



(10) 申请公布号 CN 116209712 A

(43) 申请公布日 2023.06.02

(21) 申请号 202180064373.3

(22) 申请日 2021.09.10

(30) 优先权数据

102020211749.7 2020.09.21 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/DE2021/200122 2021.09.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/057986 DE 2022.03.24

(71) 申请人 大陆轮胎德国有限公司

地址 德国汉诺威

(72) 发明人 塞巴斯蒂安·芬格

法比安·彼得斯 卡拉·雷克

卡塔里娜·萨

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112

专利代理师 张凯 周林蓉

(51) Int.Cl.

C08L 9/06 (2006.01)

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

可交联橡胶混合物及充气车辆轮胎

(57) 摘要

本发明涉及一种可交联的橡胶混合物,其包含:a.具有大于150,000g/mol的平均分子量的二烯橡胶,b.填料,c.具有小于150,000g/mol的平均分子量 M_n 的聚合物或低聚物,所述聚合物或低聚物具有与填料相互作用的官能团以及 $<-15^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g ,d.具有小于150,000g/mol的平均分子量 M_n 的聚合物或低聚物,所述聚合物或低聚物具有与填料相互作用的官能团以及 $>-15^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g 。

1. 一种可交联的橡胶混合物,其含有:

a) 具有大于150 000g/mol的平均分子量的二烯橡胶,

b) 填料,

c) 具有小于150 000g/mol的平均分子量 M_n 的聚合物或低聚物,所述聚合物或低聚物具有与填料相互作用的官能团以及 $<-15^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g ,

d) 具有小于150 000g/mol的平均分子量 M_n 的聚合物或低聚物,所述聚合物或低聚物具有与填料相互作用的官能团以及 $>-15^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g 。

2. 如权利要求1所述的橡胶混合物,其特征在于,所述橡胶混合物包含二氧化硅和/或炭黑作为填料。

3. 如权利要求1或2所述的橡胶混合物,其特征在于,所述特征c)的聚合物或低聚物为基于二烯的聚合物或低聚物。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的橡胶混合物,其特征在于,所述特征c)的聚合物或低聚物具有 $<-20^\circ\text{C}$ 、尤其是 $<-30^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g 。

5. 如权利要求1至4中任一项所述的橡胶混合物,其特征在于,所述特征c)的聚合物或低聚物具有500g/mol至50 000g/mol、尤其是1000g/mol至20 000g/mol、更优选3000g/mol至15 000g/mol的平均分子量 M_n (通过凝胶渗透色谱法的数均分子量)。

6. 如权利要求1至5中任一项所述的橡胶混合物,其特征在于,所述特征c)的聚合物或低聚物已经用甲硅烷基保护基团官能化。

7. 如权利要求1至6中任一项所述的橡胶混合物,其特征在于,所述特征c)的聚合物或低聚物为用与填料相互作用的官能团官能化的聚丁二烯。

8. 如权利要求1至7中任一项所述的橡胶混合物,其特征在于,所述特征c)的聚合物或低聚物和/或所述特征d)的聚合物或低聚物已经用具有式IV的甲硅烷基保护基团官能化:



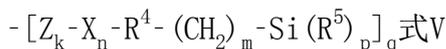
其中,

R^1 、 R^2 、 R^3 独立地选自在各自情况下具有1至20个碳原子的直链或支链的烷氧基、环烷氧基、烷基、环烷基、芳基或羟基或者氢的组,并且

其中所述具有式IV的甲硅烷基保护基团直接地或经由桥附接到所述聚合物或低聚物的聚合物链,并且

其中所述桥由可能包含杂原子、尤其是硫和/或氮的饱和或不饱和烃基形成。

9. 如权利要求1至8中任一项所述的橡胶混合物,其特征在于,所述特征d)的聚合物或低聚物已经用所述具有式V的甲硅烷基保护基团官能化:



其中,

-Z是芳香族或脂肪族基团,任选地具有一个或多个杂原子,

-X是包含硫和/或氧和/或氮和/或羰基的连接基,

- R^4 是一个或多个具有1至18个碳原子的脂肪族基团和/或连接到至少一个杂原子、尤其连接到氧、氮或硫的连接基团,

- R^5 是具有1至18个碳原子的支链或非支链的烷氧基、芳氧基、烷基或芳基,氢或羟基,其中至少一个 R^5 是具有1至18个碳原子的烷氧基或芳氧基、氢原子或羟基,其中在所述分子中

R^5 是相同或不同的，

-q是 ≥ 1 的整数，

-k是0或1，

-n是从1至10的整数，

-m是从0至10的整数，并且

-p是1、2或3。

10. 如权利要求1至9中任一项所述的橡胶混合物，其特征在于，所述特征d)的聚合物或低聚物是基于不饱和脂肪族单体、不饱和芳香族单体、萜烯、松香、不饱和环芳香族单体、不饱和脂环族单体、不饱和脂肪酸、甲基丙烯酸酯和/或乙烯基芳香族单体的树脂。

11. 如权利要求1至10中任一项所述的橡胶混合物，其特征在于，所述特征d)的聚合物或低聚物具有200g/mol至150 000g/mol、优选200g/mol至50 000g/mol、更优选200g/mol至30 000g/mol的平均分子量(M_n)。

12. 如权利要求1至11中任一项所述的橡胶混合物，其特征在于，所述特征c)的聚合物或低聚物以及所述特征d)的聚合物或低聚物以1:50至50:1、尤其是1:10至10:1、优选1:5至5:1、并且更优选1:3至3:1的比率存在。

13. 如权利要求1至12中任一项所述的橡胶混合物，其特征在于，在所述特征c)的聚合物或低聚物的玻璃化转变温度 T_g 与所述特征d)的聚合物或低聚物的玻璃化转变温度 T_g 之间的测定的温度差 ΔT_g 为至少5°C、尤其至少10°C。

14. 如权利要求1至13中任一项所述的橡胶混合物，其特征在于，所述橡胶混合物含有至少一种硅烷偶联剂。

15. 一种充气车辆轮胎，其包括至少一个由橡胶组成的轮胎部件、尤其是胎面，所述轮胎部件至少部分由如权利要求1至13中任一项所述的橡胶混合物制造。

可交联橡胶混合物及充气车辆轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可交联的橡胶混合物以及一种充气车辆轮胎,该充气车辆轮胎包含至少一个由橡胶制成并且至少部分由这种橡胶混合物制造的轮胎部件。

背景技术

[0002] 优化由橡胶混合物制造并例如形成充气车辆轮胎或工业橡胶制品的成分(如帘线、皮带和软管)的硫化制品的物理特性的一种已知方式是改变橡胶混合物的混合物成分。通常可以通过改变混合物成分来改进硫化橡胶的一种特性,而同时出现硫化橡胶的另一种特性的劣化,从而在这两种硫化橡胶特性之间存在折衷。在充气车辆轮胎胎面中,这样的折衷存在于滚动阻力、湿抓地特性与抗磨损性之间。

[0003] 影响胎面的滚动阻力、湿抓地特性和抗磨损性的已知方式例如是使用具有不同微结构的苯乙烯-丁二烯橡胶或在下层的橡胶混合物中的改性的苯乙烯-丁二烯橡胶。尤其在苯乙烯-丁二烯橡胶的情况下,改变苯乙烯含量和乙烯基含量,改性末端基团或者进行偶联或氢化。

[0004] EP 2 060 604 B1例如披露了一种橡胶混合物,该橡胶混合物尤其旨在用于充气车辆轮胎的胎面,该橡胶混合物包含填料和具有2000g/mol至150 000g/mol的平均分子量 M_w (质量平均分子量)和小于5%的芳香族乙烯基化合物含量的低分子量二烯橡胶。由这样的橡胶混合物制造的胎面被认为具有较低的滚动阻力。

[0005] 另外,WO 2018/191187 A1披露了一种橡胶混合物,该橡胶混合物包含具有极性连接基的官能化树脂。该橡胶混合物例如用于生产软管、垫圈、皮带、鞋底或轮胎部件、尤其胎面或侧壁。

[0006] 目前已知的橡胶混合物一直无法令人满意地解决充气车辆轮胎的胎面中存在的低滚动阻力、良好的湿抓地特性和高抗磨损性之间的折衷。

发明内容

[0007] 因此,本发明所解决的问题是提供一种用于充气车辆轮胎的胎面的橡胶混合物,借助于该橡胶混合物可以实现在滚动阻力、湿抓地特性和抗磨损性之间的折衷的比现在更好的解决方案。

[0008] 根据本发明,这是通过一种可交联的橡胶混合物实现的,该可交联的橡胶混合物含有:

[0009] a) 具有大于150 000g/mol的平均分子量的二烯橡胶,

[0010] b) 填料,

[0011] c) 具有小于150 000g/mol的平均分子量 M_n 的聚合物或低聚物,所述聚合物或低聚物具有与填料相互作用的官能团以及 $<-15^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g ,

[0012] d) 具有小于150 000g/mol的平均分子量 M_n 的聚合物或低聚物,所述聚合物或低聚物具有与填料相互作用的官能团以及 $>-15^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g 。

