



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102356126 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 15

(21) 申请号 201080012171. 6 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2010. 03. 12 C08L 9/00 (2006. 01)
(30) 优先权数据 C08L 9/06 (2006. 01)
0951627 2009. 03. 16 FR B60C 1/00 (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2011. 09. 15
(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2010/053189 2010. 03. 12
(87) PCT申请的公布数据
W02010/105984 FR 2010. 09. 23
(71) 申请人 米其林技术公司
地址 法国克莱蒙 - 费朗
申请人 米其林研究和技术股份有限公司
(72) 发明人 G · 洛皮托 D · 瓦瑟尔
(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限
公司 11314
代理人 程伟

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

包含不饱和热塑性苯乙烯共聚物的用于胎面的橡胶组合物

(57) 摘要

本发明涉及橡胶组合物,其包含苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、聚丁二烯(BR)、不饱和热塑性苯乙烯(TPS)共聚物和增强填料。本发明还涉及此组合物用于制造轮胎胎面的用途,该轮胎胎面已改进了在耐磨性上的性质,同时保留了在潮湿地面上优良的抓地力水平。

1. 一种橡胶组合物,其包含苯乙烯-丁二烯(SBR)共聚物、聚丁二烯(BR)、不饱和热塑性苯乙烯(TPS)共聚物和增强填料。
2. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中所述SBR的含量为20phr至90phr之间。
3. 根据权利要求2所述的橡胶组合物,其中所述SBR的含量为30phr至85phr之间。
4. 根据权利要求1至3任一项所述的橡胶组合物,其中所述BR的含量为5phr至60phr之间。
5. 根据权利要求4所述的橡胶组合物,其中所述BR的含量为10phr至50phr的范围。
6. 根据权利要求1至5任一项所述的橡胶组合物,其中所述不饱和TPS共聚物的含量为5phr至50phr之间。
7. 根据权利要求6所述的橡胶组合物,其中所述不饱和TPS共聚物的含量为10phr至40phr之间。
8. 根据权利要求1至7任一项所述的橡胶组合物,其中所述不饱和TPS共聚物包含至少一个聚苯乙烯嵌段和至少一个聚二烯嵌段。
9. 根据权利要求8所述的橡胶组合物,其中所述聚二烯嵌段为聚异戊二烯或聚丁二烯嵌段。
10. 根据权利要求8或9所述的橡胶组合物,其中所述不饱和TPS共聚物包含聚二烯嵌段和聚苯乙烯嵌段。
11. 根据权利要求10所述的橡胶组合物,其中所述TPS为二嵌段共聚物,其优选选自苯乙烯/丁二烯(SB)嵌段共聚物、苯乙烯/异戊二烯(SI)嵌段共聚物 and 这些共聚物的共混物。
12. 根据权利要求8或9所述的橡胶组合物,其中所述不饱和TPS共聚物包含至少3个嵌段,其中至少一个聚二烯嵌段位于两个聚苯乙烯嵌段之间。
13. 根据权利要求12所述的橡胶组合物,其中所述TPS选自苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)和苯乙烯/丁二烯/异戊二烯/苯乙烯(SBIS)嵌段共聚物和这些共聚物的共混物。
14. 根据权利要求1至13任一项所述的橡胶组合物,其另外包含增塑剂。
15. 根据权利要求14所述的橡胶组合物,其中所述增塑剂的含量为5phr至50phr之间。
16. 根据权利要求14或15所述的橡胶组合物,其中所述增塑剂为烃基树脂,其 T_g 为 0°C 以上。
17. 根据权利要求16所述的橡胶组合物,其中所述烃基树脂选自环戊二烯或二环戊二烯均聚物或共聚物树脂、萘烯均聚物或共聚物树脂、 C_5 馏分均聚物或共聚物树脂和这些树脂的混合物。
18. 根据权利要求14或15所述的橡胶组合物,其中所述增塑剂是在 20°C 下为液体的增塑剂,其 T_g 为 -20°C 以下。
19. 根据权利要求18所述的橡胶组合物,其中所述液体增塑剂选自环烷油、石蜡油、MES油、TDAE油、酯增塑剂、醚增塑剂、磷酸酯增塑剂、硫酸酯增塑剂和这些化合物的混合物。
20. 根据权利要求14或15所述的橡胶组合物,其包含根据权利要求16或17所述的烃

基树脂和根据权利要求 18 或 19 所述的液体增塑剂。

21. 根据权利要求 1 至 20 任一项所述的橡胶组合物,其中所述增强填料包括碳黑、二氧化硅或碳黑和二氧化硅的混合物。

22. 根据权利要求 1 至 21 任一项所述的橡胶组合物,其中所述增强填料的量为 20phr 至 200phr 之间。

23. 一种包含根据权利要求 1 至 22 任一项所述的橡胶组合物的轮胎。

24. 一种包含根据权利要求 1 至 22 任一项所述的橡胶组合物的轮胎的胎面。

25. 根据权利要求 1 至 22 任一项所述的组合物用于制造轮胎或制造用于轮胎的半成品的用途。

包含不饱和热塑性苯乙烯共聚物的用于胎面的橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶组合物,特别是用以制造轮胎或者用以制造用于轮胎的半成品的橡胶组合物;本发明更具体涉及能够用在这些轮胎的胎面中的橡胶组合物。

背景技术

[0002] 众所周知,轮胎的胎面必须满足许多通常相互矛盾的技术要求,包括低滚动阻力、高耐磨性和同时在干燥道路和潮湿道路上的高抓地力(adhérence)。

[0003] 对于节能的“绿色轮胎”,特别是从滚动阻力和耐磨性的角度来看,这种性质上的折中在近年来能够得以改进,该“绿色轮胎”尤其用于载客车辆,其特别依赖于新型低滞后性橡胶组合物的使用,该新型低滞后性橡胶组合物具有通过特定的无机填料(称作增强填料),特别是通过高度分散的二氧化硅(HDS)而显著增强的特征,从增强能力的角度看,该高度分散的二氧化硅能够与通常的轮胎级碳黑相竞争。

