(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102656023 B
(45)授权公告日 2015.01.21

(21)申请号 200980162946.5
(22)申请日 2009.12.16
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.06.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2009/068135 2009.12.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/075121 EN 2011.06.23
(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 J·C·莫兰德
(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
(51)Int.Cl.
B60C 1/00(2006.01)
C08F 8/34(2006.01)
B60C 11/00(2006.01)
(56)对比文件
US 6536492 B2,2003.03.25,
EP 2098564 A1,2009.09.09,
EP 0738613 A1,1996.10.23,
FR 2923831 A1,2009.05.22,
审查员 谷佳运

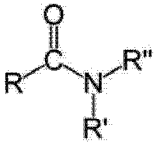
权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

用于重型车辆轮胎的高二氧化硅含量

(57)摘要

一种重型车辆轮胎胎面，所述重型车辆轮胎胎面由基于可交联橡胶组合物的材料形成，所述可交联橡胶组合物的每100重量份橡胶包含35至60phr之间的溶液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶、35至60phr之间的聚丁二烯和45至110phr之间的二氧化硅，所述溶液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶具有10wt.%至35wt.%之间的苯乙烯含量。还包含1至8phr之间的酰胺加工助剂，所述加工助剂包含一个或多个具有如下形式(式I)的酰胺；其中R为具有14至20之间的碳的脂族链，R'选自H或具有1至4之间的碳的脂族链，且R"选自具有-OH部分且具有1至4之间的碳的脂族链。



(I)

CN 102656023 B

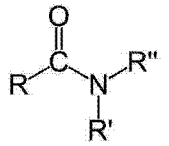
1. 一种重型车辆轮胎胎面，所述重型车辆轮胎胎面由基于可交联橡胶组合物的材料形成，所述可交联橡胶组合物的每 100 重量份橡胶包含：

35 至 60phr 之间的溶液聚合的苯乙烯 - 丁二烯橡胶，所述溶液聚合的苯乙烯 - 丁二烯橡胶具有 10wt. %至 35wt. %之间的苯乙烯含量；

35 至 60phr 之间的聚丁二烯；

45 至 110phr 之间的二氧化硅；

1 至 8phr 之间的酰胺加工助剂，所述加工助剂包含一个或多个具有如下形式的酰胺：



其中 R 为具有 14 至 20 之间的碳的脂族链，R’选自 H 或具有 1 至 4 之间的碳的脂族链，且 R”选自具有 -OH 部分且具有 1 至 4 之间的碳的脂族链；

含硫有机硅硅烷偶联剂，所述含硫有机硅硅烷偶联剂具有每 1kg 二氧化硅 (1.94x 10^{-3}/n)(S) 至 (2.55x 10^{-3}/n)(S) 摩尔之间的量，其中 n 为所述硅烷偶联剂的分子中的硅原子数，S 为所述二氧化硅的以 m^2/g 计的 CTAB 表面积；以及

硫固化体系。

2. 根据权利要求 1 所述的重型车辆轮胎胎面，其中所述橡胶组合物还包含 0.5 至 30phr 之间的聚异戊二烯橡胶。

3. 根据权利要求 2 所述的重型车辆轮胎胎面，其中所述聚异戊二烯为天然橡胶。

4. 根据权利要求 1 所述的重型车辆轮胎胎面，其还包含 0.5 至 30phr 之间的天然橡胶。

5. 根据权利要求 1 所述的重型车辆轮胎胎面，其中所述橡胶组合物还包含少于 1phr 的加工油。

6. 根据权利要求 1 所述的重型车辆轮胎胎面，其中所述苯乙烯 - 丁二烯橡胶的苯乙烯含量为 20wt. %至 30wt. %之间。

7. 根据权利要求 1 所述的重型车辆轮胎胎面，其中所述苯乙烯 - 丁二烯橡胶的 Tg 为 -25℃至 -15℃之间。

8. 根据权利要求 1 所述的重型车辆轮胎胎面，其中所述苯乙烯 - 丁二烯橡胶的丁二烯部分具有 50wt. %至 80wt. %之间的乙烯基含量。

9. 根据权利要求 8 所述的重型车辆轮胎胎面，其中所述乙烯基含量为 55wt. %至 65wt. %之间。

10. 根据权利要求 1 所述的重型车辆轮胎胎面，其中 R’为 H。

11. 根据权利要求 1 所述的重型车辆轮胎胎面，其中所述组合物不包含天然橡胶。

12. 根据权利要求 1 所述的重型车辆轮胎胎面，其中所述组合物基本上不包含炭黑。

13. 根据权利要求 1 所述的重型车辆轮胎胎面，其中所述硫固化体系包含次磺酰胺促进剂和 0.3 至 0.8phr 之间的单体硫，其中所述次磺酰胺促进剂和硫的比例为 2 至 7 之间。

14. 根据权利要求 1 所述的重型车辆轮胎胎面，其中在磨损之前所述胎面厚度为 10mm 至 19mm 之间。

15. 根据权利要求 1 所述的重型车辆轮胎胎面，其中所述二氧化硅具有 $140m^2/g$ 至

180m^2/g 之间的 CTAB。

16. 根据权利要求 1 所述的重型车辆轮胎胎面，其中所述轮胎胎面为卡车轮胎胎面。

17. 根据权利要求 1 所述的重型车辆轮胎胎面，其中所述轮胎胎面具有行驶面 / 基部结构，所述行驶面、所述基部或所述行驶面和基部两者由所述可交联橡胶组合物制得。

