(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119546467 A
(43)申请公布日 2025.02.28

(21)申请号 202380052836.3
(22)申请日 2023.07.14
(30)优先权数据
63/389,127 2022.07.14 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.01.09
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2023/070198 2023.07.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/015956 EN 2024.01.18
(71)申请人 住友化学先进技术有限责任公司即住化电子材料公司
地址 美国亚利桑那州凤凰城东沃特金斯3832号
申请人 住友化学株式会社
(72)发明人 俊弘信冈
马里·迪亚塔·V·凯塔
(74)专利代理机构 北京恒律知识产权代理有限公司 11416
专利代理师 解辉
(51)Int.Cl.
B60C 1/00(2006.01)
C07F 7/18(2006.01)
C09C 1/30(2006.01)
C08K 3/34(2006.01)

权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

用于重型车辆轮胎胎面的含间苯三酚树脂的橡胶组合物

(57)摘要

提供了一种硅烷基添加剂、包含该添加剂的橡胶制剂、具有用该添加剂制成的胎面部分的轮胎、以及形成这些产品的方法。根据本发明的优选实施方案的未固化橡胶制剂包括(1)橡胶主聚合物或聚合物共混物,例如天然橡胶和/或合成橡胶;(2)增强二氧化硅填料;(3)亚甲基供体化合物;(4)含有一个或多个前述网格形成聚合物部分的硅烷,以及(5)间苯三酚树脂。特别地,网格优选能够原位生成。所述固化橡胶制剂应包含二氧化硅,在橡胶基质中,具有与其耦合的承载路径增强互穿聚合物网格,而不是通过硫化物键直接与橡胶链耦合。

CN 119546467 A

1.一种橡胶组合物,包含:

(a)橡胶聚合物或聚合物共混物;

(b)至少一种有机硅烷偶联剂;

(c)至少一种增强填料,所述增强填料与所述至少一种有机硅烷偶联剂反应;

(d)至少一种亚甲基供体化合物;

(e)至少一种间苯三酚树脂;和

(f)至少一种供硫化合物。

2.根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中橡胶组分(a)为所述橡胶组合物总重量的约25至约95重量%;有机硅烷偶联剂(b)为每100份橡胶聚合物0.05份至30份有机硅烷偶联剂(b);与有机硅烷偶联剂(b)反应的增强填料(c)为每100份橡胶聚合物1份至150份增强填料;亚甲基供体化合物(d)为每100份橡胶聚合物0.1份至30份亚甲基供体化合物;间苯三酚树脂(e)为每100份橡胶聚合物0.1份至10份间苯三酚树脂;供硫化合物(f)为每100份橡胶化合物0.1份至5份供硫化合物。

3.根据权利要求2所述的橡胶组合物,其中所述橡胶聚合物(a)选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、聚丁二烯(BR)、丁二烯的多种共聚物、异戊二烯的共聚物、溶液苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR)、乳液苯乙烯-丁二烯橡胶(ESBR)、乙烯-丙烯三元共聚物(EPDM)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR),以及通过烷氧基硅烷基、含锡基团、氨基、羟基、羧酸基团、聚硅氧烷基团、环氧基或酞菁基团中的至少一个改性的功能化橡胶。

4.根据权利要求2所述的橡胶组合物,其中所述橡胶聚合物(a)包括天然橡胶或天然橡胶和丁二烯橡胶的混合物。

5.根据权利要求2所述的橡胶组合物,其中所述增强填料(c)选自纤维、颗粒或片状结构,所述纤维、颗粒或片状结构包含准金属氧化物或具有表面羟基的金属氧化物。

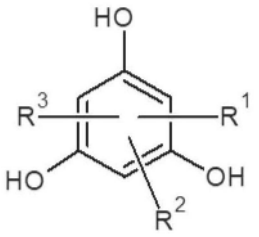
6.根据权利要求5所述的橡胶组合物,其中所述增强填料(c)包括沉淀二氧化硅。

7.根据权利要求2所述的橡胶组合物,其中所述亚甲基供体化合物(d)选自多异氰酸酯、多异氰脲酸酯、环氧树脂、氨基树脂和聚氨酯。

8.根据权利要求7所述的橡胶组合物,其中所述氨基树脂选自1,1,3,3-四甲氧基甲基脲、1,3,3-三甲氧基甲基脲、1,3-双甲氧基甲基脲、1,1-双甲氧基甲基脲、1,1,3,3-四乙氧基甲基脲、1,3,3-三乙氧基甲基脲、1,3-双乙氧基甲基脲、1,1-双乙氧基甲基脲、1,1,3,3-四丙氧基甲基脲、1,3,3-三丙氧基甲基脲、1,3-双丙氧基甲基脲、1,1-双丙氧基甲基脲、1,1,3,3-四丁氧基甲基脲、1,1,3,3-四苯氧基甲基脲、N-(1,3,3-三乙氧基甲基脲基甲基)-1,1,3,3-四乙氧基甲基脲、N,N′-双-(1,1,3-三乙氧基甲基脲基甲基)-1,3-双乙氧基甲基脲、N,N′-双-(1,1,3-三乙氧基甲基脲基甲氧基甲基)-1,3-双乙氧基甲基脲、N,N,N′,N′,N″,N″-六甲氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″-五甲氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N″-四甲氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″,N″-六乙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″-五乙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N″-四乙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″,N″-六丙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″-五丙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N″-四丙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″,N″-六苯氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″-五苯氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺和N,N,N′,

N″-四苯氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺。

9.根据权利要求2所述的橡胶组合物,其中所述间苯三酚树脂(e)具有式(I)所示的结构:



(I)

其中,R^1、R^2和R^3中至少一个与第二间苯三酚单元结合形成二取代的亚甲基桥,其中,R^1、R^2和R^3中的第二个为氢原子,或者与第三间苯三酚单元结合形成另一个二取代的亚甲基桥,其中,R^1、R^2和R^3中的第三个为氢原子。

10.根据权利要求9所述的橡胶组合物,其中所述间苯三酚树脂为固体,其中所述间苯三酚树脂具有权利要求9中所示的化学结构,其中形成的所述二取代的亚甲基桥为异丙基桥。

11.根据权利要求9所述的橡胶组合物,其中所述间苯三酚树脂为固体,所述间苯三酚树脂具有权利要求9中所示的化学结构,其中形成的所述二取代的亚甲基桥为2,2二取代的丁烷桥。

12.根据权利要求9所述的橡胶组合物,其中所述间苯三酚树脂为固体,其中所述间苯三酚树脂具有权利要求9中所示的化学结构,其中形成的所述二取代的亚甲基桥为2,2二取代的4-甲基戊烷桥。

13.根据权利要求2所述的橡胶组合物,其中所述固体间苯三酚树脂为间苯三酚与酮在酸性催化剂存在下的反应产物。

14.根据权利要求12所述的橡胶组合物,其中所述固体间苯三酚树脂如权利要求12所述,其中所述酮选自由丙酮、甲基乙基酮(MEK)和甲基异丁基酮(MIBK)。

15.根据权利要求2所述的橡胶组合物,其中所述供硫化合物(f)为硫。

16.一种制备权利要求2所述的橡胶组合物的方法。

17.一种固化橡胶组合物,所述固化橡胶组合物由权利要求2所述的组合物制备。

18.一种制品,所述制品包含权利要求17所述的固化橡胶组合物。

19.根据权利要求18所述的制品,其中所述制品为轮胎的部件。

用于重型车辆轮胎胎面的含间苯三酚树脂的橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明总体涉及用于例如大型卡车和公共汽车的重型车辆轮胎的橡胶化合物。更具体地说,本发明涉及一种用于卡车和公共汽车轮胎胎面的环保、节能的橡胶化合物,其不含间苯二酚,但出乎意料地为此类橡胶化合物提供了优异的滚动阻力性能。

背景技术

[0002] 由于美国国家公路交通安全管理局(NHTSA)和环境保护署(EPA)颁布的企业平均燃油经济性(CAFE)标准、温室气体(GHG)议定书和其他立法,以及加拿大运输部和加拿大卫生部颁布的法规以及欧洲的欧盟轮胎标签,轮胎的燃油效率进一步降低的需求尚未得到满足。确定燃油效率的一种方法是检查橡胶组合物的滚动阻力,这可以通过橡胶组合物的各种机械性能来确定。简单来说,橡胶成分的滚动阻力越低,轮胎的燃油效率就越高。

