



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103957736 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 24

(21) 申请号 201280059078. X

(22) 申请日 2012. 12. 14

(30) 优先权数据

1162355 2011. 12. 23 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/075604 2012. 12. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/092429 FR 2013. 06. 27

(73) 专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙 - 费朗

专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

(72) 发明人 S · 拉波 - 布吕内

(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 唐瑞庭

(51) Int. Cl.

A43B 13/02(2006. 01)

A43B 13/04(2006. 01)

C08K 3/36(2006. 01)

C08K 5/548(2006. 01)

C08L 9/00(2006. 01)

C08L 21/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2002054970 A1, 2002. 05. 09,

CN 102076506 A, 2011. 05. 25,

US 2010204358 A1, 2010. 08. 12,

US 2011040002 A1, 2011. 02. 17,

CN 101084267 A, 2007. 12. 05,

CN 101133114 A, 2008. 02. 27,

审查员 黄慧

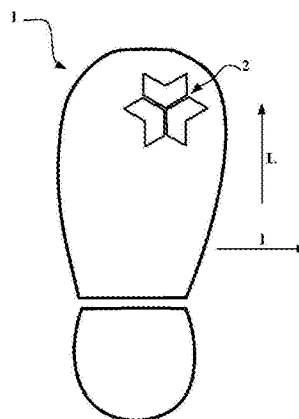
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

包含基于腈 - 丁二烯橡胶、油和树脂的橡胶组合物的鞋底

(57) 摘要

本发明涉及鞋底, 所述鞋底包含橡胶组合物, 所述橡胶组合物包含至少: -60 至 100phr 的腈 - 丁二烯橡胶; - 在 10 和 50phr 之间的增强填料; - 增塑体系, 所述增塑体系包含: -Tg 大于 20°C 的烃类树脂; - 在 20°C 下为液体的 Tg 小于 -20°C 的增塑剂; - 交联体系。基于腈 - 丁二烯橡胶和两种增塑剂 (一种为液体增塑剂, 一种为树脂) 以特定含量的混合物的弹性体组合物在根据本发明的鞋底中的用途, 使得能够获得在各种地板上具有良好抓地的鞋底, 同时维持良好的耐磨性和低烃吸收性。



1. 鞋底,所述鞋底包含橡胶组合物,所述橡胶组合物包含至少:
 - 60至100phr的腈-丁二烯橡胶;
 - 在10和50phr之间的增强填料;
 - 增塑体系,所述增塑体系包含:
 - Tg大于20℃的烃类树脂;
 - 在20℃下为液体的Tg小于-20℃的增塑剂;
 - 交联体系其中所述烃类树脂的含量A+所述增塑剂的含量B在8和40phr之间。
2. 根据权利要求1所述的鞋底,其中腈-丁二烯橡胶为丁二烯/丙烯腈共聚物(NBR)。
3. 根据权利要求1和2中任一项所述的鞋底,其中增塑体系包含在4和30phr之间的含量A的Tg大于20℃的烃类树脂。
4. 根据权利要求1和2中任一项所述的鞋底,其中增塑体系包含在4和30phr之间的含量B的在20℃下为液体的Tg小于-20℃的增塑剂。
5. 根据权利要求1和2中任一项所述的鞋底,其中烃类树脂选自环戊二烯均聚物或共聚物树脂、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、C₅馏分均聚物或共聚物树脂、C₉馏分均聚物或共聚物树脂、 α -甲基苯乙烯均聚物或共聚物树脂和这些树脂的混合物。
6. 根据权利要求1和2中任一项所述的鞋底,其中液体增塑剂选自液体二烯聚合物、聚烯烃油、石蜡油、DAE油、MES油、TDAE油、RAE油、TRA E油、SRAE油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂和这些化合物的混合物。
7. 根据权利要求6所述的鞋底,其中液体增塑剂选自MES油、TDAE油、植物油和这些油的混合物。
8. 根据权利要求7所述的鞋底,其中液体增塑剂为植物油。
9. 根据权利要求8所述的鞋底,其中液体增塑剂为葵花油。
10. 根据权利要求1和2中任一项所述的鞋底,其中橡胶组合物还包含不同于腈-丁二烯橡胶的第二二烯弹性体。
11. 根据权利要求10所述的鞋底,其中橡胶组合物包含至多20phr的第二二烯弹性体。
12. 根据权利要求10所述的鞋底,其中第二二烯弹性体选自聚丁二烯(BR)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的共混物。
13. 根据权利要求12所述的鞋底,其中第二二烯弹性体选自天然橡胶(NR)、聚丁二烯和这种弹性体的共混物。
14. 根据权利要求1和2中任一项所述的鞋底,其中增强填料包括炭黑、二氧化硅、或炭黑和二氧化硅的混合物。
15. 根据权利要求14所述的鞋底,其中增强填料的含量在10和40phr之间。

包含基于腈-丁二烯橡胶、油和树脂的橡胶组合物的鞋底

技术领域

[0001] 本发明涉及鞋底并且涉及可以用于制造这种鞋底的橡胶组合物。本发明涉及鞋，特别是工作鞋、安全鞋或运动鞋，所述鞋例如需要在由液体或固体外来材料天然造成打滑的地板上的良好抓地性质，所述液体或固体外来材料例如为天然或合成的极滑涂层，例如特别是由油毡(注册商标)材料、涂漆瓷砖、抛光石材、金属表面制成的合成地板，特别是当这些表面被液体(水、油、脂肪、血液、肥皂等)湿润或沾湿，或甚至是被泥或冰覆盖时。

背景技术

[0002] 鞋底必须以已知的方式满足大量常见的自相矛盾的技术要求，其中包括在各种地板上的抓地性质、耐磨性、耐刻性，和合成和天然烃的低吸收性。

[0003] 可以特别通过使用基于腈橡胶的新型组合物获得这些性质方面的折中。腈橡胶具有较弱地吸收烃的能力。除了它们出色的耐油产品性之外，它们相对于脂族溶剂和动物或植物油和脂肪具有适合的特性。