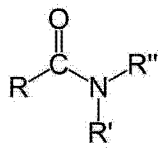
18. 一种重型车辆轮胎胎面，所述重型车辆轮胎胎面由基于可交联橡胶组合物的材料形成，所述可交联橡胶组合物的每 100 重量份橡胶包含 ：

溶液聚合的苯乙烯 - 丁二烯橡胶，所述溶液聚合的苯乙烯 - 丁二烯橡胶具有 10wt. % 至 35wt. % 之间的苯乙烯含量 ；

45 至 110phr 之间的二氧化硅 ；

每 1kg 二氧化硅 (1.94x 10^{-3}/n)(S) 至 (2.55x 10^{-3}/n)(S) 摩尔之间的含硫有机硅硅烷偶联剂，其中 n 为所述硅烷偶联剂的分子中的硅原子数，S 为所述二氧化硅的以 m^2/g 计的 CTAB 表面积 ；

1 至 8phr 之间的酰胺加工助剂，所述加工助剂包含一个或多个具有如下形式的酰胺



其中 R 为具有 14 至 20 之间的碳的脂族链，R’选自 H 或具有 1 至 4 之间的碳的脂族链，且 R” 选自具有 -OH 部分且具有 1 至 4 之间的碳的脂族链 ；

硫固化体系，所述硫固化体系包含次磺酰胺促进剂和 0 至 0.8phr 之间的单体硫，其中除非所述单体硫少于 0.5phr，否则所述次磺酰胺促进剂和所述硫的比例为 2 至 7 之间，其中所述次磺酰胺促进剂为 2.2 至 3.2phr 之间。

19. 根据权利要求 18 所述的重型车辆轮胎胎面，其中所述橡胶组合物还包含 ：

10 至 40phr 之间的聚丁二烯。

20. 根据权利要求 18 所述的重型车辆轮胎胎面，其中所述胎面为卡车轮胎胎面，所述卡车轮胎胎面在磨损之前具有 10mm 至 19mm 之间的厚度。

用于重型车辆轮胎的高二氧化硅含量

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及轮胎胎面，更特别地涉及具有高二氧化硅含量的重型车辆轮胎。

背景技术

[0002] 轮胎磨损对于必须购买轮胎的那些人而言是重要的，因为轮胎磨损越大，则由于更换磨损轮胎的费用而导致运行车辆更昂贵。这对于运行大的车辆车队（如卡车车队或公车线）的那些人而言更为重要。

[0003] 改进轮胎磨损常常是必须不利于另一重要物理性质（例如未固化的橡胶组合物的可加工性）的权衡。如果未固化的橡胶组合物过于粘性，则材料不能充分混合以使组分在整个组合物中分散。此外，如果材料过于粘性，则例如通过挤出机加工材料也可能困难得多且耗时。

[0004] 众所周知，增强材料的选择可对轮胎的物理性质具有影响。炭黑已作为精选的增强填料而使用多年。也已使用二氧化硅和其他所谓的白色填料，相比于使用炭黑所能获得的特性，二氧化硅和其他所谓的白色填料常常提供更需要的特性。用作填料的二氧化硅的实例公开于美国专利 No. 5,227,425 中。

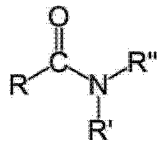
[0005] 通常使用由炭黑增强的橡胶组合物制造卡车轮胎和其他重型车辆轮胎。重型车辆包括例如卡车轮胎、公共汽车轮胎、地铁列车轮胎、牵引机、拖车、航空器轮胎、农业轮胎、推土机轮胎和其他越野（OTR）轮胎，并通常不包括例如客车车辆和轻型货车。尽管已知使用二氧化硅作为重型车辆轮胎中的填料，但通常使用炭黑，因为相比于含有二氧化硅的那些填料，炭黑填料提供了具有更佳磨损性质的轮胎。使用炭黑的一个缺点在于炭黑由石油制得，石油是变得更加昂贵和更不可得的天然资源。因此有利的是从重型车辆轮胎中去除炭黑，并用二氧化硅替代炭黑以降低石油消耗。

[0006] 需要改进的材料以提供轮胎性能的最佳组合。

发明内容

[0007] 本发明的特定实施例包括可用于制造轮胎胎面，特别是重型车辆的轮胎胎面的组合物，以及具有由这种组合物制得的胎面的轮胎。一些实施例包括一种重型车辆轮胎胎面，所述重型车辆轮胎胎面由基于可交联橡胶组合物的材料形成，所述可交联橡胶组合物的每 100 重量份橡胶包含 35 至 60phr 之间的溶液聚合的苯乙烯 - 丁二烯橡胶、35 至 60phr 之间的聚丁二烯和 45 至 110phr 之间的二氧化硅，所述溶液聚合的苯乙烯 - 丁二烯橡胶具有 10wt.％至 35wt.％之间的苯乙烯含量。这种材料还包含 1 至 8phr 之间的酰胺加工助剂，所述加工助剂包含一个或多个具有如下形式的酰胺