[0013] 在这样的橡胶混合物中,带有与填料相互作用的官能团的混合物成分(即组分c和d))具有增大的与填料的相互作用并且产生聚合物或低聚物与填料之间的界面。具有不同玻璃化转变温度的与填料相互作用的聚合物和/或低聚物的组合优化了这个界面的特性,尤其以与该橡胶混合物的相应应用匹配的方式。在我们进行的测试系列中(见下文),已经出人意料地发现,由这样的橡胶混合物制造的胎面或胎面部分可以预期具有有利的湿抓地特性(0℃下的损耗因子 $\tan \delta$ 作为湿抓地指标)和低滚动阻力(70℃下的损耗因子 $\tan \delta$ 作为滚动阻力指标),而仍然具有不变的良好抗磨损性。

[0014] 在一个优选的实施方式中,该橡胶混合物包含二氧化硅和/或炭黑作为填料。

[0015] 在另一个优选的实施方式中,特征c)的聚合物或低聚物为基于二烯的聚合物或低聚物。

[0016] 在另一个优选的实施方式中,特征c)的聚合物或低聚物具有 $<-20^{\circ}\text{C}$ 、尤其是 $<-30^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g 。

[0017] 在另一个优选的实施方式中,特征c)的聚合物或低聚物具有500g/mol至50 000g/mol、尤其1000g/mol至20 000g/mol、更优选3000g/mol至15 000g/mol的平均分子量 M_n (通过凝胶渗透色谱法的数均分子量)。

[0018] 另一个优选的实施方式的特征在于,特征c)的聚合物或低聚物已经用甲硅烷基保护基团官能化。

[0019] 进一步优选的是,特征c)的聚合物或低聚物为用与填料相互作用的官能团官能化的聚丁二烯。

[0020] 还优选的是,特征c)的聚合物或低聚物和/或特征d)的聚合物或低聚物已经用具有式IV的甲硅烷基保护基团官能化:

[0021] $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)\text{Si}$ -式IV

[0022] 其中,

[0023] R^1 、 R^2 、 R^3 独立地选自在各自情况下具有1至20个碳原子的直链或支链的烷氧基、环烷氧基、烷基、环烷基、芳基或羟基或者氢的组,并且

[0024] 其中具有式IV的甲硅烷基保护基团直接地或经由桥附接到所述聚合物或低聚物的聚合物链,并且

[0025] 其中所述桥由可能包含杂原子、尤其是硫和/或氮的饱和或不饱和烃基形成。

[0026] 进一步优选的是,特征d)的聚合物或低聚物已经用具有式V的甲硅烷基保护基团官能化:

[0027] $-\left[\text{Z}_k-\text{X}_n-\text{R}^4-(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{R}^5)_p\right]_q$ 式V

[0028] 其中,

[0029] -Z是芳香族或脂肪族基团,任选地具有一个或多个杂原子,

[0030] -X是包含硫和/或氧和/或氮和/或羰基的连接基,

[0031] - R^4 是一个或多个具有1至18个碳原子的脂肪族基团和/或连接到至少一个杂原子、尤其连接到氧、氮或硫的连接基团,

[0032] - R^5 是具有1至18个碳原子的支链或非支链的烷氧基、芳氧基、烷基或芳基,氢或羟基,其中至少一个 R^5 是具有1至18个碳原子的烷氧基或芳氧基、氢原子或羟基,其中在所述分子中 R^5 是相同或不同的,

[0033] -q是 ≥ 1 的整数,

[0034] -k是0或1,

[0035] -n是从1至10的整数,

[0036] -m是从0至10的整数,并且

[0037] -p是1、2或3。

[0038] 进一步优选的是,特征d)的聚合物或低聚物是基于不饱和脂肪族单体、不饱和脂肪族单体、萜烯、松香、不饱和环芳香族单体、不饱和脂环族单体、不饱和脂肪酸、甲基丙烯酸酯和/或乙烯基芳香族单体的树脂。

[0039] 进一步优选的是,特征d)的聚合物或低聚物具有200g/mol至150 000g/mol、优选200g/mol至50 000g/mol、更优选200g/mol至30 000g/mol的平均分子量(M_n)。

[0040] 进一步优选的是,特征c)的聚合物或低聚物以及特征d)的聚合物或低聚物以1:50至50:1、尤其是1:10至10:1、优选1:5至5:1、并且更优选1:3至3:1的比率存在。

[0041] 进一步优选的是,在特征c)的聚合物或低聚物的玻璃化转变温度 T_g 与特征d)的聚合物或低聚物的玻璃化转变温度 T_g 之间的测定的温度差 ΔT_g 为至少5°C、尤其至少10°C。

[0042] 进一步优选的是,该橡胶混合物含有至少一种硅烷偶联剂。该硅烷偶联剂还可以产生填料与聚合物或低聚物的增大的相互作用。

[0043] 本发明还涉及一种充气车辆轮胎,包括至少一个由橡胶组成的轮胎部件、尤其是胎面,所述轮胎部件至少部分由如权利要求1至13中任一项所述的橡胶混合物制造。这样的胎面具有良好的湿抓地特性、低滚动阻力和高抗磨损性。具体而言,在其他情况下存在于这些特性之间的折衷以特别有益的方式得以解决。

具体实施方式

[0044] 现在将参考测试系列详细阐述本发明的进一步特征、优点和细节,这些测试系列包括本发明的工作实例并且总结在表中。

[0045] 本发明涉及一种对于制造轮胎部件或轮胎部件的成分(尤其胎面或胎面层)具有特别好的适应性的橡胶组合物。在测试系列的过程中,生产了橡胶混合物并且对于具体的硫化橡胶特性进行检测。将根据本发明实施的橡胶混合物与对比橡胶混合物(参考橡胶混合物)进行比较。

[0046] 橡胶混合物的生产:

[0047] 在常用的条件下在多个阶段中在实验室混合器(300mL,布拉本德混合器(Brabender Mixer),美国新泽西州南哈肯萨克CW Brabender GmbH&Co.公司(South Hackensack,NJ,US))中生产橡胶混合物。在第一混合阶段(基础混合阶段)过程中,除了交联体系的至少一些混合物成分之外、尤其除了硫和促进剂之外,将相应橡胶混合物的所有混合物成分混合。通过在交联体系中混合或将交联体系的缺失成分混合,在另一个混合阶段(最终混合阶段)中获得最终的橡胶混合物(最终混合物)。表1包含混合参数,即生产橡胶混合物的条件。常用的 $\pm 3^\circ\text{C}$ 的容差范围适用于这些温度。

[0048] 表1:混合参数

[0049]	<u>第一混合阶段</u>	
	转子速度 [转数/分钟]	70
	起始温度[° C]	130
	最终温度[° C]	149
	<u>第二混合阶段</u>	
	转子速度 [转数/分钟]	55
	温度[° C]	80

[0050] 硫化橡胶测试:

[0051] 将所有橡胶混合物用于生产标准化的经硫化的测试样品(硫化条件:时间=20min,温度=160°C),用这些测试样品确定了一些典型的硫化橡胶特性。进行了以下硫化橡胶测试:

[0052] • 根据DIN ISO 7619-1通过硬度计的在室温(25°C)下的肖氏A硬度,

[0053] • 通过Eplexor根据DIN 53 513由取决于温度的动态机械测量得到的在0°C和70°C下的损耗因子tan d(tanδ)(恒定力,10%压缩率,±0.2%应变幅值,频率10Hz),

[0054] • 根据DIN ISO 4649在室温(25°C)下的磨损测试

[0055] 这些硫化橡胶特性允许对由这种橡胶混合物制成的胎面或由这种橡胶混合物制成的径向上最外面的、在行驶时与道路进行接触的胎面层的预期特性而得出结论。

[0056] 肖氏A硬度尤其是硫化橡胶的刚度的度量。

[0057] 0°C下的损耗因子tan d用作轮胎的湿抓地力的指标。0°C下的损耗因子越大,湿抓地特性越好。

[0058] 70°C下的损耗因子tan d用作轮胎的滚动阻力的指标,较低的70°C下的损耗因子tan d意味着较低的滚动阻力。

[0059] 在磨损测试中,使对应地标准化的测试样品经受磨损,并且以mm³为单位确定磨损(磨掉的材料量)。磨损值越低,抗磨损性越高(越好)。

[0060] 所进行的测试系列:

[0061] 进行了多个测试系列,其中检验了特定混合物成分对上述硫化橡胶特性的影响。这些特定的混合物成分包括已经在侧基上或在末端用甲硅烷基保护基团((R¹R²R³)Si-)官能化的树脂以及已经在末端用甲硅烷基保护基团官能化的聚丁二烯。与测试系列相关地,在下文中不再明确提及甲硅烷基保护基团,使得“侧基上被官能化的树脂”被理解为是指侧基上用甲硅烷基保护基团官能化的树脂,“末端被官能化的树脂”被理解为是指末端用甲硅烷基保护基团官能化的树脂,并且“末端被官能化的液态聚丁二烯”被理解为是指末端用甲硅烷基保护基团官能化的液态聚丁二烯。

