XII)和(XII-1)以已知方式表示这里存在中心 Si 原子, 在所述中心 Si 原子的两个价上其带有“X”(活化的偶氮)官能团和“Y”(乙氧基)官能团且与带有甲基的两个毗邻 Si 原子共享氧原子。

所述式(XII-1)的化合物因此具有如下展开式:



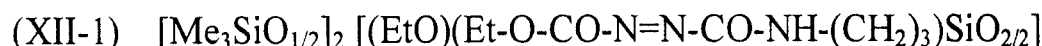
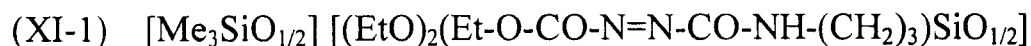
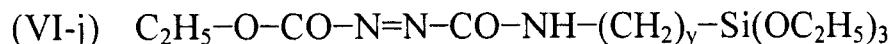
在例如制备尤其适用的式(XI)和(XII)的有机硅氧烷的情况下, 在所述有机硅氧烷的结构中, 符号 A 表示一价基 Et-O-且符号 Z 表示二价基 NH-(CH₂)₃-, 所用的合成机理例如如下:

将 10g(28.4mmol, 1eq.)如下化合物 1(Et=乙基)加入 250ml 反应器中, 然后加入 7.53g(71mmol, 即 2.5eq.)的干燥 Na₂CO₃ 和 50ml 三甲基乙氧基硅烷与二氯甲烷的 50/50(体积/体积)混合物。在 1 小时内滴加 4.55g 溴(28.4mmol, 即 1eq.)在 15ml 二氯甲烷中的溶液。在加入溴之后, 将反应混合物额外搅拌 30 分钟。



随后将反应混合物过滤, 然后在真空下浓缩。得到 9.77g 亮橙色流体液体。¹H NMR 分析表明化合物 1 已经完全消耗, 并选择性地形成了偶氮基团且限制了 SiOEt 的损失。

所得最终产物(以上化合物(γ))为式(XI-1)和(XII-1)的两种硅氧烷物质与硅烷物质(VI-j)的混合物:



更通常而言, (β)型的偶氮有机硅氧烷优选为包含 2-20 个、更优选 2-12 个(例如 2-6 个)硅原子(数量对应于式 X 中 $m+n+o+p+q$ 之和)的硅氧烷低聚物。

在本发明的橡胶组合物中, 偶合体系的总含量优选为 2-15phr, 更优选 2-12phr(例如 4-8phr)。然而, 通常希望其用量尽可能地少。相对于增强无机填料的重量, 偶合体系的含量通常为 0.5-15 重量%; 优选小于 12 重量%, 更优选小于 10 重量%。

(化合物 I:化合物 II) 重量比优选为 1:10-10:1, 更优选为 1:5-5:1, 还更优选为 1:3-3:1, 例如, 1:2(0.5)-2:1(2.0)。

本发明偶合体系的全部或部分可以(经由“X”官能团)而预接枝到本发明组合物的异戊二烯弹性体上, 因而官能化或“预偶合”的弹性体包含用于增强无机填料的游离“Y”官能团。该偶合体系的全部或部分还可以(经由“Y”官能团)而预接枝到增强无机填料上, 由此“预偶合”的填料然后可经由游离“X”官能团而键合于二烯弹性体上。然而, 特别为了更好地使用原态橡胶组合物, 优选使用的全部或部分偶合剂或者接枝到填料上或呈游离态(即未接枝)。

II-4. 各种添加剂

根据本发明, 轮胎面的橡胶组合物还包含所有或部分常用添加剂, 所述添加剂通常用在用于轮胎面制造的弹性体组合物中, 例如增塑剂或增量油, 不管后者为芳香性或非芳香性; 颜料; 保护剂如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂, 其优选存在于胎体中; 抗疲劳剂; 增强或增塑树脂; 描述于例如上述申请 WO 02/10269 中的亚甲基受体(例如可溶可熔酚醛树脂)或亚甲基给体(例如 HMT 或 H3M); 基于硫或基于硫给体和/或基于过氧化物和/或基于双马来酰亚胺的交联体系; 硫化促进剂或硫化活化剂。

优选这些组合物包含至少一种选自环烷油、石蜡油、MES 油、TDAE 油、甘油酯(尤其为三油酸酯)、具有优选大于 30°C 的高 T_g 的增塑烃树脂及所述化合物的混合物的化合物作为优选的非芳香性增塑剂或微芳香性增塑剂。所述优选增塑剂的总含量优选为 15-45phr, 更优选 20-40phr。

