



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107001718 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(21)申请号 201580067730.6

(22)申请日 2015.12.14

(30)优先权数据

1462415 2014.12.15 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.06.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/079536 2015.12.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/096689 FR 2016.06.23

(71)申请人 米其林集团总公司

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 V·阿巴德 R·利贝尔

(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 朱慧宁

(51)Int.Cl.

C08L 9/06(2006.01)

C08L 101/00(2006.01)

C08K 13/02(2006.01)

C08K 3/38(2006.01)

B60C 1/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

用于轮胎的增强橡胶组合物

(57)摘要

本发明涉及包含至少一种橡胶组合物的轮胎,所述橡胶组合物由至少一种二烯弹性体、增强填料、增塑体系以及交联体系制得,其特征在于该组合物包含:作为增强填料的六方氮化硼,其具有大于或等于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积,且含量为30至350份/100份的弹性体,即phr;以及偶联剂,其能够使氮化硼结合至二烯弹性体。

1. 包含至少一种橡胶组合物的轮胎,所述橡胶组合物基于至少一种二烯弹性体、增强填料、增塑体系以及交联体系,其特征在于该组合物包含:作为增强填料的六方氮化硼,其具有大于或等于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积,且含量为30至350份/100份的弹性体,即phr;以及偶联剂,其能够使氮化硼结合至二烯弹性体。

2. 根据权利要求1所述的轮胎,其中氮化硼具有大于或等 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

3. 根据权利要求1和2任一项所述的轮胎,其中氮化硼具有大于或等 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的轮胎,其中二烯弹性体选自聚丁二烯、合成聚异戊二烯、天然橡胶、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的轮胎,其中二烯弹性体为苯乙烯/丁二烯共聚物。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的轮胎,其中二烯弹性体占存在于组合物中的所有弹性体的至少50重量%。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的轮胎,其中氮化硼的含量为60至250phr。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的轮胎,其中氮化硼为组合物的主要增强填料。

9. 根据权利要求8所述的轮胎,其中氮化硼为组合物的唯一增强填料。

10. 根据权利要求8所述的轮胎,其中氮化硼与另外的增强填料共混使用,该另外的增强填料以小于或等于30phr的含量存在于组合物中。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的轮胎,其中以氮化硼的量计,偶联剂的含量占0.1重量%至7重量%,优选为0.2重量%至5重量%。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的轮胎,其中增塑体系的含量为5至150phr。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的轮胎,其中增塑体系的含量为10至130phr,优选20至100phr。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的轮胎,其中增塑体系主要包含 T_g 大于 20°C 的增塑树脂。

15. 根据权利要求14所述的轮胎,其中增塑体系仅包含一种增塑树脂。

16. 根据权利要求1至15中任一项所述的轮胎,其中组合物至少部分构成胎面。

用于轮胎的增强橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及旨在用于制备轮胎或轮胎半成品,特别是这些轮胎的胎面的增强二烯橡胶组合物。

背景技术

[0002] 已知的是,为了获得由填料赋予给轮胎胎面的最佳增强性能并由此获得高耐磨性,通常可取的是使该填料以尽可能细分并且尽可能均匀分布的最终形式存在于弹性体基质中。但是,只有在该填料一方面能够很好地在与弹性体混合的过程中被引入基质并进行解附聚,另一方面能够很好地在该基质中均匀分散时,这种条件才可得以实现。

[0003] 由于节约燃料和需要保护环境已经成为优先考虑的事情,已证明有必要制造具有降低的滚动阻力而无不利地影响其耐磨性的轮胎。这尤其是通过以下橡胶组合物的发现已经成为可能,所述橡胶组合物由被描述为“增强”的特定无机填料(特别是“高度可分散的”二氧化硅)来增强,所述特定无机填料能够从增强的角度而言可比得上常规轮胎级炭黑,并同时向这些组合物提供较低的滞后(其相当于包含这些组合物的轮胎的较低滚动阻力)。但是,找出可构成高度可分散二氧化硅的替代的新颖增强填料仍是有益的。

[0004] 此外,在轮胎中,重要的是要减小增强带束中非常大量的内部发热(其可导致正常运行的改变或轮胎的劣化)。因此有必要使这些解决方案能够伴有在通过胎面排放热量上的显著改进,从而改进它们的热导率性质。

[0005] 已经提出一些解决方案,它们在于使用热导率性质得以确认的增强填料,例如乙炔源炭黑。因此,例如,公开EP 1767570提出结合高含量(100份数量级/100重量份的弹性体,即phr)的增塑剂的“更常规的”炭黑、乙炔源炭黑和二氧化硅在胎面中的不同共混物。

[0006] 但是,使用这种量的增塑剂导致以这种方式获得的胎面的机械性能和滞后性能变差。

[0007] 由公开US 2010/0000650提出的另一解决方案在于将增强填料(特别是炭黑,或者特别地用氮化硼部分替代该填料)添加至轮胎橡胶组合物中,以改进热导率。但是,并未设想全部替代增强填料,因为本领域技术人员知道这样的解决方案会导致上述组合物的机械性能变差。这是由于如在该发明中描述的用于获得包含氮化硼的橡胶组合物的方法会导致机械性能减弱,并还会导致以这种方式获得的组合物的耐磨性变差。

