



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117062722 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 14

(21) 申请号 202280024953.4

(22) 申请日 2022.03.21

(30) 优先权数据

FR2103178 2021.03.29 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2022/050512 2022.03.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/207998 FR 2022.10.06

(71) 申请人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙-费朗

(72) 发明人 A-L·图利兹 O·加瓦尔-伦恰

C·勒克莱尔 J·勒泰西耶

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

专利代理师 程伟 于高瞻

(51) Int.Cl.

B60C 9/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

包含金属增强元件和含促粘树脂的弹性体组合物的复合材料

(57) 摘要

本发明涉及一种复合材料,所述复合材料包括至少一种增强元件,所述增强元件的表面包含铜和锌的合金,所述增强元件嵌入在弹性体组合物中,所述弹性体组合物基于至少一种二烯弹性体、增强填料、硫交联体系和酚-醛树脂,所述酚-醛树脂基于至少一种芳族多元酚和至少一种二醛化合物,所述二醛化合物具有两个醛官能团,其中酚-醛树脂含量小于10phr,优选地小于6phr。

1. 复合材料,所述复合材料包括至少一种增强元件,所述增强元件的表面包含铜和锌的合金,所述增强元件嵌入在弹性体组合物中,所述弹性体组合物基于至少一种二烯弹性体、增强填料、硫交联体系和酚/醛树脂,所述酚/醛树脂基于:

-至少一种芳族多元酚,所述芳族多元酚包含至少一个芳族核,所述芳族核带有至少两个相对于彼此位于间位的羟基官能团,至少一个羟基官能团的两个邻位未被取代,和

-至少一种二醛化合物,所述二醛化合物包含两个醛官能团,

其中,酚/醛树脂的含量小于10phr,优选地小于6phr。

2. 根据前一权利要求所述的复合材料,其中,二醛化合物包含至少一个芳族核,所述芳族核任选地被取代。

3. 根据前一权利要求所述的复合材料,其中,至少一个醛官能团的两个间位未被取代。

4. 根据前述两个权利要求中任一项所述的复合材料,其中,二醛化合物选自包含具有6个碳原子的芳族核的化合物,优选地选自1,4-苯二甲醛和1,3-苯二甲醛。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的复合材料,其中,交联体系包含金属氧化物、硬脂酸衍生物和硫化促进剂,硫含量在1phr和5phr之间,并且金属氧化物与硬脂酸衍生物的重量比值小于3。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的复合材料,其中,增强元件的表面包含55重量%至75重量%的铜。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的复合材料,其中,弹性体组合物包含至少50phr,优选至少70phr,优选至少90phr的至少一种异戊二烯弹性体,非常优选地包含100phr的至少一种异戊二烯弹性体。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的复合材料,其中,弹性体组合物包含1phr至4phr的硫。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的复合材料,其中,硫/硫化促进剂重量比值小于或等于5,优选地小于或等于4。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的复合材料,其中,弹性体组合物不包含钴盐,或者包含小于1phr,优选地小于0.5phr的钴盐。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的复合材料,其中,弹性体组合物的增强填料主要包含炭黑。

12. 根据权利要求1至10中任一项所述的复合材料,其中,弹性体组合物的增强填料主要包含二氧化硅。

13. 根据前一权利要求所述的复合材料,其中,弹性体组合物包含二氧化硅的偶联剂,相对于二氧化硅的量,偶联剂的含量在5重量%至18重量%的范围内,优选地相对于二氧化硅的量,偶联剂的含量在8重量%至12重量%的范围内。

14. 成品或半成品,所述成品或半成品包含根据前述权利要求中任一项所述的复合材料。

15. 充气轮胎,所述充气轮胎包含根据权利要求1至13中任一项所述的复合材料。

包含金属增强元件和含促粘树脂的弹性体组合物的复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及增强橡胶产品(特别是旨在用于充气轮胎或非充气轮胎的增强橡胶产品)的领域和包括这种增强产品的制品。

背景技术

[0002] 充气轮胎或增强橡胶制品的增强帘布层通常包含“压延”橡胶组合物和金属增强帘线。压延组合物必须对应于多种特性,例如与金属增强帘线的良好粘合性质、使帘布层对滚动阻力贡献较小的滞后性以及良好的耐开裂性,这在轮胎的整个寿命期间都是如此。

[0003] 金属帘线和周围橡胶之间的粘合是充气轮胎或增强橡胶制品的增强帘布层的有效性的关键性质之一。压延组合物包含二烯弹性体(特别是天然橡胶)、增强填料,并且还通常包含特定的硫化体系和作为促粘剂的钴盐。这种特定的硫化体系通常包含高硫含量、氧化锌与硬脂酸的高重量比值、“慢”硫化促进剂和硫化阻滞剂。在这些体系中,通过帘线的黄铜涂覆的表面的硫化现象产生压延组合物与金属帘线之间的粘合,钴盐对粘合的耐久性具有影响。

[0004] 充气轮胎的制造商已经进行了许多研究,以限制硫、金属氧化物和/或钴盐的含量,同时保持压延组合物的一种或多种性能品质及其耐久性。因此,文献W02016/058942和W02016/0589431提出对金属增强元件进行包覆,能够降低用于压延由此包覆的增强体的组合物中的硫和氧化锌的含量,并减少(实际上甚至消除)压延组合物中的钴。然而,这种方法需要包覆增强元件。

[0005] 文献EP 3476624教导了一种复合材料,所述复合材料包含弹性体组合物和增强元件,所述增强元件的表面包含黄铜和1重量%至10重量%的一种或多种金属,所述金属选自钴、镍、锡、铟、锰、铁、铋和钼。实施例表明,包含促粘树脂(间苯二酚/六(甲氧基甲基)三聚氰胺体系,称为H3M)且不包含钴盐的弹性体组合物的粘合性质随着时间的推移得到良好的保持。

[0006] 然而,H3M与酚类化合物(例如间苯二酚)的组合会在橡胶组合物固化的过程中产生甲醛,由于其对HSE的影响,其使用被进一步限制。因此,许多研究的目标是使用具有低环境影响的体系代替这种亚甲基受体/供体体系。例如,文献W02017/103404显示了可用于增强元件的压延的橡胶组合物的示例,所述橡胶组合物包含以高含量使用的间苯三酚/1,4-苯二甲醛体系,以使橡胶组合物硬化。该文献并未解决与增强元件的粘合性的问题。