[0062] 在一些情况下,下文中通过对官能度的定量化来报告用甲硅烷基保护基团官能化的摩尔比例。该摩尔比例在此与结构重复单元相关,该结构重复单元已知为聚合物中的最小重复单元。

[0063] 在后文和表格中的说明中,橡胶混合物的成分的量以phr(每百份橡胶的重量份)为单位给出,这是橡胶技术中常见的。量的指示各自基于按质量计的基础聚合物的份数、或者在聚合物共混物的情况下基于基础聚合物的份数。

[0064] 在指示橡胶混合物的组成的测试系列表中,对于一些混合物成分,对应的当前商品名(2019年十月)在括号中给出。测试系列包括本发明橡胶混合物的实例E1至E19以及参考橡胶混合物R1至R10。

[0065] 第1测试系列-树脂量的变化

[0066] 表2.1示出第1测试系列的橡胶混合物的组成。在第1测试系列中,检验了与末端官能化的树脂相组合的末端官能化的液态聚丁二烯(BR)的基础效果(对量的相应说明在表2.1中带有灰色阴影)。

[0067] 表2.1:第1测试系列-橡胶混合物的组成

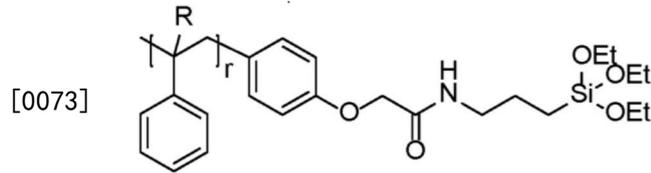
	混合物成分							
	R1	R2	R3	R4	E1	E2	E3	E4
SBR 橡胶 (NIPOL NS 612)	100	100	100	100	100	100	100	100
二氧化硅 (ULTRASIL VN 3 GR)	60	60	60	60	60	60	60	60
液态 BR, 末端官能化 (顶部) (POLYVEST EP ST-E 60 (1.5x))	-	15	-	-	15	15	15	15
树脂 a, 末端官能化	-	-	15	30	10	15	20	30
N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对 苯二胺	2	2	2	2	2	2	2	2
[0068] 加工有效材料 (蜡)	2	2	2	2	2	2	2	2
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫 化物	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
1,3-二苯基胍	1	1	1	1	1	1	1	1
N-环己基-2-苯并噻唑-次磺酰胺	2	2	2	2	2	2	2	2
硫	2	2	2	2	2	2	2	2

[0069] 第1测试系列中的所有橡胶混合物包含SBR橡胶作为基础聚合物并且包含二氧化硅作为填料。

[0070] 末端官能化的液态聚丁二烯不计入基础聚合物中;其在基础聚合物(SBR橡胶)之外存在(“顶部(on top)”)。

[0071] 末端官能化的树脂a是基于 α -甲基苯乙烯的树脂,其中10%的摩尔比例已经用甲硅烷基保护基团官能化。树脂a是根据WO 2018/191187 A1的实例1.2(第[0229]至[0231]段)合成的并且具有699g/mol的平均分子量 M_n (通过凝胶渗透色谱法的数均分子量)。树脂a在橡胶混合物E1至E4中分别以10phr、15phr、20phr和30phr的量存在。

[0072] 式I示出树脂a的结构式。



式 I

[0074] 另外存在硅烷(双(3三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物)、即硅烷偶联剂以及适用于硫交联的硫或硫供体。另外的混合物成分包括两种促进剂(N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺和1,3-二苯基胍)、两种活化剂(硬脂酸、氧化锌)、加工有效材料以及老化稳定剂(N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺)。

[0075] 表2.2示出对于来自表2.1的橡胶混合物进行的硫化橡胶测试的结果。

[0076] 表2.2:第1测试系列-硫化橡胶测试

[0077]

硫化橡胶特性	R1	R2	R3	R4	E1	E2	E3	E4
肖氏A硬度(T=25°C)	70.1	66.2	65.4	66.9	67.6	67.4	68.2	66.7
tan d(0°C)	0.203	0.144	0.298	0.347	0.210	0.233	0.265	0.331
tan d(70°C)	0.112	0.078	0.122	0.161	0.087	0.082	0.088	0.091
磨损[mm ³]	100	98	126	142	104	109	111	126

[0078] 如通过由R1和R2制成的硫化橡胶的对比所示,仅使用末端官能化的液态聚丁二烯(R2)导致较小的损耗因子tan d(0°C)(湿抓地指标)和较小的损耗因子tan d(70°C)(滚动阻力指标)。因此,由参考橡胶混合物R2制造的胎面——通过与由参考橡胶混合物R1制造的胎面的对比——具有较差的湿抓地特性和较低的(改进的)滚动阻力。由R1和R2制成的硫化橡胶以及因此对应胎面的抗磨损性也是类似的(100对98)。

[0079] 由R1和R3制成的硫化橡胶的对比显示,仅使用末端官能化的树脂(R3)导致较大的损耗因子tan d(0°C)(湿抓地指标)和较大的损耗因子tan d(70°C)(滚动阻力指标)。因此,由参考橡胶混合物R3制造的胎面——通过与由参考橡胶混合物R1制造的胎面的对比——具有较差的湿抓地特性和较大的(劣化的)滚动阻力。由R3制成的硫化橡胶的抗磨损性比由R1制成的硫化橡胶的抗磨损性差得多(126对100)。

[0080] 如通过与由R3和R1制成的硫化橡胶的对比由R4制成的硫化橡胶所示,使用更大量的末端官能化的树脂(R4)可以进一步增大损耗因子tan d(0°C)(湿抓地指标),但是损耗因子tan d(70°C)(滚动阻力指标)也明显增大。因此,由参考橡胶混合物R4制造的胎面具有非常好的湿抓地特性,但是具有非常高(显著劣化的)滚动阻力。另外,由R4制成的硫化橡胶显示出非常高且因此较差的磨损值(142对126或100)。

[0081] 由本发明的橡胶混合物E1至E4制成的硫化橡胶具有比由参考橡胶混合物R1和R2制成的硫化橡胶更高的损耗因子tan d(0°C)(湿抓地指标)并且具有比参考橡胶混合物R1、R3、R4的硫化橡胶更低的损耗因子tan d(70°C)(滚动阻力指标)。因此,由本发明的橡胶混

合物E1至E4制造的胎面——通过与由参考橡胶混合物R1、R2制造的胎面相比——具有较佳的湿抓地特性并且——通过与由参考橡胶混合物R1、R3、R4制造的胎面相比——具有显著较低的(改进的)滚动阻力。在一些情况下,由E1至E4制成的硫化橡胶的抗磨损性比由R3和R4制成的硫化橡胶的抗磨损性有显著改进。

[0082] 从第1测试系列得出,由本发明的橡胶混合物E1至E4(包含与末端官能化的树脂组合的末端官能化的液态聚丁二烯)制成的硫化橡胶给出了改进的湿抓地特性和改进的滚动阻力值,而没有抗磨损性方面的损失。

[0083] 第2测试系列-树脂的连接基

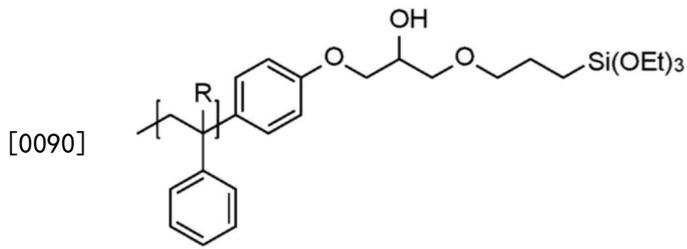
[0084] 在第2测试系列中,检验了进一步末端官能化的树脂(树脂b)的效果,该树脂与第1测试系列中使用的末端官能化的树脂a不同。

[0085] 表3.1:第2测试系列-橡胶混合物的组成

混合物成分		R1	R5	E5
	SBR 橡胶 (NIPOL NS 612)	100	100	100
	二氧化硅 (ULTRASIL VN 3 GR)	60	60	60
[0086]	液态 BR, 末端官能化 (顶部) (POLYVEST EP ST-E 60 (1.5x))	-	-	30
	树脂 b, 末端官能化	-	30	30
	N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺	2	2	2
	加工有效材料 (蜡)	2	2	2
	氧化锌	2.5	2.5	2.5
	硬脂酸	2.5	2.5	2.5
[0087]	双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物	4.32	4.3	4.3
	1,3-二苯基胍	1	1	1
	N-环己基-2-苯并噻唑-次磺酰胺	2	2	2
	硫	2	2	2

[0088] 末端官能化的树脂b是基于 α -甲基苯乙烯的树脂,其中10%的摩尔比例已经用甲硅烷基保护基团官能化。树脂b是根据W0 2018/191187 A1的实例1.9(第[0248]至[0249]段)合成的并且具有775g/mol的平均分子量Mn。

[0089] 式II示出树脂b的结构式。



式 II

[0091] 表3.2:第2测试系列-硫化橡胶测试

[0092]