发明内容

[0008] 申请人出人意料地发现与本领域技术人员的偏见不同,氮化硼本身可以构成轮胎橡胶组合物的新颖的增强填料,其能够比得上二氧化硅并能够在不降低组合物的其它性能下获得改进的传导性质。特别令人惊讶的是,这些组合物具有比包含作为增强填料的二氧化硅的组合物低得多的滞后。

[0009] 本发明的主题为至少一种橡胶组合物,其基于至少一种二烯弹性体、增强填料、增塑体系以及交联体系,其特征在于该组合物包含:作为增强填料的六方氮化硼,其具有大于

或等于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积,且含量为30至350份/100份的弹性体,即phr;以及偶联剂,其能够使氮化硼结合至二烯弹性体。

[0010] 氮化硼优选具有大于或等于 $15\text{m}^2/\text{g}$,更优选大于或等于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0011] 有利地,二烯弹性体选自聚丁二烯、合成聚异戊二烯、天然橡胶、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物。

[0012] 特别地,二烯弹性体占存在于组合物中的所有弹性体的至少50重量%。

[0013] 本发明还涉及包含如上所述的组合物的轮胎,所述组合物至少部分构成胎面。

具体实施方式

[0014] I. 使用的测量和测试

[0015] BET比表面积

[0016] 氮化硼粒子的BET比表面积通过在The Journal of the American Chemical Society,第60卷,第309页,1938年2月中描述的Brunauer-Emmett-Teller方法加以确定,更特别地根据1996年12月的法国标准NF ISO 9277[多点(5个点)体积法-气体:氮气-脱气:在 160°C 下1小时-相对压力 p/p_0 范围:0.05至0.17]加以确定。

[0017] 热扩散率

[0018] 扩散实验在于测量我们的材料的扩散率。扩散率对应于热波在介质中穿透和衰减的每单位面积的速度。

[0019] $D = \lambda / (\rho \cdot C)$ (以 m^2/s 计)

[0020] 其中

[0021] λ 为材料的热导率,以 $[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ 计

[0022] ρ 为材料的密度,以 $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$ 计

[0023] C 为材料的热容量,以 $[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ 计:

[0024] 该测量在NETZSCH LFA447仪器上进行。测量原理基于橡胶样品经受来自氙灯的预定闪光。电容器使190V和304V之间的电压能够被传送至灯。因此氙灯发出可引起样品温度上升的闪光。红外线传感器检测温度上升并传输电压。如果振幅不足,则该电压可被放大。输出热谱图使得能够利用分析软件来确定扩散率。该软件基于Cape-Lehman模型,其要考虑到释放的能量的总体整合。

[0025] 样品的制备:

[0026] -样品的切割:

[0027] 必须从约2mm厚的固化混合物板中使用穿孔机来切出直径为12mm的圆盘。

[0028] -样品的均化:

[0029] 样品一经切割,就必须施加3层的石墨以获得均匀的进行测量的表面。

[0030] 通过自样品起快速喷涂约30厘米来施加石墨清漆。

[0031] -样品的厚度:

[0032] 样品的厚度对于确定扩散率来说是很重要的。

[0033] 通过精确度在一微米内的Mitutoyo测微计测量样品的厚度。

[0034] 拉伸试验

[0035] 这些拉伸试验能够确定弹性模量和断裂性质,它们根据1988年9月的法国标准NF

T 46-002。

[0036] 处理拉伸记录也能够绘制模量随伸长而变化的曲线,此处使用的模量为在首次伸长中测量的标称(或表观)割线模量,通过还原至试验样本的初始横截面而计算。标称割线模量(或表观应力,以MPa计)在首次伸长中在 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下,在10%、100%和300%伸长下测量,分别记为MSA10、MSA100和MSA300。

[0037] 动力学性质

[0038] 根据标准ASTM D 5992-96在粘度分析仪(Metravib VA4000)上测量动力学性质 $\tan(\delta)_{\max}$ 。记录经受10Hz频率下的简单交流正弦剪切应力的硫化组合物样品(厚度为4mm,横截面为 400mm^2 的圆柱形测试样本)的响应,其是根据标准ASTM D 1349-99在标准的温度条件(23°C)下,或根据具体情况在不同的温度下;在实施例,测量温度为 23°C 。从0.1%至45%(向外循环),然后从45%至0.1%(返回循环)进行应变振幅扫描。所使用的结果为损耗因子 $\tan(\delta)$ 。对于返回循环,显示出观察到的 $\tan(\delta)$ 的最大值,以 $\tan(\delta)_{\max}$ 表示。

[0039] II. 本发明的详细描述

[0040] 本发明涉及包含至少一种橡胶组合物的轮胎,所述橡胶组合物基于至少一种二烯弹性体、增强填料、增塑体系以及交联体系,其特征在于该组合物包含:作为增强填料的“纳米级”六方氮化硼,其含量为30至250份/100份的弹性体,即phr;以及偶联剂,其能够使氮化硼结合至二烯弹性体。