取决于目的应用, 还可以向上述增强填料中加入可用于例如有色轮胎的侧壁或轮胎面的惰性填料(即非增强性填料), 例如粘土颗粒、斑脱土、滑石、白垩、高岭土, 即若适用的话, 浅色增强填料(尤其无机填料)加上炭黑。

除偶合剂以外, 这些组合物还可以包含偶合活化剂、用于浅色增强填料

的遮盖剂(例如包含单个官能团 Y)、或更通常而言加工助剂,所述加工助剂能够以已知方式借助于浅色填料在橡胶基体中分散的改进以及组合物粘度的降低而改进组合物原态的加工性能,这些助剂例如羟基化或可水解硅烷如羟基硅烷或烷基烷氧基硅烷(尤其是烷基三乙氧基硅烷);多元醇;聚醚(例如聚乙二醇);伯胺、仲胺或叔胺(例如三烷醇胺);羟基化或可水解聚有机硅氧烷如 α,ω -二羟基聚有机硅氧烷(尤其是 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷)以及所述化合物的混合物。

II-5. 橡胶组合物的制备

在合适的混合器中使用本领域技术人员公知的两个连续制备阶段来制造所述组合物:至多到最高温度(记录为 $T_{\max}$)为 110-190°C、优选 130-180°C 的高温下热机械加工或捏合的第一阶段(有时称为“非制备性”阶段),随后为在通常低于 120°C、例如 60-100°C 的较低温度下机械加工的第二阶段(称为“制备阶段”),其间加入交联或硫化体系的成型阶段。

本发明的制造方法的特征在于在所述第一个“非制备性”阶段中,通过与二烯弹性体捏合而将至少增强无机填料和全部或部分偶合体系掺入,即,至少将这些各种基础成分加入混合器中并且在一个或多个步骤中进行热机械捏合直至达到 110-190°C、优选 130-180°C 的最大温度。

例如,第一个(非制备性)阶段在单个热机械步骤中进行,在此过程中将所有必需的基础成分(二烯弹性体、增强无机填料及全部或部分偶合体系)在第一步骤中加入合适的混合器如常规密闭式混合器中,然后例如在捏合 1-2 分钟以后第二步骤中加入除硫化体系之外的任选额外的遮盖剂或加工助剂以及各种其它添加剂。在该非制备性阶段中,总的捏合时间优选为 2-10 分钟。在将由此得到的混合物冷却之后,若适用的话,将偶合体系的第二部分,然后是硫化体系在低温下通常加入外混合器例如开炼机中;然后将全部混合物混合(制备性阶段)数分钟,例如 5-15 分钟。

关于偶合体系的加入,根据特别优选的实施方案,在非制备性阶段将所有化合物 I(硅烷硫化物)加入,同时加入增强无机填料,而化合物 II(偶氮硅烷)则可在两个连续阶段,分别为第一非制备性阶段(即在密闭式混合器中)和随后的制备性阶段(即在外混合器中)分开(例如以 25/75、50/50 或 75/25 比例)加入;然而,根据其它可能的实施方案,可以在非制备性阶段或者制备性阶段将所

有化合物 II 加入。

应指出的是可以将全部或部分偶合体系(化合物 I 和/或化合物 II)以负载在与该化合物化学结构相容的固体上(预先置于载体上)的形式加入;所述载体尤其是炭黑。例如,在上述两个连续阶段中分开加入时,可以有利地将偶合体系的第二部分在置于载体上以后添加于外混合器上以促进化合物的加入和分散。

然后将由此获得的最终组合物以片的形式进行压制,或者进行挤出以形成用于制造半成品的橡胶成型零件,所述半成品例如轮胎面、胎冠加强帘布层、侧壁、外胎加强帘布层、胎圈、护板、气囊或无内胎轮胎的气密内部橡胶。

硫化(或固化)以已知方式在通常为 130-200°C 的温度下且优选在压力下进行一段足够的时间,所述时间可尤其根据固化温度、所用硫化体系和所用组合物的硫化动力学而变化,例如为 5-90 分钟。

合适的硫化体系优选是基于硫和主要硫化促进剂,尤其是亚磺酰胺型的促进剂。在第一非制备性阶段中和/或在制备性阶段中加入的各种已知的硫化活化剂或次要促进剂,例如氧化锌、硬脂酸、胍的衍生物(尤其是二苯基胍)等是对交联体系的补充。在将本发明用于轮胎面时,硫的用量优选为 0.5-10phr,更优选 0.5-5.0phr,例如 0.5-3.0phr。尤其在本发明用于轮胎面时,主要硫化促进剂的用量优选为 0.5-10phr,更优选 0.5-5.0phr。