[0004] 然而,增强轮胎胎面的耐磨性能仍然是轮胎设计者所持续关注的问题。

[0005] 尤其公知的是,在轮胎胎面中使用不饱和热塑性苯乙烯(TPS)共聚物以改进其一些使用性能,特别是改进在潮湿地面上的抓地性能、滚动阻力和抗磨性,例如在文件US 5756589、EP 0 180 716 A1 或 EP 0 470 693 A1 中描述的。

发明内容

[0006] 继申请人的研究之后,申请人已发现了特定的橡胶组合物,其基于苯乙烯-丁二烯共聚物、聚丁二烯、不饱和 TPS 共聚物和增强填料,该橡胶组合物使得有可能获得具有进一步改进的耐磨性同时在潮湿地面上保留优良的抓地力水平的轮胎胎面。

[0007] 因此,本发明的第一主题涉及包含苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)、聚丁二烯(BR)、不饱和热塑性苯乙烯(TPS)共聚物和增强填料的橡胶组合物。

[0008] 本发明的另一主题是此橡胶组合物用于制造轮胎或用于制造用于轮胎的半成品(特别是轮胎胎面)的用途,无论该轮胎的半成品是用以制造新轮胎还是用以翻新(rechapage)磨损的轮胎。

[0009] 本发明的另一主题是包含根据本发明的橡胶组合物的胎面。

[0010] 当轮胎包含根据本发明的橡胶组合物时,本发明的另一主题是轮胎本身。

[0011] 本发明的轮胎特别用以安装于载客型车辆、SUV(“运动型多功能车辆”)型车辆、双轮车辆(特别是摩托车)和飞机,如选自货车的工业车辆、重型车辆即地铁、公共汽车、道路运输车辆(卡车、牵引车、拖车)、非道路用车辆如农用车辆或土木工程车辆以及其他运输或搬运车辆。

具体实施方式

[0012] 根据以下的描述和示例性的具体实施方案,将容易理解本发明及其优点。

[0013] I- 所用的测量和试验

[0014] 固化后的橡胶组合物和轮胎的表征如下所示。

[0015] I. 1- 拉伸试验

[0016] 这些试验使得有可能确定断裂时的弹性应力和性质。除非另行说明,这些试验根据 1988 年 9 月的法国标准 NF T 46-002 进行。在第二次伸长(即在调节周期之后在对测量本身提供的伸长速率下)时,测量断裂时的拉伸强度(以兆帕计,以 CR 表示)和伸长率(以%计,以 AR 表示)。根据法国标准 NF T 40-101(1979 年 12 月),所有这些拉伸测量在标准温度($23 \pm 2^\circ\text{C}$)和湿度($50 \pm 5\%$ 相对湿度)的条件下进行。

[0017] I. 2- 肖氏 A 硬度

[0018] 根据标准 ASTM D 2240-86 来评估该组合物固化后的肖氏 A 硬度。

[0019] I. 3- 动态性能

[0020] 在粘度分析仪(Metravib VA4000)上根据标准 ASTM D 5992-96 来测量动态性能。在 0.7 兆帕的固定应力下的温度扫描的过程中记录经硫化的组合物样品(厚度为 4 毫米且截面积为 400 平方毫米的圆柱形试验样本)经受频率为 10Hz 的简单交变正弦剪切应力的响应。记录在 40°C 下观察到的 $\tan(\delta)$ (即 $\tan(\delta)_{40^\circ\text{C}}$) 的值。

[0021] 回想起在本领域技术人员所熟知的方式中, $\tan(\delta)_{40^\circ\text{C}}$ 的值代表该材料的滞后性,并因此代表滚动阻力; $\tan(\delta)_{40^\circ\text{C}}$ 越小,则滚动阻力越小。

[0022] I. 4- 轮胎试验

[0023] 耐磨性

[0024] 使轮胎在特定的机动车辆上经受实际的道路行驶(un roulage réel sur route),直到由行驶造成的磨损到达位于胎面的凹槽中的磨损指示器。对照值(任意设置为 100)以上的值表明改进的结果,即是说经过了更多的里程。

[0025] 在潮湿地面上的抓地力

[0026] 为了评估在潮湿地面上的抓地性能,分析安装在指定的机动车辆上的轮胎的行为,该机动车辆在最大速度条件下沿着非常蜿蜒的环道行驶,该环道被喷雾以保持地面潮湿。测量行驶过整个环道所需的最小时间;对照值(任意设置为 100)以上的值表明改进的结果,即是说更短的行驶过时间。

[0027] II- 实施本发明的条件

[0028] 根据本发明的橡胶组合物包含苯乙烯-丁二烯共聚物(缩写成“SBR”)、聚丁二烯(缩写成“BR”)、不饱和热塑性苯乙烯共聚物(缩写成“TPS”)和增强填料。

[0029] 在本说明书中,除非另行明确说明,所示的所有百分数(%)为重量%。另外,以“a 至 b 之间”的表述来表示的任意范围的数值代表从 a 以上到 b 以下的范围的数值(即是说,边界值 a 和 b 不包括在内),而以“a 至 b”的表述来表示的任意范围的数值意指从 a 直到 b 的范围的数值(即是说,包括严格边界值 a 和 b)。

[0030] II. 1- 二烯弹性体

[0031] 在本文中回想起的是,术语“二烯”弹性体或橡胶应理解成意指以已知方式至少部分(即均聚物或共聚物)源自二烯单体(具有两个碳-碳双键的单体,该碳-碳双键可为共轭的或者可不为共轭的)的弹性体。

[0032] 根据本发明的橡胶组合物所具有的第一基本特征是包含作为第一种二烯弹性体的苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)。