[0003] 通常,本领域已知通过在轮胎胎面橡胶组合物中添加二氧化硅或含硫有机硅烷偶联剂可以改善各种性能,例如湿牵引力和滚动阻力。因此,专利号为50-88150的日本专利示出了,通过在橡胶混合物中添加含有二氧化硅和硫原子的硅烷化合物,此种对冬季轮胎的处理使轮胎胎面具有改善的防滑性。同样,专利号为EP 0299074的欧洲专利建议在包含二氧化硅的橡胶组合物中使用官能化的烷氧基硅烷作为增强填料。类似地,专利号为5,227,425的美国专利(其公开内容以引用的方式整体并入本文中)公开了轮胎胎面组合物,其中橡胶组分是在溶液中制备的共轭二烯和含乙烯基芳香族化合物的共聚物,并且其中炭黑填料部分地或全部地被二氧化硅和硅烷偶联剂取代,硅烷偶联剂是在混合过程中与聚合物分开添加的。

[0004] 然而,这些橡胶化合物无法承受重型车辆所需的负载,例如重量超过13000磅的商用中型卡车或重量超过26000磅的重型卡车。这些橡胶化合物更适合小型轮胎,例如乘用车和轻型卡车上使用的轮胎。

[0005] 人们曾尝试解决提供具有包括二氧化硅的增强天然橡胶应力-应变特性的高承载胎面组合物的问题,以便为卡车或公共汽车等应用的轮胎提供节能的胎面。公布号为US2020/0140661 A1的美国专利申请(现为专利号为11,267,955的美国专利)提供了一种这样的尝试,其公开并要求保护一种橡胶化合物,该橡胶化合物含有天然橡胶、可与特殊硅烷偶联剂(例如六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)官能化硅烷)反应的增强填料(例如二氧化硅)和基于间苯二酚或间苯二酚-甲醛树脂的二级网格。在该专利中,值得注意的是,间苯三酚被认为是一种潜在的含活性氢化合物。然而,如下文所述,间苯三酚不是间苯三酚树脂。此外,值得注意的是,该专利要求保护与增强填料反应的六甲氧基甲基三聚氰胺官能化硅烷。该专利的新颖性被认为在于此,并且它没有要求保护使用相对硅烷独立且分开的六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)。

[0006] 另一方面,间苯二酚-甲醛树脂,也称为RF树脂或间苯二酚树脂,是由间苯二酚和甲醛的反应产物,已广泛应用于包括橡胶混炼在内的各种应用中。在橡胶化合物制剂中,固体RF树脂长期以来一直用于增强橡胶性能,例如橡胶与增强材料之间的粘合性能以及制品

(例如轮胎、皮带和软管产品)的动态性能。

[0007] 这些树脂的问题在于间苯二酚树脂通常含10％至20％未反应或游离的间苯二酚。在平衡各重要性能时,游离间苯二酚的量可能是一个关键因素,而游离间苯二酚的存在可能会带来问题。例如,游离间苯二酚可以在橡胶混炼过程中挥发。这种挥发通常被称为发烟,从而给橡胶混合过程带来额外的问题。此外,游离间苯二酚的存在会增加间苯二酚树脂的吸湿性,从而产生储存和处理问题。

[0008] 此外,甲醛多年来一直被用于生产间苯二酚-甲醛树脂。鉴于其广泛使用、毒性和挥发性,甲醛存在潜在的健康和环境问题。2011年,美国国家毒理学计划将甲醛列为已知人类致癌物。因此,含有间苯二酚或间苯二酚-甲醛树脂化合物的橡胶组合物目前已不被新轮胎制造商所接受。

[0009] 公开号为WO2021/141934的WIPO专利规定使用间苯三酚树脂代替间苯二酚或间苯二酚-甲醛树脂,但前提是未使用任何硅烷添加剂。也就是说,与上文引用的许多其他专利一样,这些树脂仅适用于轻型车辆轮胎中使用的橡胶组合物,因为这些专利或轮胎中没有使用硅烷添加剂。

[0010] 因此,需要开发一种高承载橡胶化合物,该化合物具有增强天然橡胶的应力应变特性和硅基胎面的燃油效率,以用于重型车辆(例如,中型到重型卡车和公共汽车)轮胎应用。

发明内容

[0011] 为了开发不含间苯二酚或甲醛的高燃料效率的重型卡车和公共汽车轮胎,本发明人研制了由天然橡胶、二氧化硅、特种硅烷偶联剂、六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)(独立于硅烷偶联剂)和间苯三酚树脂组成的橡胶化合物制剂。令人惊讶且出乎意料的是,与含有间苯二酚的化合物相比,这些橡胶制剂表现出更好的燃油效率和耐用性。本发明为卡车和公共汽车提供了一种更好的天然橡胶-二氧化硅胎面化合物,不含任何间苯二酚或甲醛。

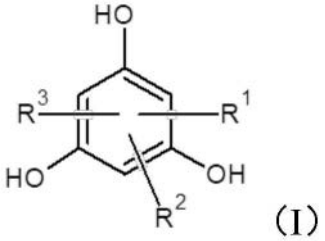
[0012] 本发明的至少一个方面可以体现在一种橡胶组合物中,该橡胶组合物包含:(a)橡胶聚合物或聚合物共混物;(b)至少一种有机硅烷偶联剂;(c)至少一种可与至少一种有机硅烷偶联剂反应的增强填料;(d)至少一种亚甲基供体化合物;(e)至少一种间苯三酚树脂;和(f)至少一种供硫化合物。在各种实施方案中,所述橡胶组合物包括上述成分,其中橡胶组分(a)为基于橡胶组合物总重量的约25至约95重量％;有机硅烷偶联剂(b)为每100份橡胶聚合物0.05份至30份有机硅烷偶联剂(b);与有机硅烷偶联剂(b)反应的增强填料(c)为每100份橡胶聚合物1份至150份增强填料;亚甲基供体化合物(d)为每100份橡胶聚合物0.1份至30份亚甲基供体化合物;间苯三酚树脂(e)为每100份橡胶聚合物0.1份至10份间苯三酚树脂;供硫化合物(f)为每100份橡胶化合物0.1份至5份供硫化合物。

[0013] 在一个或多个实施方案中,橡胶聚合物(a)可选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、聚丁二烯(BR)、丁二烯的多种共聚物、异戊二烯的共聚物、溶液苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR)、乳液苯乙烯-丁二烯橡胶(ESBR)、乙烯-丙烯三元共聚物(EPDM)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR),以及通过至少一个烷氧基硅烷基、含锡基团、氨基、羟基、羧酸基团、聚硅氧烷基团、环氧基或酞菁基团改性的功能化橡胶。在其他更具体的实施方案中,所述橡胶聚合物包括天然橡胶或天然橡胶和丁二烯橡胶的混合物。

[0014] 在这些和其他实施方案中,增强填料(b)可以选自纤维、颗粒或片状结构,该纤维、颗粒或片状结构包含准金属氧化物或具有表面羟基的金属氧化物。在相同或其他实施方案中,所述增强填料(b)包括沉淀二氧化硅。

[0015] 在这些和其他实施方案中,亚甲基供体化合物(d)可以选自多异氰酸酯、多异氰脲酸酯、环氧树脂、氨基树脂和聚氨酯。在这些和其他实施方案中,可以包括氨基树脂,该氨基树脂选自:1,1,3,3-四甲氧基甲基脲、1,3,3-三甲氧基甲基脲、1,3-双甲氧基甲基脲、1,1-双甲氧基甲基脲、1,1,3,3-四乙氧基甲基脲、1,3,3-三乙氧基甲基脲、1,3-双乙氧基甲基脲、1,1-双乙氧基甲基脲、1,1,3,3-四丙氧基甲基脲、1,3,3-三丙氧基甲基脲、1,3-双丙氧基甲基脲、1,1-双丙氧基甲基脲、1,1,3,3-四丁氧基甲基脲、1,1,3,3-四苯氧基甲基脲、N-(1,3,3-三乙氧基甲基脲基甲基)-1,1,33-四乙氧基甲基脲、N,N′-双-(1,1,3-三乙氧基甲基脲基甲基)-1,3-双乙氧基甲基脲、N,N′-双-(1,1,3-三乙氧基甲基脲基甲氧基甲基)-1,3-双乙氧基甲基脲、N,N,N′,N′,N″,N″-六甲氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″-五甲氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N″-四甲氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″,N″-六乙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″-五乙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N″-四乙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″,N″-六丙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″-五丙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N″-四丙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″,N″-六苯氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″-五苯氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺和N,N,N′,N″-四苯氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺。