本发明涉及上述呈“原”态(即固化以前)及“固化”或硫化态(即交联或硫化以后)的橡胶组合物。本发明的组合物可以单独使用或作为与任何其它可用于轮胎制造的橡胶组合物的共混物(即混合物)而使用。

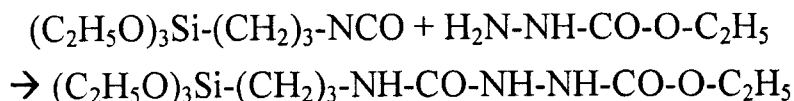
III. 本发明实施例

III-1. 化合物 II 的合成

本实施例举例说明在如下两个步骤中制备式(VI-j)的具体偶氮硅烷:



- 根据如下反应机制使硅烷异氰酸酯与胍基甲酸乙酯反应以形成胍前体:



- 然后以上前体氧化生成化合物 N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)氨基甲酰

基偶氮甲酸乙酯。

A) 前体组分的合成:

a) 加料:

96%异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷	99.8 g	384 mmol
肼基甲酸乙酯	41.2 g	384 mmol
无水甲苯	384 ml	-

b) 步骤:

在环境温度(23°C)下将肼基甲酸乙酯和无水甲苯加入置于氩气气氛下的反应器中。以 300 转/分搅拌该反应器并随后将反应混合物加热至 60°C。在温热条件下反应混合物成为基本均相。然后在 60 分钟内用均压滴液漏斗将 99.8g 硅烷加入。在 60°C 下将反应混合物搅拌 2 小时, 然后冷却至环境温度。将反应混合物在环境温度下静置数小时。结晶出白色固体。随后过滤掉, 用 150ml 异丙基醚洗涤两次, 然后在真空下表面抽气干燥。最后将固体在 60°C 的烘箱中干燥至恒重为 131.5g。产物通过 NMR 进行分析(摩尔纯度> 99%)。产率=97.4 %。

B) 化合物 II(最终的偶氮硅烷)的合成

式(VI-j)的偶氮硅烷是在一个步骤中由前体通过使用基于 N-溴丁二酰亚胺(NBS)和吡啶的氧化体系使肼官能团氧化以形成偶氮官能团而得到, 所述 N-溴丁二酰亚胺(NBS)和吡啶以相对前体化学计量的量添加。

a) 加料:

前体	20.0 g	57 mmol
99% N-溴丁二酰亚胺	10.13 g	57 mmol
吡啶	4.5 g	57 mmol
二氯甲烷	100 ml	-

b) 步骤:

将前体、吡啶和二氯甲烷加入置于氩气气氛下的反应器中; 反应介质为均相且基本无色。用刮勺在 30 分钟内将 N-溴丁二酰亚胺加入。将温度保持在 25°C 以下。从第一次加入 NBS 反应混合物即变为亮橙色。在添加 NBS 结束之后, 将反应混合物在环境温度下搅拌 2 小时。减压下在旋转蒸发器中浓缩该反应介质。

在 100ml 庚烷/i-Pr₂O(1/1: 体积/体积)混合物中导出以橙色浆糊形式存在的剩余物, 然后通过孔度为 4 的烧结玻板漏斗(125ml)过滤。将滤饼用 25ml 额外的上述溶剂混合物洗涤四次。将母液通过滤饼再过滤一次。将滤液在减压下进行浓缩。得到无味的亮橙色液体: w=18.8g。

该液体通过 NMR 进行分析, 其摩尔组成如下(mol%):

- 式 VI-j 的偶氮硅烷: 94.5%;
- 前体化合物: 0.2%;
- 丁二酰亚胺: 5%;
- 吡啶剩余物: 0.3%。

III-2. 橡胶组合物的制备

以下试验以如下方式进行: 将天然橡胶、增强填料、偶合体系(化合物 I + 大约 50%的化合物 II)加入封闭式混合器中, 在捏合 1-2 分钟以后加入除硫化体系以外的各种其它成分, 所述封闭式混合器的 70%被填充且起始容器温度约为 80°C。然后在一个步骤中进行热机械加工(非制备性阶段)(捏合的总持续时间等于约 4min)直至达到约为 160°C 的最大的“落差”温度。回收由此得到的混合物并且冷却, 然后将化合物 II 的剩余部分(约 50%)和硫化体系(硫和次磺酰胺促进剂)加入外混合器(homofinisher)上, 将混合物混合约 5-10min(制备性阶段)。

