



(10) 授权公告号 CN 115461401 B

(45) 授权公告日 2025.01.24

(21) 申请号 202180031275.X

(22) 申请日 2021.04.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115461401 A

(43) 申请公布日 2022.12.09

(30) 优先权数据
2020-080713 2020.04.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.10.27

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/015621 2021.04.15

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/220831 JA 2021.11.04

(73) 专利权人 株式会社普利司通
地址 日本东京都

(72) 发明人 小斋智之

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
C08L 21/00 (2006.01)
C08K 5/37 (2006.01)
C08K 5/372 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101578185 A, 2009.11.11
CN 101821328 A, 2010.09.01

审查员 夏兰英

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

橡胶组合物和橡胶制品

(57) 摘要

本发明提供一种橡胶组合物,其可以改善橡胶的低应变下的滞后损耗和高应变下的滞后损耗之间的平衡。该橡胶组合物包含橡胶组分和选自通式(1)和(2)组成的组中的至少一种化合物。通式(1):HS-R-COOM通式(2):MOCO-R-(S)_n-R-COOM(在式中:R部分各自独立地为其中在将硫原子连接至COOM基团的直链部分中碳原子数为8以上的直链或支链亚烷基;M部分各自独立地为选自碱金属和碱土类金属组成的组中的原子;并且n为2~8的整数。)

1. 一种橡胶组合物,其包括:
橡胶组分,和
选自以下通式(1)和(2)组成的组中的至少一种化合物,
在所述橡胶组分的聚合物的网络之间,多个COOM基团的M和COOM基团的COO部分配位形成非共价键,
HS-R-COOM(1),和
MOCO-R-(S)_n-R-COOM(2),
其中
R独立地为连接硫原子和COOM基团的直链部分中碳原子数为10以上且30以下的直链或支链亚烷基;
M独立地为选自Li、Na、和K组成的组中的至少一种;并且
n为2~8的整数。
2. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中所述R为直链亚烷基。
3. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中所述M为Na。
4. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中相对于100g的所述橡胶组分,所述化合物中的COOM基团的总量为2mmol~20mmol。
5. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其进一步包括填料,其中相对于100质量份的所述橡胶组分,所述填料的量为20质量份~150质量份。
6. 一种橡胶组合物的制造方法,其包括非生产工序和生产工序,其中
在所述非生产工序中,将橡胶组分与选自以下通式(1)和(2)组成的组中的至少一种化合物的至少一部分混炼以形成混炼物,其中相对于100g的所述橡胶组分,所述化合物中的COOM基团的总量为2mmol~20mmol,
在所述橡胶组分的聚合物的网络之间,多个COOM基团的M和COOM基团的COO部分配位形成非共价键,
HS-R-COOM(1),和
MOCO-R-(S)_n-R-COOM(2),
其中
R独立地为连接硫原子和COOM基团的直链部分中碳原子数为10以上且30以下的直链或支链亚烷基;
M独立地为选自Li、Na、和K组成的组中的至少一种;并且
n为2~8的整数,并且
在所述生产工序中,将硫化体系添加至在所述非生产工序中获得的所述混炼物中,并且将它们混炼以制造橡胶组合物。
7. 根据权利要求6所述的橡胶组合物的制造方法,其中所述R为直链亚烷基。
8. 根据权利要求6或7所述的橡胶组合物的制造方法,其中所述M为Na。
9. 根据权利要求6或7所述的橡胶组合物的制造方法,其包括在所述非生产工序中添加填料,其中相对于100质量份的所述橡胶组分,所述填料的量为20质量份~150质量份。
10. 一种橡胶制品,其使用根据权利要求1至5中任一项所述的橡胶组合物。

橡胶组合物和橡胶制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2020年4月30日提交的日本专利申请No.2020-080713的优先权,其公开内容通过引用而并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及橡胶组合物和橡胶制品。

背景技术

[0004] 橡胶滞后损耗(以下可以简称为“损耗”)为在橡胶的变形历史期间损失的能量,并且它是指在物质的变形期间施加的能量和在恢复期间恢复的能量之间的差。该差异转变为热或声音。因此,已知的是,橡胶的滞后损耗对例如轮胎的燃料效率和隔震橡胶的阻尼性有很大影响。