硫化橡胶特性	R1	R5	E5
肖氏A硬度 (T=25°C)	70.1	62.9	66.7
tan d (0°C)	0.203	0.330	0.346
tan d (70°C)	0.112	0.117	0.098
磨损 [mm ³]	100	148	117

[0093] 分别与由R1和R5制成的硫化橡胶相比,由E5制成的硫化橡胶具有较大的损耗因子 tan d (0°C) (湿抓地指标) 和较小的损耗因子 tan d (70°C) (滚动阻力指标)。因此,由本发明的橡胶混合物E5制造的胎面——通过与由参考橡胶混合物R1或R5制造的胎面的对比——具有较佳的湿抓地特性和较低的(改进的)滚动阻力。抗磨损性比由R5制成的硫化橡胶有显著改进。

[0094] 从第2测试系列得出,与树脂的链接基结构无关地可以实现有利的硫化橡胶特性。

[0095] 第3测试系列-树脂基础和树脂的官能化位置

[0096] 在第3测试系列中显示出,用具有侧基官能化的树脂以及用具有与第1和第2测试系列中的树脂(在第1和第2测试系列中基于α-甲基苯乙烯)不同基础的树脂也可以实现有利的效果。表4.1包含橡胶混合物的对应组成。

[0097] 表4.1:第3测试系列-橡胶混合物的组成

	混合物成分								
	R7	R8	E12	E13	E14	E15	E16	E17	
	SBR 橡胶 (NIPOL NS 612)	100	100	100	100	100	100	100	
	二氧化硅 (ULTRASIL VN 3 GR)	60	60	60	60	60	60	60	
	液态 BR, 末端官能化 (顶部) (POLYVEST EP ST-E 60 (1.5x))			6.7	10	15	6.7	10	15
	树脂 d, 具有侧基官能化		10				10	10	10
	树脂 e, 具有侧基官能化	10		10	10	10			
[0098]	N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺	2	2	2	2	2	2	2	
	蜡, 加工有效材料	2	2	2	2	2	2	2	
	氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	硬脂酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	
	1,3-二苯基胍	1	1	1	1	1	1	1	
	N-环己基-2-苯并噻唑-次磺酰胺	2	2	2	2	2	2	2	
	硫	2	2	2	2	2	2	2	

[0099] 具有侧基官能化的树脂d是基于 α -甲基苯乙烯的树脂,其中10%的摩尔比例已经用甲硅烷基保护基团官能化。树脂d是根据W0 2018/191187 A1的实例1.4(第[0235]至[0237]段)合成的并且具有534g/mol的平均分子量Mn。

[0100] 具有侧基官能化的树脂e是基于丙烯酸甲酯的树脂,其中10%的摩尔比例已经用甲硅烷基保护基团官能化。树脂e是根据W0 2018/191187 A1的实例1.8(第[0246]和[0247]段)合成的并且具有876g/mol的平均分子量Mn。

[0101] 表5.2:第3测试系列-硫化橡胶测试

硫化橡胶特性	R7	R8	E12	E13	E14	E15	E16	E17
肖氏A硬度(T=25°C)	70.9	70	70.2	70.2	70.8	69	67.6	67.2
tan d(0°C)	0.233	0.249	0.247	0.228	0.231	0.244	0.248	0.276
tan d(70°C)	0.093	0.116	0.097	0.088	0.088	0.104	0.098	0.112
磨损[mm ³]	108	114	89	98	96	88	84	83

[0103] 通过与由R7制成的硫化橡胶(对应的橡胶混合物“仅”包含具有侧基官能化的基于甲基丙烯酸酯的树脂)的对比,由E12至E14制成的硫化橡胶(对应的橡胶混合物包含末端官能化的液态聚丁二烯和具有侧基官能化的基于甲基丙烯酸酯的树脂)显示出在磨损方面的

显著改进(89/98/96对108)而损耗因子 $\tan \delta(0^{\circ}\text{C})$ (湿抓地指标)和损耗因子 $\tan \delta(70^{\circ}\text{C})$ (滚动阻力指标)保持不变。

[0104] 通过与由R8制成的硫化橡胶(对应的橡胶混合物“仅”包含具有侧基官能化的基于 α -甲基苯乙烯的树脂)的对比,由E15至E17制成的硫化橡胶(对应的橡胶混合物包含末端官能化的液态聚丁二烯和具有侧基官能化的基于 α -甲基苯乙烯的树脂)显示出较小的 $\tan \delta(70^{\circ}\text{C})$ (即降低的胎面滚动阻力)以及磨损方面的显著改进(88/84/83对114)。

[0105] 从第3测试系列得出,可以与树脂的官能化位置(侧基、端基)无关且与树脂基础无关地实现有利的硫化橡胶特性、尤其是抗磨损性。

[0106] 第4测试系列-聚丁二烯的量、聚丁二烯的类型、具有不同分子量和不同官能化位置的树脂

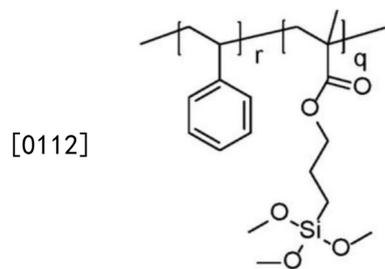
[0107] 在第4测试系列中,检验了不同量的末端官能化的液态聚丁二烯的效果,其中检验了已经提及的POLYVEST EP ST-E 60和“Ricon 603”两者。Ricon 603与POLYVEST EP ST-E 60的不同之处在于其玻璃化转变温度 T_g 、其乙烯基含量以及其顺式与反式异构体之比(顺/反比)。使用了已经提及的末端官能化的树脂b(M_n 775g/mol)以及侧基官能化的树脂c。

[0108] 表4.1:第4测试系列-橡胶混合物的组成

混合物成分	R5	R6	E6	E7	E8	E9	E10	E11
SBR 橡胶 (NIPOL NS 612)	100	100	100	100	100	100	100	100
二氧化硅 (ULTRASIL VN 3 GR)	60	60	60	60	60	60	60	60
液态 BR, 末端官能化 (顶部) (POLYVEST EP ST-E 60 (1.5x))			6.7	10	15			
液态 BR, 末端官能化 (顶部) (Ricon 603)						10	15	30
树脂 b, 末端官能化	30	-	-	-	-	30	30	30
树脂 c, 具有侧基官能化	-	10	10	10	10	-	-	-
N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺	2	2	2	2	2	2	2	2
加工有效材料 (蜡)	2	2	2	2	2	2	2	2
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
1,3-二苯基胍	1	1	1	1	1	1	1	1
N-环己基-2-苯并噻唑-次磺酰胺	2	2	2	2	2	2	2	2
硫	2	2	2	2	2	2	2	2

[0110] 侧基官能化的树脂c是通过自由基共聚根据WO 2018/191187 A1的实例1.5(第[0238]至[0241]段)合成的并且具有5320g/mol的平均分子量Mn。

[0111] 式III示出树脂c的结构式。



式 III

[0113] 表4.2:第4测试系列-硫化橡胶测试

[0114]

硫化橡胶特性	R5	R6	E6	E7	E8	E9	E10	E11
肖氏A硬度(T=25°C)	62.9	66.2	67.6	67.4	68.2	63.9	65	66.1
tan d(0°C)	0.330	0.252	0.234	0.217	0.203	0.340	0.343	0.378

tan d(70°C)	0.117	0.119	0.099	0.094	0.085	0.084	0.075	0.070
磨损[mm ³]	148	123	112	108	103	107	109	135

[0115] 如通过由包含树脂b的橡胶混合物R5、E9、E10、E11制造的硫化橡胶的对比所示,用Ricon 603也可以实现所说明的有利效果。例如,由橡胶混合物E9、E10、E11制成的硫化橡胶——在各自情况下通过与由参考橡胶混合物R5制成的硫化橡胶的对比——具有较大的损耗因子tan d(0°C) (湿抓地指标) 和较小的损耗因子tan d(70°C) (滚动阻力指标);因此,它们给出了具有较佳的湿抓地力和滚动阻力特性的胎面。具体而言,由橡胶混合物E9、E10、E11制成的硫化橡胶——通过与由参考橡胶混合物R5制成的硫化橡胶的对比——各自在其tan d(0°C)值与tan d(70°C)值之间具有大得多的差异,这暗示对湿抓地特性与滚动阻力之间存在的折衷的特别有益的解决方案。出人意料地,由橡胶混合物E9、E10、E11制成的硫化橡胶在其抗磨损性方面也优于由参考橡胶混合物R5制成的硫化橡胶(107、109、135对148)。少量的Ricon 603(E9、E10)对于抗磨损性而言是非常有益的。

[0116] 由包含树脂c的橡胶混合物R6、E6、E7、E8制造的硫化橡胶的对比显示出POLYVEST EP ST-E 60的效果。由橡胶混合物E6、E7、E8制成的硫化橡胶——在各自情况下通过与由橡胶混合物R6制成的硫化橡胶的对比——具有较小的损耗因子tan d(0°C)值(湿抓地指标)、较小的损耗因子tan d(70°C)值(滚动阻力指标)、以及较小的磨损值。橡胶混合物E6、E7、E8因此给出了更加抗磨损并且具有改进的滚动阻力的胎面。