[0016] 在这些和其他实施方案中,间苯三酚树脂(e)具有式(I)所示的结构:

[0017] 

(I)

[0018] 其中,R^1、R^2和R^3中至少一个与第二间苯三酚单元结合形成二取代的亚甲基桥,其中,R^1、R^2和R^3中的第二个为氢原子,或者与第三间苯三酚单元结合形成另一个二取代的亚甲基桥,其中,R^1、R^2和R^3中的第三个为氢原子。更具体地,间苯三酚树脂可以为固体。应当理解,在一个或多个实施方案中,间苯三酚树脂可以具有如上所述的化学结构,并且因此可以具有异丙基桥,该异丙基桥具有二取代的亚甲基桥的化学结构。在其他实施方案中,间苯三酚树脂可以具有如上所述的化学结构,并且因此可以具有2,2二取代丁烷桥作为二取代的亚甲基桥的化学结构。在又一些实施方案中,间苯三酚树脂可以具有如上所述的化学结构,并且因此可以具有2,2二取代的、4-甲基戊烷桥作为二取代的亚甲基桥的化学结构。

[0019] 还应当理解,橡胶组合物中使用的固体间苯三酚树脂可以是间苯三酚和酮在酸性催化剂存在下的反应产物。该酮可以选自由丙酮、甲基乙基酮(MEK)和甲基异丁基酮(MIBK)。

[0020] 一般而言,应理解,供硫化合物(f)可以为硫。

[0021] 本发明的一个或多个其他方面体现在上述橡胶组合物的制备方法。

[0022] 本发明的其他方面体现在由上述橡胶组合物制备的固化橡胶组合物。应当理解,

本发明的其他方面可通过包含该固化橡胶组合物的制品(例如轮胎部件)来获得。

具体实施方式

[0023] 卡车轮胎和其他重型车辆轮胎包括由多个可收缩橡胶带和复合材料制成的可扩展结构。例如,内衬层上方的层由粘合到橡胶中的细纺织纤维帘线组成,称为胎体或外壳。胎体和外壳是可互换的术语。许多轮胎胎体都是由一层或两层胎体帘布层构成的。所述轮胎胎体可以在胎体橡胶化合物内包含钢丝、聚酯、尼龙或人造丝帘线织物。在轮胎制造过程中,可以将带束层系统布置在胎体部分的顶部(径向外侧)。胎面板或胎冠部分可布置在带束层系统和/或胎体的顶部(径向外侧)。所述胎面部分与道路接触,并被配置成可增强轮胎的性能和耐用性。主要特性包括操控性、牵引力、滚动阻力和耐磨性。

[0024] 在本文的说明书和权利要求书中,下列术语和表述应按指示理解。

[0025] 除了在工作实施例或另有说明的地方以外,说明书和权利要求书中所述的表示材料量、反应条件、持续时间、材料量化性质等的所有数字应理解为在所有情况下都由术语“约”修饰。此外,当权利要求书中提供了表格中的数字时,应当理解,当同一表格中针对相同属性、数量等的大多数或许多其他数字低于提供的数字时,该数字将意味着“或更少”。相反,当权利要求书中提供了表格中的数字时,应当理解,当同一表格中针对相同属性、数量等的大多数或许多其他数字高于所提供的数字时,该数字将意味着“或更多”。

[0026] 除非本文另有说明或与上下文明显矛盾或除非要求特定顺序,否则本文描述的所有方法均可按任何合适的顺序执行。本文提供的任何及所有示例或示例性语言(例如,“例如”)的使用仅旨在更好地阐明本发明,并且除非另有声明,否则不对本发明的范围构成限制。

[0027] 说明书中的任何语言都不应被解释为表明任何未要求保护的要素对于本发明的实践至关重要。

[0028] “例如(for instance)”一词与“例如(for example)”具有相同的含义。

[0029] 应当理解,本文所述的任何数值范围包括该范围内的所有子范围以及此类范围或子范围的各个端点的任意组合。

[0030] 如本文所用,化学计量下标的整数值是指分子种类,而化学计量下标的非整数值是指基于分子量平均值、数均平均值或摩尔分数的分子种类的混合物。

[0031] 在以下描述中,除非另有说明,否则所有重量%均基于有机材料的总重量%,并且本文给出的所有范围包括其间的所有子范围以及其间范围和/或子范围的任意组合。

[0032] 本文中使用的“橡胶聚合物”是含有至少两个碳碳双键和包括碳原子的一个或多个链或其混合物的主链的有机聚合物。在本发明的一个实施方案中,橡胶聚合物可以是选自由二烯基弹性体和橡胶中的至少一种。橡胶聚合物可以是本领域中公知的任何一种,并且已在许多文献中描述,其中两个实例通过引用并入本文。

[0033] 术语“橡胶聚合物”并不排除聚合物的某些部分可能暂时或永久地处于部分或完全结晶状态。本说明书中使用的术语尽可能与Vanderbilt Rubber Handbook,RF Ohm编辑,RTVanderbilt Company,Inc.,Norwalk,CT,1990;和Manual For The Rubber Industry,T.Kempermann,S.Koch,J.Sumner编辑,BayerAG,Leverkusen,Germany,1993中出现的术语相同。

[0034] 术语“一级网格”是指通过固化包中的交联剂硫化而交联的橡胶聚合物网格。

[0035] 术语互穿网格是指橡胶化合物中的聚合成分在化合物内部不与一级网格发生共价相互作用。

[0036] 合适的橡胶聚合物(即该组合物的橡胶组分)的一些代表性非限制性实例包括选自由天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、聚丁二烯(BR)、各种丁二烯共聚物、各种异戊二烯共聚物、溶液苯乙烯-丁二烯橡胶(SSBR)、乳液苯乙烯-丁二烯橡胶(ESBR)、乙烯-丙烯三元共聚物(EPDM)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)及其组合。据了解,天然橡胶(NR)包括来自各种天然植物来源的橡胶,包括但不限于橡胶树、蒲公英、银胶菊等。

[0037] 用于制备本文中的橡胶聚合物的合适单体可以选自:共轭二烯(例如异戊二烯和1,3-丁二烯的非限制性实例);和合适的乙烯基芳族化合物(例如苯乙烯和α甲基苯乙烯的非限制性实例)及其组合。橡胶聚合物可以为硫固化橡胶。所述二烯基弹性体或橡胶可选择为顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶中的至少一种,包括天然橡胶和合成聚异戊二烯橡胶,更具体地说是天然橡胶、乳液聚合制备的苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶、有机溶液聚合制备的苯乙烯/丁二烯橡胶、3,4-聚异戊二烯橡胶、异戊二烯/丁二烯橡胶、苯乙烯/异戊二烯/丁二烯三元共聚物橡胶、顺式-1,4-聚丁二烯、中等乙烯基聚丁二烯橡胶(35-50％乙烯基)、高乙烯基聚丁二烯橡胶(50-75％乙烯基)、苯乙烯/异戊二烯共聚物、乳液聚合制备的苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三元共聚物橡胶和丁二烯/丙烯腈共聚物橡胶。乳液聚合衍生的苯乙烯/丁二烯橡胶(ESBR)也被考虑用作本文使用的二烯基橡胶,包括具有相对传统的苯乙烯含量(即结合苯乙烯为20％至28％)的ESBR,或者对于某些应用,具有中等至相对较高的结合苯乙烯含量(即结合苯乙烯含量为28％至45％)的ESBR。乳液聚合制备的苯乙烯/丁二烯/丙烯腈三元共聚物橡胶(其中含有2至40重量％的结合丙烯腈)也可考虑用作本文使用的二烯基橡胶。

[0038] 所述橡胶聚合物也可以是功能化橡胶。功能化橡胶是通过至少一个含有碳或氢以外的原子的功能基团改性的橡胶。该功能基团一般为烷氧基硅烷基、含锡基团、氨基、羟基、羧酸基团、聚硅氧烷基团、环氧基等,或这些功能基团的组合。在制备合成橡胶的过程中,可以通过将用于制造橡胶的单体与含有官能团的单体、引发剂或终止单元共聚,将官能团引入橡胶聚合物中。