[0005] 例如,JP 2013-108003 A(PTL 1)描述了一种具有小的滞后损耗、低发热性和改善的耐磨耗性的橡胶组合物的制造方法。

[0006] 引用列表

[0007] 专利文献

[0008] PTL 1:JP 2013-108003 A

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 通过减少橡胶在低应变下的损耗,橡胶获得改善的低发热性(即,更高的燃料效率)。然而,如果橡胶在高应变下的损耗也减少,则能量耗散性能劣化,这可能导致耐久性降低。相反地,如果增加损耗以提高耐久性,则低应变下的损耗增加,这可能导致发热性的劣化。

[0011] 因此,提供一种可以改善橡胶在低应变下的滞后损耗和橡胶在高应变下的滞后损耗之间的平衡的橡胶组合物是有帮助的。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 根据本发明的橡胶组合物为一种橡胶组合物,其包括:

[0014] 橡胶组分,和

[0015] 选自由以下通式(1)和(2)组成的组中的至少一种化合物,

[0016] HS-R-COOM(1),和

[0017] MOCO-R-(S)_n-R-COOM(2),

[0018] 其中

[0019] R独立地为连接硫原子和COOM基团的直链部分中碳原子数为8以上的直链或支链亚烷基;

[0020] M独立地为选自由碱金属和碱土类金属组成的组中的原子;并且

[0021] n为2~8的整数。

[0022] 这使得可以改善橡胶在低应变下的滞后损耗和橡胶在高应变下的滞后损耗之间的平衡。

[0023] 根据本发明的橡胶制品为一种使用上述橡胶组合物中任一种来制造的橡胶制品。结果,其在低应变下的滞后损耗和高应变下的滞后损耗之间获得了优异的平衡。

[0024] 发明的效果

[0025] 根据本发明,可以提供一种橡胶组合物,其可以改善橡胶在低应变下的滞后损耗和橡胶在高应变下的滞后损耗之间的平衡。进一步,根据本发明,可以提供一种橡胶制品,其在低应变下的滞后损耗和在高应变下的滞后损耗之间的平衡优异。

具体实施方式

[0026] 以下描述本发明的实施方案。应当注意的是,下面给出的描述仅是说明性的目的,并不应被解释为限制本发明的范围。

[0027] 在本发明中,可以任意组合两个以上的实施方案。

[0028] 在本说明书中,除非另有说明,数值范围包括范围的下限值和上限值。例如,“20质量份~150质量份”意指20质量份以上且150质量份以下。

[0029] (橡胶组合物)

[0030] 根据本发明的橡胶组合物为一种橡胶组合物,其包括:

[0031] 橡胶组分,和

[0032] 选自由以下通式(1)和(2)组成的组中的至少一种化合物,

[0033] HS-R-COOM(1),和

[0034] MOCO-R-(S)_n-R-COOM(2),

[0035] 其中

[0036] R独立地为连接硫原子和COOM基团的直链部分中碳原子数为8以上的直链或支链亚烷基;

[0037] M独立地为选自由碱金属和碱土类金属组成的组中的原子;并且

[0038] n为2~8的整数。

[0039] 以下列举并且描述了根据本发明的橡胶组合物的橡胶组分和通式(1)和(2)的化合物。

[0040] -橡胶组分

[0041] 橡胶组分没有特别限制,并且可以使用已知的橡胶组合物的橡胶组分。橡胶组分的实例包括天然橡胶(NR)、合成异戊二烯橡胶(IR)、丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、丁基橡胶(IIR)、氯丁二烯橡胶、乙烯-丙烯橡胶(EPM)、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、聚硫橡胶、有机硅橡胶、氟橡胶、和聚氨酯橡胶。橡胶组分可以为改性的或未改性的。