随后为了测量其物理或机械性能, 将由此得到的组合物以片(2-3mm 的厚度)或者以橡胶薄片形式, 或者以在切割和/或组装成所需尺寸以后可直接用作例如轮胎半成品, 尤其用作轮胎面的成型零件形式进行压制。

III-3. 橡胶组合物的表征

该测试的目的是说明与常规偶合剂相比, 由本发明的偶合体系提供的改进的偶合性能。

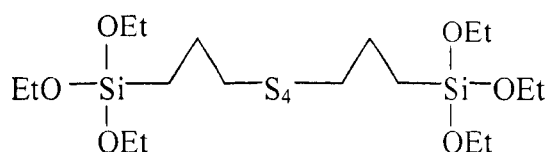
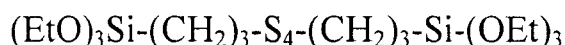
为此, 制备了用炭黑或 HDS 二氧化硅增强的基于天然橡胶的三种组合物, 这三种组合物的本质不同之处在于以下技术特征:

- 组合物 C-1: 炭黑填料(因此未用偶合剂);
- 组合物 C-2: 二氧化硅填料与常规硅烷偶合剂;
- 组合物 C-3: 二氧化硅填料与本发明的偶合体系。

与参照组合物 C-2 相比, 组合物 C-3 的偶合体系以硅的等摩尔水平使用,

即无论何种组合物,使用与二氧化硅及其表面羟基反应的相同摩尔数的“Y”官能团($\text{Si}(\text{OEt})_3$)。

参照组合物 C-2 的常规耦合剂为 TESPT。应记住的是 TESPT 为下式或展开式的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(Et =乙基),其尤其通过 Degussa 以“Si69”商品名销售:



- 在本发明组合物 C-3 中,将以上 TESPT 与下式或展开式的偶氮硅烷混合(Et =ethyl):

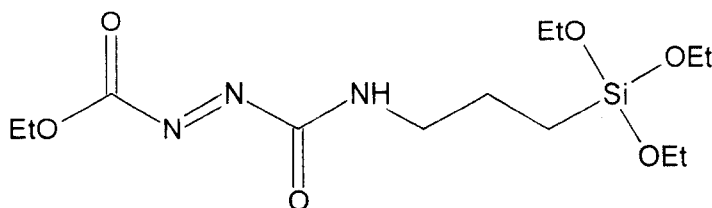
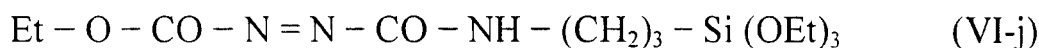


表 1 和表 2 给出各种组合物的配方(表 1-各种产物的含量,以 phr—每 100 份弹性体重量份表示)以及其流变性能和固化(在 150°C 下固化约 20min)后的性能;硫化体系由硫和亚磺酰胺组成。唯一的附图复制了模量(MPa)作为伸长率(%)的函数的曲线;这些曲线标注为 C1、C2 和 C3 且分别对应于组合物 C-1、C-2 和 C-3。

表 2 中的各种结果表明,首先,与参照组合物 C-2 相比,本发明组合物 C-3 具有远远更快的硫化动力学,这通过显著更大(乘以 1.4)的转化率常数 K 和显著降低的固化时间($T_{99}-T_i$)(除以 1.4)而说明。

固化之后,本发明的组合物在断裂时显示出基本相同的性能,但是对于强应变(M300)下的模量和 M300/M100 比例显示出最高值,这对本领域技术人员而言是由无机填料和新型偶合体系带来的更好增强的清楚指示。附图确实证实了以上论述:本发明组合物 C-3(曲线 C3)与参照组合物 C-2(曲线 C2)相比显示出更高水平的增强(模量),无论在高应变下的伸长度(100%及更大的伸长

率), 随伸长率的增加, 两个曲线之间的偏差变得更加显著; 该行为清楚地说明了在增强无机填料和二烯弹性体之间改进的偶合。

最重要的是, 本发明组合物 C-3, 与 C-2 相比, 显示出显著改进的滞后性, 这通过显著降低的 $\tan(\delta)_{\max}$ 和 ΔG^* 值得到表明, 这是轮胎的滚动阻力下降并因此配备该种轮胎的机动车辆的能耗下降的公认的指标。