[0041] 在本说明书中,除非另外明确指出,所示的所有百分比(%)均为重量%。此外,由表述“在a和b之间”表示的任何数值区间代表从大于a延伸至小于b的数值范围(即不包括端值a和b),而由表述“a至b”表示的任何数值区间意指从a延伸直至b的数值范围(即包括严格端值a和b)。

[0042] 二烯弹性体

[0043] 术语“二烯”弹性体或橡胶应当以已知的方式理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(带有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)的(理解为一种或多种)弹性体。

[0044] 这些二烯弹性体可以分为两类:“基本上不饱和的”或“基本上饱和的”。“基本上不饱和的”通常理解为意指至少部分地得自共轭二烯单体的二烯弹性体,所述共轭二烯单体具有大于15%(摩尔%)的二烯源(共轭二烯)单元含量;因此例如丁基橡胶或二烯与EPDM型 α -烯烃的共聚物的二烯弹性体不包括在前述定义中,而是可特别称作“基本上饱和的”二烯弹性体(低或极低的二烯源单元含量,总是小于15%)。在“基本上不饱和的”二烯弹性体的类别中,“高度不饱和的”二烯弹性体特别理解为意指二烯源(共轭二烯)单元含量大于50%的二烯弹性体。

[0045] 考虑到这些定义,“能够用在根据本发明的组合物中的二烯弹性体”更特别地旨在意指:

[0046] (a)-通过具有4至12个碳原子的共轭二烯单体的聚合获得的任何均聚物;

[0047] (b)-通过一种或多种共轭二烯彼此或与一种或多种具有8至20个碳原子的乙烯基芳族化合物的共聚获得的任何共聚物;

[0048] (c)-通过乙烯和具有3至6个碳原子的 α -烯烃与具有6至12个碳原子的非共轭二烯单体的共聚获得的三元共聚物,例如,由乙烯和丙烯与上述类型的非共轭二烯单体(例如特

别是1,4-己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯)获得的弹性体;

[0049] (d)-异丁烯和异戊二烯的共聚物(丁基橡胶),以及该类共聚物的卤化形式,特别是氯化或溴化形式。

[0050] 尽管本发明适用任何类型的二烯弹性体,但是轮胎领域的技术人员应理解,本发明优选使用基本上不饱和的二烯弹性体,特别是如上类型(a)或(b)的二烯弹性体。

[0051] 以下特别适合作为共轭二烯:1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二(C₁-C₅烷基)-1,3-丁二烯(例如2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯或2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯)、芳基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯或2,4-己二烯。作为乙烯基芳族化合物,例如以下是合适的:苯乙烯、(邻-、间-或对-)甲基苯乙烯、“乙烯基甲苯”商用混合物、对-(叔丁基)苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基均三甲基苯、二乙烯基苯或乙烯基萘。

[0052] 共聚物可以包含在99重量%和20重量%之间的二烯单元以及在1重量%和80重量%之间的乙烯基芳族单元。

[0053] 上述弹性体可以具有任何微观结构,所述微观结构取决于所使用的聚合条件,特别是取决于改性剂和/或无规化剂的存在与否以及取决于所使用的改性剂和/或无规化剂的量。弹性体可为例如嵌段、无规、序列或微序列弹性体,可在分散体或溶液中制备;它们可以被偶联和/或星形支化或者还可以用偶联剂和/或星形支化剂或官能化剂进行官能化。为了偶联至炭黑,可以提及例如包括C-Sn键的官能团或者胺化官能团,例如氨基二苯甲酮;为了偶联至增强无机填料(例如二氧化硅),可以提及例如硅烷醇官能团或具有硅烷醇封端的聚硅氧烷官能团(例如在FR 2740778或US 6013718以及WO 2008/141702中所描述),烷氧基硅烷官能团(例如在FR 2 765 882或US 5 977 238中所描述),羧基官能团(例如在WO 01/92402或US 6 815 473、WO 2004/096865或US 2006/0089445中所描述)或者聚醚基团(例如在EP 1127909或US 6503973、WO 2009/000750以及WO 2009/000752中所描述)。

[0054] 作为官能弹性体,还可提及使用官能引发剂所制备的那些,特别是带有胺官能团或锡官能团的那些(参见例如WO 2010/072761)。

[0055] 也可以提及环氧化型的弹性体(如SBR、BR、NR或IR)作为官能化弹性体的其它例子。

[0056] 根据本发明的组合物的二烯弹性体优选地选自由聚丁二烯(缩写为“BR”)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物组成的高度不饱和的二烯弹性体组。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)以及异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)。

[0057] 根据特定的实施方案,二烯弹性体主要(即大于50phr)为SBR,无论其是在乳液中制备的SBR(“ESBR”)还是在溶液中制备的SBR(“SSBR”),或者为SBR/BR、SBR/NR(或SBR/IR)、BR/NR(或BR/IR)或SBR/BR/NR(或SBR/BR/IR)共混物(混合物)。在SBR弹性体(ESBR或SSBR)的情况下,特别使用的SBR具有中等含量(例如在10重量%和35重量%之间)的苯乙烯或高含量(例如35%至55%)的苯乙烯,丁二烯部分中的含量在15%和70%之间的乙烯基键,含量(摩尔%)在15%至75%之间的反式-1,4键,以及在-10℃和-65℃之间,优选大于或等于-50℃的T_g。