[0117] 从第4测试系列得出,可以与聚丁二烯的玻璃化转变温度 T_g 、乙烯基含量和顺式对反式异构体之比(顺/反比)无关地实现有利的硫化橡胶特性。还已经显示出,树脂的官能化位置(端基/侧基)以及其分子量不具有显著(如果有的话)影响。

[0118] 第5测试序列-二烯橡胶和填料量

[0119] 在这个测试系列中,测试了包含SBR橡胶和天然橡胶两者以及与目前的橡胶混合物相比包含更大量填料的橡胶混合物(SBR/NR共混物)。

[0120] 表5.1:第5测试系列-橡胶混合物的组成

	混合物成分	R9	R10	E18	E19
	SBR 橡胶 (HPR840)	80	80	80	80
	NR	20	20	20	20
	二氧化硅 (ULTRASIL VN 3 GR)	90	90	90	90
	液态 BR, 末端官能化 (顶部) (POLYVEST EP ST-E 60 (1.5x))			15	30
	树脂 b		30	30	30
[0121]	未官能化的 AMS 树脂 (Impera P1504)	30	30	30	30
	N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺	2	2	2	2
	蜡, 加工有效材料	2	2	2	2
	氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5
	硬脂酸	2.5	2.5	2.5	2.5
	双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物	6.48	6.48	6.48	6.48
	1,3-二苯基胍	1	1	1	1
	N-环己基-2-苯并噻唑-次磺酰胺	2	2	2	2
	硫	2	2	2	2

[0122] 第5测试系列中使用的SBR橡胶是HPR 840,其为官能化的苯乙烯-丁二烯共聚物,其制备方式例如在EP 2 703 416 A1中描述。HPR 840在链端用包含氨基和/或包含铵基团的甲硅烷基保护基团官能化。此类官能化可以通过使SBR橡胶与具有在氨基的保护基团的含氨基的烷氧基甲硅烷基化合物反应而获得。例如,可以使用N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷。用于这样的官能化的其他可能的物质在EP 2 703 416 A1中说明。在脱保护(消除保护基团)之后获得HPR 840。

[0123] HPR 840在另一个链末端用氨基官能化。氨基可以是伯、仲或叔氨基,其也可以呈环形式。官能化可以通过如EP 2 703 416 A1中所述在聚合中添加氨基锂或通过添加正丁基锂和胺(例如环胺,如哌啶或哌嗪)原位产生酰胺来实现。

[0124] 在另一个链末端的氨基优选是环状氨基团。出于该目的,例如,哌啶可以在聚合中与正丁基锂组合添加。

[0125] 表5.2:第5测试系列-硫化橡胶测试

硫化橡胶特性	R9	R10	E18	E19
肖氏A硬度(T=25°C)	70.8	60.8	60.5	59.2
tan d(0°C)	0.508	0.603	0.66	0.567
tan d(70°C)	0.145	0.159	0.128	0.099
磨损[mm ³]	106	127	100	111

[0127] 通过与由R9和R10制成的硫化橡胶的对比,由E18和E19制成的硫化橡胶倾向于具有较大的损耗因子 $\tan \delta(0^\circ\text{C})$ (湿抓地指标) 和小得多的损耗因子 $\tan \delta(70^\circ\text{C})$ (滚动阻力指标)。因此,与由R9或R10制造的胎面相比,由E18或E19制造的胎面的滚动阻力低得多。另外,与由R9或R10制造的胎面相比,由E18或E19制造的胎面的湿抓地力倾向于得以改进。抗磨损性倾向于得以改进。

[0128] 在第5测试系列中已经显示出,这些效果不限于排他地包含SBR橡胶的橡胶混合物并且还可以用大量的填料实现。

[0129] 结论

[0130] 表6显示出已经进行的测试系列1至5的总结。

[0131] 表6:测试系列总结

	TS1	TS2	TS3	TS3	TS4	TS4	TS5
[0132] 二烯橡胶	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR/NR
树脂	a	b	d	e	b	c	b
官能化	端部	端部	侧	侧	端部	侧	端部
树脂基础	α -甲基-	α -甲基-	α -甲基-	甲基-丙烯酸酯	α -甲基-	α -甲基-苯乙烯	α -甲基-苯乙烯
	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯		苯乙烯		
[0133] 平均分子量 $M_n[\text{g/mol}]$	699	775	534	876	775	5320	775
式	式 I	式 II	*	*	式 II	式 III	式 II
聚丁二烯, 末端官能化	POLYV. EP ST- E 60	POLYV. EP ST- E 60	POLYV. EP ST- E 60	POLYV. EP ST- E 60	Ricon 603	POLYV. EP ST- E 60	POLYV. EP ST- E 60

[0134] *参见WO 2018/191187 A1

[0135] 尤其从所进行的测试系列中得出,包括含有用甲硅烷基保护基团在侧基上官能化或末端官能化的树脂的二烯橡胶的橡胶混合物,与用甲硅烷基保护基团末端官能化的液态聚丁二烯相组合,给出了具有有利的湿抓地特性、低滚动阻力和至少基本上不变的抗磨损性的硫化橡胶。

[0136] 本发明不限于所描述的特定工作实例。

[0137] 下面对于已经在测试系列中提出的、即用于本发明的工作实例的橡胶混合物E1至E19来详述多种替代的混合物成分并且对应地阐释这些混合物成分。

[0138] 具有大于150 000g/mol的平均分子量 M_n 的二烯橡胶:

[0139] 根据本发明的橡胶混合物是硫可交联的并且含有至少一种二烯橡胶。

[0140] 二烯橡胶是通过二烯和/或环烯烃的聚合或共聚形成的橡胶,并且因此在主链或侧基中具有C=C双键。

[0141] 该/这些二烯橡胶优选选自以下的组:天然聚异戊二烯、合成聚异戊二烯、环氧化的聚异戊二烯、丁二烯橡胶、丁二烯-异戊二烯橡胶、溶液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶、乳液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯橡胶、具有大于20 000g/mol的分子量 M_w 的液

体橡胶、卤代丁基橡胶、聚降冰片烯、异戊二烯-异丁烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶、氟橡胶、硅酮橡胶、聚硫化物橡胶、表氯醇橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚物、氢化的丙烯腈丁二烯橡胶、氢化的苯乙烯-丁二烯橡胶、丁基橡胶(IIR)以及卤丁橡胶。

[0142] 如果该橡胶混合物旨在用于车辆轮胎的胎面,则该/这些二烯橡胶优选选自以下的组:天然聚异戊二烯(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、丁二烯橡胶(BR)、溶液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR)和乳液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶(ESBR)。

[0143] 在一个优选的实施方式中,该橡胶混合物以2phr至100phr、尤其是5phr至30phr、更优选5phr至20phr的量包含至少一种天然聚异戊二烯。以此方式,实现了橡胶混合物的特别好的可处理性。天然聚异戊二烯应理解为意指通过从来源如橡胶树(巴西三叶胶树)或非橡胶树来源(例如银胶菊或蒲公英(例如橡胶草(*Taraxacum koksaghyz*)))收获而获得的橡胶。天然聚异戊二烯(NR)应理解为意指非合成聚异戊二烯。

[0144] 在另一个有利的实施方式中,该橡胶混合物优选以2phr至100phr、尤其是5phr至50phr、更优选为10phr至25phr的量包含至少一种聚丁二烯(丁二烯橡胶)。以此方式,实现了橡胶混合物的特别好的磨损特性和拉伸特性以及与低迟滞损失相关联的良好的可处理性。

[0145] 在另一个特别有利的实施例中,该橡胶混合物以2phr至100phr、尤其是25phr至80phr、优选为65phr至85phr的量包含至少一种苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。以此方式,同样实现了橡胶混合物的与低迟滞损失相关联的良好的可处理性以及良好的磨损特性和拉伸特性。SBR优选地是SSBR,其产生优化的特性。

[0146] 在另一个特别有利的实施方式中,该橡胶混合物优选以分别指定的量以所有可能的组合包含所述的橡胶NR、BR和SBR、优选SSBR的聚合物共混物。

[0147] 在另一个特别有利的实施方式中,该橡胶混合物以5phr至30phr的量包含至少一种天然和/或合成的聚异戊二烯、以25phr至80phr的量包含至少一种苯乙烯-丁二烯橡胶、以及以5phr至50phr的量包含至少一种丁二烯橡胶。

[0148] 天然和/或合成的聚异戊二烯在各自情况下可以是顺式-1,4-聚异戊二烯或3,4-聚异戊二烯。优选使用具有按重量计>90%的顺式1,4含量的顺式-1,4-聚异戊二烯。该聚异戊二烯可以通过在溶液中使用齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂或使用精细分散的烷基锂立体定向聚合来获得。天然橡胶(NR)是顺式-1,4-聚异戊二烯,其中顺式-1,4含量大于按重量计99%。