[0039] 或者,可以通过将功能基团接枝到已经形成的橡胶聚合物上,用功能基团改性橡胶聚合物。

[0040] 功能化的橡胶聚合物可以与其他非功能化的橡胶聚合物组合使用。该混合物可含有每百份橡胶至少约5至约95份的至少一种苯乙烯-丁二烯橡胶,该橡胶用至少一种选自酞菁基、含锡基团、羟基、环氧基、羧酸酯基、氨基、烷氧基硅烷基和硫化基的基团进行官能化,其中苯乙烯含量为0至约12重量％,并且每百份橡胶约5至约95份含有至少一种另外的橡胶聚合物。根据DSC测试,功能化橡胶聚合物(橡胶)在未硫化状态下的玻璃化转变温度(Tg)通常为-120至-10℃。

[0041] 在本发明的另一个实施方案中,橡胶聚合物可以是被烷氧基硅烷衍生物功能化或改性的二烯聚合物。可以使用硅烷官能化有机溶液聚合制备的苯乙烯-丁二烯橡胶和硅烷官能化有机溶液聚合制备的1,4-聚丁二烯橡胶。这些橡胶组合物是已知的;参见例如申请号为5,821,290的美国专利,其全部内容通过引用并入本文。

[0042] 在本发明的另一个实施方案中,橡胶聚合物是被锡衍生物功能化或改性的二烯聚

合物。苯乙烯和丁二烯的锡偶联共聚物可以这样制备,例如,通过在苯乙烯和1,3-丁二烯单体共聚反应期间,通常在聚合反应结束时或接近结束时,在有机溶剂溶液中引入锡偶联剂。这种锡偶联苯乙烯-丁二烯橡胶对于本领域技术人员来说是公知的;参见例如公开号为5,268,439的美国专利,其全部内容通过引用并入本文。实际上,至少约50%、优选约60%至约85%的锡与苯乙烯-丁二烯橡胶的丁二烯单元结合,形成锡-二烯基键。

[0043] 天然橡胶(NR)的特性在重型车辆轮胎、公共汽车轮胎和卡车轮胎的制造中特别有用。其中一个重要原因是由于天然橡胶中顺式-1,4-聚异戊二烯含量高、分子量大、且具有应变诱导结晶的能力。在本发明的一个实施方案中,橡胶聚合物包括天然橡胶,或天然橡胶和合成橡胶的混合物。优选地,当橡胶聚合物为橡胶混合物时,橡胶制剂应包括至少约10重量%的天然橡胶,优选约30重量%的天然橡胶,更优选至少约50重量%的天然橡胶,甚至更优选至少约70重量%的天然橡胶。

[0044] 未固化橡胶组合物优选包含增强填料。增强填料应为模量高于橡胶组合物的橡胶聚合物的材料,并且应能够在固化橡胶组合物受到应变时吸收应力。增强填料可以是与有机硅烷偶联剂反应的材料,可以包括纤维,颗粒和片状结构。它们可以由无机矿物、硅酸盐、二氧化硅、粘土、陶瓷和硅藻土组成。与有机硅烷偶联剂反应的增强填料可以是离散颗粒,也可以是聚集体或附聚物形式的颗粒群。有机硅烷偶联剂可以与填料表面发生反应。颗粒沉淀二氧化硅可用作与有机硅烷偶联剂反应的增强填料,特别是当二氧化硅具有反应性表面硅醇时。二氧化硅可以以水合形式提供或通过与水反应转化为水合形式。增强填料的用量可以为每100份橡胶聚合物1至150份增强填料,更具体地说,每100份橡胶聚合物25至90份增强填料,并且更具体地说,每100份橡胶聚合物40至80份增强填料。

[0045] 与有机硅烷偶联剂反应的增强填料的代表性非限制性实例包括至少一种准金属氧化物或金属氧化物,例如热解二氧化硅、沉淀二氧化硅、二氧化钛、铝硅酸盐、氧化铝和硅质材料(包括粘土和滑石粉)及其组合。

[0046] 在本文的一个或多个实施方案中,增强填料可以是单独使用的二氧化硅或者与一种或多种其他填料(例如不与有机硅烷偶联剂反应的有机和/或无机填料)组合使用的二氧化硅。一个代表性的非限制性实例是二氧化硅和炭黑的组合,例如用于各种橡胶产品的增强填料,包括轮胎胎面的非限制性实例。氧化铝可以单独使用,也可以与二氧化硅结合使用。本文中的术语“氧化铝”是指氧化铝或A1203。氧化铝在橡胶组合物中的使用是已知的;参见例如公开号为5,116,886的美国专利和EP 631982,二者的全部内容通过引用并入本文。

[0047] 与有机硅烷偶联剂具有反应性的增强填料可作为有机硅烷偶联剂的载体。其他可用作载体的填料与有机硅烷偶联剂不发生反应。填料的非反应性特性通过使用有机溶剂在大于50%的负载硅烷中提取有机硅烷偶联剂的能力来证明。提取程序在公开号为6,005,027的美国专利中进行了描述,该专利的全部内容通过引用并入本文。非反应性载体的代表性材料包括但不限于多孔有机聚合物和炭黑。载体上可负载的有机硅烷偶联剂的量优选为载体和有机硅烷偶联剂总重量的0.1%至70%,更优选为10%至50%。

[0048] 在本发明的一个非限制性实施方案中,可以与对有机硅烷偶联剂具有反应性的增强填料混合的其它填料对与其混合的有机硅烷偶联剂基本上是惰性的,例如炭黑或有机聚合物。在另一实施方案中,可以将至少两种可与有机硅烷偶联剂反应的增强填料混合在一

起并且可以与其反应。具有准金属羟基表面官能团的增强填料,例如具有表面硅烷醇官能团的二氧化硅和其他硅质颗粒,可与含有金属羟基表面官能团的增强填料,例如氧化铝和其他硅质填料组合使用。

[0049] 在本发明的一个实施方案中,沉淀二氧化硅被用作与有机硅烷偶联剂反应的增强填料。在本发明的优选实施方案中,二氧化硅填料的特征在于,其布鲁诺尔(Brunauer)、埃米特(Emmett)和泰勒(Teller,BET)表面积(使用氮气测量)为约40至约600m^2/g,优选为约50至约300m^2/g,更优选为约100至约220m^2/g。本文使用美国化学学会期刊第60卷第304页(1930年)中描述的测量表面积的BET法。在又一优选实施方案中,二氧化硅的典型特征是邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的吸收值为约100至约350,优选为约150至约300,更优选为约200至约250。在其他实施方案中,与有机硅烷偶联剂反应的增强填料可以为氧化铝和铝硅酸盐填料,并且具有约80至约220m^2/g的CTAB表面积。CTAB表面积是通过pH值为约9的十六烷基三甲基溴化铵测定的外部表面积;其测量方法在ASTM D 3849中进行了描述。

[0050] 汞孔隙表面积是通过汞孔隙率法测定的比表面积。在该技术中,经过热处理后,汞渗透到样品的孔隙中,以去除挥发物。在更具体的实施方案中,设置条件使用100毫克样品,在105℃和环境大气压下2小时内去除挥发物,并采用从环境压力到2000巴压力的测量范围。此类评估可根据Winslow等人在ASTM公报第39页(1959)中描述的方法或根据DIN 66133进行;对于此类评估,可使用CARLO-ERBA孔隙率仪2000。可与硅烷反应的有用的增强填料包括二氧化硅,其平均汞孔隙比表面积为约100至约300m^2/g,优选为约150至约275m^2/g,更优选为约200至约250m^2/g。

[0051] 对于可与有机硅烷偶联剂反应的增强填料而言,合适的孔径分布包括二氧化硅、氧化铝和铝硅酸盐的非限制性实例,根据这种汞孔隙率评估,本文认为其直径小于10nm的孔占5%或更少;直径为10至100nm的孔占约60%至约90%;直径为100至1000nm的孔占约10%至约30%;直径大于1000nm的孔占约5%至约20%。这些增强填料通常可以预期具有通过电子显微镜测定的约0.005至约0.075mm范围内的平均最终粒度,优选为约0.01至约0.05mm,尽管粒子的平均尺寸可以更小或更大。本发明可使用各种市售二氧化硅,例如那些可从PPG工业公司中以HI-SIL商标获得的二氧化硅,特别是HI-SIL 210和243;可从Solvay获得的二氧化硅,例如ZEOSIL 1165MP;可从Evonik获得的二氧化硅,例如VN2和VN3等,以及可从Huber获得的二氧化硅,例如HUBERSIL 8745。