[0058] 组合物的二烯弹性体优选地占存在于组合物中的所有弹性体的至少50重量%。

[0059] 根据本发明的组合物的弹性体基质更优选地包含含量为60至100phr,更优选80至100phr的至少一种SBR。

[0060] 特别地,SBR可以与天然橡胶或合成聚异戊二烯(其以1至40phr,优选5至25phr的含量存在)共混使用,

[0061] 根据本发明的组合物可包含除了二烯弹性体之外的一种或多种合成弹性体,甚或和除了弹性体之外的聚合物,例如热塑性聚合物。

[0062] 增强填料

[0063] 根据本发明的组合物至少包含作为增强填料的六方氮化硼,其具有纳米平均尺寸,典型地为1至500nm,优选5至350nm,甚至更优选10至250nm。

[0064] 适合用于本发明的氮化硼的BET比表面积大于或等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,优选大于或等于 $15\text{m}^2/\text{g}$,甚至更优选大于或等于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0065] 作为适合用于本发明的氮化硼,可以提及由MK Impex Corp.所售出的商标名称为MK-hBN-N70的氮化硼,其具有 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积和70nm的粒径,以及商标名称为MK-hBN-050的氮化硼,其具有 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积和500nm的粒径,来自ESK Ceramics GmbH& Co商标名称为Boronid SCPI的氮化硼。

[0066] 氮化硼有利地为主要增强填料,并且氮化硼优选为唯一的增强填料。

[0067] 氮化硼具有纳米平均尺寸,亦即尺寸严格小于1微米。氮化硼更特别地被选出为具有小于或等于500nm的平均尺寸。

[0068] 但是,氮化硼可与其它填料共混使用,特别是与有机填料和/或无机填料共混使用。

[0069] 作为有机填料,特别合适的是炭黑,尤其是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N400、N660、N683或N772)。

[0070] 术语“增强无机填料”在本文应以已知的方式理解为意指任何无机或矿物填料,而不论其颜色和其来源(天然或合成),又相对于炭黑称作“白色填料”、“透明填料”或“非黑色填料”,该无机填料自身能够增强(除了中间偶联剂外无需其它手段)意图用于制造轮胎胎面的橡胶组合物,换言之,能够以其增强作用取代用于胎面的常规轮胎级炭黑。这样的填料通常的特征在于在其表面存在官能团,特别是羟基(-OH)官能团,对此需要使用偶联剂或体系以旨在在异戊二烯弹性体与所述填料之间提供稳定的化学键。

[0071] 优选地,增强无机填料为二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝或氧化钛型的填料,或者这些类型的填料的混合物。

[0072] 所用的二氧化硅(SiO_2)可为本领域技术人员公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至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的任何沉淀二氧化硅或热解二氧化硅。

[0073] 增强填料的总含量优选为30至350phr,优选50至300phr,甚至更优选60至250phr。

[0074] 根据本发明优选的变体实施方案,氮化硼为组合物的主要增强填料;氮化硼优选地为组合物的唯一增强填料。

[0075] 根据本发明优选的变体实施方案,氮化硼与另外的增强填料共混使用,该另外的

增强填料以小于或等于30phr的含量存在于组合物中。

[0076] 根据目标应用,还可将惰性(即非增强)填料如粘土、膨润土、滑石、白垩、高岭土的粒子以小于或等于10phr,优选小于或等于5phr的含量添加至以上描述的增强填料。

[0077] 偶联剂

[0078] 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)与二烯弹性体之间提供令人满意的化学和/或物理性质的连接的至少双官能的偶联剂(或结合剂)。特别地使用至少双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0079] 出人意料地,申请人注意到通常与无机填料如二氧化硅一起使用的偶联剂的存在能够在与氮化硼的组合下改进相应的橡胶组合物的滞后和耐腐蚀性的性能。

[0080] 特别地使用硅烷多硫化物,其取决于它们的特定结构可称为“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。

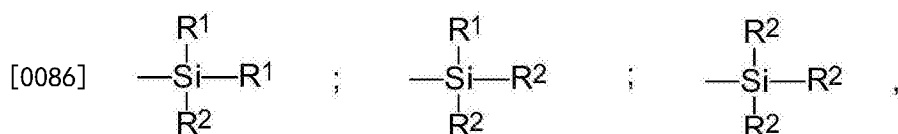
[0081] 特别合适但并非限制于以下定义的是对应于如下通式(I)的硅烷多硫化物:

[0082] (I) $Z-A-S_x-A-Z$, 其中:

[0083] $-x$ 为2至8(优选2至5)的整数;

[0084] $-A$ 符号,其为相同或不同,表示二价烃基(优选 C_1-C_{18} 亚烷基或 C_6-C_{12} 亚芳基,更特别地为 C_1-C_{10} 、尤其为 C_1-C_4 亚烷基,特别为亚丙基);