[0042] 橡胶组分可以为已知的橡胶组合物用二烯系聚合物。

[0043] 橡胶组分可以单独使用或以两种以上的组合使用。

[0044] 在一个实施方案中,橡胶组分为选自NR、IR、BR、SBR及其改性衍生物组成的组中的至少一种。

[0045] 当使用SBR作为橡胶组分时,SBR中的苯乙烯含量没有特别限制,并且可以适当地调节。SBR中的苯乙烯含量为例如在大于0重量%且50重量%以下的范围内。在一个实施方案中,SBR中的苯乙烯含量大于0重量%、1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、15重量%以上、20重量%以上、30重量%以上、或40重量%以上。在另一个实施方案中,SBR中的苯乙烯含量为50重量%以下、45重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、20重量%以下、15重量%以下、10重量%以下、或5重量%以下。

[0046] 当使用SBR作为橡胶组分时,SBR的丁二烯部分的乙烯基含量没有特别限制,并且可以适当地调节。SBR的丁二烯部分的乙烯基含量为例如1mol%~70mol%。在一个实施方案中,SBR的丁二烯部分的乙烯基含量为1mol%以上、5mol%以上、10mol%以上、20mol%以上、30mol%以上、35mol%以上、40mol%以上、45mol%以上、50mol%以上、或60mol%以上。在另一个实施方案中,SBR的丁二烯部分的乙烯基含量为70mol%以下、60mol%以下、50mol%以下、45mol%以下、40mol%以下、35mol%以下、30mol%以下、20mol%以下、10mol%以下、或5mol%以下。

[0047] 橡胶组分的重均分子量(Mw)没有特别限制,并且可以适当地调节。橡胶组分的Mw为例如10,000~10,000,000。在一个实施方案中,橡胶组分的Mw为10,000以上、50,000以上、100,000以上、150,000以上、200,000以上、250,000以上、300,000以上、400,000以上、500,000以上、1,000,000以上、或5,000,000以上。在另一个实施方案中,橡胶组分的Mw为10,000,000以下、5,000,000以下、4,000,000以下、3,000,000以下、2,000,000以下、1,000,000以下、500,000以下、400,000以下、300,000以下、250,000以下、200,000以下、150,000以下、或100,000以下。

[0048] 橡胶组分的Mw可以通过进行凝胶渗透色谱测量并且将结果按单分散聚苯乙烯换算来获得。

[0049] -通式(1)和(2)的化合物

[0050] 在根据本发明的橡胶组合物中,将通式(1)和(2)的化合物与橡胶组分共混,以获得改善在低应变下的损耗和在高应变下的损耗之间的平衡的效果。

[0051] HS-R-COOM(1),和

[0052] MOCO-R-(S)_n-R-COOM(2),

[0053] 其中

[0054] R独立地为连接硫原子和COOM基团的直链部分中具有8个以上的碳原子的直链或支链亚烷基;

[0055] M独立地为选自由碱金属和碱土类金属组成的组中的原子;并且

[0056] n为2~8的整数。

[0057] 虽然不希望受到理论的束缚,但改善平衡的原因例如推测如下:

[0058] (i) 通式(1)和(2)的化合物中的硫原子与橡胶组分反应,从而将COOM基团导入橡胶组分中;

[0059] (ii) 多个COOM基团的M和COOM基团的COO部分配位,从而在橡胶组分的聚合物的网络之间形成非共价键;

[0060] (iii) 当硫化橡胶组合物或橡胶制品处于低应变时,非共价键以及由于硫化产生的硫-硫键固定网络并且抑制损耗的发生,当处于高应变时,弱的非共价键断裂以增加能量

耗散并且改善橡胶耐久性,并且一旦消除应变,非共价键再次形成以响应于低应变和高应变。

[0061] 在通式(1)和(2)的化合物中,R独立地为连接硫原子和COOM基团的直链部分中碳原子数为8以上的直链或支链亚烷基。例如,在碳原子数为8的直链亚烷基的情况下,通式(1)的化合物的结构为 $\text{HS}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOM}$ 。进一步,R可以为支链亚烷基,只要连接硫原子和COOM基团的直链部分中的碳原子数为8以上即可。例如,在 $\text{HS}-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_7-\text{COOM}$ 的结构的情况下,R在连接硫原子和COOM基团的直链部分中具有8个碳原子,并且其为在与硫原子相邻的碳处支化的亚烷基。