[0052] 在本发明的一个实施方案中,填料可包括可与有机硅烷偶联剂反应的增强填料,其量为约15至约95重量%的沉淀二氧化硅、氧化铝和/或铝硅酸盐,优选为二氧化硅,并且相应地,约5至约85重量%的CTAB值为约80至约150的炭黑,更优选地,填料可包括约60至约95重量%的所述二氧化硅、氧化铝和/或铝硅酸盐,优选为二氧化硅,并且相应地,约40至约50重量%的炭黑。沉淀二氧化硅、氧化铝和/或铝硅酸盐填料和炭黑可以在硫化橡胶的制造过程中预先混合或者混合在一起。使用时,每100份橡胶聚合物可添加0.5份至10份炭黑。

[0053] 轮胎胎面部分通常采用炭黑填料配制。炭黑为胎面提供了优异的耐磨性,从而使轮胎的行驶里程更高、使用寿命更长。当使用二氧化硅作为填料时,二氧化硅在整个橡胶基质中的分散可以被反转为高摩擦二氧化硅-二氧化硅和橡胶-二氧化硅相互作用。这种摩擦会影响轮胎的特性,例如滚动阻力。在轮胎制剂中添加常规硅烷可通过限制二氧化硅-二氧化硅相互作用的内部摩擦和将聚合物链固定在二氧化硅表面来降低滚动阻力。然而,不受

理论的束缚,人们认为硅烷通过硫与橡胶链结合可增加天然橡胶的反式含量,如JI Cuneen,Rubber Chemistry and Technology,第33卷,第445页,1960年;以及JI Cuneen和FW Shipley,Journal ofPolymer Science,第36卷,第77页,1959年中所讨论的。这可能会对耐磨性等性能产生不利影响。此外,严重限制链的流动性可能会影响天然橡胶进行应变诱导结晶的能力,并损害耐磨性和抗撕裂性。

[0054] 传统硅烷直接与聚合物链发生反应,并降低主要橡胶网格的关键性能。标准氨基树脂-间苯二酚体系可以通过互穿网格增强一级聚合物网格,但可能会产生不可逆的应变并导致关键性能的下降。不受理论的束缚,人们认为有机硅烷与HMMM和间苯三酚树脂发生反应,形成一种互穿网格,从而强化了从一种填料到另一种填料的负载转移,并减少了填料聚集体之间的摩擦。填料界面处热固性互穿网格的浓度吸引了应变最小处的热固性材料。

[0055] 通过对二氧化硅进行疏水处理可以降低滚动阻力。增加有效填料体积可提高耐磨性和抗撕裂性。此外,二级聚合物网格可以增加胎面在静态和动态变形下的强度和刚度。

[0056] 这种承载路径增强互穿网格聚合被认为是从与有机硅烷偶联剂发生反应的增强填料表面(尤其是二氧化硅表面)开始生长的。这些有机硅烷偶联剂可以在橡胶混合和/或固化过程中起到引发剂或共引发剂的作用。由此产生的增强互穿网格可能会为填料直接周围的橡胶相产生额外的物理和化学链缠结点。这些缠结以及由此产生的互穿聚合物网格和二氧化硅被认为形成了一种分层结构,其模量梯度可用于在静态和动态变形过程中将负载从橡胶聚合物链转移到二氧化硅,从而增强抗撕裂和耐磨性并减少磨损。填料表面发生的互穿聚合物网格聚合,可以使得填料表面形成网格结构,增加填料的有效体积。这种网格结构和有效填料体积产生额外的增强作用,这也有助于提高耐磨性。

[0057] 不受理论的束缚,人们认为这种聚合物网格是由增强的互穿聚合物网格亚甲基供体化合物和间苯三酚树脂形成的。正如本领域技术人员所理解的,互穿网格也可以称为二级网格。不受理论的束缚,二级网格是指两个在宏观尺度上无法区分的离散聚合物网格。形成承载路径增强互穿网格的间苯三酚树脂包括但不限于以二取代亚甲基键连接的间苯三酚。

[0058] 在本发明的一个实施方案中,亚甲基供体化合物是氨基树脂。氨基树脂可以为含-NH的化合物与甲醛和醇反应形成的树脂。更优选地,所述氨基树脂衍生自2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪、苯并胍胺、尿素、甘脲和聚(甲基)丙烯酰胺。

[0059] 亚甲基供体化合物的用量可以为每100份橡胶聚合物0.1至30份亚甲基供体化合物,更具体地说每100份橡胶聚合物0.2至15份亚甲基供体化合物,甚至更具体地说每100份橡胶聚合物0.3至10份亚甲基供体化合物。

[0060] 亚甲基供体化合物的代表性和非限制性实例为1,1,3,3-四甲氧基甲基脲、1,3,3-三甲氧基甲基脲、1,3-双甲氧基甲基脲、1,1-双甲氧基甲基脲、1,1,3,3-四乙氧基甲基脲、1,3,3-三乙氧基甲基脲、1,3-双乙氧基甲基脲、1,1-双乙氧基甲基脲、1,1,3,3-四丙氧基甲基脲、1,3,3-三丙氧基甲基脲、1,3-双丙氧基甲基脲、1,1-双丙氧基甲基脲、1,1,3,3-四丁氧基甲基脲、1,1,3,3-四苯氧基甲基脲、N-(1,3,3-三乙氧基甲基脲基甲基)-1,1,3,3-四乙氧基甲基脲、N,N′-双-(1,1,3-三乙氧基甲基脲基甲基)-1,3-双乙氧基甲基脲、N,N′-双-(1,1,3-三乙氧基甲基脲基甲氧基甲基)-1,3-双乙氧基甲基脲、N,N,N′,N′,N″,N″-六甲氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″-五甲氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三

胺、N,N,N′,N″-四甲氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″,N″-六乙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″-五乙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N″-四乙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″,N″-六丙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″-五丙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N″-四丙氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″,N″-六苯氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、N,N,N′,N′,N″-五苯氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺和N,N,N′,N″-四苯氧基甲基-[1,3,5]三嗪-2,4,6-三胺、1,3,4,6-四-甲氧基甲基-四氢-咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5-二酮、1,3,4,6-四-乙氧基甲基-四氢-咪唑并[4,5-J]咪唑-2,5-二酮、1,3,4,6-四-丙氧基甲基-四氢-咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5-二酮、1,3,4,6-四-苯氧基甲基-四氢-咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5-二酮、1,3,4-三-乙氧基甲基-四氢-咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5-二酮、1,4-双-乙氧基甲基-四氢-咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5-二酮、1,3,4,-三-甲氧基甲基-四氢-咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5-二酮和1,3,4,-三-苯氧基甲基-四氢-咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5-二酮。

[0061] 亚甲基供体化合物可以通过商业途径获得。例如,氨基树脂可从PERFERE,正式地,从INEOS Melamine GmbH,以商品名RESIMENE®747ULF、RESIMENE®755、RESIMENE®757、RESIMENE®764、RESIMENE®CE 8824ULF和MAPRENAL®UF 134/60B购买。

[0062] 在一个实例中,有机硅烷偶联剂具有通式(Ia):

[0063] $(R^2O)_a(R^3)_{3-a}Si(R^4XH)$

[0064] 其中每个R^2独立地为氢、具有1至10个碳原子且任选地具有至少一个氧原子的烷基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有2至10个碳原子的烯基、具有6至12个碳原子的芳基或具有7至12个碳原子的芳烷基,更优选地为具有1至3个碳原子的烷基,甚至更优选地为乙基;每个R^3独立地为具有1至3个碳原子的烷基或苯基;R^4为具有1至10个碳原子且任选地具有至少一个氧原子的亚烷基、具有3至10个碳原子的环亚烷基、具有2至10个碳原子的亚烯基、具有6至12个碳原子的亚芳基、具有7至14个碳原子的亚芳烷基,更优选为具有1至6个碳原子的亚烷基,甚至更优选为亚丙基;X为一个或多个硫原子,优选平均为2至10个,甚至更优选平均为2至4个。