[0085] $-Z$ 符号,其为相同或不同,对应于如下三个通式之一:



[0087] 其中:

[0088] $-R^1$ 基团,其为取代的或未取代的并彼此相同或不同,表示 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_{18} 环烷基或 C_6-C_{18} 芳基(优选为 C_1-C_6 烷基、环己基或苯基,尤其为 C_1-C_4 烷基,更特别地为甲基和/或乙基);

[0089] $-R^2$ 基团,其为取代的或未取代的并彼此相同或不同,表示 C_1-C_{18} 烷氧基或 C_5-C_{18} 环烷氧基(优选为选自 C_1-C_8 烷氧基和 C_5-C_8 环烷氧基的基团,还更优选为选自 C_1-C_4 烷氧基的基团,特别为甲氧基和乙氧基)。

[0090] 在对应于上式(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规混合物的情况中,“ x ”的平均值为优选在2和5之间的分数,更优选为近似4的分数。然而,本发明还可有利地使用例如烷氧基硅烷二硫化物($x=2$)进行。

[0091] 作为硅烷多硫化物的例子,将更特别地提及双((C_1-C_4) 烷氧基(C_1-C_4 烷基甲硅烷基(C_1-C_4 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缩写为TESPT的式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,或缩写为TESPD的式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。作为优选的例子,还将提及双(单(C_1-C_4 烷氧基二(C_1-C_4 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),更特别地为双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物,如在上述专利申请W002/083782(或US7 217 751)中所描述。

[0092] 作为除了烷氧基硅烷多硫化物之外的偶联剂的例子,将特别提及双官能POS(聚有机硅氧烷),或者例如在专利申请W0 02/30939(或US 6 774 255)、W0 02/31041(或US 2004/051210)和W02007/061550中所述的羟基硅烷多硫化物(在上式I中 $R^2=OH$),或者例如在专利申请W0 2006/125532、W0 2006/125533和W0 2006/125534中所述的带有偶氮二羰基官能团的硅烷或POS。

[0093] 作为其它硅烷硫化物的例子,将提及例如带有至少一个巯醇基(-SH)官能(称作巯基硅烷)和/或至少一个封端巯醇基官能的硅烷,例如在专利或专利申请US 6 849 754、W0 99/09036、W0 2006/023815、W0 2007/098080、W0 2010/072685或W0 2008/055986中所述。

[0094] 当然,还可以使用如上所述的偶联剂的混合物,如特别在上述申请W0 2006/125534中所述。

[0095] 偶联剂的含量有利地小于20phr,应理解通常可取的是使用尽可能少的偶联剂。典型地,以氮化硼的量计,偶联剂的含量占0.05重量%至10重量%,优选0.1重量%至7重量%,甚至更优选0.2重量%至5重量%。

[0096] 本领域技术人员易于根据组合物中使用的填料含量来调节该含量。

[0097] 增塑体系

[0098] 本发明的橡胶组合物使用可特别地由增塑油和/或增塑树脂组成的增塑体系。

[0099] 因此,这些组合物包含增量油(或增塑油),其常用的功能为通过降低穆尼塑性来改进加工性。

[0100] 在环境温度(23℃)下,这些油(或多或少地为粘性的)为液体(在此提醒,即具有最终呈现它们的容器形状的能力的物质),这特别地与自然为固体的树脂或橡胶相反。

[0101] 优选地,增量油选自聚烯烃油(亦即得自单烯烃或二烯烃的聚合)、石蜡油、环烷油(具有低或高粘度)、芳族油、矿物油以及这些油的混合物。

[0102] 增量油的数均分子量(Mn)优选在200和25 000g/mol之间,还更优选在300和10000g/mol之间。对于过低的Mn重量,存在油移出组合物外的风险,而过高的重量可导致该组合物的过硬。已证明在350和4000g/mol之间,特别是在400和3000g/mol之间的Mn重量对于目标应用,特别是对于在轮胎中的使用是极好的折衷。

[0103] 增量油的数均分子量(Mn)通过SEC确定,预先将样品以约1g/l的浓度溶解于四氢呋喃中;然后在注入之前将溶液经过孔隙率为0.45μm的过滤器进行过滤。设备为Waters Alliance色谱线。洗脱溶剂为四氢呋喃,流率为1ml/min,体系温度为35℃且分析时间为30分钟。使用一套串联的具有Styragel HT6E名称的两个Waters柱。聚合物样品的溶液的注入体积为100μl。检测器为Waters 2410差示折光器,且与其关联的用于使用色谱数据的软件为Waters Millennium系统。计算的平均摩尔质量相对于用聚苯乙烯标样产生的校正曲线。

[0104] 本发明的橡胶组合物还可使用增塑烃类树脂,其Tg即玻璃化转变温度大于20℃,且其软化点小于170℃,如以下详细地说明。

[0105] 以本领域技术人员公知的方式,术语“增塑树脂”在本申请中根据定义保留为一方面在环境温度(23℃)下为固体(与液体增塑化合物(例如油)相反),另一方面与其旨在被用于的橡胶组合物相容(即在所用含量(通常大于5phr)下可混溶)从而充当真正的稀释剂的化合物。