[0004] 然而，它们特别刚性。为了降低它们的刚性，有可能减少填料含量或增加增塑剂含量。

[0005] 然而，根据它们低的油吸收容量，可以引入的增塑剂的含量有限。

发明内容

[0006] 本申请人在继续他们的研究时发现，包含腈-丁二烯橡胶连同特定增塑剂的组合的橡胶组合物被用作鞋底时有可能克服上述缺点并且因此保证在各种地板上的良好抓地，同时保持良好的耐磨性。

[0007] 因此，本发明的第一个主题涉及鞋底，所述鞋底包含橡胶组合物，所述橡胶组合物包含至少：60至100phr的腈-丁二烯橡胶，在10和50phr之间的增强填料，增塑体系，所述增塑体系包含：T_g大于20℃的烃类树脂，在20℃下为液体的T_g小于-20℃的增塑剂，和交联体系。

附图说明

[0008] 根据如下描述和示例性实施方案，以及涉及这些实施例的图1至3，将容易理解本发明及其优点，图1至3在3个俯视图中示意性显示了根据本发明的鞋底的实施例。

具体实施方式

[0009] I-使用的测量和试验

[0010] 在根据本发明的鞋底中使用的橡胶组合物以及鞋底本身在固化之后如下所述进行表征。

[0011] I.1拉伸测试

[0012] 测试试样的制备和用于进行测量的程序根据标准ISO37。所使用的哑铃形状的测

试试样为类型2。

[0013] 这些测试有可能确定弹性应力和断裂性质。测量断裂伸长(EB(法文缩写为“AR”),以%表示)和断裂应力(BS(法文缩写为“CR”),以MPa表示)。所有这些拉伸测量在温度($23 \pm 2^\circ\text{C}$)和湿度测定($50 \pm 5\%$ 相对湿度)的标准条件下根据法国标准IS037进行。

[0014] I.2-肖氏A硬度

[0015] 硫化后的组合物的肖氏A硬度根据标准IS048进行评价。

[0016] I.3-磨损测试

[0017] 磨损测试根据Satra技术中心实验室的1994年的SATRA TM174方法进行。其包括测量涂抹在粗糙表面上的弹性体组合物的样品的体积损失(以 mm^3 表示)。

[0018] I.4-烃吸收测量

[0019] 由橡胶组合物的样品吸收的烃的量根据Satra技术中心实验室的2009年的SATRA TM63方法测量。在 23°C 下在烃类溶剂2,2,4-三甲基戊烷中浸渍24h之后测量由样品吸收的油量。

[0020] I.5-摩擦系数测量

[0021] 摩擦系数测量测试在鞋底上根据Satra技术中心实验室的2007年的SATRA TM144方法进行。

[0022] 对于在0.3和1.25之间的摩擦系数值,行人可以非常安全地移动。低于0.3,行人滑到的风险过高,高于1.25,抓地太强并且行人可能出现关节问题。

[0023] II.本发明的具体描述

[0024] 在本申请中,以已知的方式:

[0025] -术语“二烯弹性体”(或无区别地,“二烯橡胶”)旨在意指至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(即带有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)的弹性体。

[0026] -术语“phr”意指重量份/百份弹性体(如果存在多种弹性体,则为弹性体的总和)。

[0027] 此外,在本说明书中,除非另有声明,指出的所有百分比(%)为重量%;相同地,由表述“在a和b之间”表示的任何数值区间表示大于“a”并且小于“b”的数值范围(即排除了极限a和b),而由表述“从a至b”表示的任何数值区间意指从“a”延伸至“b”的数值范围(即包括严格的极限a和b)。

[0028] 因此,根据本发明的鞋底的基本特征在于包含橡胶组合物,所述橡胶组合物包含60至100phr的腈-丁二烯橡胶,在10和50phr之间的增强填料,增塑体系,所述增塑体系包含: T_g 大于 20°C 的烃类树脂,在 20°C 下为液体的 T_g 小于 -20°C 的增塑剂,和交联体系。

[0029] II.1-腈-丁二烯橡胶

[0030] 根据本发明的鞋底的橡胶组合物包含60至100phr的腈-丁二烯橡胶。

[0031] 腈-丁二烯橡胶根据定义为基于至少一种丁二烯单体和一种腈单体(即带有腈官能的单体)的共聚物。

[0032] 腈-丁二烯橡胶通过其耐烃性质而被人们所知。该耐性随着腈单体对丁二烯单体的比值的增加而增加。优选地,腈橡胶包含在25重量%和45重量%之间的腈单体。

[0033] 腈单体例如丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈、丁烯腈、2-戊烯腈或这些化合物的混合物,其中优选丙烯腈。

[0034] 在包括多个弹性体层的鞋底的情况下,对于在55重量%和75重量%之间的丁二烯

含量,腈-丁二烯橡胶被证明与周围的橡胶组合物具有最佳的抓地;低于55重量%,抓地被认为不足。

[0035] 适合的丁二烯单体特别为1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2-苯基-1,3-丁二烯或这些二烯的混合物。在这些共轭二烯中,优选使用1,3-丁二烯或2-甲基-1,3-丁二烯,更优选1,3-丁二烯。

[0036] 根据另一个优选的实施方案,腈-丁二烯橡胶具有在0℃至-60℃范围内,更优选在-5℃至-50℃范围内的玻璃化转变温度(T_g ,根据ASTM D3418测量)。可以特别借助于聚合物中存在的丁二烯的量在这些温度范围内调节 T_g 。

[0037] 根据本发明的一个优选的实施方案,腈橡胶为NBR橡胶。NBR因此具有在10重量%和60重量%之间,优选在20重量%和50重量%之间,特别是在25重量%和45重量%之间的腈单体含量。NBR可市售获得,特别是由Lanxess公司以名称Perbunam3445F出售,所述产品包含约34重量%的丙烯腈。

[0038] 根据另一个特别的实施方案,根据本发明的鞋底的橡胶组合物还包含至少一种不同于腈-丁二烯橡胶的第二二烯弹性体,该任选的弹性体以0至40phr的含量,优选在0和20phr之间的含量存在。

[0039] 第二二烯弹性体优选选自聚丁二烯(BR)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的共混物。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)和这些弹性体的共混物。