[0033] 例如,该 SBR 共聚物可为嵌段共聚物、随机共聚物、序列共聚物或者微序列 (microséquencé) 共聚物,并且可在分散体中或在溶液中制备;可用偶联剂和/或星形支化剂或官能化 (fonctionnalisés) 剂将该 SBR 共聚物偶联和/或星形支化或官能化。为了与碳黑偶联,例如可提及包含 C-Sn 键的官能团或者经胺化的官能团,例如二苯甲酮;为了与增强无机填料如二氧化硅偶联,例如可提及硅烷醇官能团或者具有硅烷醇末端的聚硅氧烷官能团(例如在 US 6 013 718 中描述的),可提及烷氧基硅烷基团(例如在 US 5 977 238 中描述的),可提及羧基(例如在 US 6 815 473 或 US 2006/0089445 中描述的)或者可提及聚醚基团(例如在 US 6 503 973 中描述的)。

[0034] SBR 弹性体可为在乳状液中制备的 SBR (“ESBR”) 或者在溶液中制备的 SBR (“SSBR”)。就 SBR (ESBR 或者 SSBR) 弹性体而言,特别地使用具有中等苯乙烯含量(例如以重量计 20%至 35%之间)或者具有高苯乙烯含量(例如 35%至 45%之间)、15%至 70%之间的丁二烯部分的乙烯键含量、15%至 75%之间的反-1,4-键的含量(摩尔%)和 -10°C 至 -55°C 之间的 T_g 的 SBR。

[0035] 该橡胶组合物所包含的 SBR 含量优选 20phr 至 90phr 之间,更优选 30phr 至 85phr 之间,并且还更优选 50phr 至 80phr 之间(phr 代表每一百份的总弹性体中的重量份数,因此包含不饱和和 TPS 共聚物)。

[0036] 根据本发明的组合物的第二基本特征是包含作为第二种二烯弹性体的聚丁二烯 (BR)。

[0037] 特别适合的聚丁二烯是具有 4%至 80%之间的 1,2-单元含量(摩尔%)的聚丁二烯或者具有 80%以上的顺-1,4-单元含量(摩尔%)的那些聚丁二烯,该顺-1,4-单元含量更优选 90%以上,特别是 95%以上。

[0038] 该橡胶组合物优选包含 5phr 至 60phr 之间的 BR 含量,该 BR 含量更优选为 10phr 至 50phr 的范围。

[0039] II. 2- 不饱和热塑性苯乙烯弹性体

[0040] 根据本发明的橡胶组合物所具有的另一基本特征是包含热塑性苯乙烯共聚物(缩写成“TPS”)。

[0041] 首先,将回想起热塑性苯乙烯弹性体(也作为“TPS”弹性体已知)是以基于苯乙烯的嵌段共聚物形式的热塑性弹性体。该热塑性苯乙烯弹性体具有热塑性聚合物和弹性体之间的过渡结构,该热塑性苯乙烯弹性体以公知的方式由软弹性体嵌段(例如聚丁二烯、聚异戊二烯或者聚(乙烯/丁二烯)嵌段)连接硬聚苯乙烯嵌段而组成。该热塑性苯乙烯弹性体通常是三嵌段弹性体,其中由软片段连接两个硬片段。该硬片段和软片段可为线性的、星形的或者支化的构型。这些 TPS 弹性体还可为二嵌段弹性体,其中的一个单个硬片段连接至软片段。通常,这些片段或嵌段的每一个都包含至少 5 个以上,通常 10 个以上的基本单元(例如苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物的苯乙烯单元和异戊二烯单元)。

[0042] 还将回想起,“不饱和 TPS 共聚物”的表述应理解为意指所提供的具有烯键式 (éthylénique) 不饱和基团的 TPS 共聚物,即是说包含(共轭或非共轭的)碳-碳双键的 TPS 共聚物。“饱和 TPS 共聚物”的表述应理解为意指不包含任意烯键式不饱和基团的 TPS 共聚物(即无碳-碳双键)。

[0043] 根据一个优选的具体实施方案,不饱和共聚物为包含至少一个(即一个或多个)

苯乙烯嵌段（即聚苯乙烯嵌段）和至少一个（即一个或多个）二烯嵌段（即聚二烯）的共聚物，此聚二烯嵌段特别为聚异戊二烯或者聚丁二烯嵌段。

[0044] 根据一个特别的具体实施方案，该 TPS 为包含聚二烯嵌段（尤其是聚丁二烯或聚异戊二烯嵌段）和聚苯乙烯嵌段的二嵌段共聚物；更优选地，该 TPS 选自苯乙烯 / 丁二烯 (SB) 和苯乙烯 / 异戊二烯 (SI) 嵌段共聚物和这些共聚物的共混物。

[0045] 根据另一个特别的具体实施方案，该 TPS 为包含至少 3 个嵌段的共聚物，即至少一个（即一个或多个）聚二烯嵌段（尤其是聚丁二烯或聚异戊二烯嵌段），该聚二烯嵌段位于两个聚苯乙烯嵌段之间；更优选地，该 TPS 选自苯乙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯 (SBS)、苯乙烯 / 异戊二烯 / 苯乙烯 (SIS) 和苯乙烯 / 丁二烯 / 异戊二烯 / 苯乙烯 (SBIS) 共聚物和这些共聚物的共混物。

[0046] 更优选地，此不饱和 TPS 弹性体选自苯乙烯 / 丁二烯 (SB)、苯乙烯 / 异戊二烯 (SI)、苯乙烯 / 丁二烯 / 异戊二烯 (SBI)、苯乙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯 (SBS)、苯乙烯 / 异戊二烯 / 苯乙烯 (SIS) 和苯乙烯 / 丁二烯 / 异戊二烯 / 苯乙烯 (SBIS) 嵌段共聚物和这些共聚物的共混物。