[0062] 在通式(1)和(2)的化合物的R中,连接硫原子和COOM基团的直链部分中的碳原子数为例如8~30。在一个实施方案中,在通式(1)和(2)的化合物的R中,连接硫原子和COOM基团的直链部分中的碳原子数为8以上、10以上、12以上、14以上、16以上、18以上、20以上、22以上、24以上、26以上、或28以上。在另一个实施方案中,在通式(1)和(2)的化合物的R中,连接硫原子和COOM基团的直链部分中的碳原子数为30以下、28以下、26以下、24以下、22以下、20以下、18以下、16以下、14以下、12以下、或10以下。

[0063] 在一个实施方案中,在通式(1)和(2)的化合物的R中,连接硫原子和COOM基团的直链部分中的碳原子数为10以上。结果,该化合物容易与橡胶组分混合,并且该化合物有效地与橡胶组分反应。

[0064] 当通式(1)和(2)的化合物的R为支链亚烷基时,亚烷基中的碳原子总数为例如9~50。在一个实施方案中,当通式(1)和(2)的化合物的R为支链亚烷基时,亚烷基中的碳原子总数为9以上、10以上、15以上、20以上、25以上、30以上、35以上、40以上、或45以上。在另一个实施方案中,当通式(1)和(2)的化合物的R为支链亚烷基时,亚烷基中的碳原子总数为50以下、45以下、40以下、35以下、30以下、25以下、20以下、15以下、或10以下。

[0065] 在一个实施方案中,当通式(1)和(2)的化合物的R为支链亚烷基时,连接硫原子和COOM基团的直链部分中的碳原子数大于从直链分支出来的支链的碳原子数。

[0066] 在一个实施方案中,R为直链亚烷基。

[0067] 在一个实施方案中,通式(1)和(2)的化合物的R为支链亚烷基,其在与硫原子相邻的碳处支化。通式(1)的这种化合物的实例包括 $\text{HS}-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_7-\text{COOM}$ 。

[0068] 在一个实施方案中,通式(1)和(2)的化合物的R为支链亚烷基,其在与硫原子相邻的2个碳处支化。通式(1)的这种化合物的实例包括 $\text{HS}-(\text{CH}_2)-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_6-\text{COOM}$ 。

[0069] 在一个实施方案中,通式(1)和(2)的化合物的R为支链亚烷基,其在与硫原子相邻的3、4、5、6、7或8个碳处支化。

[0070] 在一个实施方案中,通式(1)和(2)的化合物不包括从与硫原子相邻的碳支化的化合物。在另一个实施方案中,通式(1)和(2)的化合物在与硫原子相邻的2个以上的碳处支化。

[0071] 通式(2)的化合物的两个R可以相同或不同。

[0072] 在通式(1)和(2)的化合物中,M独立地为选自碱金属和碱土类金属组成的组中的原子。M的实例包括Li、Na、K、Rb、Cs、Fr;Mg、Ca、Sr、Ba、和Ra。在一个实施方案中,在通式(1)和(2)的化合物中,M为独立地选自Li、Na、和K组成的组中的至少一种。从在低应变下的滞后损耗和在高应变下的滞后损耗之间的平衡的观点,M优选为Na。

[0073] 在本发明中,通式(1)和(2)的化合物的M为选自由碱金属和碱土类金属组成的组中的原子。结果,推测的是,如上所述,多个COOM基团的M和COOM基团的COO部分配位,从而在橡胶组分的聚合物的网络之间形成非共价键。因此,当使用羧酸盐以外的具有羧基(COOH)基团的化合物时,不会形成该配位带来的非共价键,只会形成羧基带来的更弱的非共价键,这可能不会抑制低应变下的损耗的发生。