[0008]



[0009] 其中 R 为具有 14 至 20 之间的碳的脂族链，R’选自 H 或具有 1 至 4 之间的碳的脂族链，且 R”选自具有 -OH 部分且具有 1 至 4 之间的碳的脂族链。

[0010] 这种材料还可包含含硫有机硅硅烷偶联剂和硫固化体系。

[0011] 本发明的其他实施例提供了一种重型车辆轮胎胎面，所述重型车辆轮胎胎面由基于可交联橡胶组合物的材料形成，所述可交联橡胶组合物的每 100 重量份橡胶包含溶液聚合的苯乙烯 - 丁二烯橡胶、45 至 110phr 之间的二氧化硅和每 1kg 所述二氧化硅 (1.94x 10^{-3}/n)(S) 至 (2.55x 10^{-3}/n)(S) 摩尔之间的含硫有机硅硅烷偶联剂，所述溶液聚合的苯乙烯 - 丁二烯橡胶具有 10wt.% 至 35wt.% 之间的苯乙烯含量，其中 n 为所述硅烷偶联剂的分子中的硅原子数，且 S 为所述二氧化硅的以 m^2/g 计的 CTAB 表面积。

[0012] 另外，这种材料包含 1 至 8phr 之间的上述酰胺加工助剂和硫固化体系，所述硫固化体系包含次磺酰胺促进剂和 0 至 0.8phr 之间的单体硫，其中除非所述单体硫少于 0.5phr，否则所述次磺酰胺促进剂和所述硫的比例为 2 至 7 之间，其中所述次磺酰胺促进剂为 2.2 至 3.2phr 之间。

[0013] 通过本发明的特定实施例的如下的更详细的描述，本发明的前述和其他目的、特征和优点将是显而易见的。

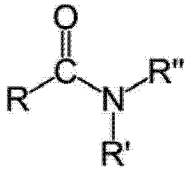
具体实施方式

[0014] 本发明的特定实施例包括橡胶组合物和制品，所述制品包括用于重型车辆的轮胎胎面，所述轮胎胎面由二氧化硅填料和很少炭黑填料或无炭黑填料进行增强。当在橡胶配方中使用大量二氧化硅，例如每 100 重量份橡胶（phr）约 45 至约 110 重量份时，所得橡胶组合物的粘度超过可易于混合和进一步加工橡胶混合物的水平。困难的是足够良好混合所得高粘度材料以充分分散所述橡胶组合物的所有组分，并随后将所述橡胶组合物挤出或者加工成所需产品。

[0015] 时常将加工助剂（如油）加入至包含二氧化硅的橡胶混合物中以足够减小粘度，使得所述橡胶组合物的混合和进一步加工可如所需完成。然而，如改变橡胶组合物以改进一种物理特性（在此情况中为橡胶组合物的可加工性）的结果通常所见，一些其他物理特性被妥协。实际上，当将油加入至橡胶组合物中以改进其加工性时，权衡是经固化的橡胶的磨损性质被妥协。

[0016] 本发明的特定实施例包括一种可用于重型车辆轮胎的高二氧化硅含量橡胶组合物。这些实施例包含加工助剂，所述加工助剂出乎意料地改进了橡胶组合物的可加工性而不妥协经固化的橡胶组合物的耐久性。所述加工助剂包含一个或多个具有如下形式的酰胺：

[0017]



[0018] 其中 R 为具有 14 至 20 之间的碳的脂族链，R’选自 H 或具有 1 至 4 之间的碳的脂族链，且 R”选自具有 -OH 部分且具有 1 至 4 之间的碳的脂族链。这种酰胺的实例包括 N-(2- 羟乙基）十六碳酰胺和 N-(2- 羟乙基）十八碳酰胺，其中 R 为分别具有 16 和 18 个碳的烷烃链，R’为 H 且 R”为 $-CH_2CHOH$。任选地，在特定实施例中，R’成分可包括一个或多个 -OH 部分，和 / 或 R”成分可包括超过一个 OH 部分。任选地，在一些实施例中，R’为 H。

[0019] 所述酰胺加工助剂可仅包括可用的酰胺中的一种，或其可包括可用的酰胺的混合物。在特定实施例中，可用的酰胺具有 260 至 450 克 / 摩尔之间的分子量。

[0020] 所述酰胺加工助剂可以以 0.5 至 10phr 之间，或者 1 至 8phr 之间，2 至 7phr 之间，2 至 5phr 之间，1 至 3phr 之间或 1 至 6phr 之间的量被加入至二氧化硅增强的橡胶组合物中。

[0021] 所述酰胺加工助剂可例如作为 HT 254 得自 Struktol，所述 HT 254 含有 N-(2- 羟乙基）十六碳酰胺和 N-(2- 羟乙基）十八碳酰胺的混合物。Struktol 为在 Stow，Ohio 设有办事处的公司。