[0047] 根据另外一个特别的具体实施方案，所述热塑性弹性体选自 SBS 共聚物、SIS 共聚物、SI 共聚物和这些共聚物的共混物。

[0048] 根据本发明的另一个优选的具体实施方案，苯乙烯在 TPS 弹性体中的含量为 5% 至 50% 之间。在所示最小值以下时，要冒该弹性体的热塑性实质性降低的风险，而在所建议的最大值以上时，该组合物的弹性可受到不利影响。由于这些原因，该苯乙烯含量更优选为 10% 至 40% 之间，特别是 15% 至 35% 之间。

[0049] 尤其是在轮胎胎面中使用该组合物时，该 TPS 弹性体的数均分子量（由 M_n 表示）优选为 50 000 克 / 摩尔至 500 000 克 / 摩尔之间，更优选为 75 000 克 / 摩尔至 450 000 克 / 摩尔之间。该 TPS 弹性体的数均分子量 (M_n) 以公知方式通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 来确定。首先将样品溶解于浓度为约 1 克 / 升的四氢呋喃中；随后在注射前用孔隙为 0.45 微米的过滤器过滤该溶液。所用的设备为 WATERS Alliance 色谱。洗脱溶剂为四氢呋喃，其流量为 0.7 毫升 / 分钟，系统温度为 35°C，分析时间为 90 分钟。使用一套四根串联的 WATERS 色谱柱，其具有 STYRAGEL 的商品名 (HMW7、HMW6E 和两根 HT6E)。该聚合物样品溶液的注射体积为 100 微升。检测器为 WATERS 2410 差示折光计，并且其用于处理色谱数据的相关软件为 WATERS MILLENNIUM 系统。将经计算的平均分子量与用聚苯乙烯标样获得的校正曲线进行比较。

[0050] 该橡胶组合物优选地包含 5phr 至 60phr 之间，优选地包含 10phr 至 40phr 之间，例如 15phr 至 30phr 范围内的不饱和 TPS 共聚物。

[0051] 根据本发明的一个特别优选的具体实施方案，该橡胶组合物包含 40phr 至 80phr 的 SBR、10phr 至 30phr 的 BR 和 10phr 至 30phr 的 TPS。

[0052] 不饱和 TPS 弹性体例如 SBS 或 SIS 是众所周知的并且可市购获得，例如从 Kraton 以“Kraton D”（例如 SIS 和 SBS 弹性体的产品 D1161、D1118、D1116、D1163）的商品名获得和从 Dynasol 以“Calprene”（例如 SBS 弹性体的产品 C405、C411、C412）的商品名获得。

[0053] Dexco (Dow/Exxonmobil Venture) 销售例如以下产品：

[0054] -Vector 8505 ;SBS 共聚物；

[0055] -Vector 4114 ;SIS/SI 共聚物的共混物。

[0056] II. 3- 增强填料

[0057] 可使用因其增强可用于制造轮胎的橡胶组合物的能力而公知的任意类型的增强填料,例如有机填料(如碳黑)、增强无机填料(如二氧化硅)或者这两类填料的混合物,特别是碳黑和二氧化硅的共混物。

[0058] 所有通常用于轮胎中的碳黑(“轮胎级”碳黑)均为适合的炭黑,特别是 HAF、ISAF 或 SAF 类型的碳黑。在适合的碳黑中,将更具体地提及 100、200 或 300 系列(ASTM 等级)的增强碳黑(例如 N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347 和 N375 碳黑),或者取决于目标应用的更高系列的炭黑(例如 N660、N683 或者 N772)。例如,该碳黑可能以母炼胶的形式已被引入异戊二烯弹性体(例如参见申请 WO 97/36724 或者 WO 99/16600)。

[0059] 作为碳黑以外的有机填料的例子,可提及如申请 WO-A-2006/069792、WO-A-2006/069793、WO-A-2008/003434 和 WO-A-2008/003435 中描述的官能化的聚乙烯有机填料。

[0060] 在本专利申请中,通过定义,“增强无机填料”的表述应理解为意指任意无机或矿物填料(无论其颜色及其天然或合成来源),增强无机填料也被称作“白色填料”、“透明填料”或者甚至“非黑填料”,与炭黑不同,该填料在不存在除中间偶联剂以外的其他手段的条件下,能独立增强用以制造轮胎的橡胶组合物,换言之,在其增强作用上,该填料能够代替通常的轮胎级碳黑;以公知方式,这种填料的特征通常在于其表面存在羟基(-OH)。

[0061] 所提供的增强无机填料的物理状态并不重要,无论是粉末、微珠、颗粒、珠粒或任意其他适合的致密形式。当然,“增强无机填料”的表述也理解为意指各种增强无机填料的混合物,特别是如下所述的高度可分散的含硅和/或含铝填料的混合物。

[0062] 含硅类型(特别是二氧化硅(SiO_2))或者含铝类型(特别是氧化铝(Al_2O_3))的矿物填料特别适合作为增强无机填料。所用的二氧化硅可为本领域技术人员所知的任意增强二氧化硅,特别是任意具有均 450 平方米/克(优选地为 30 平方米/克至 400 平方米/克)以下的 BET 表面积和 CTAB 比表面积的沉淀法二氧化硅或热解法二氧化硅。作为高度可分散的沉淀法二氧化硅(“HDS”),应提及例如来自 Degussa 的 Ultrasil7000 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 WO 03/16837 中描述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0063] 所用的增强无机填料(特别是当其为二氧化硅时)优选具有 45 平方米/克至 400 平方米/克之间,更优选具有 60 平方米/克至 300 平方米/克之间的 BET 表面积。