[0149] 一种或多种天然聚异戊二烯与一种或多种合成聚异戊二烯的混合物进一步也是可想到的。

[0150] 如果该橡胶混合物含有丁二烯橡胶(=BR,聚丁二烯),则其是本领域技术人员已知的类型。这些包括所谓的高顺式类型和低顺式类型,具有的顺式含量按重量计不小于90%的聚丁二烯被称为高顺式类型,并且具有的顺式含量按重量计小于90%的聚丁二烯被称为低顺式类型。低顺式聚丁二烯的实例是具有按重量计20%至按重量计50%的顺式含量的Li-BR(锂催化的丁二烯橡胶)。高顺式BR实现了橡胶混合物的特别好的磨损特性和低滞后性。

[0151] 所采用的一种或多种聚丁二烯可以通过改性和官能化来端基改性和/或沿着聚合

物链官能化。改性可以选自用羟基和/或乙氧基和/或环氧基团和/或硅氧烷基团和/或氨基和/或氨基硅氧烷和/或羧基和/或酞菁基团和/或硅烷-硫化物基团的改性。然而,本领域技术人员已知的、也被称为官能化的其他的改性也是有用的。金属原子可以是此类官能化的成分。

[0152] 在其中在橡胶混合物中存在至少一种苯乙烯-丁二烯橡胶的情况下,这可以是选自溶液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR)和乳液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶(ESBR),并且还可能使用至少一种SSBR和至少一种ESBR的混合物。术语“苯乙烯-丁二烯橡胶”和“苯乙烯-丁二烯共聚物”在本发明的上下文中被同义地使用。

[0153] 所使用的苯乙烯-丁二烯共聚物可以通过以上对于聚丁二烯提及的改性和官能化来端基改性和/或沿着聚合物链官能化。

[0154] 橡胶可以作为纯橡胶或以充油形式使用。

[0155] 填料:

[0156] 存在至少一种任意的填料。具体而言,炭黑、二氧化硅、硅铝酸盐、高岭土、白垩、淀粉、氧化镁、二氧化钛或橡胶凝胶、还有纤维(例如芳纶纤维、玻璃纤维、碳纤维、纤维素纤维)可以存在于橡胶混合物中并且这些填料可以组合使用。所提供的填料还可以是碳纳米管(CNT),包括离散的CNT,所谓的中空碳纤维(HCF)和含有一个或多个官能团(如羟基、羧基和羰基)的改性CNT、石墨和石墨烯、以及“碳-二氧化硅双相填料”。

[0157] 相应地,混合物中还可以有两种或更多种二氧化硅。这些二氧化硅可以是本领域技术人员已知的并且适合作为用于轮胎橡胶混合物的填料的二氧化硅。然而,特别优选使用精细分散的沉淀二氧化硅,其具有 $35\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、优选 $35\text{m}^2/\text{g}$ 至 $350\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选 $85\text{m}^2/\text{g}$ 至 $320\text{m}^2/\text{g}$ 并且最优选 $120\text{m}^2/\text{g}$ 至 $235\text{m}^2/\text{g}$ 的氮表面积(BET表面积)(根据DIN ISO 9277和DIN 66132),以及 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、优选 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $330\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选 $80\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 并且最优选 $115\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的CTAB表面积(根据ASTM D 3765)。

[0158] 所使用的二氧化硅因此可以例如包括不仅来自赢创公司(Evonik)的Ultrasil® VN3(商品名)类型的那些,还有具有相对低的BET表面积的二氧化硅(例如像来自苏威公司(Solvay)的Zeosil®1115或Zeosil®1085),以及还有可高度分散的二氧化硅,被称为HD二氧化硅(例如来自苏威公司的Zeosil®1165MP)。二氧化硅优选具有大于 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的CTAB值。

[0159] 该至少一种二氧化硅的量尤其是5phr至300phr,优选10phr至200phr,更优选20phr至180phr。在不同二氧化硅的情况下,所指示量意指存在的二氧化硅的总量。

[0160] 在一个实施例中,炭黑具有根据ASTM D 1510的 $30\text{g}/\text{kg}$ 至 $250\text{g}/\text{kg}$ 、尤其是 $30\text{g}/\text{kg}$ 至 $180\text{g}/\text{kg}$ 、优选 $40\text{g}/\text{kg}$ 至 $180\text{g}/\text{kg}$ 、更优选 $40\text{g}/\text{kg}$ 至 $130\text{g}/\text{kg}$ 的碘值(碘吸附值)以及根据ASTM D 2414的 $80\text{ml}/100\text{g}$ 至 $200\text{ml}/100\text{g}$ 、尤其是 $100\text{ml}/100\text{g}$ 至 $200\text{ml}/100\text{g}$ 、优选 $115\text{ml}/100\text{g}$ 至 $200\text{ml}/100\text{g}$ 的DBP值。根据ASTM D 2414的DBP值决定借助于邻苯二甲酸二丁酯的炭黑或浅色填料的比吸收体积。

[0161] 在橡胶混合物(特别是用于车辆轮胎的)中使用此种类型的炭黑确保在抗磨损性与热积累之间的最大可能的折衷,其进而影响生态相关的滚动阻力。优选的是,使用单一类型的炭黑,但是还可能组合使用各种不同种类的炭黑。炭黑以最多250phr的总量存在。

[0162] 具有小于 $150\ 000\text{g}/\text{mol}$ 的平均分子量 M_n 的聚合物或低聚物,所述聚合物或低聚物用与填料相互作用的官能团官能化并且具有 $< -15^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g :

[0163] 可以使用至少一种任意的具有小于150 000g/mol的平均分子量 M_n (通过凝胶渗透色谱法的数均分子量)、在任何位点用与填料相互作用的官能团官能化、并具有 $<-15^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g 的聚合物或低聚物,而不是在工作实例中使用的末端用甲硅烷基保护基团官能化的聚丁二烯(BR)。

[0164] “与填料相互作用”是指聚合物或低聚物经由范德瓦尔斯力、双极-双极或静电相互作用或经由共价键或非共价键(例如氢键)与填料的表面相互作用。

[0165] 玻璃化转变温度 T_g 优选 $<-20^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $<-30^{\circ}\text{C}$ 。进一步优选的是,平均分子量 M_n 为500g/mol至50 000g/mol、尤其是从1000g/mol至20 000g/mol、更优选从3000g/mol至15 000g/mol。

[0166] 可以用羟基和/或乙氧基和/或环氧基和/或硅氧烷基和/或氨基和/或氨基硅氧烷和/或羧基和/或酸酐和/或酞菁基和/或硫化硅烷基进行官能化。然而,本领域技术人员已知的其他改性(官能化)也是有用的。金属原子可以是此类官能化的成分。

[0167] 还有益的是,所提及的聚合物或低聚物包含一个或多个硅原子。已经优选地用具有式IV的甲硅烷基保护基团将其官能化:

[0168] $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)\text{Si}$ -式IV

[0169] R^1 、 R^2 、 R^3 : R^1 、 R^2 、 R^3 基团独立地选自各自具有1至20个碳原子的直链或支链的烷氧基、环烷氧基、烷基、环烷基、芳基或羟基或者氢的组。

[0170] 具有式IV的甲硅烷基保护基团可以直接地或经由桥附接到所述聚合物或低聚物的聚合物链。所述桥可以由可能包含杂原子、尤其是硫和/或氮的饱和或不饱和烃基形成。

[0171] 官能化可以是上述那些之一并且可以具有例如单体的0.0006mol%至100mol%、尤其是单体的0.05mol%至70mol%、优选单体的0.1mol%至50mol%的官能度,其中官能化可以在末端或在链中进行。

[0172] 用与填料相互作用的基团官能化的聚合物或低聚物尤其可以以5phr至200phr、优选10phr至150phr、更优选10phr至100phr的量存在。

[0173] 此外,可以将未官能化的聚合物或低聚物或者官能化的和未官能化的聚合物或低聚物的组合混合到该混合物中。所混入的聚合物或低聚物的总量是2phr至200phr,尤其是从5phr至150phr,优选从10phr至100phr。另外,可以使用官能化的聚合物和低聚物的组合。具体而言,可以使用端基官能化的和侧基官能化的低聚物或聚合物的组合。