发明内容

[0007] 在继续研究的过程中,本申请人公司发现了一种复合材料,所述复合材料包括至少一种增强元件,所述增强元件的表面包含铜和锌的合金,所述增强元件嵌入在弹性体组合物中,所述弹性体组合物基于至少一种二烯弹性体、增强填料、硫交联体系和酚/醛树脂,所述酚/醛树脂基于:

[0008] -至少一种芳族多元酚,所述芳族多元酚包含至少一个芳族核,所述芳族核带有至

少两个相对于彼此位于间位的羟基官能团,至少一个羟基官能团的两个邻位未被取代,和

[0009] -至少一种二醛化合物,所述二醛化合物包含两个醛官能团,

[0010] 其中,酚/醛树脂的含量小于10phr,优选地小于6phr。

具体实施方式

[0011] 本发明涉及以下实施方案中的至少一个:

[0012] 1. 复合材料,所述复合材料包括至少一种增强元件,所述增强元件的表面包含铜和锌的合金,所述增强元件嵌入在弹性体组合物中,所述弹性体组合物基于至少一种二烯弹性体、增强填料、硫交联体系和酚/醛树脂,所述酚/醛树脂基于:

[0013] -至少一种芳族多元酚,所述芳族多元酚包含至少一个芳族核,所述芳族核带有至少两个相对于彼此位于间位的羟基官能团,至少一个羟基官能团的两个邻位未被取代,和

[0014] -至少一种二醛化合物,所述二醛化合物包含两个醛官能团,其中,酚/醛树脂的含量小于10phr,优选地小于6phr。

[0015] 2. 根据前一实施方案所述的复合材料,其中,二醛化合物包含至少一个芳族核,所述芳族核任选地被取代。

[0016] 3. 根据前一实施方案所述的复合材料,其中,至少一个醛官能团的两个间位未被取代。

[0017] 4. 根据前述两个实施方案中任一个所述的复合材料,其中,二醛化合物选自包含具有6个碳原子的芳族核的化合物,优选地选自1,4-苯二甲醛和1,3-苯二甲醛。

[0018] 5. 根据前述实施方案中任一个所述的复合材料,其中,交联体系包含金属氧化物、硬脂酸衍生物和硫化促进剂,硫含量在1phr和5phr之间,并且金属氧化物与硬脂酸衍生物的重量比值小于3。

[0019] 6. 根据前述实施方案中任一个所述的复合材料,其中,增强元件的表面包含55重量%至75重量%的铜。

[0020] 7. 根据前述实施方案中任一个所述的复合材料,其中,弹性体组合物包含至少50phr,优选至少70phr,优选至少90phr的至少一种异戊二烯弹性体,非常优选地包含100phr的至少一种异戊二烯弹性体。

[0021] 8. 根据前一实施方案所述的复合材料,其中,异戊二烯弹性体选自合成聚异戊二烯、天然橡胶、异戊二烯共聚物及其混合物,优选地选自天然橡胶和相对于异戊二烯弹性体的重量包含重量含量为至少90%,更优选至少98%的顺式-1,4-键的聚异戊二烯及其混合物。

[0022] 9. 根据前述实施方案中任一个所述的复合材料,其中,弹性体组合物包含1phr至4phr的硫。

[0023] 10. 根据前述实施方案中任一个所述的复合材料,其中,硫/硫化促进剂重量比值小于或等于5,优选地小于或等于4。

[0024] 11. 根据前述实施方案中任一个所述的复合材料,其中,交联体系的金属氧化物为氧化锌。

[0025] 12. 根据前述实施方案中任一个所述的复合材料,其中,弹性体组合物不包含钴盐,或者包含小于1phr,优选地小于0.5phr的钴盐。

[0026] 13. 根据前述实施方案中任一个所述的复合材料, 其中, 弹性体组合物的增强填料主要包含炭黑。

[0027] 14. 根据实施方案1至12中任一个所述的复合材料, 其中, 弹性体组合物的增强填料主要包含二氧化硅。

[0028] 15. 根据前一实施方案所述的复合材料, 其中, 弹性体组合物包含二氧化硅的偶联剂, 相对于二氧化硅的量, 偶联剂的含量在5重量%至18重量%的范围内, 优选地相对于二氧化硅的量, 偶联剂的含量在8重量%至12重量%的范围内。

[0029] 16. 成品或半成品, 所述成品或半成品包含根据前述实施方案中任一个所述的复合材料。

[0030] 17. 充气轮胎, 所述充气轮胎包含根据实施方案1至15中任一个所述的复合材料。

[0031] 定义

[0032] 说明书中提到的含碳化合物可以为化石来源或生物基来源的化合物。在生物基来源的化合物的情况下, 其可以部分地或完全地由生物质产生或通过得自生物质的可再生起始材料获得。特别涉及聚合物、增塑剂、填料等。

[0033] 复合材料

[0034] 本发明涉及一种复合材料, 所述复合材料包括至少一种增强元件, 所述增强元件的表面包含铜和锌的合金, 所述增强元件嵌入在弹性体组合物中。

[0035] 表述复合材料“包括至少一种增强元件, 所述增强元件嵌入在弹性体组合物中”应理解为意指复合材料包含增强元件和所述组合物, 在复合材料的各个制造阶段的过程中, 特别是在复合材料的交联过程中或者在复合材料交联之前复合材料的制备过程中, 所述组合物可以与增强元件的表面发生反应, 所述增强元件完全被所述组合物覆盖。

[0036] 所述增强元件为丝状元件。其可以完全或部分地为金属的。术语“丝状元件”理解为意指长度比其横截面的最大尺寸至少大10倍的元件, 而无论所述横截面的形状如何: 圆形、椭圆形、长方形、多边形(特别是矩形或正方形)或者卵形。在矩形横截面的情况下, 丝状元件具有条带形式。

[0037] 所述增强元件包含金属表面。

[0038] 增强元件的金属表面构成所述元件的表面的至少一部分, 优选地构成所述元件的整个表面, 并且旨在与弹性体组合物直接接触。优选地, 增强元件为金属增强元件, 即其由金属材料构成。优选地, 增强元件为涂覆有如本申请限定的金属表面的钢增强元件。