[0074] 在一个实施方案中,通式(1)和(2)的化合物的R中的M为Na。

[0075] 通式(2)的化合物的两个M可以相同或不同。

[0076] 在通式(2)中,n为选自2、3、4、5、6、7和8的整数。

[0077] 在一个实施方案中,通式(2)的化合物中的n为2~4。

[0078] 在一个实施方案中,根据本发明的橡胶组合物包括通式(1)的化合物。在另一个实施方案中,根据本发明的橡胶组合物包括通式(2)的化合物。在另一个实施方案中,根据本发明的橡胶组合物包括通式(1)和(2)的化合物。在另一个实施方案中,根据本发明的橡胶组合物包括通式(1)的化合物且不包括任何通式(2)的化合物。在另一个实施方案中,根据本发明的橡胶组合物包括通式(2)的化合物且不包括任何通式(1)的化合物。

[0079] 在一个实施方案中,通式(1)的化合物为选自由以下组成的组中的至少一种:HS-(CH₂)₈-COOLi、HS-(CH₂)₈-COONa、HS-(CH₂)₈-COOK、HS-(CH₂)₈-COOMg、HS-(CH₂)₈-COOCa、HS-(CH₂)₁₀-COOLi、HS-(CH₂)₁₀-COONa、HS-(CH₂)₁₀-COOK、HS-(CH₂)₁₀-COOMg、HS-(CH₂)₁₀-COOCa、HS-(CH₂)₁₂-COOLi、HS-(CH₂)₁₂-COONa、HS-(CH₂)₁₂-COOK、HS-(CH₂)₁₂-COOMg、HS-(CH₂)₁₂-COOCa、HS-(CH₂)₁₄-COOLi、HS-(CH₂)₁₄-COONa、HS-(CH₂)₁₄-COOK、HS-(CH₂)₁₄-COOMg、HS-(CH₂)₁₄-COOCa、HS-(CH₂)₁₆-COOLi、HS-(CH₂)₁₆-COONa、HS-(CH₂)₁₆-COOK、HS-(CH₂)₁₆-COOMg、HS-(CH₂)₁₆-COOCa、HS-(CH₂)₁₈-COOLi、HS-(CH₂)₁₈-COONa、HS-(CH₂)₁₈-COOK、HS-(CH₂)₁₈-COOMg、和HS-(CH₂)₁₈-COOCa。

[0080] 在一个实施方案中,通式(2)的化合物为选自由以下组成的组中的至少一种:LiOCO-(CH₂)₈-(S)₂-(CH₂)₈-COOLi、NaOCO-(CH₂)₈-(S)₂-(CH₂)₈-COONa、KOCO-(CH₂)₈-(S)₂-(CH₂)₈-COOK、MgOCO-(CH₂)₈-(S)₂-(CH₂)₈-COOMg、CaOCO-(CH₂)₈-(S)₂-(CH₂)₈-COOCa、LiOCO-(CH₂)₁₀-(S)₂-(CH₂)₁₀-COOLi、NaOCO-(CH₂)₁₀-(S)₂-(CH₂)₁₀-COONa、KOCO-(CH₂)₁₀-(S)₂-(CH₂)₁₀-COOK、MgOCO-(CH₂)₁₀-(S)₂-(CH₂)₁₀-COOMg、CaOCO-(CH₂)₁₀-(S)₂-(CH₂)₁₀-COOCa、LiOCO-(CH₂)₁₂-(S)₂-(CH₂)₁₂-COOLi、NaOCO-(CH₂)₁₂-(S)₂-(CH₂)₁₂-COONa、KOCO-(CH₂)₁₂-(S)₂-(CH₂)₁₂-COOK、MgOCO-(CH₂)₁₂-(S)₂-(CH₂)₁₂-COOMg、CaOCO-(CH₂)₁₂-(S)₂-(CH₂)₁₂-COOCa、LiOCO-(CH₂)₁₄-(S)₂-(CH₂)₁₄-COOLi、NaOCO-(CH₂)₁₄-(S)₂-(CH₂)₁₄-COONa、KOCO-(CH₂)₁₄-(S)₂-(CH₂)₁₄-COOK、MgOCO-(CH₂)₁₄-(S)₂-(CH₂)₁₄-COOMg、CaOCO-(CH₂)₁₄-(S)₂-(CH₂)₁₄-COOCa、LiOCO-(CH₂)₁₆-(S)₂-(CH₂)₁₆-COOLi、NaOCO-(CH₂)₁₆-(S)₂-(CH₂)₁₆-COONa、KOCO-(CH₂)₁₆-(S)₂-(CH₂)₁₆-COOK、MgOCO-(CH₂)₁₆-(S)₂-(CH₂)₁₆-COOMg、CaOCO-(CH₂)₁₆-(S)₂-(CH₂)₁₆-COOCa、LiOCO-(CH₂)₁₈-(S)₂-(CH₂)₁₈-COOLi、NaOCO-(CH₂)₁₈-(S)₂-(CH₂)₁₈-COONa、KOCO-(CH₂)₁₈-(S)₂-(CH₂)₁₈-COOK、MgOCO-(CH₂)₁₈-(S)₂-(CH₂)₁₈-COOMg、和CaOCO-(CH₂)₁₈-(S)₂-(CH₂)₁₈-COOCa。