[0106] 烃类树脂为本领域技术人员公知的聚合物,因此当被额外划分成“增塑”时就其本

性而言在弹性体组合物中可混溶。

[0107] 它们已在本文件的介绍中提及的专利和专利申请中被广泛地描述,又例如在 R.Mildenberg、M.Zander和G.Collin的题为“Hydrocarbon Resins”的作品(New York,VCH, 1997,ISBN 3-527-28617-9)中有所描述,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”)。

[0108] 它们可以为脂族、环烷族或芳族或者脂族/环烷族/芳族类型,即基于脂族和/或环烷族和/或芳族单体。它们可以为天然或合成的,并且可以基于或不基于石油(如果是这种情况,它们又被称为石油树脂)。它们优选仅基于烃类,即它们仅包含碳原子和氢原子。

[0109] 增塑烃类树脂优选地具有如下特征的至少一者,更优选全部:

[0110] -数均分子量(M_n) 在400和2000g/mol之间;

[0111] -多分散指数(PDI)(法文为 I_p) 小于3(提醒: $PDI = M_w/M_n$,其中 M_w 为重均分子量)。

[0112] 更优选地,该增塑烃类树脂具有如下特征的至少一者,还更优选全部:

[0113] - T_g 大于20°C;

[0114] -重量 M_n 在500和1500g/mol之间;

[0115] -PDI小于2。

[0116] 玻璃化转变温度 T_g 以已知的方式根据标准ASTM D3418(1999)通过DSC(差示扫描量热法)测得,而软化点根据标准ASTM E-28测得。

[0117] 烃类树脂的宏观结构(M_w 、 M_n 和PDI)通过空间排阻色谱法(SEC)确定:溶剂四氢呋喃;温度35°C;浓度1g/l;流率1ml/min;在注入之前,将溶液经过孔隙率为0.45 μ m的过滤器进行过滤;用聚苯乙烯标样进行摩尔校正;一套串联的3个Waters柱(Styragel HR4E、HR1和HR0.5);通过差示折光器(Waters 2410)及其关联的操作软件(Waters Empower)进行检测。

[0118] 根据特别优选的实施方案,增塑烃类树脂选自环戊二烯(缩写为CPD)或双环戊二烯(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以及这些树脂的混合物。

[0119] 在以上共聚物树脂中,优选使用选自(D)CPD/乙烯基芳族共聚物树脂、(D)CPD/萘烯共聚物树脂、(D)CPD/C₅馏分共聚物树脂、萘烯/乙烯基芳族共聚物树脂、C₅馏分/乙烯基芳族共聚物树脂以及这些树脂的混合物的那些。

[0120] 术语“萘烯”在文中以已知的方式集合了 α -蒎烯、 β -蒎烯和柠檬烯单体;优选使用柠檬烯单体,该化合物以已知的方式以三种可能的异构体形式存在:L-柠檬烯(左旋对映体)、D-柠檬烯(右旋对映体)或二戊烯(右旋和左旋对映体的外消旋物)。

[0121] 适合作为乙烯基芳族单体的为,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、乙烯基均三甲基苯、二乙烯基苯、乙烯基萘,或得自C₉馏分(或更通常地得自C₈至C₁₀馏分)的任何乙烯基芳族单体。优选地,乙烯基芳族化合物为苯乙烯或得自C₉馏分(或更通常地得自C₈至C₁₀馏分)的乙烯基芳族单体。优选地,乙烯基芳族化合物在所考虑的共聚物中为次要的单体(以摩尔分数表示)。

[0122] 根据更特别优选的实施方案,增塑烃类树脂选自(D)CPD均聚物树脂、(D)CPD/苯乙烯共聚物树脂、聚柠檬烯树脂、柠檬烯/苯乙烯共聚物树脂、柠檬烯/D(CPD)共聚物树脂、C₅馏分/苯乙烯共聚物树脂、C₅馏分/C₉馏分共聚物树脂以及这些树脂的混合物。

[0123] 以上优选的树脂为本领域技术人员所公知并可商购获得,例如关于如下所售的:

[0124] 聚柠檬烯树脂:由DRT以名称Dercolyte L120 ($M_n=625\text{g/mol}$; $M_w=1010\text{g/mol}$; $PDI=1.6$; $T_g=72^\circ\text{C}$) 所售,或者由Arizona以名称Sylvagum TR7125C ($M_n=630\text{g/mol}$; $M_w=950\text{g/mol}$; $PDI=1.5$; $T_g=70^\circ\text{C}$) 所售;

[0125] C_5 馏分/乙烯基芳族共聚物树脂,特别是 C_5 馏分/苯乙烯或 C_5 馏分/ C_9 馏分共聚物树脂:由Neville Chemical Company以名称Super Nevtac 78、Super Nevtac 85和Super Nevtac 99所售,由Goodyear Chemicals以名称Wingtack Extra所售,由Kolon以名称Hikorez T1095和Hikorez T1100所售,或者由Exxon以名称Escorez 2101和ECR 373所售;