[0022] 所述酰胺加工助剂可特别用于由二氧化硅增强的橡胶组合物以用于重型车辆轮胎胎面。因此，本发明的特定实施例包括使用具有高二氧化硅含量和酰胺加工助剂的橡胶组合物制得的重型车辆轮胎胎面。本文所用的“重型车辆轮胎胎面”可包括新轮胎的胎面、已被翻新的轮胎上的胎面和在翻新过程中可被应用于抛光轮胎的胎面带（tread band）（经固化的或未固化的）。本发明的特定实施例不涉及客车轮胎和其他轻型轮胎。

[0023] 尽管如下公开的许多实施例涉及胎面，但本发明不应被认为是如此有限的。实际上，本发明可用于需要具有如下公开的物理性质（包括例如良好的磨损性质）的橡胶组合物的许多应用。

[0024] 本发明的特定实施例包括橡胶组合物，所述橡胶组合物包含高度不饱和的二烯弹性体、二氧化硅增强填料、成比例量的硅烷偶联剂和硫固化体系。在特定实施例中，所述橡胶组合物仅使用少量的硫（或不用硫）和成比例量的次磺酰胺促进剂进行固化，以进一步提供经固化的橡胶的更佳的磨损特性。

[0025] 重型车辆轮胎有时可根据它们的用途进行分类。例如，卡车轮胎可分类为驱动轮胎（由卡车发动机提供动力的那些）和转向轮胎（用于引导卡车的那些）。牵引机 - 拖车装备的拖车上的轮胎也分别分类。尽管本发明的实施例被认为是适于每一类型的重型车辆轮胎，但其他实施例特别适于和局限于在牵引机 - 拖车装备中所用的牵引机的驱动轮胎。

[0026] 特定实施例也局限于相对较薄的胎面，例如从胎面沟槽的底部至胎面的顶表面所测得的 10 至 19mm 之间厚的胎面。或者，胎面可具有 12 至 18mm 之间，13 至 18mm 之间或 12 至 18mm 之间的厚度。特定实施例包括任何具有相对较薄的胎面的牵引机 - 拖车轮胎，或者仅仅包括具有相对较薄的胎面的牵引机转向轮胎。这些胎面测量在通过在卡车上使用而被磨损之前进行测量，即作为新胎面或未使用的胎面。这种胎面也包括在翻新过程中置于轮胎胎体上的那些胎面，以及在翻新过程中待结合至轮胎胎体的新胎面带。

[0027] 认识到胎面常常以行驶面 / 基部(cap/base)层状结构制得。在这种胎面中,行驶面层为地面接触层,基部层为位于行驶面层和轮胎胎体之间的过渡层。基部层位于行驶面层之下并支撑行驶面层。本文所用的重型车辆轮胎胎面可具有行驶面 / 基部层状结构、具有其他层状结构或仅由一层构成。因此,本文公开的由橡胶组合物“制得的胎面”被认为是意指,如果所述胎面具有层状结构,则所述层中的至少一个由这种橡胶组合物制得。

[0028] 本发明的特定实施例包括由基于可交联橡胶组合物的材料制得的重型车辆轮胎胎面,所述可交联橡胶组合物由二氧化硅增强。本文所用的术语“基于”认为胎面或其他橡胶制品由经硫化或经固化的橡胶组合物制成,所述橡胶组合物在胎面或其他橡胶制品的组装之时是未固化的。因此经固化的橡胶组合物是“基于”未固化的橡胶组合物。换言之,经交联的橡胶组合物是基于可交联橡胶组合物。

[0029] 本文公开的橡胶组合物的可用的弹性体包括高度不饱和的二烯弹性体。二烯弹性体或橡胶应理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(具有两个碳 - 碳双键的单体,不管其共轭与否)的那些弹性体。基本上不饱和的二烯弹性体应理解为意指至少部分得自共轭二烯单体,并具有大于 15mol.% 的二烯源(共轭二烯)成员或单元含量的那些二烯弹性体。

[0030] 因此,例如,二烯弹性体,如丁基橡胶、丁腈橡胶或乙烯 - 丙烯二烯三元共聚物(EPDM)型或乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物型的二烯与 α - 烯烃的共聚物不落入前述定义,并可被特别地描述为“基本上饱和的”二烯弹性体(低或极低的二烯源单元含量,即少于 15mol.%)。本发明的特定实施例不包括基本上饱和的二烯弹性体。

[0031] 高度不饱和的二烯弹性体在基本上不饱和的二烯弹性体的类别中,所述高度不饱和的二烯弹性体应理解为特别意指具有大于 50mol% 的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体。本发明的特定实施例可不仅不包括基本上饱和的二烯弹性体,也不包括不是高度饱和的基本上不饱和的二烯弹性体。

[0032] 适用于本发明的特定实施例的橡胶弹性体包括高度不饱和二烯弹性体,例如聚丁二烯(BR)、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混合物。所述聚异戊二烯包括合成的顺式 -1,4 聚异戊二烯,所述合成的顺式 -1,4 聚异戊二烯的特征在于具有超过 90mol.% 或者超过 98mol.% 的顺式 -1,4 键。

[0033] 也适用于本发明的特定实施例的是这样的橡胶弹性体,所述橡胶弹性体为共聚物,并包括例如丁二烯 - 苯乙烯共聚物(SBR)、丁二烯 - 异戊二烯共聚物(BIR)、异戊二烯 - 苯乙烯共聚物(SIR)和异戊二烯 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物(SBIR)以及它们的混合物。