[0040] 更优选地,第二二烯弹性体选自天然橡胶、聚丁二烯和这些弹性体的共混物。

[0041] 这些第二二烯弹性体可以例如为嵌段、无规、序列或微序列弹性体,并且可以在分散体中或在溶液中制得;它们可以为偶联的和/或星形支化的,或者可以用偶联剂和/或星形支化试剂或官能化试剂进行官能化。

[0042] 如下特别合适:1,2-单元的含量(摩尔%)为在4%和80%之间的聚丁二烯或者顺式-1,4-单元的含量(摩尔%)大于80%的那些,聚异戊二烯,丁二烯/苯乙烯共聚物,特别是 T_g (玻璃化转变温度,根据ASTMD3418测得)为在0℃和-70℃之间,更特别地为在-10℃和-60℃之间,苯乙烯含量为在5重量%和60重量%之间,更特别地为在20重量%和50重量%之间,丁二烯部分的1,2-键的含量(摩尔%)为在4%和75%之间,反式-1,4-键的含量(摩尔%)为在10%和80%之间的那些,丁二烯/异戊二烯共聚物,特别是异戊二烯含量为在5重量%和90重量%之间,且 T_g 为-40℃至-80℃的那些,或者异戊二烯/苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量为在5重量%和50重量%之间且 T_g 为在-25℃和-50℃之间的那些。

[0043] 根据另一个特别的实施方案,第二二烯弹性体为异戊二烯弹性体。在异戊二烯共聚物中将特别提及异丁烯/异戊二烯(丁基橡胶-IIR)、异戊二烯/苯乙烯(SIR)、异戊二烯/丁二烯(BIR)或异戊二烯/丁二烯/苯乙烯(SBIR)共聚物。该异戊二烯弹性体优选为天然橡胶或合成顺式-1,4-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(摩尔%)大于90%,还更优选大于98%的聚异戊二烯。

[0044] II.2-增强填料

[0045] 作为另一个基本特征,鞋底包含在10和50phr之间,优选在10和40phr之间的增强填料(炭黑和/或增强无机填料,例如二氧化硅)。低于10phr,鞋底的内聚力判断为不足,高

于50phr,存在鞋底过于刚性的风险。

[0046] 可以使用已知能够增强可以用于制造橡胶制品(特别是鞋底或轮胎)的橡胶组合物的任何类型的增强填料,例如有机填料如炭黑,增强无机填料如二氧化硅,或这两类填料的共混物,特别是炭黑和二氧化硅的共混物。

[0047] 所有炭黑,特别是“轮胎级”炭黑,适于作为炭黑。在“轮胎级”炭黑中更特别地提及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,根据目标应用,更高系列的炭黑(例如N660、N683、N772)。炭黑可以例如已经以母料的形式引入异戊二烯弹性体中(参见例如申请W097/36724或W099/16600)。

[0048] 作为除了炭黑之外的有机填料的例子,可以提及如申请W0-A-2006/069792、W0-A-2006/069793、W0-A-2008/003434和W0-A-2008/003435中所述的官能化的聚乙烯基有机填料。

[0049] 根据定义,在本专利申请中,术语“增强无机填料”应理解为意指任何无机或矿物填料(而无论其颜色或其天然或合成的来源),其相对于炭黑也称为“白”填料、“透明”填料或甚至“非黑填料”,其能够单独增强用于制造橡胶制品的橡胶组合物而无需除了中间偶联剂之外的方式,换句话说,其在增强作用方面能够代替常规轮胎级炭黑;这种填料通常以已知的方式特征在于其表面上羟基(-OH)的存在。

[0050] 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,增强无机填料也旨在意指不同的增强无机填料的混合物,特别是如下所述的高度可分散性硅质和/或铝质填料的混合物。

[0051] 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比表面积和CTAB比表面积均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$,优选为30至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的任何沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。作为高度可分散性沉淀二氧化硅(“HDS”),将提及例如来自Degussa的Ultrasil7000和Ultrasil7005二氧化硅、来自Rhodia的Zeosil1165MP、1135MP和1115MP二氧化硅、来自PPG的Hi-Sil EZ150G二氧化硅、来自Huber的Zeopol8715、8745和8755二氧化硅或者如申请W003/16837中所述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0052] 所用的增强无机填料,特别是如果其为二氧化硅,优选具有在45和 $400\text{m}^2/\text{g}$ 之间,更优选在60和 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之间的BET比表面积。

[0053] 为了将增强无机填料偶联至二烯弹性体,以已知的方式使用旨在在无机填料(其粒子表面)和二烯弹性体之间提供化学和/或物理性质的满意连接的至少双官能的偶联剂(或粘合剂),特别是双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0054] 特别地使用硅烷多硫化物,取决于它们的特定结构而称为“对称的”或“不对称的”,如例如申请W003/002648(或US2005/016651)和W003/002649(或US2005/016650)中所述。

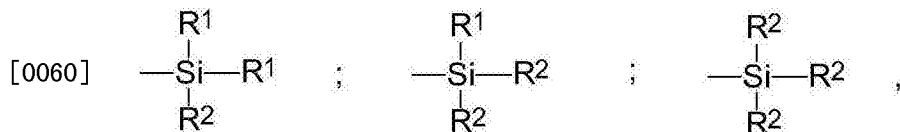
[0055] 不限制于如下定义,特别合适的是对应于如下通式(I)的被称为“对称的”硅烷多硫化物:

[0056] (I) $\text{Z-A-S}_x\text{-A-Z}$, 其中:

[0057] $-x$ 为2至8(优选2至5)的整数;

[0058] -A为二价烃基(优选为C₁-C₁₈亚烷基或C₆-C₁₂亚芳基,更特别地为C₁-C₁₀,特别为C₁-C₄亚烷基,特别是亚丙基);

[0059] -Z对应于下式之一:



[0061] 其中:

[0062] -R¹基团为取代的或未取代的并彼此相同或不同,表示C₁-C₁₈烷基、C₅-C₁₈环烷基或C₆-C₁₈芳基(优选为C₁-C₆烷基、环己基或苯基,特别是C₁-C₄烷基,更特别是甲基和/或乙基);