[0039] 钢增强元件的钢优选为碳钢或不锈钢。当钢为碳钢时, 其以重量%表示的碳含量优选地在0.01%和1.2%之间, 或者在0.05%和1.2%之间, 或者在0.2%和1.2%之间, 特别是在0.4%和1.1%之间。当钢为不锈钢时, 其优选地包含至少11重量%的铬和至少50重量%的铁。

[0040] 增强元件的机械强度在1000MPa至5000MPa的范围内。这种机械强度对应于轮胎领域中常见的钢种, 即NT(正常强度)、HT(高强度)、ST(超级强度)、SHT(超高强度)、UT(极强度)、UHT(极高强度)和MT(兆强度)等级, 高机械强度的使用能够可选地改善嵌入有增强元件的弹性体组合物的增强性, 并减轻由此增强的弹性体组合物的重量。

[0041] 弹性体组合物涂覆整个增强元件, 可能除了复合材料的切割平面之外。

[0042] 优选地, 增强元件的金属表面包含55重量%至75重量%的铜。

[0043] 由于某些金属在与环境空气接触时会发生氧化,因此金属可能部分氧化。

[0044] 根据优选的实施方案,复合材料为增强产品,所述增强产品包含如上限定的多个增强元件和嵌入有增强元件的压延弹性体组合物,所述压延弹性体组合物由根据本发明的复合材料的弹性体组合物制成。根据该实施方案,增强元件通常沿主方向并排布置。因此,对于在充气轮胎中设想的应用,复合材料可以构成充气轮胎的增强件。

[0045] 根据本发明的复合材料可以处于未固化状态(弹性体组合物交联之前)或者处于固化状态(弹性体组合物交联之后)。在使增强元件与本申请中描述的弹性体组合物接触之后固化复合材料。

[0046] 可以通过包括以下阶段的方法制造复合材料:

[0047] -制备根据本发明的复合材料的弹性体组合物的两个层,

[0048] -通过将一个或多个增强元件设置在两个层之间来使所述增强元件夹在两个层之间,

[0049] -在适当的情况下固化复合材料。

[0050] 供替代地,可以通过以下方法制造复合材料:在层的一部分上设置增强元件,然后将所述层自身折叠以覆盖增强元件,从而使增强元件在其整个长度或部分长度上夹在所述层之间。

[0051] 可以通过压延生产层。在固化复合材料的过程中,弹性体组合物发生交联。

[0052] 当复合材料旨在用作充气轮胎的增强件时,通常在固化充气轮胎的过程中进行复合材料的固化。

[0053] 二烯弹性体

[0054] 根据本发明的复合材料包含弹性体组合物,所述弹性体组合物基于至少一种二烯弹性体。应记住,术语“二烯类型的弹性体”应理解为意指至少部分地(即均聚物或共聚物)由二烯单体(带有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)产生的弹性体。

[0055] 这些二烯弹性体可以分为两类:“基本不饱和的”或“基本饱和的”。术语“基本不饱和的”通常理解为意指至少部分地由共轭二烯单体产生并且具有大于15%(摩尔%)的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体;因此例如丁基橡胶或二烯和 α -烯烃的EPDM型共聚物的二烯弹性体不落在前述定义内,而是可被特别地描述为“基本饱和的”二烯弹性体(低或极低的二烯源单元含量,始终小于15%(摩尔%))。根据本发明的组合物中包含的二烯弹性体优选为基本不饱和的。

[0056] 能够用于根据本发明的组合物中的二烯弹性体特别理解为意指:

[0057] 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;

[0058] 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它单体的任何共聚物。

[0059] 其它单体可以为乙烯、烯烃或者共轭或非共轭二烯。

[0060] 适合作为共轭二烯的是具有4至12个碳原子的共轭二烯,特别是1,3-二烯,例如特别是1,3-丁二烯和异戊二烯。

[0061] 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 α -单烯烃。

[0062] 适合作为乙烯基芳族化合物的例如为苯乙烯、(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。

[0063] 适合作为脂族 α -单烯烃的特别为具有3至18个碳原子的非环脂族 α -单烯烃。

[0064] 二烯弹性体优选地为高度不饱和类型的二烯弹性体,特别是选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、聚丁二烯(BR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物的二烯弹性体。这种共聚物更优选地选自丁二烯/苯乙烯共聚物(SBR)、异戊二烯/丁二烯共聚物(BIR)、异戊二烯/苯乙烯共聚物(SIR)、异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)、乙烯/丁二烯共聚物(EBR)以及这些共聚物的混合物。

[0065] 上述二烯弹性体可以例如为嵌段弹性体、无规弹性体、序列弹性体或微序列弹性体,并且可以在分散体或在溶液中制备;其可以用偶联剂和/或星形支化剂或官能化剂进行偶联和/或星形支化或官能化,例如环氧化。

[0066] 优选地,根据本发明的复合材料的弹性体组合物包含至少50phr,优选地至少70phr,优选地至少90phr的至少一种异戊二烯弹性体。在高度优选的实施方案中,根据本发明的复合材料的弹性体组合物包含100phr的至少一种异戊二烯弹性体。

[0067] 术语“异戊二烯弹性体”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)(其可为经增塑或经胶溶的)、合成聚异戊二烯(IR)、各种异戊二烯共聚物(特别是异戊二烯/苯乙烯(SIR)共聚物、异戊二烯/丁二烯(BIR)共聚物或异戊二烯/丁二烯/苯乙烯(SBIR)共聚物)以及这些弹性体的混合物的二烯弹性体。

[0068] 优选地,异戊二烯弹性体选自合成聚异戊二烯、天然橡胶、异戊二烯共聚物及其混合物,优选地选自天然橡胶、相对于异戊二烯弹性体的重量包含重量含量为至少90%,更优选至少98%的顺式-1,4-键的聚异戊二烯及其混合物。非常优选地,异戊二烯弹性体为天然橡胶。

[0069] 增强填料

[0070] 根据本发明的复合材料的弹性体组合物包含增强填料。可以使用已知能够增强可用于制造充气轮胎的弹性体组合物的任何类型的增强填料,例如有机填料(例如炭黑)、增强无机填料(例如二氧化硅)或者这两种类型的填料的共混物(特别是炭黑和二氧化硅的共混物)。