[0081] 通式(1)的化合物可以单独使用或以两种以上的组合使用。

[0082] 通式(2)的化合物可以单独使用或以两种以上的组合使用。

[0083] 关于橡胶组合物中的选自由通式(1)和(2)组成的组中的至少一种化合物的总量,

例如,相对于100g的橡胶组分,化合物中的COOM基团的总量为2mmol ~ 20mmol。在一个实施方案中,相对于100g的橡胶组分,橡胶组合物中的选自通式(1)和(2)组成的组中的至少一种化合物的总量为2mmol以上、3mmol以上、4mmol以上、5mmol以上、6mmol以上、7mmol以上、8mmol以上、9mmol以上、10mmol以上、12mmol以上、14mmol以上、16mmol以上、或18mmol以上。在另一个实施方案中,相对于100g的橡胶组分,橡胶组合物中的选自通式(1)和(2)组成的组中的至少一种化合物的总量为20mmol以下、18mmol以下、16mmol以下、14mmol以下、12mmol以下、10mmol以下、9mmol以下、8mmol以下、7mmol以下、6mmol以下、5mmol以下、4mmol以下、或3mmol以下。

[0084] 除了橡胶组分和所述通式的化合物以外,根据本发明的橡胶组合物还可以包括在橡胶组合物中使用的已知的组分。已知的组分的实例包括填料如二氧化硅和炭黑;硫化剂(交联剂)、硫化促进剂、硫化延迟剂、防老剂、硬脂酸、氧化锌、增强剂、软化剂、硫化助剂、着色剂、阻燃剂、润滑剂、发泡剂、热塑性树脂、热固性树脂、增塑剂、加工助剂、抗氧化剂、防焦剂、紫外线防护剂、抗静电剂、着色防止剂、和油。这些分别可以单独使用或以两种以上的组合使用。

[0085] -填料

[0086] 已知的填料如炭黑和二氧化硅可以适当地选择并且用作填料。

[0087] (炭黑)

[0088] 炭黑没有特别限制,并且可以根据用途适当地选择。例如,炭黑可以为FEF、SRF、HAF、ISAF、和SAF级的炭黑。炭黑可以单独使用或以两种以上的组合使用。

[0089] 炭黑的氮吸附比表面积(N_2SA)没有特别限制,并且其可以为例如 $20m^2/g \sim 250m^2/g$ 。炭黑的 N_2SA 根据JIS K 6217-2:2001来测量。

[0090] (二氧化硅)

[0091] 二氧化硅没有特别限制,并且可以根据应用来使用。例如,其可以为一般等级的二氧化硅,或已经用硅烷偶联剂等进行了表面处理的特殊二氧化硅。

[0092] 二氧化硅可以单独使用或以两种以上的组合使用。

[0093] 二氧化硅的实例包括湿式二氧化硅(含水硅酸)、干式二氧化硅(硅酸酐)、硅酸钙、和硅酸铝,其中优选湿式二氧化硅。

[0094] 湿式二氧化硅可以为沉淀二氧化硅。沉淀二氧化硅为通过在制造的初始阶段,在相对高的温度和中性至碱性pH范围内进行反应溶液的反应以生长二氧化硅一次颗粒,然后将它们控制在酸性pH范围内,使一次颗粒聚集而获得的二氧化硅。