[0034] 应注意任何高度不饱和的弹性体可在特定实施例中用作官能化的弹性体。这些弹性体可通过在封端所述弹性体之前或代替封端弹性体使所述弹性体与合适的官能化试剂反应而被官能化。示例性的官能化试剂包括但不限于金属卤化物、非金属卤化物、烷氧基硅烷、含亚胺的化合物、酯、酯 - 羧酸金属络合物、烷基酯羧酸金属络合物、醛或酮、酰胺、异氰酸酯、异硫氰酸酯、亚胺和环氧化物。本领域技术人员公知这些类型的官能化的弹性体。尽管特定实施例可包括一种或多种这些官能化弹性体,其他实施例可包括与一种或多种非官能化的高度不饱和的弹性体混合的一种或多种这些官能化的弹性体。

[0035] 本文公开的橡胶组合物的特定实施例包含 35 至 60phr 之间的溶液聚合的苯乙烯 - 丁二烯橡胶。或者,所述橡胶组合物的苯乙烯 - 丁二烯含量可为 40 至 55phr 之间,45

至 55phr 之间或 40 至 50phr 之间。其他实施例包含至多 100phr 的苯乙烯 - 丁二烯橡胶，或者包含 60 至 100phr 之间，60 至 90phr 之间或 60 至 80phr 之间的苯乙烯 - 丁二烯橡胶。所述苯乙烯 - 丁二烯可特征在于具有 10 至 35wt.％之间，或者 15 至 30wt.％之间，20 至 30wt.％之间或 22 至 27wt.％之间的苯乙烯含量。

[0036] 所述苯乙烯 - 丁二烯还可特征在于具有根据 ASTM E1356 通过差示扫描量热法（DSC）所测定的 -65° C 至 0° C 之间，或者 -48° C 至 0° C 之间，-35° C 至 -10° C 之间，-30° C 至 -15° C 之间或 -25° C 至 -15° C 之间的玻璃化转变温度 Tg。此外，所述苯乙烯 - 丁二烯的丁二烯部分的乙烯基含量可为 50 至 80wt.％之间或者 55 至 65wt.％之间，以所述苯乙烯 - 丁二烯的丁二烯总含量计。或者，乙烯基含量可为 20 至 30wt.％之间。

[0037] 除了所述苯乙烯 - 丁二烯组分之外，本文公开的橡胶组合物还包含 35 至 60phr 之间的聚丁二烯组分。或者，所述橡胶组合物的聚丁二烯含量可为 40 至 55phr 之间，45 至 55phr 之间或 40 至 50phr 之间。在特定实施例中，所述聚丁二烯含量可为 10 至 40phr 之间或 20 至 40phr 之间。所述聚丁二烯可特征在于具有至少 90wt.％的顺式 1,4- 含量，并具有根据 ASTM E1356 通过差示扫描量热法（DSC）所测定的低于 -100° C 或者 -108° C 至 -103° C 之间的 Tg。

[0038] 本发明的特定实施例还可包含不超过 30phr 的天然橡胶、合成聚异戊二烯橡胶或它们的组合作为本文公开的橡胶组合物的部分。或者，这种弹性体的量可为 0 至 25phr 之间，0 至 20phr 之间，1 至 20phr 之间，0.5 至 10phr 之间或 0.5 至 5phr 之间。这些范围可适用于仅包含合成聚异戊二烯的实施例以及仅包含天然橡胶的实施例。所述范围也可在某些实施例中适用于天然和合成聚异戊二烯橡胶的组合。许多实施例不包含除了苯乙烯 - 丁二烯橡胶和聚丁二烯橡胶之外的其他弹性体组分。许多实施例的弹性体含量包含仅一种苯乙烯 - 丁二烯橡胶和 / 或仅一种聚丁二烯橡胶的组合，且其他可仅包含苯乙烯 - 丁二烯橡胶。

[0039] 在橡胶组合物的特定实施例中所用的二氧化硅可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 450m^2/g 或为 30 至 400m^2/g 之间的任何沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。特定实施例包含 CTAB 为 80 至 200m^2/g 之间，100 至 190m^2/g 之间，120 至 190m^2/g 之间或 140 至 180m^2/g 之间的二氧化硅。CTAB 比表面积为根据 1987 年 11 月的标准 AFNOR-NFT-45007 测定的外表面积。

[0040] 构成所述重型车辆轮胎胎面的橡胶组合物的特定实施例具有 60 至 250m^2/g 之间或者 80 至 200m^2/g 之间的 BET 表面积。BET 比表面积根据 Brunauer、Emmet 和 Teller 在“The Journal of the American Chemical Society”，第 60 卷，第 309 页，1938 年 2 月中描述，并对应于标准 AFNOR-NFT-45007（1987 年 11 月）的方法，以已知的方式测定。

[0041] 在特定实施例中所用的二氧化硅还可特征在于具有 100 至 300ml/100g 之间或者 150 至 250ml/100g 之间的邻苯二甲酸二丁酯（DHP）吸收值。