[0174] 有用的聚合物或低聚物在此包括所有具有 $<-15^{\circ}\text{C}$ 的 T_g 的聚合物并且因此还包括聚烯烃如聚(偏氯乙烯)、聚乙烯、聚(偏氟乙烯)、聚丙烯酸酯、聚(甲基丙烯酸癸酯)、聚(甲基丙烯酸十二烷酯)、聚(甲基丙烯酸异癸酯)、聚(甲基丙烯酸辛酯)、聚丙烯、聚(1-丁烯)、聚(1-辛烯)、聚(1-戊烯)、聚(异戊烯)、聚(1-甲基-1-亚丁烯)、聚(己内酯)、聚(1,4-丁烷二酸)、聚(己二酸乙二酯)、聚(3-己氧基环氧丙烷)、聚(富马酸二丙酯)、聚(乙二醇)、聚(丙二醇)、聚(亚丙基二醇)、聚缩醛、聚(乙烯醚)、聚(乙烯基乙基酮)、聚(丁基乙烯基硫醚),还有上述由以下项组成的橡胶:聚异戊二烯、环氧化的聚异戊二烯、丁二烯橡胶、丁二烯-异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯橡胶、卤代丁基橡胶、聚降冰片烯、异戊二烯-异丁烯共聚物、乙烯-丙烯二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚环戊烯橡胶、氟橡胶、硅酮橡胶、聚硫化物橡胶、表氯醇橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚物、氢化的丙烯腈-丁二烯橡胶、氢化的苯乙烯-丁二烯橡胶、金合欢烯和具有大于20 000g/mol

的分子量Mw的液态橡胶。

[0175] 该/这些聚合物或低聚物优选选自以下的组：聚乙烯、聚丙烯、天然聚异戊二烯、合成聚异戊二烯、环氧化的聚异戊二烯、丁二烯橡胶、丁二烯-异戊二烯橡胶、溶液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶、乳液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯橡胶、具有大于20 000g/mol的分子量Mw的液体橡胶、卤代丁基橡胶、聚降冰片烯、异戊二烯-异丁烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶、氟橡胶、硅酮橡胶、聚硫化物橡胶、表氯醇橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚物、氢化的丙烯腈-丁二烯橡胶、氢化的苯乙烯-丁二烯橡胶以及金合欢烯。

[0176] 另外,可以使用上述低聚物或聚合物的组合。

[0177] 具有小于150 000g/mol的平均分子量Mn的聚合物或低聚物,所述聚合物或低聚物用与填料相互作用的官能团官能化并且具有>-15°C的玻璃化转变温度T_g:

[0178] 在工作实例中使用的用甲硅烷基保护基团末端官能化的树脂是任何具有>-15°C、尤其是>-10°C的玻璃化转变温度T_g、在任何位点具有用填料相互作用的官能团官能化的聚合物或低聚物。

[0179] 分子量Mn尤其为200g/mol至150 000g/mol、优选200g/mol至50 000g/mol、更优选200g/mol至30 000g/mol。玻璃化转变温度(T_g)尤其低于200°C、优选低于180°C、并且更优选低于160°C。

[0180] 另外,可以使用具有不同分子量的低聚物或聚合物的组合。

[0181] 可以用羟基和/或乙氧基和/或环氧基和/或硅氧烷基和/或氨基和/或氨基硅氧烷和/或羧基和/或酸酐和/或酞菁基和/或硫化硅烷基进行官能化。然而,本领域技术人员已知的其他改性(官能化)也是有用的。金属原子可以是此类官能化的成分。

[0182] 这种聚合物或低聚物优选同样已经用已经提及的具有式IV的甲硅烷基保护基团官能化,如在WO 2015/153055中对于二环戊二烯(DCPD)所描述的。可替代地,优选的是,已经用具有式V的甲硅烷基保护基团将其官能化:

[0183] $-\left[Z_k - X_n - R^4 - \left(CH_2 \right)_m - Si \left(R^5 \right)_p \right]_q$ 式V

[0184] 在式V中,

[0185] -Z是芳香族或脂肪族基团,任选地具有一个或多个杂原子,

[0186] -X是包含硫和/或氧和/或氮和/或羰基的链接基,

[0187] -R⁴是一个或多个具有1至18个碳原子的脂肪族基团和/或连接到至少一个杂原子、尤其连接到氧、氮或硫的连接基团,

[0188] -R⁵是具有1至18个碳原子的支链或非支链的烷氧基、芳氧基、烷基或芳基,氢或羟基,其中至少一个R⁵是具有1至18个碳原子的烷氧基或芳氧基、氢原子或羟基,其中在所述分子中R⁵可以是相同或不同的,

[0189] -q是≥1的整数,

[0190] -k是0或1,

[0191] -n是从1至10的整数,

[0192] -m是从0至10的整数,并且

[0193] -p是1、2或3。

[0194] 官能化可以是上述那些之一并且可以具有例如单体的0.0006mol%至100mol%、

单体的0.05mol%至70mol%、优选单体的0.1mol%至50mol%的官能度,其中官能化可以在末端或在链中进行。用与填料相互作用的基团官能化的聚合物或低聚物可以以5phr至200phr、尤其是10phr至150phr、更优选10phr至100phr的量使用。

[0195] 此外,可以将未官能化的聚合物或低聚物混合到该混合物中,或者可以将官能化的和未官能化的聚合物或低聚物的组合混合到该混合物中。所混入的聚合物或低聚物的总量是2phr至200phr、5phr至150phr或10phr至100phr。

[0196] 优选使用的低聚物或聚合物尤其是基于两种或更多种不饱和脂肪族单体、不饱和芳香族单体、萜烯、萜烯-苯酚、松香酸、松香、不饱和环芳香族单体、不饱和脂环族单体、不饱和脂肪酸、甲基丙烯酸酯和/或乙烯基芳香族单体或者脂肪族和芳香族单体的混合物的聚合或共聚。脂肪族单体可以选自C₅ 1,3-戊二烯、苯并呋喃(香豆酮)、茛、茛满,如在W0 2018118855 A1中所述的,以及二环戊二烯。芳香族单体和/或乙烯基芳香族单体可以例如选自苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯和二异丙苯。

[0197] 萜烯的单体可以是单环萜烯和/或双环萜烯。

[0198] 低聚物或聚合物还可以选自下组:作为低聚物或聚合物的聚烯烃、聚酯、聚醚、聚硫醚、聚酮、聚邻苯二甲酸酯、聚对苯二甲酸酯、聚丙烯酰胺、聚乳酸酯、聚碳酸酯、聚乙酸酯、聚酮、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯腈和聚丙烯腈、聚酰胺。

[0199] 这些低聚物或聚合物尤其包括 α -甲基苯乙烯、苯乙烯、乙烯基甲苯、二异丙苯、1,3-戊二烯、苯并呋喃(香豆酮)、茛、茛满、二环戊二烯、萜烯、乙基-乙酸乙烯酯、乙基-乙酸丁酯和苯乙烯嵌段共聚物。

[0200] 另外,可以使用官能化的聚合物或低聚物的组合。具体而言,可以使用端基官能化的和侧基官能化的低聚物或聚合物的组合。

[0201] 硅烷:

[0202] 可选地将硅烷用在本发明的混合物中,尤其当所提及的具有Tg<-15°C或Tg>-15°C的聚合物或低聚物的选择不能实现对二烯橡胶的最优交联并且因此不能实现二烯橡胶对填料的最优的附着。

[0203] 橡胶混合物中优选存在呈硅烷形式的偶联剂或者有机硅化合物。可以使用一种硅烷或彼此组合使用不同硅烷。有用的硅烷在例如W0 2018/191187 A1第[0094]段中提及。

[0204] 硅烷偶联剂可以用作用于无机材料(例如玻璃珠、玻璃碎片、玻璃表面、玻璃纤维)、用于氧化物型填料(优选二氧化硅)以及用于有机聚合物(例如热固性塑料、热塑性塑料或弹性体)的附着促进剂或者作为交联剂以及用于氧化物型表面的表面改性剂。

[0205] 在橡胶/橡胶混合物的混合(原位)期间或在甚至在将填料添加到橡胶中之前的预处理(预改性)的背景下,硅烷偶联剂与二氧化硅的表面硅醇基团或其他极性基团反应。

[0206] 可以在此使用的硅烷偶联剂包括本领域技术人员已知的用于橡胶混合物的任何硅烷偶联剂。由现有技术已知的此类偶联剂是双官能的有机硅烷,这些有机硅烷具有至少一个烷氧基、环烷氧基或苯氧基作为硅原子上的离去基团并且具有作为另一官能团的基团,该基团可以在分裂后(如果有必要的话)参与与聚合物的双键的化学反应。后者基团可以是例如以下化学基团之一:-SCN、-SH、-NH₂或-Sx- (其中x=2至8)。

[0207] 因此,可以使用的硅烷偶联剂包括例如3-巯丙基三乙氧基硅烷、3-硫氰基丙基三甲氧基硅烷或具有2至8个硫原子的3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物,例如3,3'-

双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(TESPT)、对应的二硫化物(TESPD)或另外的具有1至8个硫原子的硫化物与不同含量的各种硫化物的混合物。TESPT还可以,例如,作为与炭黑(来自赢创公司的商品名X50S®)的混合物添加。优选使用含有按重量计40%至按重量计100%的二硫化物、更优选按重量计55%至按重量计85%的二硫化物、并且最优选按重量计60%至按重量计80%的二硫化物的硅烷混合物。

[0208] 封端的巯基硅烷,如例如由WO 99/09036已知的,也可以用作硅烷偶联剂。还可以使用如在WO 2008/083241 A1、WO 2008/083242 A1、WO 2008/083243 A1以及WO 2008/083244A1中描述的硅烷。可以使用,例如,由美国迈图公司(Momentive, USA)以多种变体在NXT名称下销售的硅烷,或者由赢创工业公司(Evonik Industries)在名称VP Si 363®下销售的那些。硅烷偶联剂的量优选为0.1phf至20phf,更优选1phf至15phf。