[0071] 所有炭黑(特别是常规用于轮胎的HAF、ISAF或SAF类型的炭黑(“轮胎级”炭黑))均适合作为炭黑。在“轮胎级”炭黑中,将更特别地提及100、200或300系列(ASTM级)的增强炭黑(例如N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347或N375炭黑),或者取决于目标应用的更高系列的炭黑(例如N660、N683或N772)。炭黑可以例如已经引入到母料形式的异戊二烯弹性体中(参见例如申请W0 97/36724和W0 99/16600)。根据标准D6556-10测量炭黑的BET比表面积[多点(至少5个点)法-气体:氮气-相对压力 p/p_0 范围:0.1至0.3]。

[0072] 在本专利申请中,根据定义,术语“增强无机填料”应理解为意指任何无机填料或矿物填料(无论其颜色及其来源(天然或合成的)),其相对于炭黑也称作“白填料”、“透明填料”或实际上甚至是“非黑填料”,能够单独增强旨在用于制造充气轮胎的橡胶组合物,而无需除了中间偶联剂之外的方法,换言之,其在增强作用上能够代替常规轮胎级炭黑;已知此类填料的特征通常在于其表面上存在羟基(-OH)基团。

[0073] 硅质类型的矿物填料(特别是二氧化硅(SiO_2))或者铝质类型的矿物填料(特别是氧化铝(Al_2O_3))特别适合作为增强无机填料。所使用的二氧化硅可以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 $450\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至

400m²/g的沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。作为高度可分散的沉淀二氧化硅(“HDS”),将提及例如来自Degussa的Ultrasil 7000和Ultrasil 7005二氧化硅、来自Rhodia的Zeosil 1165MP、1135MP和1115MP二氧化硅、来自PPG的Hi-Sil EZ150G二氧化硅、来自Huber的Zeopol 8715、8745和8755二氧化硅或者如申请W0 03/16837中描述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0074] 增强无机填料所提供的物理状态并不重要,无论其为粉末、微珠、颗粒、珠粒的形式或任何其它适当的致密化形式。当然,术语“增强无机填料”也理解为意指不同增强无机填料的混合物,特别是高度可分散的硅质填料和/或铝质填料的混合物。

[0075] 所使用的增强无机填料(特别是如果其为二氧化硅)的BET表面积优选在45m²/g和400m²/g之间,更优选在60m²/g和300m²/g之间。

[0076] 优选地,根据本发明的复合材料的弹性体组合物包含10phr至100phr,更优选10phr至80phr,优选10phr至60phr的炭黑,以已知的方式,最佳含量依据具体目标应用而不同:例如,自行车充气轮胎期望的增强等级自然小于能够持续高速行驶的充气轮胎(例如摩托车轮胎、乘用车辆轮胎或多用途车辆(例如重型车辆)轮胎)需要的增强等级。在优选的布置中,增强填料主要包含炭黑,并且优选地由炭黑组成。

[0077] 优选地,根据本发明的复合材料的弹性体组合物包含10phr至150phr,优选10phr至100phr的二氧化硅。在优选的布置中,增强填料主要包含二氧化硅,并且优选地由二氧化硅组成。

[0078] 为了将增强无机填料偶联至弹性体,可以以已知的方式任选地使用旨在在无机填料(其颗粒表面)和弹性体之间提供令人满意的化学和/或物理特性的连接的至少双官能的偶联剂(或结合剂),特别是双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0079] 特别可以使用根据其特定结构而被称为“对称的”或“不对称的”硅烷多硫化物,例如,如申请W0 03/002648(或US2005/016651)和W0 03/002649(或US2005/016650)中描述的硅烷多硫化物。

[0080] 作为硅烷多硫化物的示例,将更特别地提及双((C₁-C₄)烷氧基(C₁-C₄)烷基甲硅烷基(C₁-C₄)烷基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),例如,双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)多硫化物或双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。在这些化合物中,特别使用双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(缩写为TESPT,化学式为[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂)或双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物(缩写为TESPD,化学式为[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂)。作为优选的示例,还将提及双(单(C₁-C₄)烷氧基二(C₁-C₄)烷基甲硅烷基丙基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),更特别是双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物,例如专利申请US2004/132880中所述。

[0081] 作为除了烷氧基硅烷多硫化物之外的偶联剂,将特别提及双官能POS(聚有机硅氧烷)或羟基硅烷多硫化物(例如在专利申请W0 02/30939和W0 02/31041中描述的羟基硅烷多硫化物),或者带有偶氮二羰基官能团的硅烷或POS(例如在专利申请W0 2006/125532、W0 2006/125533和W0 2006/125534中描述的硅烷或POS)。

[0082] 在根据本发明的弹性体组合物中,相对于二氧化硅的量,偶联剂的含量优选地在5重量%至18重量%的范围内,并且优选地相对于二氧化硅的量,偶联剂的含量在8重量%至12重量%的范围内。

[0083] 本领域技术人员应理解,可使用另一性质(特别是有机性质)的增强填料作为等同于本部分描述的增强无机填料的填料,前提是该增强填料覆盖有无机层(例如二氧化硅),或者在其表面包含能够在存在或不存在覆盖剂或偶联剂的情况下在填料和弹性体之间建立键的官能位点(特别是羟基位点)。

[0084] 交联体系

[0085] 根据本发明的复合材料的弹性体组合物包含硫基交联体系,所述硫基交联体系包含金属氧化物、硬脂酸衍生物和硫化促进剂。则其被称为硫化体系。硫可以以任何形式(特别是分子硫或供硫剂的形式)提供。

[0086] 使用含量优选地在1phr和5phr之间,特别是在1phr至4phr的范围内的硫。尽管与常见的压延组合物相比较低,但是该含量在本发明的上下文中足以确保弹性体组合物的良好交联,并足以确保与金属增强元件的足够且持久的粘合。