[0063] -R²基团为取代的或未取代的并彼此相同或不同,表示C₁-C₁₈烷氧基或C₅-C₁₈环烷氧基(优选为选自C₁-C₈烷氧基或C₅-C₈环烷氧基的基团,更优选为选自C₁-C₄烷氧基,特别是甲氧基和乙氧基的基团)。

[0064] 在对应于上述通式(I)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物,特别是可商购得到的常见混合物的情况下,“x”指数的平均值为优选在2和5之间,更优选为接近4的分数。然而,本发明也可以例如用烷氧基硅烷二硫化物(x=2)有利地实施。

[0065] 作为硅烷多硫化物的实例,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)或双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。在这些化合物中,特别使用具有式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂的缩写为TESPT的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,或具有式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂的缩写为TESPD的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。作为优选的实例,也将提及双(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),更特别地是例如专利申请W002/083782(或US2004/132880)中描述的双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物。

[0066] 作为不同于烷氧基硅烷多硫化物的偶联剂,将特别提及双官能POS(聚有机硅氧烷)或羟基硅烷多硫化物(在上述式VIII中R²=OH),例如在专利申请W002/30939(或US6774255)和W002/31041(或US2004/051210)中所述,或者硅烷或带有偶氮二羰基官能团的POS,例如在专利申请W02006/125532、W02006/125533和W02006/125534中所述。

[0067] 在根据本发明的橡胶组合物中,偶联剂的含量优选在4和12phr之间,更优选在4和8phr之间。

[0068] 本领域技术人员应理解可以使用具有另一性质(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如二氧化硅的无机层,或者在其表面包含需要使用偶联剂来形成填料与弹性体之间的连接的官能位点,特别是羟基位点。

[0069] II.3-增塑剂

[0070] 根据本发明的鞋底的组合物的另一个基本特征在于包含增塑体系,所述增塑体系包含:

[0071] -T_g大于20℃的烃类树脂;

[0072] -在20℃下为液体的T_g小于-20℃的增塑剂。

[0073] 优选地,增塑体系包含在4和30phr之间的含量A的T_g大于20℃的烃类树脂。

[0074] 优选地,增塑体系还包含在4和30phr之间的含量B的在20℃下为液体的Tg小于20℃的增塑剂。

[0075] 甚至更优选地,含量A和B的总和在8和40phr之间。

[0076] 液体增塑剂在20℃下为液体;其被称为“低Tg”增塑剂,亦即其Tg小于-20℃,优选小于-40℃。

[0077] 可以使用已知相对于二烯弹性体具有增塑性质的任何增量油、任何液体增塑剂。在环境温度下(20℃),这些增塑剂或这些油(或多或少地为粘性的)为液体(亦即具有最终采取它们的容器的形状的能力的物质),这特别地与在环境温度下天生为固体的烃类增塑树脂相反。

[0078] 特别合适的液体增塑剂选自液体二烯聚合物、聚烯烃油、石蜡油、DAE(蒸馏芳族提取物)油、MES(中等提取溶剂合物)油、TDAE(处理的蒸馏芳族提取物)油、RAE(残余芳族提取物)油、TRAЕ(处理的残余芳族提取物)油、SRAE(安全残余芳族提取物)油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂和这些化合物的混合物。根据一个更优选的实施方案,液体增塑剂选自MES油、TDAE油、植物油和这些油的混合物。甚至更优选地,液体增塑剂为植物油。

[0079] 根据本发明的优选的实施方案,液体增塑剂(特别是石油)为非芳族类型。当根据IP346方法用DMSO中的提取物确定的相对于增塑剂的总重量的多环芳族化合物的含量小于3重量%时,液体增塑剂被描述为非芳族。在该方面,可以优选地使用选自MES油、TDAE油、石蜡油和这些油的混合物的液体增塑剂。还适合作为石油的为包含低含量的多环化合物的RAE油、TRAЕ油和SRAE油或这些油的混合物。

[0080] 根据另一个具体实施方案,液体增塑剂为萜烯衍生物;作为实例可以提及来自Yasuhara的产品Dimarone。

[0081] 还合适的为得自烯烃或二烯的聚合的液体聚合物,例如选自如下的那些:聚丁烯、聚二烯,特别是聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯和异戊二烯的共聚物、丁二烯或异戊二烯和苯乙烯的共聚物,和这些液体聚合物的混合物。这种液体聚合物的数均摩尔质量优选在500g/mol至50000g/mol,更优选1000g/mol至10000g/mol的范围内。例如可以特别提及来自Sartomer的Ricon产品。

[0082] 根据本发明的另一个优选的实施方案,液体增塑剂为植物油。优选使用选自如下的油:亚麻籽油、红花油、大豆油、玉米油、棉籽油、油菜籽油、蓖麻油、桐油、松树油、葵花油、棕榈油、橄榄油、椰油、花生油和葡萄籽油,和这些油的混合物,特别是葵花油。该植物油,特别是葵花油,更优选为富含油酸的油,亦即其所源自的脂肪酸(如果存在多种脂肪酸,则为所有脂肪酸)包含重量分数至少等于60%,还更优选至少等于70%,特别是等于或大于80%的油酸。

[0083] 根据本发明的另一个特别的实施方案,液体增塑剂为醚;可以提及例如聚乙二醇或聚丙二醇。

[0084] 还合适的液体增塑剂选自酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、磺酸酯增塑剂和这些化合物的混合物。特别合适的为选自如下的三酯:羧酸、磷酸或磺酸的三酯和这些三酯的混合物。作为羧酸酯增塑剂的例子,可以特别地提及选自如下的化合物:偏苯三酸酯、均苯四甲酸酯、邻苯二甲酸酯、1,2-环己烷二羧酸酯、己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯、甘油三酯和这些

化合物的混合物。在三酯中,可以特别提及甘油三酯,所述甘油三酯优选主要(大于50重量%,更优选大于80重量%)由不饱和C₁₈脂肪酸组成,亦即选自油酸、亚油酸、亚麻酸和这些酸的混合物;更优选地,无论其为合成或天然来源,所使用的脂肪酸大于60重量%,还更优选大于70重量%由油酸组成;所述具有高油酸含量的天然或合成来源的三酯(三油酸酯)是公知的;它们已经例如描述于申请W002/088238,作为轮胎胎面中的增塑剂。作为磷酸酯增塑剂,可以提及例如包含在12和30个之间的碳原子的那些,例如磷酸三辛酯。