[0095] 二氧化硅的十六烷基三甲基溴化铵吸附比表面积(CTAB比表面积)没有特别限制,并且可以适当地调节。二氧化硅的CTAB比表面积可以为例如 $70m^2/g \sim 250m^2/g$ 。

[0096] 在本说明书中,CTAB比表面积是指根据ASTM D3765-92测量的值。注意的是二氧化硅表面上的每分子十六烷基三甲基溴化铵的吸附截面积为 $0.35nm^2$,并且将由CTAB吸附量计算的比表面积(m^2/g)定义为CTAB比表面积。

[0097] 二氧化硅的BET比表面积没有特别限制,并且可以适当地调节。二氧化硅的BET比表面积可以为例如 $100m^2/g \sim 250m^2/g$ 。

[0098] 在本说明书中,BET比表面积是指用BET法确定的比表面积。BET比表面积可以根据ASTM D4820-93来测量。

[0099] 相对于100质量份的橡胶组分,橡胶组合物中的填料的量为例如20质量份~150质量份。

[0100] 在一个实施方案中,相对于100质量份的橡胶组分,填料的量为20质量份以上、30质量份以上、40质量份以上、50质量份以上、60质量份以上、70质量份以上、80质量份以上、90质量份以上、100质量份以上、110质量份以上、120质量份以上、130质量份以上、或140质量份以上。在另一个实施方案中,相对于100质量份的橡胶组分,填料的量为150质量份以下、140质量份以下、130质量份以下、120质量份以下、110质量份以下、100质量份以下、90质量份以下、80质量份以下、70质量份以下、60质量份以下、50质量份以下、40质量份以下、或30质量份以下。

[0101] -橡胶组合物的制备方法

[0102] 除了橡胶组合物包括橡胶组分和上述通式的化合物以外,橡胶组合物的制备方法没有特别限制,并且可以使用已知的橡胶组合物的制备方法。

[0103] 例如,当橡胶组合物的制备包括非生产工序(也称为非生产性混炼工序)和生产工序(也称为生产性混炼工序)时,橡胶组合物可以通过以下来制备:将不包含硫化体系(硫化剂和硫化促进剂)的橡胶组分;通式的化合物的一部分或全部;填料;和如硬脂酸等其它组分在非生产工序中混炼,并且将硫化体系和氧化锌等添加至由非生产工序中获得的混炼物,并且将混合物在生产工序中混炼。

[0104] 在一个实施方案中,当橡胶组合物的制备包括非生产工序和生产工序时,在非生产工序添加通式的化合物的全部。在另一个实施方案中,当橡胶组合物的制备包括非生产工序和生产工序时,在非生产工序中添加通式的化合物的一部分,并且在生产工序中添加剩余的通式的化合物。

[0105] 当橡胶组合物的制备包括非生产工序和生产工序时,非生产工序可以包括仅一个步骤或包括两个步骤。

[0106] (橡胶制品)

[0107] 根据本发明的橡胶制品为使用上述任一种橡胶组合物制备的橡胶制品。橡胶制品的实例包括轮胎;防振橡胶;隔震橡胶;软管;带如输送带;橡胶垫(MT垫);橡胶履带;波纹管(空气弹簧);气动卡盘如风镐(air picker)和空气夹钳(air gripper);橡胶轴承如桥梁用橡胶轴承;橡胶被覆链式防坠落装置;和办公设备用橡胶如OA辊。

[0108] 在一个实施方案中,橡胶制品为选自由以下组成的组中的至少一种:轮胎;防振橡胶;隔震橡胶;软管;带如输送带;橡胶垫(MT垫);橡胶履带;波纹管(空气弹簧);气动卡盘如风镐(air picker)和空气夹钳(air gripper);橡胶轴承如桥梁用橡胶轴承;橡胶被覆链式防坠落装置;和办公设备用橡胶如OA辊。