[0064] 优选地,总增强填料(碳黑和/或增强无机填料,如二氧化硅)的含量为 20phr 至 200phr 之间,更优选为 30phr 至 150phr 之间,以公知方式,该最佳值取决于特定的目标应用而不同:例如,对于自行车轮胎所期望的增强水平当然低于对于能够以持久方式高速行驶的轮胎(例如摩托车轮胎、用于载客车辆的轮胎或者用于多用途车辆如重型车辆的轮胎)所需要的水平。

[0065] 根据本发明的优选的具体实施方案,使用包含 50phr 至 120phr 之间的无机填料(特别是二氧化硅)和任选使用碳黑的增强填料;该碳黑(当其存在时)优选以 20phr 以下,更优选以 10phr 以下(例如 0.1phr 至 10phr 之间)的含量使用。

[0066] 为了将增强无机填料偶联至二烯弹性体,以公知方式至少使用双官能的偶联剂(或键合剂),特别是双官能有基硅烷或聚有机硅氧烷,该偶联剂用以在无机填料(其颗粒表面)和该二烯弹性体之间提供令人满意的化学类型和/或物理类型的连接。

[0067] 特别使用含多硫化物的硅烷,取决于其特定结构被称作“对称的”或“不对称的”,例如在申请 WO 03/002648(或 US 2005/016651)和 WO 03/002649(或 US 2005/016650)中所描述的。

[0068] 在以下限定并非限制性下,符合以下通式(I)的“对称的”含多硫化物的硅烷是特别适合的:

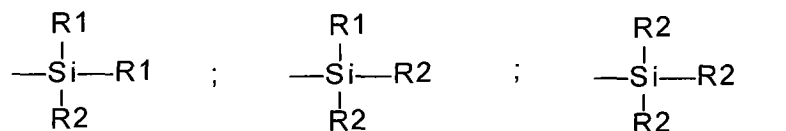
[0069] (I) Z-A-S_x-A-Z, 其中:

[0070] -x 为 2 至 8 的整数(优选 2 至 5);

[0071] -A 为二价烃基(优选地, C₁-C₁₈ 亚烷基或者 C₆-C₁₂ 亚芳基,更特别地为 C₁-C₁₀(尤其是 C₁-C₄) 亚烷基,特别是亚丙基(propylène));

[0072] -Z 符合以下通式中的一个:

[0073]



[0074] 其中:

[0075] -R¹ 基团,其为取代或未取代的,并且彼此相同或彼此不同,代表 C₁-C₁₈ 烷基、C₅-C₁₈ 环烷基或者 C₆-C₁₈ 芳基(优选地, C₁-C₆ 烷基、环己基或苯基,特别是 C₁-C₄ 烷基,更特别地为甲基和/或乙基);

[0076] -R² 基团,其为取代或未取代的,并且彼此相同或彼此不同,代表 C₁-C₁₈ 烷氧基或者 C₅-C₁₈ 环烷氧基(优选选自 C₁-C₈ 烷氧基和 C₅-C₈ 环烷氧基,还更优选选自 C₁-C₄ 烷氧基,特别是甲氧基和乙氧基(éthoxyle))。

[0077] 就符合上式(I)的含多硫化物的烷氧基硅烷的混合物,特别是可市购获得的常用混合物而言,“x”下标的平均值为优选 2 至 5 之间的分数,更优选在 4 左右。然而,本发明也可有利地用例如含二硫化物的烷氧基硅烷(x = 2)来进行。

[0078] 作为含多硫化物的硅烷的例子,应更特别提及双((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、三硫化物或者四硫化物),例如双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)多硫化物或者双(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,其缩写为 TESPT,化学式为 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂,或者使用双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,其缩写为 TESP,化学式为 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂。作为优选的例子,还应提及双(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、三硫化物或者四硫化物),更特别地为双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物,如在专利申请 WO 02/083782(或 US2004/132880)中描述的。

[0079] 作为除了含多硫化物的烷氧基硅烷以外的偶联剂,应特别提及双官能 POS(聚有机硅氧烷)或羟基硅烷多硫化物(在上式 I 中的 R² = OH),例如在专利申请 WO 02/30939(或 US 6,774,255)和 WO 02/31041(或 US 2004/051210)中描述的或者具有偶氮二羰基官能团

的硅烷或 POS,例如在专利申请 WO 2006/125532、WO 2006/125533 和 WO2006/125534 中描述的。

[0080] 在根据本发明的橡胶组合物中,偶联剂的含量优选为 4phr 至 12phr 之间,更优选为 4phr 至 8phr 之间。

[0081] 本领域技术人员将理解,可使用另一类型(特别是有机类型)的增强填料作为与本节中所述的增强无机填料等同的填料,倘若此增强填料被无机层(例如二氧化硅)所覆盖或者在其表面包含官能位点(特别是羟基位点),则需要使用偶联剂以形成填料和弹性体之间的连接。

[0082] II. 4- 各种添加剂

[0083] 根据本发明的橡胶组合物还包含全部或一些通常用于弹性体组合物中,尤其是用以制造胎面的弹性体组合物中的常用添加剂例如颜料、保护剂(如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂)、上文提及的那些增塑剂以外的增塑剂、抗疲劳剂、增强树脂、亚甲基受体(例如酚醛树脂)或亚甲基供体(例如 HMT 或 H3M),基于硫或硫供体和 / 或过氧化物和 / 或双马来酰亚胺、硫化促进剂和硫化活化剂的交联体系。

[0084] 除了偶联剂,这些组合物还可包含偶联活化剂,该偶联活化剂为用于覆盖无机填料或者更普遍用于加工助剂的制剂,该加工助剂能够以公知方式凭借改进填料在橡胶基质中的分散并降低组合物的粘度,从而改进其在未固化状态的待加工性能,这些制剂为,例如可水解的硅烷(如烷基烷氧基硅烷)、多元醇、聚醚、伯胺、仲胺或叔胺或者经羟化的或可水解的聚有机硅氧烷。