[0042] 可高度分散的沉淀二氧化硅（称为“HD”）在所公开的橡胶组合物的特定实施例中唯一使用，其中“可高度分散的二氧化硅”应理解为意指具有在弹性体基质中解聚（disagglomerate）和分散的显著能力的任何二氧化硅。这种测定可在薄部分上通过电子显微镜或光学显微镜以已知的方式进行观察。已知的可高度分散的二氧化硅的实例包括例如来自 Akzo 的 Perkasil KS 430、来自 Degussa 的二氧化硅 BV3380、来自 Rhodia 的二氧化硅 Zeosil 1165MP 和 1115MP、来自 PPG 的二氧化硅 Hi-Sil 2000 和来自 Huber 的二氧化硅

Zeopol 8741 或 8745。

[0043] 尽管不限定本发明，但本发明的特定实施例包含极少炭黑或其他增强填料或者不包含炭黑或其他增强填料。包括在炭黑基材上添加可购得的硅烷偶联剂的特定实施例的确包含市售偶联剂重量的至多约 50wt.％为炭黑。具有这种量的炭黑的橡胶组合物可特征在于基本上不具有炭黑。

[0044] 加入至本文公开的橡胶组合物的二氧化硅的量为 45 至 110phr 之间，或者 45 至 80phr 之间，45 至 70phr 之间，45 至 65phr 之间或 50 至 70phr 之间。

[0045] 除了加入至所述橡胶组合物的二氧化硅之外，也将成比例量的硅烷偶联剂加入至所述橡胶组合物。所述硅烷偶联剂为含硫有机硅化合物，所述含硫有机硅化合物在混合过程中与二氧化硅的硅醇基团反应，并在硫化过程中与弹性体反应，以提供经固化的橡胶组合物的改进性质。合适的偶联剂为能够在无机填料和二烯弹性体之间建立足够的化学和 / 或物理结合的偶联剂；其为至少双官能的，并具有例如简化通式“Y-T-X”，其中：Y 表示能够与无机填料物理和 / 或化学结合的官能团（“Y”官能），这种结合能够例如在所述偶联剂的硅原子和所述无机填料的表面羟基（OH）基团（例如，在二氧化硅的情况中为表面硅醇）之间建立；X 表示能够例如通过硫原子与所述二烯弹性体物理和 / 或化学结合的官能团（“X”官能）；T 表示有可能连接 Y 和 X 的二价有机基团。

[0046] 基于橡胶组合物中 1kg 二氧化硅的每 m^2/g CTAB 表面积的偶联剂的摩尔数，将硅烷偶联剂加入至所述组合物中。硅烷偶联剂以橡胶组合物中 1kg 二氧化硅的每 m^2/g CTAB 表面积 $1.94x10^{-3}/n$ 至 $2.55x10^{-3}/n$ 之间的硅烷偶联剂的量加入，其中 n 为硅烷分子中的硅原子数。或者所述量可为 1kg 二氧化硅的每 m^2/g CTAB 表面积 $2.12x\ 10^{-3}/n$ 至 $2.42x\ 10^{-3}/n$ 之间的硅烷偶联剂。加入所述橡胶组合物的硅烷偶联剂的量的这些测定是基于如下：基于二氧化硅的 CTAB 表面积，在二氧化硅表面上保持约相同量的硅烷偶联剂。

[0047] 因此，对于具有 CTAB 表面积为 $200m^2/g$ 的二氧化硅并使用具有两个硅原子的硅烷偶联剂分子的橡胶组合物的示例性实施例，对于每 1kg 加入橡胶组合物的二氧化硅，可加入的硅偶联剂的量可被确定为 $(1.94x10^{-3}/2)(200)=0.194$ 摩尔至 $(2.55x10^{-3}/2)(200)=0.255$ 摩尔之间。如果所述偶联剂的分子量为 425 克 / 摩尔，则该实例的加入橡胶组合物的偶联剂的量可为橡胶组合物中每 1kg 二氧化硅约 82 至 108g 之间的偶联剂。

[0048] 含有硫且是本领域技术人员已知的任何有机硅化合物可用于实施本发明的实施例。在硅烷分子中具有两个硅原子的合适的硅烷偶联剂的例子包括 3,3’- 双（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫化物和 3,3’- 双（三乙氧基 - 甲硅烷基丙基）四硫化物。上述两者可分别作为 X75-S 和 X50-S 购自 Degussa，尽管不是以纯的形式。Degussa 报导 X50-S 的分子量为 532 克 / 摩尔，X75-S 的分子量为 486 克 / 摩尔。上述两种市售产品均包含与 N330 炭黑以重量计 50-50 混合的活性组分。在硅烷分子中具有两个硅原子的合适的硅烷偶联剂的其他例子包括 2,2’- 双（三乙氧基甲硅烷基乙基）四硫化物、3,3’- 双（三叔丁氧基甲硅烷基丙基）二硫化物和 3,3’- 双（二叔丁基甲氧基甲硅烷基丙基）四硫化物。在硅烷分子中仅具有一个硅原子的硅烷偶联剂的实例包括例如 3,3’（三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫化物和 3,3’（三乙氧基 - 甲硅烷基丙基）四硫化物。

[0049] 本文公开的橡胶组合物使用硫固化体系进行固化，所述硫固化体系包含成比例量的单体硫和次磺酰胺促进剂。合适的单体硫包括例如粉末硫，橡胶制造商的硫，商用硫和不