[0065] 含有式(Ia)所示官能团的硅烷的代表性非限制性的实例包括3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三丙氧基硅烷、3-巯基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-巯基丙基二甲基乙氧基硅烷、巯基甲基三乙氧基硅烷、4-巯基-3,3-二甲基丁基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基乙氧基-[1,3,2]二氧杂硅烷、3-巯基丙基-(3-羟基-2-甲基丙氧基)-5-甲基-[1,3,2]二氧杂硅烷、6-巯基已基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-乙基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-甲基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-乙基-3,3-二甲基-4-氨基丁基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-脲丙基三乙氧基硅烷、3-脲丙基三甲氧基硅烷及其混合物。

[0066] 式(Ia)中的硅烷偶联剂的用量可以为每100份橡胶聚合物0.05至30份巯基硅烷偶联剂,更具体地,每100份橡胶聚合物0.5至15份巯基硅烷偶联剂,甚至更具体地,每100份橡胶聚合物1至10份巯基硅烷偶联剂。

[0067] 式(Ia)的有机硅烷可以商购获得。例如,巯基硅烷偶联剂可以从Momentive Performance Materials,Inc.购买,商品名为Si263、Usi-5301、SilquestA-189、Z-6062、

KBM-803.MTMO、GENIOSIL®GF 70和S810。

[0068] 在另一实例中,所述有机硅烷偶联剂为具有如下通式(Ib)的硅烷:

[0069] $(R^2O)_aR^3_{3-a}Si(R^4)X^1R^4Si(R^3_{3-a}(R^2O)_a)$

[0070] 其中每个R^2独立地为氢、具有1至10个碳原子且任选地具有至少一个氧原子的烷基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有2至10个碳原子的烯基、具有6至12个碳原子的芳基或具有7至12个碳原子的芳烷基,更优选地为具有1至3个碳原子的烷基,甚至更优选地为乙基;每个R^3独立地为具有1至3个碳原子的烷基或苯基;R^4为具有1至10个碳原子且任选地具有至少一个氧原子的亚烷基、具有3至10个碳原子的环亚烷基、具有2至10个碳原子的亚烯基、具有6至12个碳原子的亚芳基、具有7至14个碳原子的亚芳烷基,更优选为具有1至6个碳原子的亚烷基,甚至更优选为亚丙基;X为一个或多个硫原子,优选平均为2至10个,甚至更优选平均为2至4个。

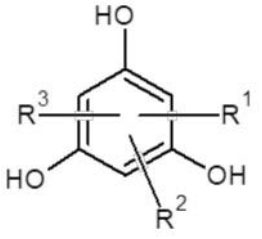
[0071] 含有式(Ib)所示官能团的硅烷的代表性非限制性实例包括双(三丙氧基硅丙基)四硫化物、双(三乙氧基硅丙基)四硫化物、双(三甲氧基硅乙基)四硫化物、双(三甲氧基甲基)四硫化物、双(三丙氧基硅丙基)二硫烷、双(三乙氧基硅乙基)四硫化物、双(三乙氧基硅甲基)四硫化物、双(3-三乙氧基硅丙基)二硫烷、双[3-(三乙氧基硅基)丙基]-二硫化物、双[3-(三乙氧基硅基)丙基]过硫化物、3,3'-双-(三乙氧基硅丙基)二硫化物、双[3-(三乙氧基硅基)丙基]过二硫化物、双(三乙氧基硅基)-4,5-二硫代辛烷、双(三丙氧基硅丙基)二硫化物、双(三乙氧基硅丙基)二硫化物、双(三甲氧基硅乙基)二硫化物、双(三乙氧基硅乙基)二硫化物、双(三乙氧基硅甲基)二硫化物。

[0072] 式(Ib)中的硅烷偶联剂的用量可以为每100份橡胶聚合物0.05至30份有机硅烷偶联剂,更具体地,每100份橡胶聚合物0.5至15份有机硅烷偶联剂,甚至更具体地,每100份橡胶聚合物1至10份有机硅烷偶联剂。

[0073] 式(Ib)的有机硅烷,其中X^1平均代表四个硫,可以商业获得。例如,Si69偶联剂可以从Evonik公司商购。Crosile 69 TESPT可从广州Ecopower购买。Z6940可从Owen Corning公司购买。A-1289可从Momentive Performance Materials公司购买。KBE-846可从Shin-Etsu公司购买。此外,分子式(Ib)的有机硅烷可以以商品名Si75、HP1589、JH-S75、TESPD购买,其中X^1代表平均两个硫。

[0074] 在另一个实施方案中,有机硅烷与含氢化合物共价连接。

[0075] 本发明的橡胶组合物还可以包含间苯三酚树脂,该间苯三酚树脂在标准条件下可以为固体。一种固体间苯三酚树脂,包含多个一般由式(II)定义的间苯三酚单元

[0076] 

(II)

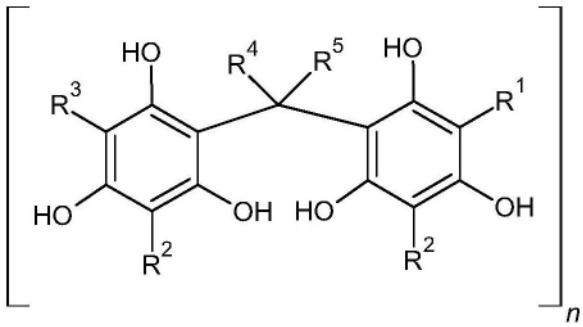
[0077] 其中,R^1、R^2和R^3中至少一个与第二间苯三酚单元结合形成二取代的亚甲基桥,其中R^1、R^2和R^3中的第二个为氢原子,或者与第三间苯三酚单元结合形成另一个二取代的亚甲基桥,其中R^1、R^2和R^3中的第三个可以为氢原子。式(II)中采用的结构旨在表示R^1、R^2或R^3的

二取代的亚甲基桥可以键合到芳环上的2、4或6位。另外，R^1、R^2或R^3的氢原子也位于2、4或6位。本领域技术人员将理解，芳香环内未与羟基结合的任何碳原子均可与R^1、R^2或R^3键合，并且将包括氢原子或为二取代的亚甲基桥的一部分。

[0078] 一般而言，二取代的亚甲基桥连接至从亚甲基桥延伸出的至少两个C1至C10烷基。在另一个实施方案中，亚甲基桥包括从其延伸出的至少两个C1至C5烷基。在又一个实施方案中，亚甲基桥包括从其延伸出的至少两个C1至C4烷基。在又一个实施方案中，亚甲基桥包括从其延伸出的至少两个C1至C3烷基。在又一个实施方案中，亚甲基桥包括从其延伸出的至少两个C1至C2烷基。

[0079] 更具体地说，本发明的间苯三酚树脂可以描述为如式(III)所示。

[0080]



(III)

[0081] 其中左侧间苯三酚单元中的R^1已被替换为如2位所示的二取代的亚甲基桥，右侧间苯三酚单元中的R^3已被替换为5位取代。左边的R^3和右边的R^1也可以为与本文所示相同的二取代的亚甲基桥，或者可以为氢原子，而在本实施方案中R^2可以为氢原子。R^4和R^5可以相同或不同，为烷基。在一个实施方案中，R^4和R^5可以都为甲基，其中形成的二取代的亚甲基桥为异丙基桥。在另一个实施方案中，R^4可以为乙基，R^5可以为甲基，其中形成的二取代的亚甲基桥为2,2二取代的丁烷桥。在又一实施方案中，R^4可为异丙基且R^5可为甲基，其中形成的二取代的亚甲基桥为2,2二取代的4-甲基戊烷桥。

[0082] 该树脂呈二聚体、三聚体、四聚体、五聚体及五以上聚体分布，单体含量低于40％即可与树脂配合使用。间苯三酚树脂的用量可以为每100份橡胶聚合物0.1至15份间苯三酚树脂，更具体地，每100份橡胶聚合物0.5至10份间苯三酚树脂，甚至更具体地，每100份橡胶聚合物1至5份间苯三酚树脂。

[0083] 还可将供硫化合物加入到橡胶组合物中。供硫化合物可用于交联橡胶聚合物以形成交联一级网格。不受理论的束缚，据信供硫化合物在固化条件下供给硫原子。供硫化合物通常由两个以上的硫原子结合在一起形成硫原子链。多硫化物和单质硫是供硫化合物，优选硫，S_8。