[0209] 硅烷的可水解基团的说明:

[0210] $(R1)_oSi-R2$

[0211] 其中:

[0212] o是1、2或3。

[0213] R1基团是相同或不同的并且选自下组:具有1至10个碳原子的烷氧基、具有4至10个碳原子的环烷氧基、苯氧基、具有6至20个碳原子的芳基、具有1至10个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有7至20个碳原子的芳烷基、烷基聚醚基团-O-(R3-O)_r-R5(其中R3是相同或不同的并且是支链或非支链的、饱和或不饱和的、脂肪族、芳香族或混合脂肪族/芳香族二价C₁-C₃₀烃基,优选-CH₂-CH₂-,并且其中r是从1至30、优选3至10的整数,并且R5是未取代或取代的、支链或非支链的一价烷基、烯基、芳基或芳烷基,优选-C₁₃H₂₇烷基,或者卤化物)。

[0214] 在此两个R1可以形成具有2至10个碳原子的环状二烷氧基,或者两个R1可以各自来自不同的分子以构成桥接氧原子,在此情况下每个分子中的一个R1是烷氧基或卤化物基团。

[0215] 基团R2是直链或支链的具有1至20个碳原子的烷基、具有4至12个碳原子的环烷基、具有6至20个碳原子的芳基、具有7至20个碳原子的芳烷基、具有2至20个碳原子的烯基、或具有2至20个碳原子的炔基。

[0216] 硅烷可以施加到载体上,例如蜡、聚合物或炭黑,并且可以以该形式添加到橡胶混合物中。本发明的硅烷可以施加到二氧化硅上,在这种情况下,附接可以是物理的或化学的。

[0217] 增塑剂/加工助剂:

[0218] 加工助剂被理解是指油和其他降黏物质。这些加工助剂可以是例如增塑剂油或增塑剂树脂。

[0219] 加工助剂是例如芳香族的、环烷的或石蜡族的矿物油增塑剂,例如MES(温和的提取溶剂化物)或RAE(残留芳香族提取物)或TDAE(经处理的馏出物芳香族提取物)或橡胶制液体油(RTL)或生物质制液体油(BTL)或油膏或增塑剂树脂或液态聚合物(比如,液体BR),其平均分子量(由GPC=凝胶渗透色谱法,根据BS ISO 11344:2004确定)介于500g/mol与2000g/mol之间。如果使用液态聚合物作为本发明的橡胶混合物中的增塑剂,则这些不作为橡胶计算在该聚合物基质的组成的计算中。当使用矿物油时,其优选自由以下各项组成

的组:DAE(经蒸馏的芳族提取物)和/或RAE(残余的芳族提取物)和/或TDAE(经处理的蒸馏的芳族提取物)和/或MES(温和的经提取的溶剂)和/或环烷油。

[0220] 本领域的技术人员将清楚的是,烃树脂是由单体构造的聚合物,其中这些烃树脂在形式上由这些单体的衍生物通过这些单体彼此连接而构造。然而,这些烃树脂在本发明的上下文中不被认为是橡胶。在本申请的上下文中的术语“烃树脂”包括包含碳原子和氢原子并且可以任选地包括杂原子(如特别是氧原子)的树脂。烃树脂可以是均聚物或共聚物。在本申请中,根据Römpf在线版本3.28,术语“均聚物”应理解为是指“由仅仅一种类型的单体形成”的聚合物。

[0221] 这些单体可以是本领域技术人员已知的任何烃树脂单体,如脂肪族C5单体,能够进行阳离子聚合的另外的不饱和化合物,包括芳香族化合物和/或萜烯、萜烯-酚和/或烯烃和/或环烯烃。

[0222] 在本发明的优选实施例中,烃树脂选自下组,该组由以下各项组成:脂肪族C5树脂和由 α -甲基苯乙烯和苯乙烯形成的烃树脂。

[0223] 烃树脂优选具有10°C至180°C、尤其是60°C至150°C、更优选80°C至99°C的ASTM E 28(环球法)软化点。

[0224] 此外,该烃树脂优选具有500g/mol至4000g/mol、优选1300g/mol至2500g/mol的分子量Mw。

[0225] 交联剂(硫化剂):

[0226] 所使用的交联剂优选至少为硫或至少为硫供体以及过氧化物交联物质例如有机过氧化物如过氧化二异丙苯、二(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物、过氧化苯甲酸叔丁酯、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、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷-3、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、二(2-叔丁基过氧异丙基)苯或叔丁基异丙苯基过氧化物或者其组合。所使用的另外的替代物可以是例如在W0 2018/191187 A1第[0094]段中指定的交联剂。

[0227] 促进剂和活化剂:

[0228] 促进剂和活化剂是任选的混合物成分;它们尤其是硫促进剂交联体系的成分并且因此优选与硫或硫供体组合使用。可能的促进剂可以在例如W0 2018/191187 A1第[0094]段中找到。

[0229]

[0230] 在最终的混合步骤中,将硫或硫供体以及一种或多种促进剂以所规定的量加入到该橡胶混合物中。

[0231] 促进剂优选地选自由以下各项组成的组:噻唑促进剂和/或含巯基的促进剂和/或次磺酰胺促进剂和/或硫代氨基甲酸酯促进剂和/或秋兰姆促进剂和/或硫代磷酸酯促进剂和/或硫脲促进剂和/或黄原酸酯促进剂和/或胍促进剂。

[0232] 实例是N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS)、N,N-二环己基苯并噻唑-2-次磺酰胺(DCBS)、苯并噻唑基-2-次磺酰吗啉(MBS)和N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(TBBS)、二苯基胍(DPG)。

[0233] 还可能的是,在橡胶混合物中使用如例如在Vulkuren®、Duralink®或Perkalink®商品名下可获得的另外的网络形成体系或如在W0 2010/049261 A2中描述的

网络形成体系。

[0234] 另外的任选的成分：

[0235] a) 老化稳定剂：

[0236] 例如N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺(6PPD)、N,N'-二苯基-对苯二胺(DPPD)、N,N'-二甲苯基-对苯二胺(DTPD)、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺(IPPD)、2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉(TMQ)。

[0237] b) 活化剂：

[0238] 例如脂肪酸(例如硬脂酸)和/或氧化锌(ZnO丸料或粉末)。常规使用的氧化锌通常具有小于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。可替代地,可以使用具有 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $60\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积的所谓的纳米氧化锌。

[0239] c) 蜡

[0240] d) 树脂,尤其是增粘树脂,

[0241] e) 塑炼助剂,例如2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物(DBD),以及

[0242] f) 加工助剂,例如脂肪酸盐(例如锌皂)、脂肪酸酯及其衍生物,以及脂质和磷脂、尤其是卵磷脂,例如大豆卵磷脂。

[0243] g) 增强剂树脂,例如木质素、带有硬化剂的酚醛树脂、以及聚合物树脂。

[0244] h) 钴盐及其他

[0245] 为了改进橡胶-金属附着性,长久已知的是使用钴盐和/或间苯二酚-甲醛-二氧化硅体系或者间苯二酚-甲醛体系作为橡胶化混合物的添加剂。还可以使用间苯二酚树脂的预缩合物。例如,由KGK橡胶-胶质-塑料(Kautschuk Gummi Kunststoffe)No.5/99,第322-328页、GAK 8/1995,第536页、以及EP-A-1 260 384已知包含钴盐类和间苯二酚-甲醛-二氧化硅体系的胶化混合物。

[0246] i) 增强剂树脂

[0247] 增强剂树脂可以例如是基于亚甲基供体(例如六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)或者六亚甲基四胺(HMT))以及亚甲基受体例如间苯二酚、苯酚或者间苯二酚衍生物、苯酚衍生物或丙酮衍生物。例如可能使用基于间苯二酚-甲醛酚醛清漆树脂、间苯二酚-甲醛-苯乙烯酚醛清漆树脂、苯酚-甲醛酚醛清漆树脂(例如Alnovol®产品)、苯酚-甲醛-苯乙烯酚醛清漆树脂、苯酚-甲醛-氨基甲酸酯酚醛清漆树脂或丙酮酚醛清漆树脂的亚甲基受体。增强剂树脂优选包含小于0.1%的比例的未结合的间苯二酚以及小于1%的比例的未结合的苯酚。

[0248] 增强剂树脂还可以排他地基于例如六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)或者六亚甲基四胺(HMT)的亚甲基供体。

[0249] j) 钴

[0250] 钴优选存在于基于有机钴盐和增强剂树脂以及多于2.5phr硫的钢帘线粘合体系中。这些有机钴盐典型地以0.2至2phr的量使用。所使用的钴盐可以是例如硬脂酸钴、硼酸钴、硼酸-链烷酸钴、环烷酸钴、玫瑰酸钴(cobalt rhodinate)、辛酸钴、己二酸钴等。