[0109] -轮胎

[0110] 根据本发明的轮胎为使用上述任一种橡胶组合物制备的轮胎。

[0111] 除了使用任何上述橡胶组合物以外,轮胎没有特别限制,并且可以采用已知的轮胎构造和制造方法。轮胎中的构件的实例包括胎面部、胎肩部、胎侧部、胎圈部、带束层、和胎体。

[0112] 实施例

[0113] 将基于实施例更详细地描述本发明,所述实施例仅为说明性目的,并且不应被解

释为限制本发明的范围。在实施例中,除非另有说明,共混量以质量份计。

[0114] 实施例中使用材料的详情如下。

[0115] 苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR):苯乙烯含量10重量%,乙烯基含量40mol%,数均分子量201,000,重均分子量211,000

[0116] 通式(1)的化合物: $\text{SH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$

[0117] 比较化合物1: $\text{SHCH}_2\text{COONa}$

[0118] 比较化合物2: $\text{SH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$

[0119] 填料:炭黑,由Tokai Carbon Co.,Ltd.制造,“Seast7HM”N234

[0120] 蜡:由Seiko-Chemical Co.,Ltd.制造的“SUNTIGHT”

[0121] 防老剂:由Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.,Ltd.制造的“NOCRAC 6C”

[0122] 硫化促进剂1:双(2-苯并噻唑基)过硫化物

[0123] 硫化促进剂2:N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺

[0124] (实施例1)

[0125] 通过用表1中列出的配方进行非生产工序和生产工序获得硫化橡胶。在非生产工序中,将橡胶组合物的最高温度调节为150°C。在生产工序中,将橡胶组合物的最高温度调节为110°C。通式(1)的化合物的共混量为使得相对于100g的SBR,COONa基团的摩尔数为5mmol。

[0126] (比较例1~3)

[0127] 除了将橡胶组合物的配方改变为表1中所列的配方以外,以与实施例1相同的方式获得硫化橡胶。在比较例2和3中,将比较化合物共混,使得比较化合物COONa基团或COOH基团的摩尔数等于实施例1的通式(1)的化合物的COONa基团的摩尔数。

[0128] 对所获得的硫化橡胶进行以下滞后损耗测量。

[0129] -滞后损耗测量

[0130] 使用万能材料试验机(由INSTRON制造),在温度为25°C、应变为10%或应变为300%以及速度为200mm/秒下进行加载-卸载试验,并且测量能量损耗的比例。在比较例1的各滞后损耗为100的情况下,将其它实施例和比较例的滞后损耗表示为指数。结果列于表1。结果表明的是,在10%应变下的滞后损耗越小,低发热性越好,并且在300%应变下的滞后损耗越大,耐久性越好。

[0131] 表1

| | | 比较例 1 | 比较例 2 | 比较例 3 | 实施例 1 | | |
|--------|-------------------|--|-------|-------|-------|-----|-----|
| [0132] | 橡胶组合物的 配方(质量份) | 非生产工序 | SBR | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | | 填料 | 50 | 50 | 50 | 50 | |
| | | 硬脂酸 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | | 蜡 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | | 防老剂 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | | H ₂ SCH ₂ COONa | - | 0.57 | - | - | |
| | | HS(CH ₂) ₁₀ COOH | - | - | 1.1 | - | |
| | | HS(CH ₂) ₁₀ COONa | - | - | - | 1.2 | |
| | 生产工序 | 硫磺 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | |
| | 硫化促进剂 1 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | | |
| | 硫化促进剂 2 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | | |
| | 氧化锌 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | | |
| | 物性 | 滞后损耗, 10% | 100 | 111 | 56 | 65 | |
| | | 滞后损耗, 300% | 100 | 113 | -(破裂) | 106 | |

[0133] 从表1可以理解的是,使用根据本发明的橡胶组合物的硫化橡胶可以改善低应变下的滞后损耗和高应变下的滞后损耗之间的平衡。

[0134] 产业上的可利用性

[0135] 根据本发明,可以提供一种橡胶组合物,其可以改善橡胶在低应变下的滞后损耗和橡胶在高应变下的滞后损耗之间的平衡。进一步,根据本发明,可以提供一种橡胶制品,其在低应变下的滞后损耗和在高应变下的滞后损耗之间的平衡优异。