[0084] 硫化可以在供硫化合物(通常称为硫化剂)存在下进行。它与含有碳碳双键的橡胶聚合物发生反应，形成交联或固化的橡胶。合适的硫-硫化剂的一些非限制性实例包括例如元素硫(游离硫)或供硫化合物，例如氨基二硫化物、聚合多硫化物或硫-烯烃加合物的非限制性实例。在制备橡胶组合物的方法中，在被称为生产性混合步骤的混合步骤中，以通常的量加入这些和其它已知的和常规的硫化剂。

[0085] 供硫化合物的用量通常为约0.1至约5phr，更优选约1至约3phr，甚至更优选约1.5至约2.5phr。

[0086] 橡胶组合物可以与其他常用的添加剂材料混合，例如缓凝剂和促进剂、加工添加

剂(例如油)、树脂(例如增粘树脂)、增塑剂、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂和抗臭氧剂、胶溶剂等。根据橡胶组合物的预期用途,以常规量使用这些和/或其它橡胶添加剂。

[0087] 如果需要的话,也可以使用硫化促进剂。硫化促进剂的非限制性实例包括苯并噻唑、烷基秋兰姆二硫化物、胍衍生物和硫代氨基甲酸酯。此类促进剂的其它实例包括但不限于巯基苯并噻唑、四甲基秋兰姆二硫化物、四苄基秋兰姆二硫化物、苯并噻唑二硫化物、二苯胍、二硫代氨基甲酸锌、烷基酚二硫化物、丁基黄原酸锌、N-二环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺、N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺、N-氧基二乙烯苯并噻唑-2-亚磺酰胺、N,N-二苯基硫脲、二硫代氨基甲酰基亚磺酰胺、N,N-二异丙基苯并噻唑-2-亚磺酰胺、锌-2-巯基甲苯咪唑、二硫代双(N-甲基哌嗪)、二硫代双(N-β-羟基乙基哌嗪)和二硫代双(二苄基胺)。在另一个实施方案中,其他额外的硫供体包括例如秋兰姆和吗啉衍生物。在更具体的实施方案中,此类供体的代表包括但不限于二硫化二吗啉、四硫化二吗啉、四甲基秋兰姆四硫化物、苯并噻唑-2,N-二硫代吗啉、硫塑料、六硫化二五亚甲基秋兰姆和二硫化己内酰胺。

[0088] 可以使用促进剂来控制硫化所需的时间和/或温度,并改善硫化产品的性能。在本发明的一个实施方案中,可以使用单一促进剂体系,即主促进剂。在另一个实施方案中,常规且优选地,主促进剂的用量总量为约0.5至约4phr,优选约0.8至约2.0phr。在优选的实施方案中,可以使用主促进剂和辅促进剂的组合,其中辅促进剂的用量较小,例如约0.05至约3phr,以活化并改善硫化橡胶的性能。在又一实施方案中,还可使用延迟作用促进剂。在又一实施方案中,还可使用硫化阻滞剂。适合的促进剂类型为那些的非限制性实例,例如胺、二硫化物、胍、硫脲、噻唑、秋兰姆、亚磺酰胺、二硫代氨基甲酸盐、黄原酸盐及其组合。在优选的实施方案中,主促进剂为亚磺酰胺。在另一个实施方案中,如果使用辅促进剂,则辅促进剂可以为胍、二硫代氨基甲酸盐或秋兰姆化合物,例如二硫化四苄基秋兰姆,其用量为约0.1至约0.3phr,更优选约0.2phr。

[0089] 可选的增粘树脂的用量为约0.5至约10phr,优选约1至约5phr。在优选实施方案中,加工助剂的量范围为约1至约50phr。作为非限制性实例,合适的加工助剂可以包括芳香族、环烷族和/或石蜡族加工油及其组合。在又一个实施方案中,抗氧化剂的优选量为约1至约5phr。作为非限制性实例,代表性抗氧化剂包括二苯基对苯二胺和其它的,例如,Vanderbilt Rubber Handbook(1978),第344-346页中所公开的那些,该文献以引用方式并入本文中。在又一个实施例中,抗臭氧剂的优选量范围为约1至约5phr。可选的脂肪酸的优选量(可以包括硬脂酸的非限制性实例)范围为约0.5至约3phr。

[0090] 氧化锌的优选量范围为约2至约5phr。蜡(例如微晶蜡)的优选量范围为约1至约5phr。胶溶剂的优选量范围为约0.1至约1phr。作为非限制性实例,合适的胶溶剂包括五氯硫酚、二苯氨基二苯基二硫化物及其组合。

[0091] 在本发明的一个实施方案中,橡胶组合物含有间苯三酚树脂,并且橡胶组合物优选包括(a)至少一种用于形成一级网格的橡胶聚合物,(b)至少一种能够与有机硅烷偶联剂反应的增强填料;(c)至少一种承载路径增强互穿网格形成亚甲基供体化合物;(d)至少一种能够与增强填料反应的有机硅烷偶联剂,(e)至少一种间苯三酚树脂和(f)至少一种供硫化合物,尤其是硫(S_8),或至少一种供硫化合物,尤其是硫(S_8)。橡胶聚合物可包含一种或多种橡胶组分,其中橡胶组分总计约为100phr(每百份橡胶中的份数)。在本发明的一个实施方案中,天然橡胶应占橡胶组合物主要聚合物共混部分的约50至100phr,优选约75至

100phr。增强填料可包括橡胶组合物的约1至约150phr,优选约15至90phr,更优选约20至55phr。在本发明的一个实施方案中,增强填料为二氧化硅,优选为沉淀二氧化硅。有机硅烷偶联剂本身和/或形成承载路径增强互穿网格的材料(形成网格的亚甲基供体和间苯三酚树脂)可以包括制剂中增强填料重量的约6%至50%,优选为增强填料重量的约8%至25%,更优选为制剂中增强填料重量的约12%至25%。

[0092] 因此,在一个或多个实施方案中,所述橡胶组合物包含:

[0093] (a)橡胶聚合物或聚合物混合物;

[0094] (b)至少一种有机硅烷偶联剂;

[0095] (c)至少一种可与有机硅烷偶联剂反应的增强填料;

[0096] (d)至少一种亚甲基供体树脂;

[0097] (e)至少一种间苯三酚树脂;和

[0098] (f)可选地,至少一种供硫化合物。

[0099] 在另一个实施方案中,所述橡胶组合物包括基于橡胶组合物总重量约25至约95重量%的橡胶组分、基于橡胶组合物总重量约2至约70重量%的可与有机硅烷偶联剂反应的增强填料、基于橡胶组合物总重量约0.2至约25重量%的亚甲基供体树脂、基于橡胶组合物总重量约0.2至约25重量%的间苯三酚树脂以及基于橡胶组合物总重量约0.2至约5重量%的供硫化合物。

[0100] 在所述固化的橡胶组合物中,通过使所述橡胶组合物经受高温并持续足以使橡胶聚合物或橡胶聚合物混合物(a)与至少一种供硫化合物发生反应的时间,一级聚合物网格被固化以形成交联橡胶聚合物或交联聚合物混合物。

[0101] 在本发明的另一个实施方案中,提供本文所述橡胶组合物的方法包括将至少一种增强填料、至少一种亚甲基供体树脂、至少一种有机硅烷偶联剂、至少一种间苯三酚树脂、以及可选的至少一种供硫化合物与橡胶组分(例如天然橡胶)以有效量混合。在根据本发明的方法的一个实施方案中,有机硅烷偶联剂的有效量可以为基于橡胶组合物的总重量的约0.2至约20重量%,优选约0.5至约15重量%,更优选约2至约10重量%。橡胶组分的有效量可以为基于橡胶组合物总重量的约25至约95重量%,优选约50至约90重量%,更优选约60至约80重量%。与有机硅烷偶联剂反应的增强填料的有效量可以为基于橡胶组合物总重量的约2至约70重量%,优选约5至约55重量%,更优选约20至约50重量%。有机树脂的有效量可以为基于橡胶组合物总重量的约0.2至约25重量%,优选约2至约15重量%,更优选约5至约10重量%。含活性氢化合物(e)的有效量可以为基于橡胶组合物总重量的约0.2至约25重量%,优选约2至约15重量%,更优选约5至约10重量%。供硫化合物的有效量可以为基于橡胶组合物总重量的约0.2至约5重量%,优选约0.5至约2.5重量%,更优选约1至约2重量%。