[0087] 所使用的硫化促进剂的含量优选地满足硫/硫化促进剂重量比值小于或等于5,优选地小于或等于4。

[0088] 作为促进剂,可以使用能够在硫的存在下充当二烯弹性体的硫化促进剂的任何化合物,特别是噻唑型促进剂及其衍生物,或者次磺酰胺、秋兰姆、二硫代氨基甲酸酯、二硫代磷酸酯、硫脲和黄原酸酯类型的促进剂。作为这样的促进剂的示例,可特别提及以下化合物:2-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”)以及这些化合物的混合物。

[0089] 交联体系中金属氧化物与硬脂酸衍生物的重量比值优选地小于3。金属氧化物优选地为氧化锌。

[0090] 交联体系还可以任选地包含硫化阻滞剂。

[0091] 酚/醛树脂

[0092] 根据本发明,根据本发明的复合材料的弹性体组合物基于酚/醛树脂,所述酚/醛树脂基于:

[0093] • 至少一种芳族多元酚,所述芳族多元酚包含至少一个芳族核,所述芳族核带有至少两个相对于彼此位于间位的羟基官能团,至少一个羟基官能团的两个邻位未被取代,和

[0094] • 至少一种二醛化合物,所述二醛化合物包含两个醛官能团。

[0095] 优选地,根据本发明的复合材料的弹性体组合物中的酚/醛树脂的含量小于10phr,优选地小于6phr。术语“酚/醛树脂的含量”理解为意指基于酚/醛树脂的芳族多元酚和醛化合物的含量的总和。这些水平使得树脂能够发挥其促粘剂的作用,而不会显著改变混合物的刚度。

[0096] 芳族多元酚

[0097] 在一个实施方案中,芳族多元酚可以为包含一个或多个芳族核的简单分子,这些芳族核中的至少一个(实际上甚至是每个芳族核)带有至少两个相对于彼此位于间位的羟基官能团,至少一个羟基官能团的两个邻位未被取代。这种简单分子不包含重复单元。

[0098] 在另一个实施方案中,芳族多元酚可以为预缩合树脂,所述预缩合树脂基于:

[0099] • 至少一种芳族多元酚,所述芳族多元酚包含至少一个芳族核,所述芳族核带有至少两个相对于彼此位于间位的羟基官能团,至少一个羟基官能团的两个邻位未被取代;和

[0100] • 至少一种二醛化合物,所述二醛化合物包含两个醛官能团。

[0101] 这种基于芳族多元酚的预缩合树脂是根据本发明的,并且不同于上述简单分子,其包含重复单元。在这种情况下,重复单元包含至少一个芳族核,所述芳族核带有至少两个相对于彼此位于间位的羟基官能团。

[0102] 在另一个实施方案中,芳族多元酚为形成简单分子的芳族多元酚和基于芳族多元酚的预缩合树脂的混合物。

[0103] 在随后的具体实施方案中,描述了芳族多元酚的一个或多个芳族核。为了清楚起见,在本文中以其简单分子形式描述了“芳族多元酚”。这种芳族多元酚随后将能够进行缩合,并且将部分地限定重复单元。

[0104] 在优选的实施方案中,芳族多元酚的芳族核带有三个相对于彼此位于间位的-O-H基团。

[0105] 优选地,芳族多元酚的每个-O-H基团的两个邻位均未被取代。这理解为意指位于带有-O-H基团的碳原子的两侧(邻位)的两个碳原子带有简单的氢原子。

[0106] 还更优选地,芳族多元酚的芳族核的剩余部分未被取代。这理解为意指芳族核的剩余部分的其它碳原子(除了带有-O-H基团的碳原子之外的碳原子)均带有简单的氢原子。

[0107] 在一个实施方案中,芳族多元酚包含多个芳族核,至少两个芳族核各自带有至少两个相对于彼此位于间位的-O-H基团,至少一个芳族核的至少一个-O-H基团的两个邻位未被取代。

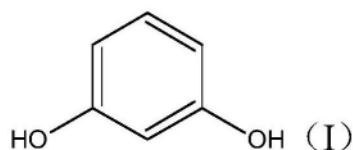
[0108] 在优选的实施方案中,芳族多元酚的至少一个芳族核带有三个相对于彼此位于间位的-O-H基团。

[0109] 优选地,至少一个芳族核的每个-O-H基团的两个邻位未被取代。

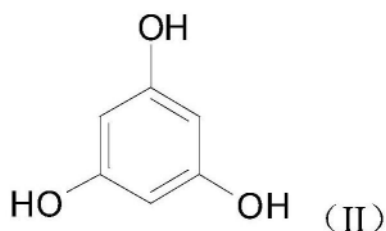
[0110] 还更优选地,每个芳族核的每个-O-H基团的两个邻位未被取代。

[0111] 有利地,芳族多元酚的所述或每个芳族核均为苯核。

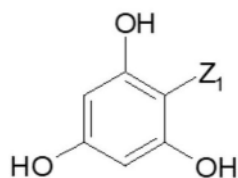
[0112] 作为仅包含一个芳族核的芳族多元酚的示例,可特别提及相应式I和II的间苯二酚和间苯三酚:



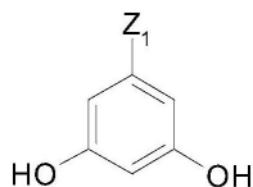
[0113]



[0114] 作为示例,在芳族多元酚包含多个芳族核的情况下,这些芳族核中的至少两个相同或不同,并选自以下通式的芳族核:

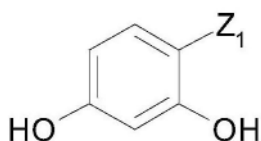


(III-a)

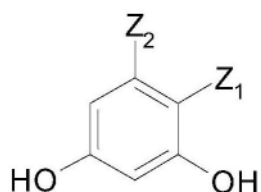


(III-b)

[0115]



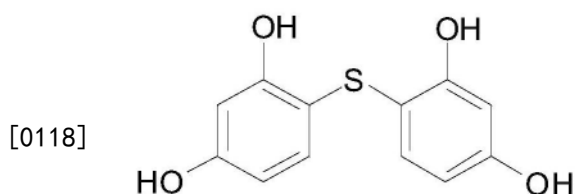
(III-c)



(III-d)

[0116] 其中符号 Z_1 和 Z_2 相同或不同(如果在同一芳族核上存在多个),并表示原子(例如碳、硫或氧)或结合基团,根据定义,所述结合基团为至少二价的,并将至少这两个芳族核连接至芳族多元酚的剩余部分。