[0085] 增塑烃类树脂具有大于20℃的T_g。

[0086] 不同于特别是前述液体增塑剂,表述“树脂”根据定义在本专利申请中被保留含义为在环境温度(20℃)下为固体的化合物。

[0087] 烃类树脂是本领域技术人员公知的基本上基于碳和氢但是能够包含其它类型的原子的聚合物,其可特别地在聚合物基质中用作增塑剂或增粘剂。它们在所用的含量下本质上与它们所意图的聚合物组合物可混溶(即可相容),从而充当真正的稀释剂。它们已在例如R.Mildenberg、M.Zander和G.Collin的题为“Hydrocarbon Resins”的著作(New York, VCH, 1997, ISBN3-527-28617-9)中描述,该作品的第5章涉及它们的应用,特别是在轮胎橡胶领域中的应用(5.5. “Rubber Tires and Mechanical Goods”)。它们可为脂族、脂环族、芳族、氢化芳族,脂族/芳族类型,亦即基于脂族和/或芳族单体。它们可以为天然的或合成的,基于或不基于石油(若为基于石油的情况,其也被称为石油树脂)。它们的T_g优选大于30℃,特别是在30℃和95℃之间。

[0088] 以已知的方式,就烃类树脂常常在加热时软化并且因此可以被模制而言,这些烃类树脂也可被称为热塑性树脂。它们也可以通过软化点或软化温度限定。烃类树脂的软化点通常比其T_g值大大约50至60℃。根据标准ISO4625(环和球法)测量软化点。宏观结构(M_w、M_n和PI)通过如下所述的尺寸排阻色谱法(SEC)确定。

[0089] 需要提醒的是,例如,SEC分析在于通过填充多孔凝胶的柱根据大分子的尺寸而分离溶液中的大分子;分子根据它们的流体力学体积而被分离,最大的首先被洗脱。待分析的样品预先简单地以1克/升的浓度溶解于适当的溶剂四氢呋喃。然后在注入仪器之前,将溶液过滤通过孔隙率为0.45μm的过滤器。所用的仪器例如根据如下条件的“Waters Alliance”色谱线:洗脱溶剂:四氢呋喃;温度35℃;浓度1g/升;流速:1ml/min;注入体积:100μl;使用聚苯乙烯标样进行Moore校正;串联的一组3根“Waters”柱(“Styragel HR4E”、“Styragel HR1”和“Styragel HR0.5”);通过可配备操作软件(例如“Waters Millennium”)的差示折光计(例如“Waters2410”)进行检测。

[0090] 使用具有覆盖待分析的质量范围的已知摩尔质量,并具有低PI(法文缩写为“Ip”)(小于1.2)的一系列商用聚苯乙烯标样进行Moore校正。重均摩尔质量(M_w)、数均摩尔质量(M_n)和多分散指数(PI=M_w/M_n)由记录的数据推断(摩尔质量的分布曲线)。因此,本专利申请中所示的所有摩尔质量的值均相对于由聚苯乙烯标样所产生的校正曲线。

[0091] 根据本发明的一个优选的实施方案,烃类树脂显示出如下特征中的至少任一个特征,更优选所有特征:

[0092] -大于20℃(特别是在30℃和100℃之间),更优选大于30℃(特别是在30℃和95℃之间)的T_g;

[0093] -大于50℃(特别是在50℃和150℃之间)的软化点;

[0094] -在400和2000g/mol之间,优选在500和1500g/mol之间的数均摩尔质量(Mn);

[0095] -小于3,优选小于2的多分散指数(PI)(需要提醒的是:PI=Mw/Mn,Mw为重均摩尔质量)。

[0096] 作为这种烃类树脂的实例,可提及选自如下的那些:环戊二烯(缩写为CPD)均聚物或共聚物树脂、二环戊二烯(缩写为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树脂、C₉馏分均聚物或共聚物树脂、 α -甲基苯乙烯均聚物或共聚物树脂,和这些树脂的混合物。在上述共聚物树脂中,可更特别地提及选自如下的那些:(D)CPD/乙烯基芳族共聚物树脂、(D)CPD/萘烯共聚物树脂、萘烯/酚共聚物树脂、(D)CPD/C₅馏分共聚物树脂、(D)CPD/C₉馏分共聚物树脂、萘烯/乙烯基芳族共聚物树脂、萘烯/酚共聚物树脂、C₅馏分/乙烯基芳族共聚物树脂和这些树脂的共混物。

[0097] 术语“萘烯”在文中以已知的方式结合了 α -蒎烯、 β -蒎烯和苧烯单体;优选使用苧烯单体,该化合物以已知的方式以三种可能的异构体形式存在:L-苧烯(左旋对映体)、D-苧烯(右旋对映体)或二戊烯(右旋和左旋对映体的外消旋物)。合适的乙烯基芳族单体例如:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对(叔丁基)苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、羟基苯乙烯、乙烯基均三甲苯、二乙烯基苯、乙烯基萘或源自C₉馏分(或更通常地C₈至C₁₀馏分)的任何乙烯基芳族单体。

[0098] 更特别地,可以提及选自如下的树脂:(D)CPD均聚物树脂、(D)CPD/苯乙烯共聚物树脂、聚苧烯树脂、苧烯/苯乙烯共聚物树脂、苧烯/D(CPD)共聚物树脂、C₅馏分/苯乙烯共聚物树脂、C₅馏分/C₉馏分共聚物树脂和这些树脂的混合物。

[0099] 所有上述树脂对于本领域技术人员而言是公知的,且可市购得到,例如对于聚苧烯树脂由DRT公司以名称Dercolyte出售、对于C₅馏分/苯乙烯树脂或C₅馏分/C₉馏分树脂由Neville Chemical Company公司以名称Super Nevtac出售,由Kolon以名称Hikorez出售或由Exxon Mobil公司以名称Escorez出售,或由Struktol公司以名称40MS或40NS出售(芳族和/或脂族树脂的混合物),或由Slantsy Russie公司、由SpaComaredo公司以名称Resin ROM10R再出售。