[0126] 柠檬烯/苯乙烯共聚物树脂,由DRT以名称Dercolyte TS 105所售,或由Arizona Chemical Company以名称ZT115LT和ZT5100所售。

[0127] 增塑体系的含量为5至150phr,优选10至130phr,甚至更优选在20至100phr之间。低于所指出的最小值,则目标技术效果可证实为不足的,而超过最大值,则对于配混装置,在未加工态下的组合物的粘性可在一些情况中从工业角度而言变得不可接受。

[0128] 根据一个实施方案,增塑体系主要包含增塑树脂。

[0129] 根据本发明的另一实施方案,增塑体系仅包含增塑树脂。

[0130] 交联体系

[0131] 交联体系优选为硫化体系,亦即基于硫(或基于供硫剂)和主硫化促进剂的体系。各种已知的次硫化促进剂或硫化活化剂,例如氧化锌、硬脂酸或等效化合物、或胍衍生物(特别是二苯胍)被添加到该基本硫化体系,在第一非制备阶段和/或在制备阶段过程中被引入,如随后所述。

[0132] 以在0.5和12phr之间,特别是在1和10phr之间的优选含量使用硫。以在0.5和10phr之间,更优选在0.5和5.0phr之间的优选含量使用主硫化促进剂。

[0133] 作为(主或次)促进剂,可以使用能够在硫的存在下充当用于硫化二烯弹性体的促进剂的任何化合物,尤其是噻唑型促进剂及其衍生物,以及秋兰姆和二硫代氨基甲酸锌型促进剂。这些促进剂例如选自2-巯基苯并噻唑二硫化物(缩写为“MBTS”)、四苄基秋兰姆二硫化物(“TBZTD”)、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-苯并噻唑次磺酰胺(“TBSI”)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(“ZBEC”)以及这些化合物的混合物。

[0134] 各种添加剂

[0135] 根据本发明的橡胶组合物还可包含在旨在制备轮胎(特别是胎面)的弹性体组合物中通常使用的所有或一些常规添加剂,例如保护剂(如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂)、抗疲劳剂、粘性树脂或加工助剂(如在例如申请WO 02/10269中所描述)。

[0136] 橡胶组合物的制备

[0137] 在合适的混合器中,根据本领域技术人员公知的通用方法,使用两个连续制备阶段来制备本发明的橡胶组合物:在高温(高达在130°C和200°C之间,优选在145°C和185°C之间的最大温度)下的热机械加工或捏合的第一阶段(有时称作“非制备”阶段),接着是在通常低于120°C,例如在23°C和100°C之间的较低温度下的机械加工的第二阶段(有时称作“制备”阶段),在该完成阶段的过程中引入交联或硫化体系。

[0138] III. 本发明的示例性实施方案

[0139] 如下的实施例能够说明本发明;然而,本发明不仅仅局限于这些实施例。

[0140] 橡胶组合物的制备

[0141] 以下试验以如下方式进行:将二烯弹性体,然后是填料(二氧化硅和/或氮化硼)引入密闭式混合器,将所述密闭式混合器填充至70%,所述密闭式混合器的初始容器温度为约90℃;根据填料所占的体积大小,可在数个阶段中引入填料。在捏合一至两分钟之后,除了交联体系之外,引入各种其它的成分。然后在一个阶段(捏合的总持续时间等于约5分钟)进行热机械加工(非制备阶段),直至达到约150℃的最大“滴落”温度。回收并冷却由此获得的混合物,然后将硫化体系(硫和次磺酰胺促进剂)加入在30℃下的开放式混合器(均精整机),混合所有物质(制备阶段)约5至6分钟。

[0142] 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能。硫化(或固化)在150℃下进行70分钟。

[0143] 试验1

[0144] 该试验的目的在于显示相对于两种对照组合物,根据本发明的组合物在热导率和滞后性能上的改进。

[0145] 根据在先前段落中描述的方法制备三种组合物,这三种组合物具有相同的基本配方;它们在增强填料的性质和/或含量以及偶联剂的含量方面有不同。

[0146] 更具体而言,组合物A1、A2和C1如下定义:

[0147] -对照组合物A1为“常规”轮胎胎面组合物,其包含作为增强填料的二氧化硅,

[0148] -对照组合物A2为使得组合物A1的体积分数(22%)由氮化硼替代,该组合物没有偶联剂,

[0149] -除了添加偶联剂之外,根据本发明的组合物C1与组合物A2相同。

[0150] 这三种组合物的配方呈现于下表1中,其中含量以phr即重量份/100份的弹性体表示:

[0151] 表1

[0152]

组合物编号	A1	A2	C1
弹性体 (1)	100	100	100
二氧化硅 (2)	85	-	-
氮化硼 (3)	-	97	97
偶联剂 (4)	7	-	2
DPG (5)	1.5	-	-
树脂 (6)	35	35	35
抗氧化剂 (7)	2	2	2
氧化锌	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2
次磺酰胺 (8)	2	2	2
硫	1.5	1.5	1.5

[0153] (1) 包含27%苯乙烯、以及在聚丁二烯部分的24%-1,2单元(乙烯基)、30%顺式-1,4单元和46%反式-1,4单元的共聚物(Tg为-52℃)