[0085] 根据一个优选的具体实施方案,本发明的橡胶组合物还包含增塑剂。优选地,此增塑剂为固体烃基树脂、液体增塑剂或者两者的混合物。

[0086] 增塑剂的含量优选为 5phr 至 50phr 之间,更优选为 10phr 至 40phr 之间,例如 15phr 至 35phr 之间。

[0087] 根据本发明的一个优选的具体实施方案,此增塑剂为烃基树脂,其 T_g 为 0°C 以上,优选地为 $+20^\circ\text{C}$ 以上。

[0088] 以本领域技术人员公知的方式,本专利申请中保留“树脂”的名称,根据定义,其为一方面在常温(23°C)下为固体(与液体增塑化合物不同,如油)而另一方面可与供其所用的橡胶组合物相容(即在使用水平,尤其是 5phr 以上可混溶)的化合物。

[0089] 优选地,该增塑烃基树脂表现出以下特征中的至少任意一个:

[0090] $-T_g$ 为 20°C 以上,更优选为 30°C 以上;

[0091] $-$ 数均分子量(M_n)为 400 克/摩尔至 2000 克/摩尔之间,更优选为 500 克/摩尔至 1500 克/摩尔之间;

[0092] $-$ 多分散指数(I_p)为 3 以下,更优选 2 以下(提示: $I_p = M_w/M_n$,其中 M_w 为重均分子量)。

[0093] 更优选地,此增塑烃基树脂表现出所有以上优选特征。

[0094] 该烃基树脂的宏观结构(M_w 、 M_n 和 I_p)通过尺寸排阻色谱法(SEC)来确定:溶剂为四氢呋喃;温度为 35°C ;浓度为 1 克/升;流量为 1 毫升/分钟;在注射前,通过孔隙为 0.45 微米的过滤器过滤溶液;用聚苯乙烯标样进行 Moore 校准;一套 3 根串联的“Waters”色谱柱(“Styragel”HR4E、HR1 和 HR0.5);通过差示折光计(“Waters 2410”)及其相关操作

软件 (“Waters Empower”) 检测。

[0095] 烃基树脂可为脂族或芳族烃基树脂或者为脂族 / 芳族类型, 即是说基于脂族和 / 或芳族单体。烃基树脂可为天然的或合成的, 并且可为石油基的或可不为石油基的 (如果在此情况, 也以石油树脂的名称所知)。烃基树脂优选仅仅基于烃, 即其仅包含碳原子和氢原子。

[0096] 根据一个特定的优选具体实施方案, 该烃基增塑树脂选自环戊二烯 (缩写成 CPD) 或二环戊二烯 (缩写成 DCPD) 均聚物或共聚物树脂、萘烯均聚物或共聚物树脂、C₅ 馏分均聚物或共聚物 (homopolymère ou copolymère de coupe C5) 树脂和这些树脂的混合物。

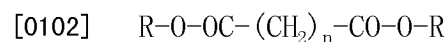
[0097] 在上述烃基增塑树脂中, 应特别提及 α -蒎烯、 β -蒎烯、二戊烯或聚柠檬烯、C₅ 馏分的均聚物或共聚物的树脂, 例如 C₅ 馏分 / 苯乙烯共聚物或者 C₅ 馏分 / C₉ 馏分共聚物, 该烃基增塑树脂可单独使用或与液体增塑剂 (例如增塑油如 MES 或 TDAE) 组合使用。

[0098] 根据本发明的另一个优选的具体实施方案, 增塑剂是在 20°C 下为液体的增塑剂, 其称作 “低 T_g 增塑剂”, 即其通过定义具有 -20°C 以下的 T_g, 优选地具有 -40°C 以下的 T_g。

[0099] 可使用任意增量油 (无论是芳族或非芳族类型)、以其对于二烯弹性体的增塑性而被公知的任意液体增塑剂。选自环烷油 (特别是经加氢的环烷油)、石蜡油、MES 油、TDAE 油、酯和醚增塑剂、磷酸酯和硫酸酯增塑剂和这些化合物的混合物的液体增塑剂是特别适合的。

[0100] 选自磷酸酯、偏苯三酸酯、均苯四酸酯 (pyromellitate)、邻苯二甲酸酯 (phthalate)、1,2- 环己烷二羧酸酯 (1,2-cyclohexane dicarboxylate)、己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯、甘油三酯的化合物和这些化合物的混合物是特别优选的。

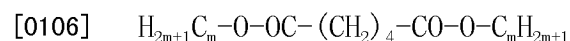
[0101] 根据本发明的一个特别优选的具体实施方案, 使用符合式 (II) 的羧酸二酯作为低 T_g 液体增塑剂:



[0103] 其中 n 限于 1 至 15 的范围内, 而 R 基团 (其为相同的或不同的) 代表任意具有 1 至 30 个碳原子 (并且其可包含特别选自 S、O 和 N 的杂原子) 的烃基基团 (或链)。

[0104] 优选地, n 限于 3 至 10 的范围内, 并且 R 基团代表包含 4 至 15 个碳原子的线性、支化或环状烷基。作为此优选的包含 4 至 15 个碳原子的 R 基团的例子, 可提及例如丁氧基乙基、丁氧基乙氧基乙基、丁基、异丁基、二丁基、二异丁基、苜基丁基、庚基、2- 乙基己基、苜基辛基、二辛基、二异辛基、异壬基、异癸基、二异癸基、十三烷基和辛基癸基基团。特别使用己二酸的二酯 (或己二酸酯, n = 4)、壬二酸的二酯 (或壬二酸酯, n = 7) 或者癸二酸的二酯 (或癸二酸酯, n = 8), 极特别使用己二酸的二酯或己二酸酯 (上文的式 (II) 中的 n = 4)。

[0105] 在上述式 (II) 的己二酸酯中, 更优选使用符合式 (III) 的那些己二酸酯:



[0107] 其中 m 从 1 至 30 变化, 更优选从 4 至 15 可变, 特别是从 7 至 13。

[0108] 优选的式 (III) 的己二酸酯为己二酸二异辛基酯 (m = 8)、己二酸二异壬基酯 (m = 9)、己二酸二异癸基酯 (m = 10) 和己二酸二 (十三烷基) 酯 (adipate de di-tridécyl) (m = 13)。这些己二酸可市购获得。例如, 应提及由 Exxon Mobil 销售的 “Jayflex” 系列增塑剂, 特别是己二酸酯 “Jayflex DIOA” (m = 8)、“Jayflex DINA” (m = 9)、“Jayflex

DIDA”(m = 10) 或“Jayflex DTDA”(m = 13)。作为这些式 (III) 的己二酸酯的其他例子, 应提及来自 Bayer 的“Adimoll”系列增塑剂、来自 CP Hall 的“Plasthall”系列或者来自 Lonza 的“Diplast”系列。

[0109] 根据本发明的另一个优选的具体实施方案, 可使用甘油三酯作为液体增塑剂。“甘油三酯”的表述也理解为意指三酯的混合物。此三酯优选主要 (以 50 重量%以上, 更优选地以 80 重量%以上) 由不饱和的 C₁₈ 脂肪酸组成, 即选自油酸、亚油酸、亚麻酸和这些酸的混合物的脂肪酸。更优选地, 无论其为合成或天然来源 (例如就向日葵或油菜籽的植物油而言) 的, 所用的脂肪酸包含 50 重量%以上的油酸, 还更优选包含 80 重量%以上的油酸。此包含高含量油酸的三酯 (三油酸酯) 是众所周知的; 例如该三酯已在申请 WO 02/088238 中作为轮胎的胎面中的增塑剂而被描述。

[0110] II. 5- 橡胶组合物的制备

[0111] 可在适合的混合器中使用本领域技术人员公知的两个连续的制备阶段来制备本发明的组合物: 在最高温度直至 110°C 至 190°C 之间 (优选 130°C 至 180°C 之间) 的高温下, 第一阶段的热机械加工或捏和 (称作“非制备”阶段), 继而在降至较低的温度 (通常 110°C 以下, 例如 40°C 至 100°C 之间) 下, 第二阶段的机械加工 (称作“制备”阶段), 在第二阶段中的最后阶段引入交联体系。

[0112] 用于制备此组合物的方法包括, 例如, 以下阶段:

[0113] - 在第一阶段 (称作“非制备”阶段) 引入 SBR 共聚物、聚丁二烯、不饱和 TPS 共聚物和增强填料, 将每种组分热机械捏和 (例如以一步或多步) 直至达到 110°C 至 190°C 之间的最高温度;

[0114] - 使结合的混合物冷却至 100°C 的温度以下;

[0115] - 随后在第二阶段 (称作“制备”阶段) 中引入交联体系;

[0116] - 捏和各种组分直至 110°C 以下的最高温度。

[0117] 例如, 该非制备阶段在单独的热机械阶段中进行, 其中, 在第一步骤中, 将所有的必需基础组分 (SBR 共聚物、聚丁二烯、不饱和 TPS 共聚物、增强填料和无机填料情况下的偶联剂) 引入适合的混合器 (如标准的内混合器), 继而在第二步骤中 (例如在捏和 1 分钟至 2 分钟后), 引入除了交联体系以外的其他添加剂、任选额外的填料遮盖剂或加工助剂。在此非制备阶段中的总捏和时间优选为 1 分钟至 15 分钟之间。

[0118] 在将由此获得的混合物冷却后, 将该交联体系引入维持在低温 (例如 40°C 至 100°C 之间) 下的外混合器 (如开放式炼胶机)。随后将该结合的混合物混合 (制备阶段) 数分钟, 例如 2 分钟至 15 分钟之间。

[0119] 该交联体系本身优选基于硫, 并且基于第一硫化促进剂, 特别是次磺酰胺类型的促进剂。还向此硫化体系加入各种已知的第二促进剂或者硫化活化剂, 如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物 (特别是二苯胍) 等, 其在第一非制备阶段和 / 或制备阶段的过程中引入。该硫含量优选为 0.5phr 至 3.0phr 之间, 并且该第一促进剂的含量优选为 0.5phr 至 5.0phr 之间。

[0120] 可使用能够作为在硫存在下硫化该二烯弹性体的促进剂的任意化合物来作为 (第一或第二) 促进剂, 特别是噻唑类型的促进剂及其衍生物、秋兰姆和二硫代氨基甲酸锌类型的促进剂。这些促进剂更优选选自 2- 巯基苯并噻唑二硫化物 (disulfure de

2-mercaptobenzothiazyle) (缩写成“MBTS”)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写成“CBS”)、N,N-二环己烷-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写成“DCBS”)、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写成“TBBS”)、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写成“TBSI”)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(缩写成“ZBEC”)和这些化合物的混合物。优选地,使用次磺酰胺类型的第一促进剂。

[0121] 随后可将由此获得的最终组合物压延成例如片材或平板的形式(特别是用于实验室表征),或者可将其挤出,例如以形成用于制造胎面的橡胶轮廓元件。

[0122] 本发明涉及如上所述的以未固化状态(即固化前)和固化状态(即交联或硫化后)的组合物、轮胎和轮胎胎面。

[0123] III- 本发明的示例性具体实施方案

[0124] III. 1- 组合物的制备

[0125] 以如下方式进行下文的试验:将苯乙烯-丁二烯共聚物、聚丁二烯、不饱和 TPS 共聚物、增强填料(二氧化硅和碳黑)以及除了硫化体系的各种其他成分连续地引入内混合器(最终填料比例:约 70 体积%),该内混合器的初始容器温度为约 60°C。随后在一个阶段中进行热机械加工(非制备阶段),此阶段总共持续约 3 分钟至 4 分钟,直至达到的 165°C 最大“滴落”温度。