最后, 令本领域技术人员惊讶的事实是本发明组合物 C-3 所达到的比例 (M300/M100) 大于常规用炭黑填充的天然橡胶基质(参照组合物 C-1)所得到的比例, 这是优异的增强水平的标志, 这在附图中由非常相似的拉伸曲线 C1 和 C3 得以证实; 该结果可以预测本发明组合物具有非常好的耐磨性。

本发明在用于制造基于异戊二烯弹性体的轮胎面的橡胶组合物中, 尤其在这些轮胎面用于重型商用车辆时, 有特别有利的应用。

表 1:

组合物编号:	C-1	C-2	C-3
NR (1)	100	100	100
二氧化硅(2)	-	50	50
炭黑(3)	45	-	-
炭黑 N330	-	4	4
硅烷(4)	-	4	2
硅烷(5)	-	-	2.7
ZnO	3	3	3
抗氧化剂(6)	1.9	1.9	1.9
硬脂酸	2.5	2.5	2.5
硫	1.5	1.5	1.5
促进剂(7)	1.0	1.8	1.8

- (1) 增塑天然橡胶 NR;
- (2) 来自 Rhodia 的呈微珠形式的“Zeosil 1165 MP”二氧化硅(BET 和 CTAB: 约 150-160m²/g);
- (3) 炭黑 N234 (Degussa);
- (4) TESPT (“Si69”, Degussa);
- (5) 偶氮硅烷(式 VI-j);
- (6) N-1,3-二甲基丁基-N-苯基-对亚苯基二胺(来自 Flexsys 的“Santoflex 6-PPD”);
- (7) N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(来自 Flexsys 的“Santocure CBS”)。

表 2:

组合物编号:	C-1	C-2	C-3
<u>固化以前的性能:</u>			
Ti (min)	5.5	7.6	9.1
T ₉₉ - Ti (min)	11.7	18.0	13.0
K (min ⁻¹)	0.395	0.251	0.357
<u>固化以后的性能:</u>			
M10(MPa)	4.64	5.82	4.66
M100(MPa)	1.74	1.92	2.02
M300(MPa)	2.10	1.84	2.51
M300/M100	1.20	0.96	1.25
tan(δ) _{max}	0.171	0.133	0.105
ΔG*	2.30	2.03	1.07
断裂应力(MPa)	23	21	18
断裂伸长率(%)	675	730	585

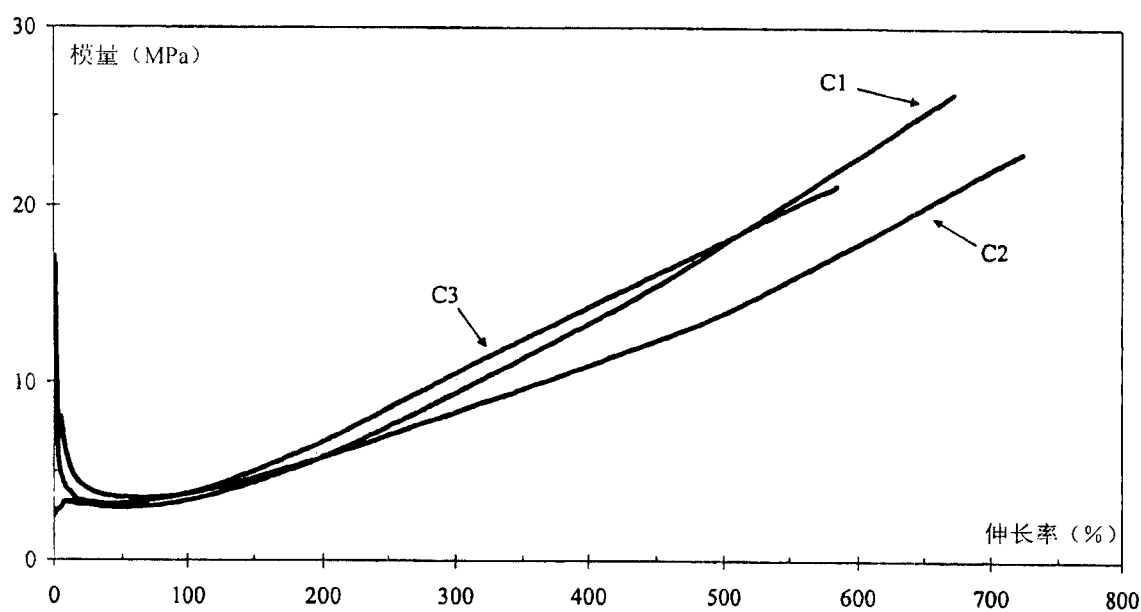


图1