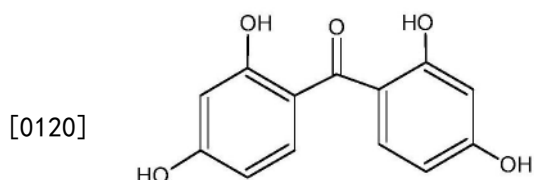
[0117] 芳族多元酚的另一个示例为具有以下式的2,2',4,4'-四羟基二苯硫醚:



[0118]

(IV)

[0119] 芳族多元酚的另一个示例为具有以下式的2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮:



[0120]

(V)

[0121] 应注意,每种化合物IV和V为包含两个芳族核(式III-c)的芳族多元酚,每个芳族

核带有至少两个(在两个的情况下)相对于彼此位于间位的-O-H基团。

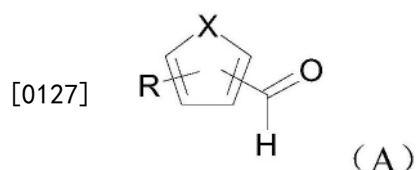
[0122] 应注意,在包含至少一个根据式III-b的芳族核的芳族多元酚的情况下,至少一个芳族核的每个-O-H基团的两个邻位未被取代。在包含多个根据式III-b的芳族核的芳族多元酚的情况下,每个芳族核的每个-O-H基团的两个邻位未被取代。

[0123] 根据本发明的一个实施方案,芳族多元酚选自间苯二酚I、间苯三酚II、2,2',4,4'-四羟基二苯硫醚IV、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮V以及这些化合物的混合物。在特别有利的实施方案中,芳族多元酚为间苯三酚II。

[0124] 二醛化合物

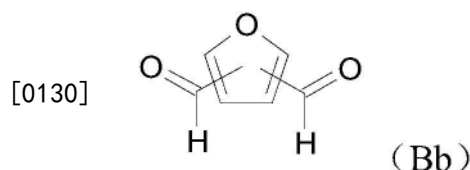
[0125] 优选地,二醛化合物为芳族二醛化合物。这种醛是非常有利的,因为不同于常规亚甲基供体,其能够避免甲醛的产生。芳族二醛为包含至少一个芳族核的化合物,该芳族核带有至少两个醛官能团。

[0126] 在优选的布置中,芳族二醛化合物为式A的醛:



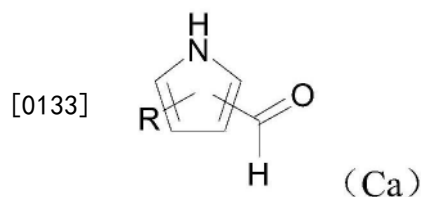
[0128] 其中X包括N、S或O,并且R表示-CHO。

[0129] 根据优选的实施方案,X表示O。则芳族二醛化合物具有式Bb:



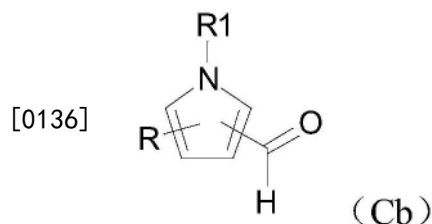
[0131] 在该实施方案中,芳族二醛化合物优选地为2,5-呋喃二甲醛。

[0132] 在另一个优选的实施方案中,X包括N。在该实施方案的备选形式中,X表示NH。则芳族二醛化合物具有式Ca:

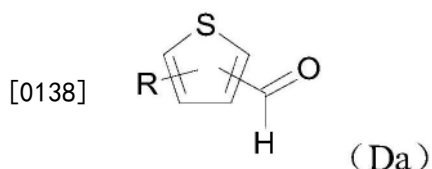


[0134] 优选地,在该备选形式中,芳族二醛化合物为2,5-1H-吡咯二甲醛。

[0135] 在该实施方案的另一个备选形式中,X表示NR1,其中R1表示选自烷基、芳基、芳基烷基、烷基芳基和环烷基的基团。则芳族二醛化合物具有式Cb:

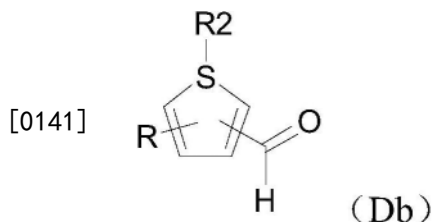


[0137] 在另一个优选的实施方案中,X包括S。在该实施方案的备选形式中,X表示S,则芳族二醛化合物具有式Da:

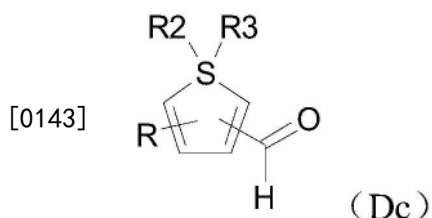


[0139] 优选地,在该替选形式中,芳族二醛化合物为2,5-噻吩二甲醛。

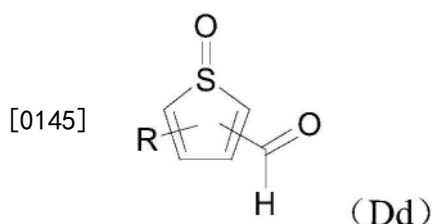
[0140] 在该实施方案的另一个替选形式中,X表示SR₂,其中R₂表示选自烷基、芳基、芳基烷基、烷基芳基和环烷基的基团。则芳族二醛化合物具有式Db:



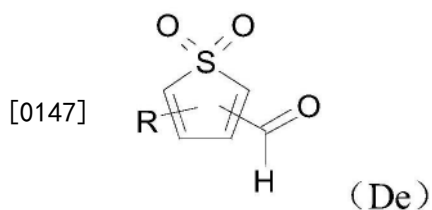
[0142] 在该实施方案的另一个替选形式中,X表示R₃-S-R₂,其中R₂和R₃各自彼此独立地表示选自烷基、芳基、芳基烷基、烷基芳基和环烷基的基团。则芳族二醛化合物具有式Dc:



[0144] 在该实施方案的另一个替选形式中,X表示S=O。则芳族二醛化合物具有式Dd:



[0146] 在该实施方案的另一个替选形式中,X表示O=S=O。则芳族二醛化合物具有式De:



[0148] 在上述各个实施方案中,将优选考虑的是X表示NH、S或O的实施方案和替选形式。在这些实施方案和替选形式中,优选地,表示-CHO基团的R将位于芳族核的5号位,并且-CHO基团将位于芳族核的2号位。

[0149] 非常优选地,芳族醛选自1,4-苯二甲醛、1,3-苯二甲醛、2,5-呋喃二甲醛以及这些化合物的混合物,非常优选地为1,4-苯二甲醛。

[0150] 各种添加剂

[0151] 根据本发明的复合材料的弹性体组合物还可以包含通常在旨在用于制造充气轮胎的弹性体组合物中使用的全部或部分常见添加剂,例如,增塑剂或增量油(不论其是芳族

性质还是非芳族性质)、颜料、保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂或抗氧化剂)或者抗疲劳剂。

[0152] 优选地,根据本发明的复合材料的弹性体组合物不包含钴盐,或者包含小于1phr,优选地小于0.5phr的钴盐。

[0153] 因此,根据本发明的复合材料的弹性体组合物和金属表面的具体特征能够实现并保持优异的性能品质,特别是在粘合性、滞后性损失和耐开裂性方面。

[0154] 成品或半成品以及轮胎

[0155] 本发明的另一个主题为包括根据本发明的复合材料的成品或半成品。成品或半成品可以为包括复合材料的任何制品。例如并且以非限制性的方式,可提及传送带、充气轮胎或非充气轮胎。

[0156] 充气轮胎(其为本发明的另一个主题)的基本特征在于其包含根据本发明的复合材料。充气轮胎可以处于未固化状态(弹性体组合物交联之前)或者处于固化状态(弹性体组合物交联之后)。通常,在制造充气轮胎的过程中,在充气轮胎的固化阶段之前,将复合材料以未固化状态(即弹性体组合物交联之前)布置在充气轮胎的结构中。

[0157] 本发明特别涉及旨在装配至乘用车辆类型的机动车辆、SUV(运动型多用途车辆)、两轮车辆(特别是摩托车)、航空器或者选自货车、重型车辆(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(例如重型农业车辆或土木工程设备))的工业车辆和其它车辆的充气轮胎。

[0158] 实施例

[0159] 试样的制备

[0160] 以如下方式进行如下测试:将二烯弹性体、增强填料和除了硫化体系和HMT或对苯二甲醛(当组合物中存在树脂时)之外的各种其它成分连续地引入到初始容器温度为约60℃的密闭式混合器(最终填充度:约70体积%)中。然后在一个阶段中进行热机械加工(非生产阶段),其总共持续约3至4分钟,直至达到165℃的最大“出料”温度。

[0161] 回收并冷却由此获得的混合物,然后将硫和促进剂(次磺酰胺)以及HMT或对苯二甲醛(当组合物中存在树脂时)引入到30℃的混合器(均质精整机)中,混合所有物质(生产阶段)适当的时间(例如在5分钟和12分钟之间)。

[0162] 随后,将由此获得的组合物以橡胶板材(厚度为2mm至3mm)或橡胶薄片的形式压延,在150℃下进行固化阶段15分钟然后测量其物理性质或机械性质,或制备测量试样以用于如下所述的粘合性测试。

[0163] 测量方法

[0164] 粘合性测试

[0165] 使用由此制备的弹性体组合物根据下文详细描述的步骤制备试样形式的复合材料:

[0166] 在本测试中使用的金属/橡胶复合材料为弹性体组合物的块,其由在固化之前彼此贴合的尺寸为200mm×4.5mm(毫米)且厚度为3.5mm的两个板材构成。则所获得的块的厚度为7mm。在制造该块的过程中,将增强体(例如数量为15个)嵌在两个未固化的板材之间;仅预定长度的增强体(例如4.5mm)与该长度的增强体将在固化的过程中结合的弹性体组合物自由接触;增强体的剩余长度与弹性体组合物分离(例如使用塑料薄膜或金属薄膜),以

防止预定接触区域之外的任何粘合。每个增强体均穿过橡胶块,保持其至少一个自由端部具有足够的长度(至少5cm,例如在5cm和10cm之间),以能够对增强体进行随后的拉伸测试。

[0167] 每个金属增强体由具有0.7%的碳且直径为0.3mm的捻合在一起的2根钢丝线构成。所评价的涂层为包含63%的铜且剩余部分由锌构成的“黄铜”涂层。

[0168] 然后将包括15个增强体的块放置在适当的模具中,然后在约15巴的压力下在150℃下固化15分钟。

[0169] 在块固化之后,应用以下加速老化条件,其能够确定样品对热和湿度的综合作用的抵抗力:将橡胶块在55℃的温度下的烘箱中放置14天,相对湿度为95%。

[0170] 撕出力的测量

[0171] 在上述固化和老化结束时,将块切割成作为样品的试样,每个试样包括增强体,根据标准ASTM D 2229-02中描述的方法使用拉伸测试机将所述增强体从橡胶块中拉出;牵拉速度为100mm/min;因此,通过在环境温度下从试样中撕出增强体所需要的力来表征粘合性;撕出力表示对应于复合材料的15个增强体的15次测量的平均值。

[0172] 力的值越大,帘线和弹性体组合物之间的粘合越好。相对于仅包含炭黑作为增强填料的混合物的组合物C01和包含二氧化硅的混合物的组合物C09的未老化的对照试样,结果以基数100表示。大于未老化的对照试样值(任意设定为100)的值表示改进的结果,即比未老化的对照试样更大的撕出力。

[0173] 滞后性损失的评价

[0174] 通过在60℃的温度下测量施加有初始能量的样品在第六次回弹时恢复的能量的能量损失来估算测试组合物导致的滚动阻力,如2000年4月的标准DIN 53-512所述。该测量计算如下: $P60(\%) = 100 \times (E0 - E1) / E0$,其中E0表示初始能量,E1表示恢复的能量。在固化之后在通风室中在77℃下加速老化14天和21天之后,测试试样。