[0100] II.4-各种添加剂

[0101] 鞋底的弹性体组合物还可以包含通常用于轮胎的橡胶组合物的全部或一些常用添加剂,例如保护剂如化学抗臭氧剂、抗氧化剂、增粘树脂、增强树脂、亚甲基受体或给体、基于硫或硫给体和/或过氧化物和/或双马来酰胺的交联体系、硫化促进剂或硫化活化剂。

[0102] 当使用偶联剂时,鞋底组合物也可以包含偶联活化剂,其为用于覆盖无机填料(当使用无机填料时)或更通常地加工助剂的试剂,并能够以已知的方式通过改进填料在橡胶基质中的分散和降低组合物的粘度而改进其在未固化状态下的可加工性;这些试剂例如可水解硅烷或羟基硅烷,例如烷基烷氧基硅烷、多元醇、聚醚、胺或羟基化或可水解的聚有机硅氧烷。

[0103] II.5-组合物的制备

[0104] 可以使用本领域技术人员公知的两个连续制备阶段在适当的混合器中制造用在根据本发明的鞋底中的组合物:在高温(高达在110°C和190°C之间,优选在130°C和180°C之间的最大温度)下的热机械加工或捏合的第一阶段(“非制备”阶段),然后是在较低温度(通常小于110°C,例如在40°C和100°C之间)下的机械加工的第二阶段(“制备”阶段),在所述精

制阶段的过程中引入交联体系。

[0105] 所述组合物的制备方法包括例如如下步骤：

[0106] -在第一步骤(“非制备”步骤)的过程中在混合器中引入至少80至100phr的腈-丁二烯橡胶,在10和50phr之间的增强填料、增塑树脂和液体增塑剂,通过热机械捏合所有混合物(例如一次或多次),直至达到在110℃和190℃之间的最大温度;

[0107] -冷却所有混合物至小于100℃的温度;

[0108] -然后,在第二步骤(“制备”步骤)的过程中引入交联体系;

[0109] -捏合所有混合物直至小于110℃的最大温度。

[0110] 举例而言,非制备阶段在单个热机械步骤中进行,在此过程中,首先将所有需要的基本成分(腈-丁二烯橡胶、增强填料)引入适当的混合器(例如标准密闭式混合器)中,然后其次例如在捏合1至2分钟之后,引入除了交联体系之外的其它添加剂,包括增塑剂、任选的用于覆盖填料的额外试剂或任选的额外加工助剂。在该非制备阶段中,捏合的总持续时间优选在1和15min之间。

[0111] 在冷却由此获得的混合物之后,随后将交联体系加入保持在低温(例如在40℃和100℃之间)的开放式混合器(如开炼机)中。然后将组合的混合物混合(制备阶段)数分钟,例如在2和15min之间。

[0112] 交联体系本身优选基于硫和主硫化促进剂,特别是基于次磺酰胺型促进剂。将各种已知的次硫化促进剂或硫化活化剂,如氧化锌、硬脂酸、胍衍生物(特别是二苯胍)等加入该硫化体系,所述硫化体系在第一非制备阶段的过程中和/或在制备阶段的过程中引入。硫含量优选在0.5和3.0phr之间,主促进剂含量优选在0.5和5.0phr之间。

[0113] 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作为(主或次)促进剂,特别是噻唑型促进剂和它们的衍生物、秋兰姆和二硫代氨基甲酸锌型促进剂。这些促进剂更优选地选自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(缩写为“CBS”)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“DCBS”)、N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“TBBS”)、N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰亚胺(缩写为“TBSI”)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(缩写为“ZBEC”)和这些化合物的混合物。优选地,使用次磺酰胺型主促进剂。

[0114] 所得最终组合物因此可以例如以片材的形式压延,从所述片材切割出鞋底的形状,或者以板材的形式压延特别用于实验室表征。

[0115] 本发明涉及在未固化状态(亦即固化之前)和在固化状态(亦即在交联或硫化之后)的上述鞋底。

[0116] II.6-根据本发明的鞋底

[0117] 上述橡胶组合物因此用在任何类型的鞋底中,特别是具有“星形着地面”类型的雕纹的工作鞋,其描述于专利申请W02010/040755。该鞋底可以特别用作安全鞋或运动鞋。

[0118] 图1非常示意性地(特别是未按特定比例)显示了“星形着地面”类型的鞋底1的优选的制备实施例(俯视图),并且有可能在该鞋底中设置块体2。

[0119] 在图2和3中,示意性显示的鞋底包括弹性体材料的基体,其至少一个区域装配有接触块体2,所述接触块体2从其下表面浮现从而与地面接触。

[0120] 在图2中,如果花纹相对于鞋底的纵向方向L和横向方向1维持相同的定向惯例,注

意到所有块体2为六角星的形式,每个六角星具有双向地主要以纵向方向定向的两个茎部3和双向地以横向方向定向的茎部4。

[0121] 参考图3,可见图2的雕纹的块体2(包括六个茎部例如3和4)通过三个缝隙5分成三个基元板7,所述缝隙5在径向上从块体2的中心8朝向外侧延伸。三个缝隙5的每一者在凹部9中打开进入凹槽6,所述凹槽6分离块体2与其相邻块体,所述凹部9位于两个相邻茎部3和4在块体2的轮廓上的接合处。每个基元板7本身包括两个相邻茎部3或4,所述两个相邻茎部3或4以v形臂章的形式排列。

[0122] III-本发明的示例性实施方案

[0123] III.1-组合物的制备

[0124] 如下测试以如下方式进行:将除了硫化体系之外的腈-丁二烯橡胶、增强填料、增塑剂和各种其它成分连续引入密闭式混合器(最终填充度:大约80体积%至95体积%),所述密闭式混合器的初始容器温度为大约80℃。然后在一个步骤中进行热机械操作(非制备阶段),其持续总共大约3至4min,直至达到155℃的最大“出料”温度。回收并冷却由此获得的混合物,然后将硫和次磺酰胺型促进剂引入在30℃下的混合器(均匀精整机),混合所有物质(制备阶段)适当的时间(例如在5和12min之间)。