可溶的硫。包含于所述橡胶组合物中的单体硫的量可为 0.2 至 0.8phr 之间，或者 0.3 至 0.7phr 之间，0.3 至 0.6phr 之间或 0.3 至 0.5phr 之间。一些实施例包括在所述固化体系中无单体硫加入。

[0050] 所述次磺酰胺促进剂以与加入所述固化体系中的单体硫的量成比例的量加入。次磺酰胺促进剂的重量与单体硫的重量的比例可为 2 至 7 之间，或者 2 至 6 之间或 3 至 5 之间。或者，对于不具有硫的那些实施例，次磺酰胺促进剂的量以 2 至 4phr 之间，或者 2.2 至 3.2phr 之间，2.4 至 3.0phr 之间或 2.6 至 2.9phr 之间的量加入。

[0051] 次磺酰胺促进剂是本领域公知的。合适的次磺酰胺促进剂的例子包括 n- 环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺（CBS）、N- 叔丁基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺（TBBS）、N- 氧二乙基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺（MBS）和 N'- 二环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺（DCBS）。特定实施例仅使用 CBS 作为次磺酰胺促进剂。

[0052] 本文公开的橡胶组合物的特定实施例包括无加工油。这种油对于本领域技术人员而言是公知的，通常从石油中提取，并分类为链烷型、芳族型或环烷型加工油，且包括 MES 油和 TDAE 油。所述橡胶组合物的一些实施例可包含弹性体，如苯乙烯 - 丁二烯橡胶，所述弹性体已由一种或多种这种加工油增量，但这种油在所述橡胶组合物中局限于为所述橡胶组合物的弹性体总含量的不超过 10phr，或者不超过 8phr，不超过 6phr 或不超过 4phr。同样地，不包含经增量的弹性体的根据本发明的其他橡胶组合物可包含不超过如在上述经增量的弹性体中可能包含的相同量的加工油。

[0053] 如上所述，加工油通常妥协经固化的橡胶的耐久性以换取未固化的橡胶混合物的可加工性的改进。然而，本文公开的酰胺加工助剂的使用提供了改进的可加工性，而不妥协使用加工油时获得的磨损指标（indicator）。

[0054] 如本领域已知，可将其他添加剂加入至本文公开的橡胶组合物中。这种添加剂可包括例如如下的一些或全部：抗降解剂、抗氧化剂、脂肪酸、蜡、硬脂酸、氧化锌和其他促进剂。抗降解剂和抗氧化剂的实例包括 6PPD、77PD、IPPD 和 TMQ，并可以以 0.5 至 5phr 的量加入至所述橡胶组合物中。氧化锌可以以 1 至 6phr 之间或 2 至 4phr 之间的量加入。蜡可以以 1 至 5phr 之间的量加入。

[0055] 使用促进剂以控制硫化所需的时间和 / 或温度，并改进经固化的橡胶组合物的性质。如上所述，在本文公开的橡胶组合物中的主促进剂为次磺酰胺，其以与加入的硫的量成比例的量加入。促进剂的组合常常可用于改进经固化的橡胶组合物的性质，且特定实施例包括第二促进剂的添加。

[0056] 特定实施例可包括使用适当快速的促进剂，例如二苯胍（DPG）、三苯基胍（TPG）、二邻甲苯胍（DOTG）、邻甲苯双胍（OTBG）或六亚甲基四胺（HMTA）。这种促进剂可以以至多 4phr，0.5 至 3phr 之间，0.5 至 2.5phr 之间或 1 至 2phr 之间的量加入。特定实施例可排除快速促进剂和 / 或超快速促进剂的使用，所述快速促进剂和 / 或超快速促进剂例如，快速促进剂：二硫化物和苯并噻唑；超快速促进剂：秋兰姆、黄原酸酯、二硫代氨基甲酸酯和二硫代磷酸酯。

[0057] 本发明通过如下实例进行进一步说明，如下实例仅被认为是说明而不以任何方式限制本发明。实例中公开的组合物的性质如下所述进行评估。

[0058] 基于 ASTM 标准 D412 在哑铃状试样上，在 23° C 的温度下在 10%（MA10）、100%

(MA100)和 300%(MA300)下测量拉伸模量((MPa)。测量在第二次伸长中,即在调节周期之后进行。这些测量为基于试样的初始横截面的以 MPa 计的割线模量。

[0059] 根据 1999 年的标准 ASTM D 1646 测量在 100° C 下的门尼粘度 ML(1+4)。

[0060] 根据 ASTM D5992 在 MTS 831 弹性体测试系统上测量材料的动力学特性。记录硫化材料的样品(厚度为 4mm,截面为 400mm2 的圆柱状试样)在 10Hz 的频率和 80° C 下经受交替单正弦剪切应力的响应。在 0.1 至 50%(向外周期),然后 50% 至 0.1%(返回周期)的变形幅度下进行扫描。以 MPa 计的在 10% 变形下的剪切模量 G* 和损耗角的正切 tan δ 的最大值(最大 tan δ)在返回周期过程中测定。