[0175] 相对于仅包含炭黑作为增强填料的混合物的组合物C01和包含二氧化硅的混合物的组合物C09的未老化的对照试样,结果以基数100表示。大于未老化的对照试样(任意设定为100)的值表示变差的结果,即比未老化的对照试样更大的滞后性损失(P60的值)。

[0176] 耐裂纹扩展性测试

[0177] 如下所述使用来自MTS的381型循环疲劳设备(弹性体测试系统)在弹性体组合物C01至C16的试样上测量开裂速率。

[0178] 在初始调节(第一次拉伸循环之后)然后刻痕的试样上使用重复拉伸动作测量耐开裂性。拉伸试样由例如厚度在0.5mm和1.5mm之间,长度在60mm和100mm之间且宽度在4mm和8mm之间的平行六面体形状的橡胶片材构成,两侧边缘在长度方向上各自覆盖有能够锚固在拉伸测试设备的卡爪中的圆柱形橡胶珠(直径为5mm)。在固化之后在通风室中在77℃下的烘箱中加速老化14天和21天之后,测试由此制备的试样。在60℃的温度下在空气进行测试。在调节之后,在开始测试之前,使用剃须刀刀片在中间宽度处平行于试样的长度方向刻出4个长度在5mm和7mm之间的非常细的凹口,两个凹口位于试样的两端,两个凹口位于试样中心的两侧。在每次拉伸循环中,自动地调节试样的应变程度,从而使能量恢复速率(在裂纹扩展的过程中释放的能量的量)保持恒定于等于约1000J/m²的值。以纳米/循环测量裂纹扩展速率。

[0179] 相对于仅包含炭黑作为增强填料的混合物的组合物C01和包含二氧化硅的混合物

的组合物C09的未老化的对照试样,结果以基数100表示。大于未老化的试样(任意设定为100)的值表示变差的结果,即比未老化的对照试样更大的裂纹扩展速率。当试样断裂时,显示注释“nm”,用于表示“不可测量”。该注释证明了试样具有较低的耐裂纹扩展性。

[0180] 拉伸测试

[0181] 根据1988年9月的法国标准NF T 46-002进行测试。根据法国标准NF T 40-101 (1979年12月),在温度($23 \pm 2^\circ\text{C}$)和湿度($50 \pm 5\%$ 相对湿度)的标准条件下进行所有拉伸测量。

[0182] 在第二次伸长(即调节之后)中,在10%伸长(表示为MA10)下测量在 150°C 下固化15分钟的样品的标称割线模量(或表观应力,以MPa计)(其通过减小至试样的初始横截面而计算)。

[0183] 结果以基数100表示,为对照分配100的值。大于100的结果表示所考虑的实施例的组组合物的刚度大于对照的刚度。

[0184] 结果

[0185] 下表中显示了对混合物C01至C16进行的测量的结果。混合物C01至C08仅包含炭黑作为增强填料。混合物C09至C16仅包含二氧化硅作为增强填料。

[0186] 这些实施例表明,当载体根据本发明时,根据本发明的混合物表现出优异的粘合性能/滞后性性质/耐裂纹扩展性的折衷和改善的粘合性。

[0187] [表1]

[0188]

组合物 (phr)	C01	C02	C03	C04	C05	C06	C07	C08
NR	100	100	100	100	100	100	100	100
N347	50	50	50	50	50	50	50	50
6-PPD	2	2	2	2	2	2	2	2
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO	8	8	8	8	4	4	4	4
ZnO/硬脂酸	16	16	16	16	2.7	2.7	2.7	2.7
钴盐	1	1	1	-	-	-	-	-
TBBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1	0.75	0.75
硫	6	6	6	6	4	4	3	3
间苯二酚		1						
HMT		0.5						
间苯三酚			1	1		1		1

[0189]

对苯二甲醛			2	2		2		2
测量结果-基数 100								
刚度								
MA10 (23°C)	100	139	94	79	77	63	64	55
“三元”涂层粘合 性-在 55°C 和 95%RH 下老化								
T=0 天	100	96	93	96	111	106	99	106
T=14 天	59	35	62	58	85	91	97	98
“黄铜”涂层粘合 性-在 55°C 和 95%RH 下老化								
T=0 天	100	104	96	101	108	100	110	94
T=14 天	35	23	51	47	41	65	41	77
滞后性-在 77°C 在空气中老化								
T=0 天	100	114	121	102	97	96	100	113
T=14 天	118	124	136	112	102	-	104	-
T=21 天	132	124	142	118	111	-	110	-
裂纹-在 77°C 下 在空气中老化 -G=1000 J/m ²								
T=0 天	100	47	3	3	14	3	5	5
T=14 天	3081	nm	1889	332	382	-	8	-
T=21 天	nm	nm	nm	nm	752	-	10	-

[0190] -: 未测量;nm: 不可测量。

[0191] [表2]

[0192]

组合物 (phr)	C09	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16
NR	100	100	100	100	100	100	100	100
N347								
二氧化硅 160MP	45	45	45	45	45	45	45	45
硅烷	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8	8
DPG	1	1	1	1	1	1	1.25	1.25
6-PPD	2	2	2	2	2	2	2	2
硬脂酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5

[0193]

ZnO	8	8	8	8	8	8	4	4
ZnO/硬脂酸	16	16	16	16	16	16	2.7	2.7
钴盐	1	1	1	-	-	-	-	-
TBBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫	6	6	6	6	6	6	2	2
间苯二酚		1			1			
HMT		0.5			0.5			
间苯三酚			1			1		1
对苯二甲醛			2			2		2
测量结果-基数 100								
刚度								
MA10 (23°C)	100	108	93	108	129	82	56	56
“三元”涂层粘合 性-在 55°C 和 95%RH 下老化								
T=0 天	100	105	114	91	100	105	38	99
T=14 天	61	38	77	45	29	64	27	93
滞后性-在 77°C 在空气中老化								
T=0 天	100	125	122	92	123	100	75	110
T=14 天	125	131	141	106	129	118	87	-
T=21 天	125	132	144	105	127	119	92	-
裂纹-在 77°C 下 在空气中老化 -G=1000 J/m ²								
T=0 天	100	156	20	491	538	51	10	10
T=14 天	21238	53115	5701	nm	nm	324	-	-
T=21 天	nm	nm	nm	nm	nm	284	-	-

[0194] -: 未测量;nm: 不可测量。