[0126] 将由此获得的混合物取出并冷却,随后在 30°C 下将硫和次磺酰胺类型的促进剂引入混合器(均整理机(homo-finisseur)),将结合的混合物混合(制备阶段)适当的时间(例如 5 分钟至 12 分钟之间)。

[0127] 接着,将由此获得的组合物压延成橡胶板的形式(厚度为 2 毫米至 3 毫米)或者橡胶薄片材的形式,以测量该组合物的物理性质或机械性质,或者将其以胎面的形式挤出。

[0128] III. 2- 轮胎试验

[0129] 此试验证明了包含根据本发明的组合物的胎面与对照胎面相比在耐磨性方面的改进。

[0130] 为此,如前文所示制备两种橡胶组合物,一种根据本发明制备(下文中以 C. 2 表示),而一种不根据本发明制备(对照物,下文中以 C. 1 表示)。

[0131] 组合物 C. 1 为本领域技术人员的参照组合物,该参照组合物通常用于制造载客型车辆的“绿色轮胎”的胎面,其基于 SBR 和 BR。

[0132] 与对照组合物 C. 1 相比,在根据本发明的组合物 C. 2 中用 20phr 的 TPS 共聚物(SBS) 替换 20phr 的 SBR。

[0133] 组合物 C. 1 和 C. 2 均包含增塑剂,其包含烃基树脂(聚柠檬烯树脂)和液体增塑剂(MES 油)的结合。

[0134] 在附表 1、2 和 3 中已经概述了该组合物的配方(以 phr 计或者以每一百份的总弹性体中的重量份数计,因此包括不饱和的 TPS 共聚物)、其橡胶性质以及轮胎行驶试验的结果。

[0135] 注意到组合物 C. 1 和 C. 2 具有相同的刚度水平(肖氏 A 硬度)、相等的拉伸强度值,根据本发明的组合物 C. 2 还表现出改进的断裂伸长率。根据本发明的组合物表现出相同水平的动态性能,特别是其 $\tan(\delta)_{40^\circ\text{C}}$ 值与对照组合物 C. 1 的值基本相等,换言之,其滞后性相等,并且因此具有相等的滚动阻力。

[0136] 因此,应由此得出结论,相对于对照组合物 C. 1,在本发明的组合物中引入不饱和 TPS 共聚物并未实质上改变其除断裂伸长率以外的性质。

[0137] 如上文的 I. 4 节中所示,在 RENAULT 制造且型号为 LAGUNA 的载客型车辆上,将这两种组合物作为载客型车辆的轮胎(尺寸为 195/65R15)的胎面来进行试验。

[0138] 通过阅读表 3(结果以相对单位计,其基于对照轮胎 P. 1 的 100),观察到该轮胎的行驶展现出 P. 2 轮胎胎面(包含根据本发明的组合物 C. 2)与对照物 C. 1(轮胎 P. 1)相比在耐磨性上特别显著的改进,同时保留了在潮湿地面上的同样优良的抓地力水平。

[0139] 总之,这些试验结果证明了,结合使用苯乙烯-丁二烯共聚物、聚丁二烯和不饱和 TPS 共聚物,使得有可能显著改进包含根据本发明的橡胶组合物的轮胎胎面在耐磨性和潮湿地面上的抓地力之间的折中。

[0140] 表 1

[0141]

组合物编号	C. 1	C. 2
SBR(1)	85	65
BR(2)	15	15
SBS(3)	-	20
二氧化硅(4)	85	85
碳黑(5)	6	6
偶联剂(6)	6.8	6.8
增塑剂(7)	33	33
硬脂酸(8)	2.0	2.0
ZnO(9)	2.5	2.5
硫(10)	1.1	1.1
CBS(11)	2.0	2.0
DPG(12)	1.5	1.5
抗氧化剂(13)	1.9	1.9

[0142] (1) SBR 溶液(含量以干燥的 SBR 表示);25%的苯乙烯,58%的 1,2-聚丁二烯单元和 22%的反-1,4-聚丁二烯单元($T_g = -21^\circ\text{C}$);

[0143] (2) BR 具有 4.3%的 1,2 单元;2.7%的反式单元;93%的顺-1,4 单元($T_g = -106^\circ\text{C}$);

- [0144] (3)SBS :来自 Dexco 的“Vector 8505”；
- [0145] (4) 二氧化硅 :来自 Rhodia 的“Zeosil 1165 MP”,“HD”类型-(BET 和 CTAB :约 160 平方米 / 克)；
- [0146] (5) 碳黑 :N234(ASTM 等级)；
- [0147] (6)TESTP 偶联剂 (来自 Degussa 的“Si69”)；
- [0148] (7)MES 油 (来自 Shell 的“Catenex SNR”)+ 聚柠檬烯树脂 (来自 DRT 的“Dercolyte L120”)；
- [0149] (8) 硬脂精 (stéarine)(来自 Uniquema 的“Pristerene”)；
- [0150] (9) 氧化锌 (工业级 - 来自 Umicore)；
- [0151] (10) 硫；
- [0152] (11)N- 环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺 (来自 Flexsys 的 Santocure CBS)；
- [0153] (12)DPG = 二苯胍 (来自 Flexsys 的“Perkacit DPG”)；
- [0154] (13)N-1,3- 二甲基丁基 -N- 苯基 - 对苯二胺 (来自 Flexsys 的 Santoflex 6-PPD)。

[0155] 表 2

[0156]

组合物编号	C. 1	C. 2
肖氏 A	70	70
断裂伸长率	469	569
拉伸强度	19	19.4
$T_g(\delta)_{40^\circ\text{C}}$	0.25	0.26

[0157] 表 3

[0158]

轮胎编号	P. 1	P. 2
潮湿地面上的抓地力	100	100
耐磨性	100	111