[0125] 随后将由由此获得的组合物以板材(厚度为2至3mm)的形式或者橡胶的薄片材的形式进行压延,以用于测量它们的物理或机械性质,或者将由由此获得的组合物以鞋底的形式挤出。

[0126] III.2-橡胶测试

[0127] 如下测试证实了根据本发明的鞋底在与各种表面接触时的出色的机械性质、抓地性质、耐烃吸收性质和耐磨性质。

[0128] 对于这些测试的需要,如上所述制备五种用于鞋底的橡胶组合物,三种根据本发明(下文标记为C.3至C.5),两种不根据本发明(对照组合物,下文标记为C.1和C.2)。它们的配方(以phr表示)列于附表1中。

[0129] 所有橡胶组合物基于100phr的NBR和20phr的二氧化硅。

[0130] 组合物C.1为常规对照组合物,其包含10phr的液体石蜡作为增塑剂。10phr为可以引入NBR弹性体的液体石蜡的最大量,而未观察到渗出现象。组合物C.2为另一个对照组合物,其包含10phr的不同的增塑剂,所述不同的增塑剂为油性葵花植物油。

[0131] 组合物C.3至C.5为根据本发明的弹性体组合物,其包含两种增塑剂的混合物:液体增塑剂(10phr的包含85重量%油酸的葵花油)和增塑烃类树脂(C₅/C₉树脂),分别为5、15和30phr。在这些组合物中,增塑剂的总量大于10phr,然而未观察到渗出现象。

[0132] 它们在固化(硫化)之后的性质已经汇总在附表2中。

[0133] 首先观察到组合物C.3至C.5在固化之后具有大于对照组合物C.1和C.2的断裂性质(断裂伸长EB和断裂应力BS),这表明(本领域技术人员公认地)它们的机械性质的改进。

[0134] 通过使用两种类型的增塑剂(液体增塑剂和烃类树脂)的组合,根据本发明的组合物C.3至C.5的肖氏A硬度的测量显示出低于对照组合物C.1和C.2的值。所述值证实如下事实:事实上将所述增塑剂的组合引入混合物中,同时不产生鞋底的增塑剂朝向外侧渗出的现象。

[0135] 此外,体积损失测量的结果显示组合物C.3和C.4具有小于150的值,这代表由

Satra技术中心实验室限定的鞋底磨损的可接受的极限值。体积损失测量小于150的这些组合物均具有大于50的肖氏A硬度。

[0136] 组合物C.5具有远大于150mm³的体积损失值,证实了过度磨损。该组合物不满足鞋底制备所需的标准。

[0137] 在组合物C.1至C.5上进行烃吸收测量。这些组合物具有2的吸收系数,这代表低的烃吸收,因为该值远低于由Satra技术中心实验室作为可接受极限所推荐的值12。

[0138] III.3-在鞋底上的测试

[0139] 该测试能够测量在与各种表面接触时根据本发明的鞋底之间的摩擦系数,根据本发明的鞋底包括“星形着地面”类型的雕纹并且用弹性体组合物C.1至C.5制得。在具有雕纹块体的鞋底表面上进行测试,所述雕纹块体的高度为3mm并且包括2.1mm深的刻痕。

[0140] 注意到无论表面的类型如何,摩擦系数均至少等于0.3(参见表3),或者更高,这表明鞋底在这些各种表面上的良好抓地。

[0141] 总之,这些测试的结果证实:在根据本发明的鞋底中使用基于腈-丁二烯橡胶和两种增塑剂(一种为液体增塑剂,一种为树脂)以特定含量的混合物的弹性体组合物能够获得在各种地板上具有良好抓地同时维持良好的耐磨性和低的烃吸收性的鞋底。

[0142] 表1

[0143]

组合物号	C.1	C.2	C.3	C.4	C.5
NBR(1)	100	100	100	100	100
填料(2)	20	20	20	20	20
偶联剂(3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

[0144]

液体石蜡	10	—	—	—	—
葵花油(4)	—	10	10	10	10
树脂(5)	—	—	5	15	30
DPG(6)	1	1	1	1	1
抗氧化剂(7)	2	2	2	2	2
抗臭氧蜡	1	1	1	1	1
硬脂酸(8)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO(9)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CBS(10)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硫	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ZBEC(11)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0145] (1) NBR(来自Lanxess公司的Perbunan3445F);

[0146] (2) 二氧化硅(来自Evonik公司的Ultrasil VN3GR);

[0147] (3) TESTP偶联剂(来自Degussa公司的Si69);

[0148] (4) 油性葵花油(来自Novance公司的Lubrirob Tod1880);

[0149] (5) 高Tg C₅/C₉树脂(来自Spa Comaredo公司的ROM10R);

[0150] (6) DPG=二苯胍(来自Flexsys公司的Perkacit DPG);

[0151] (7) 异丁基甲基苯乙烯苯酚(来自Eliokem公司的Wingtay S);

[0152] (8) 硬脂精(来自Uniqema公司的Pristerene);

[0153] (9) 氧化锌(工业级-来自Umicore公司);

[0154] (10)N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(来自Flexsys公司的Santocure CBS);

[0155] (11)二苄基硫代氨基甲酸锌(来自Performance Additives公司的Perkacit ZBEC)。

[0156] 表2

[0157]

组合物号	C.1	C.2	C.3	C.4	C.5
肖氏A	60	58	56	50	45
EB(%)	420	460	500	670	770
BS(MPa)	8	8	8	13	10
体积损失(mm ³)	85	83	93	149	400
烃吸收(%)	1.3	1.3	1.7	2	2.5

[0158] 表3

[0159]

组合物号	C.2	C.3	C.4	C.5
干瓷砖	0.78	0.83	0.74	0.67
湿瓷砖	0.69	0.71	0.71	0.64
具有甘油的瓷砖	0.58	0.59	0.53	0.48
具有植物油的瓷砖	0.45	0.53	0.5	0.44
具有甘油的钢	0.30	0.33	0.3	0.3
具有肥皂的陶瓷	0.37	0.37	0.5	0.37
具有植物油的陶瓷	0.32	0.37	0.34	0.31
具有肥皂的合成地板	0.53	0.51	0.6	0.42