- [0154] (2) 来自Solvay的Zeosil 1165MP二氧化硅
- [0155] (3) 来自MK Impex Corp的MK-hBN-N70hBN氮化硼
- [0156] (4) 来自Evonik的SI266偶联剂
- [0157] (5) 二苯胍(来自Flexsys的Perkacit DPG)
- [0158] (6) 高Tg树脂,来自Exxon的Escorez 2173
- [0159] (7) 6-PPD:N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对-苯二胺(来自Solutia的Santoflex 6-PPD);
- [0160] (8) N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(来自Solutia的Santocure CBS)。
- [0161] 来自这些组合物的固化(在150℃下约70分钟)之后获得的性能呈现于下表2中:
- [0162] 表2
- [0163]

组合物编号	A1	A2	C1
热扩散率 (m ² /s)	0.144	0.255	0.255
MSA100 (MPa)	1.6	0.98	1.4
MSA300/MSA100	1.5	0.86	1.24
Tan (δ) _{max}	0.33	0.25	0.19

[0164] 可观察到,如本领域技术人员所预期,包含氮化硼的组合物A2和C1具有比常规的对照组合物A1高得多的热扩散率。

[0165] 但是还可注意到,出人意料地,相对于对照组合物A1(基于二氧化硅),A2和C1的滞后非常显著地减小(尽管事实是已知基于二氧化硅的组合物如组合物A1具有低滞后)。甚至更值得注意的是,可观察到相较于组合物A1和组合物A2两者而言,包含作为增强填料的氮化硼以及偶联剂的根据本发明的组合物C1具有高度改进的滞后。

[0166] 可观察到根据本发明的组合物C1的增强要显著低于组合物A1,但是令人吃惊的是其要非常明显地优于组合物A2的增强。事实上,考虑到偶联剂的存在,本来所期望的是组合物C1相对于A2在增强上有轻微改进,而非是这样巨大的改进。此外,完全未预料到的是观察到相对于组合物A2,组合物C1中氮化硼和偶联剂的组合能够获得更进一步降低的滞后。

[0167] 试验2

[0168] 该试验的目的在于显示相对于包含相同量的氮化硼而无偶联剂存在的对照组合物,根据本发明具有不同的偶联剂含量的数种组合物在热导率、机械和滞后性能上的改进。

[0169] 该试验的不同组合物具有接近于试验1的基本配方,不同的是氮化硼的体积分数为30%。

[0170] 这些组合物A3和C2至C6如下定义:

- [0171] -对照组合物A3为包含作为增强填料的氮化硼而无偶联剂的轮胎胎面组合物,
- [0172] -根据本发明的组合物C2与组合物A3的不同在于偶联剂的存在(含量为0.5phr),
- [0173] -根据本发明的组合物C3与组合物C2的不同在于偶联剂的含量(0.9phr),
- [0174] -根据本发明的组合物C4与组合物C2的不同在于偶联剂的含量(1.3phr),
- [0175] -根据本发明的组合物C5与组合物C2的不同在于偶联剂的含量(2phr),
- [0176] -根据本发明的组合物C6与组合物C2的不同在于偶联剂的含量(3phr)。
- [0177] 由此这些组合物之间在配方(以phr计)上的区别呈现在下表3中:

[0178] 表3

[0179]

组合物编号	A3	C2	C3	C4	C5	C6
弹性体 (1)	100	100	100	100	100	100
氮化硼 (3)	145	145	145	145	145	145
偶联剂 (4)	-	0.5	0.9	1.3	2.0	3.0
树脂 (6)	35	35	35	35	35	35
抗氧化剂 (7)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2
次磺酰胺 (8)	2	2	2	2	2	2
硫	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
偶联剂的重量%， 以增强填料计	0	0.34	0.62	0.9	1.4	2

[0180] 测量来自这些组合物的固化 (在150℃下约70分钟) 之后获得的性能。

[0181] 这些组合物都具有一致等同的非常好的热扩散率。

[0182] 获得的其它性能呈现于下表4中：

[0183] 表4

[0184]

组合物编号	A3	C2	C3	C4	C5	C6
MSA300/MSA100	0.72	0.85	0.88	0.92	0.96	0.98

[0185]

MSA100 (MPa)	1.77	2.22	2.37	2.61	2.66	3.22
Tan (δ) _{max}	0.35	0.31	0.27	0.25	0.24	0.21
热扩散率 (m ² /s)	0.40	-	-	-	0.38	0.38

[0186] 可观察到,如在先前的实施例中,相较于不含偶联剂的组合物A3而言,与氮化硼的存在组合的偶联剂的存在 (组合物C2至C6) 能够明显改进组合物的增强 (MSA300/MSA100) 并降低其滞后。

[0187] 还可观察到增加偶联剂的量显著改进刚度和滞后性能,更特别地是对于组合物C4和C5而言。

[0188] 此外,相对于组合物A3所测得的热导率,大量 (1.4重量%和2重量%) 偶联剂的存在仅极其轻微地对根据本发明的组合物C5和C6的热导率产生影响。