[0061] 本发明通过如下实例进行进一步说明,如下实例被认为仅是说明而不以任何方式限制本发明。

[0062] 实例 1

[0063] 该实例提供了具有酰胺加工助剂的橡胶组合物与不具有酰胺加工助剂的那些橡胶组合物之间的比较。该实例也提供了具有作为加工助剂加入的油的橡胶组合物与具有酰胺加工助剂的橡胶组合物之间的比较。该实例也提供了对具有和不具有加入的天然橡胶的橡胶组合物的比较。

[0064] 使用两个热化学阶段来制备具有表 1(量以 phr 示出)中所示的材料组分的橡胶组合物。首先,将弹性体、2/3 的二氧化硅和除了剩余二氧化硅之外的全部其他成分以及硫化试剂以表 1 中所示的量引入 3.5 升(W1,W2,F1)或 8.2 升(W3,F2,F3)Banbury 型混合机中。在大约 30 秒之后,加入剩余 1/3 的二氧化硅,混合材料直至温度达到 145° C 至 170° C 之间。然后将所述混合物降低并冷却至 100° C 以下的温度。

[0065] 表 1- 橡胶配方和物理性质

[0066]

配方	W1	W2	W3	F1	F2	F3
天然橡胶	0	0	20	0	20	20
苯乙烯-丁二烯	50	50	40	50	40	40
聚丁二烯	50	50	40	50	40	40
二氧化硅	56	56	56	56	56	56
环烷油	0	5	0	0	0	0
偶联剂(X50-S)†	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
酰胺加工助剂	0	0	0	5	4	5
石蜡	1	1	1	1	1	1
氧化锌	3	3	3	3	3	3
硫	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
CBS	1.65	1.65	1.85	1.65	1.85	1.85
硬脂酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
DPG	1.58	1.58	0.79	1.58	0.79	0.79
抗降解剂	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
物理性质						
未固化的混合物						
ML (1+4)	90.8	87.1	91.9	73.2	75.3	73.3
经固化						
MA10	6.78	5.99	5.21	7.36	6.69	6.98
MA100	2.43	2.19	1.96	2.45	2.56	2.60
MA300	2.99	2.65	2.31	2.81	2.86	2.78
G* 10% p-p	2.26	2.1	1.81	2.27	2.02	2.02
最大 tan δ	0.149	0.152	0.13	0.141	0.13	0.13

[0067] †偶联剂为仅如所示 50wt.% 的活性成分和 50wt.% 的 N330 炭黑。

[0068] 表 1 的橡胶组合物中所用的二氧化硅为 ZEOSIL 1165，一种可得自 Rhodia 的可高度分散的二氧化硅。苯乙烯 - 丁二烯橡胶具有 20° C 的 Tg。

[0069] 聚丁二烯具有 -105° C 的 Tg 和 93% 的顺式 1,4- 含量。偶联剂为可得自 Degussa 的 X50-S，其为 3,3' - 双（三乙氧基甲硅烷基丙基）多硫化物（3.70 个硫）和 N330 炭黑的 50-50wt.% 共混物。因此，表 1 中所示的实际活性偶联剂的量仅为所示量的 50wt.%，即仅 50wt.% 为活性成分 3,3' - 双（三乙氧基甲硅烷基丙基）多硫化物。

[0070] 次磺酰胺促进剂为 n- 环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺（CBS），且具有作为二苯胍（DPG）添加的另外的促进剂。

[0071] 在第二热化学阶段中，将经冷却的混合物转移至具有两个在 30RPM 的速度下运行的圆筒的碾磨机。加入硫化试剂，继续混合直至所述硫化试剂良好分散。对于所有材料，将橡胶组合物辊压成片材，并在 150° C 的温度下固化 30 分钟。然后将经固化的片材切成适用于测试方法的试样，所述测试方法用于测定实例的物理特性。

[0072] 表 1 中所示的前三个组合物不含酰胺加工助剂，但的确包含环烷油（W2）和天然橡胶（W3）。后三个组合物分别含有 5、4 和 5phr 的酰胺加工助剂。在后三个组合物中，F2 和 F3 均包含天然橡胶。

[0073] 在本文的权利要求书和说明书中所用的术语“包含”、“包括”和“具有”应该被认为表示开放的组，所述开放的组可包括未指出的其他要素。在本文的权利要求书和说明书中所用的术语“基本上由……组成”应该被认为表示部分开放的组，所述部分开放的组可包括其他未指出的要素，只要那些其他要素不实质性地改变所要求保护的发明的基本特性和新颖特性。术语“一个”及词语的单数形式应该被认为是包括该词语的复数形式，使得所述术语意指提供某物的一个或多个。术语“至少一个”和“一个或多个”可互换使用。术语“一个”或“单个”应该用于表示意指某物的一个且仅一个。类似地，当意指事物的特定数目时，使用其他特定整数值，例如“二个”。术语“优选地”、“优选的”、“优选”、“任选地”、“可以”和类似的术语用于表示提到的项、条件或步骤是本发明的任选（非必须）特征。描述为“a 至 b 之间”的范围包括“a”和“b”的值。

[0074] 由前述描述应了解，在不背离本发明的实质下可对本发明的实施例进行各种修改和改变。提供前述描述仅为了说明的目的，而不应解释为限定的方式。仅如下权利要求书的语言应限定本发明的范围。