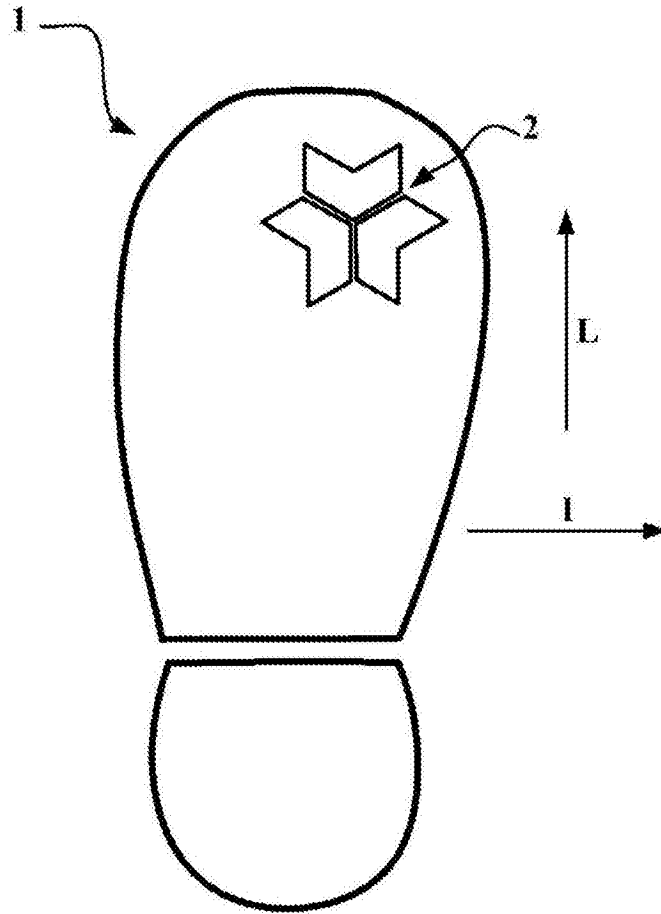


图1

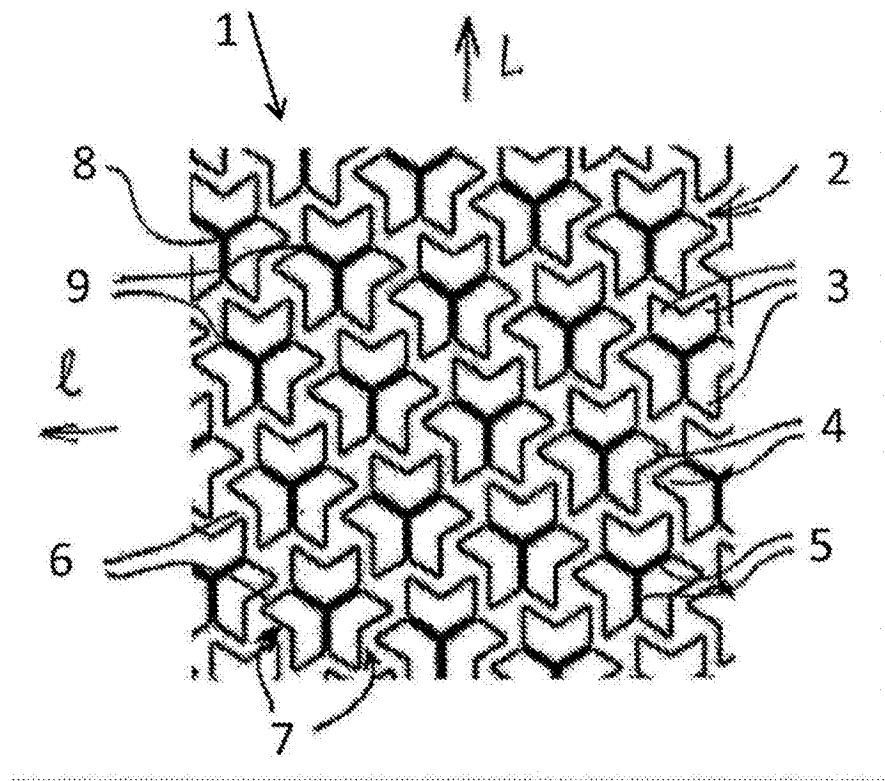


图2

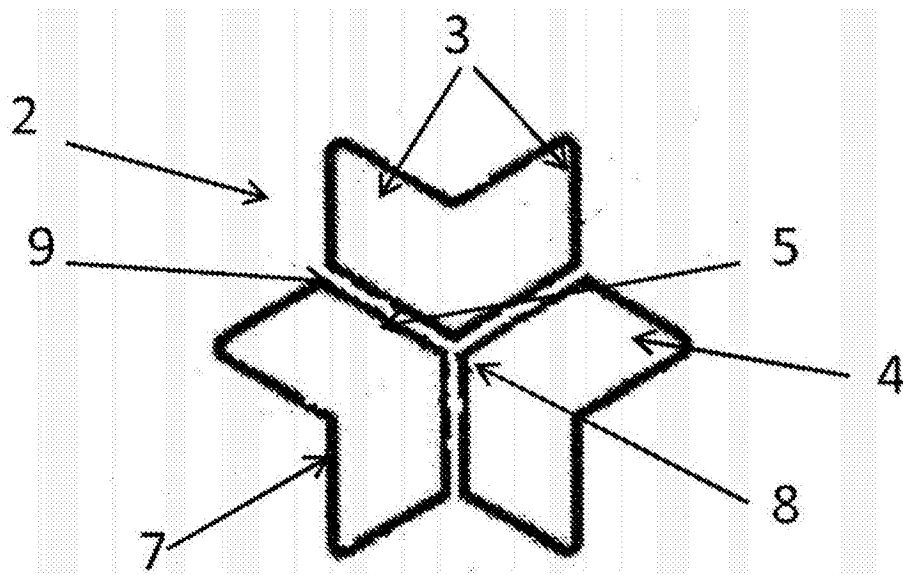


图3