[0102] 在本发明的另一个实施方案中,制备橡胶组合物的方法可以可选地包括在模制橡胶组合物之前、期间和/或之后固化所述橡胶组合物。硫化橡胶组合物应含有足量的承载路径增强互穿网格,以有助于提高模量和改善耐磨性。

[0103] 在本发明的一个实施方案中,将有机硅烷偶联剂单独添加到含有橡胶聚合物组分的工艺混合物中。可以认为增强填料与有机硅烷偶联剂发生偶联或原位反应,形成有机硅烷偶联剂与填料以化学方式键合的增强填料。

[0104] 在本发明的一个实施方案中,制备橡胶组合物的方法包括多个步骤。在非生产性

步骤(i)中,橡胶组分、增强填料、亚甲基供体树脂和有机硅烷在反应性机械加工条件下混合。如本文所用,表述“反应性机械加工条件”应理解为机械加工设备(例如挤出机、啮合混合器或切向混合器)内普遍存在的高温、停留时间和剪切条件,这些条件足以实现下列一项或多项情况。

[0105] 有机硅烷偶联剂与增强填料上的水发生水解的反应过程,可以形成烷氧基甲氨基官能硅醇。这些硅醇与增强填料的反应过程可能与填料形成共价化学键。增强填料聚集体可能会分解成较小的聚集体和/或单个填料颗粒。当分散到橡胶聚合物中时,增强填料可以与水解并随后缩合的烷氧基甲基氨基官能硅烷共价结合。

[0106] 在非生产性步骤(ii)中,将亚甲基供体和间苯三酚树脂添加到步骤(i)的混合物中。在非生产性步骤(ii)中,将所有组分(在该实施方案中,供硫化合物除外)在反应性机械加工条件下混合,其中在机械加工设备(例如挤出机、啮合混合器或切向混合器)内普遍存在高温、停留时间和剪切的条件,这些条件足以实现下列一项或多项,即,橡胶聚合物、与水解并随后缩合的步骤(i)的有机硅烷偶联剂共价结合的增强填料、亚甲基供体和间苯三酚树脂在混合物中的分散;和/或与水解并随后缩合的有机硅烷偶联剂共价结合的增强填料与亚甲基供体和间苯三酚树脂的反应;和/或可选地,亚甲基供体与间苯三酚树脂的反应形成分散在一级网格内的承载路径增强互穿网格并提供未固化的橡胶组合物。

[0107] 如果在步骤(ii)中未添加亚甲基供体或间苯三酚树脂,则可以在第二个非生产性混合步骤(ii)中添加缺失的成分。

[0108] 在生产性步骤(iii)中,将供硫化合物(f)添加到步骤(ii)的混合物中。

[0109] 在步骤(i)、(ii)或(iii)中的任意步骤中,都可以将其他组分添加到橡胶组合物中。其他组分的代表性和非限制性实例包括活化剂、加工助剂、促进剂、蜡、油、抗臭氧剂和抗氧化剂。

[0110] 橡胶组合物通常在混合设备中在高剪切条件下进行混合,在混合过程中橡胶组合物会自发升温,这主要是由于橡胶混合物中发生的剪切和相关摩擦所致。

[0111] 在本发明的优选实施方案中,步骤(i)中的所需量的橡胶聚合物、增强填料、亚甲基供体和有机硅烷偶联剂的混合物在连续或非连续进行的混合步骤(i)中在反应性机械加工条件下大体上均匀地混合。当可能发生过热累积并且橡胶组合物可能需要冷却时,可以采用非连续混合。橡胶的冷却将避免或最小化橡胶组合物中的橡胶聚合物组分或其他组分的热分解。优选地,混合步骤(i)在100℃至200℃的温度下进行,更优选在140℃至180℃的温度下进行。

[0112] 在步骤(iii)中,至少一种供硫化合物(f)连同其他硫化促进剂可以与来自步骤(ii)的橡胶组合物混合。混合应在非反应性机械加工条件下完成。本文使用的表述“非反应性机械加工”条件应理解为是指在机械加工设备(例如挤出机、啮合混合器、切向混合器或辊磨机)中普遍存在的低于环境温度、环境温度或略微升高的温度、停留时间和剪切的条件,这些条件足以使供硫化合物(例如硫化剂)和硫化促进剂分散到步骤(ii)的橡胶组合物中,而不会导致橡胶组合物发生任何明显的硫化。在步骤(iii)中有利地采用低温和低剪切。

[0113] 在步骤(iii)中,停留时间可以有很大变化,通常选择完全分散硫化剂。大多数情况下,停留时间范围为0.5至30分钟,优选5至20分钟。

[0114] 步骤(iii)中使用的温度范围为5℃至150℃,优选30℃至120℃,更优选50℃至110℃。这些温度低于反应性机械加工条件所用的温度,以防止或抑制硫可固化橡胶的过早固化(有时称为橡胶组合物的焦化),这可能在较高温度下发生。

[0115] 可使橡胶组合物的温度在例如步骤(iii)期间或之后或步骤(i)和步骤(ii)之间或步骤(ii)和步骤(iii)之间冷却至50℃或更低。

[0116] 在本发明的另一个实施方案中,当需要模制并固化橡胶组合物时,将橡胶组合物放置在所需的模具中,并加热到至少约130℃至高达约200℃,持续1至60分钟,以使橡胶硫化。

[0117] 根据本发明的优选的实施方案,优选用于形成轮胎胎面部分的橡胶组合物包括(a)橡胶主聚合物或聚合物共混物,(b)增强二氧化硅填料颗粒,(c)能够形成承载路径增强互穿网格的亚甲基供体,其可原位生成,(d)可与增强填料反应的有机硅烷偶联剂和/或(e)含活性氢的化合物,即至少一种间苯三酚树脂,其中组分(b)、(c)、(d)和(e)有助于前述承载路径增强互穿网格。

[0118] 本文中的橡胶组合物可用于各种用途。在本发明的一个实施方案中,提供了一种制品,其中至少一种组件是本文所述的固化橡胶组合物。在本文的另一个实施方案中,提供了一种轮胎,其中至少一个部件(例如胎面)是本文所述的固化橡胶组合物。

[0119] 在另一个优选的实施方案中,例如,橡胶组合物可用于制造诸如鞋底、软管、密封件、电缆护套、垫圈和其他工业品之类的物品。此类物品可以通过本领域技术人员显而易见的各种已知和常规的方法来构建、成型、模制和固化。特别地,根据本发明的组合物和方法特别适合于制造轮胎,特别是卡车或公共汽车轮胎。

[0120] 实施例

[0121] 为了证明本发明的实践,准备并测试了以下实施例。然而,这些实施例不应被视为限制本发明的范围。权利要求书将用于限定本发明。缩写PG的意思是间苯三酚。

[0122] PG树脂的实施例1

[0123] 将440.0g间苯三酚、628.7g丙酮、349.3g酸性阳离子交换催化剂(DIAION PK212LH,三菱化学公司)加入到烧瓶中,加热至70℃,在约70℃下保持反应24小时。然后加入0.4克25%氢氧化钠溶液。然后通过真空蒸馏至155℃去除溶剂。当温度达到155℃时,释放真空并将树脂从烧瓶中排出。

[0124] 表1列出了利用天然橡胶制备橡胶组合物所用的成分。该组合物含有与双[3-(三乙氧基硅基)丙基]四硫化物(TESPT)或巯基硅烷偶联剂偶联的二氧化硅、亚甲基供体化合物和间苯二酚或间苯二酚树脂作为对照。该组合物含有巯基硅烷偶联剂、亚甲基供体化合物和合成的间苯三酚树脂。“非生产性”组合是指未固化的材料组合,“生产性”组合用于产生固化的组合物。为了说明卡车、公共汽车轮胎胎面的现有技术,还制备了含有N121炭黑的组合物。

[0125] 所有四种制剂(TESPT、巯基硅烷偶联剂、六(甲氧基甲基)三聚氰胺与间苯二酚或间苯二酚-甲醛树脂(Penacolite),以及巯基硅烷偶联剂六(甲氧基甲基)三聚氰胺与间苯三酚树脂)均在内部橡胶混合器中混合,采用的混合程序包括三个连续的非生产性混合步骤,然后是最终的生产性(固化)混合物。含有TESPT的二氧化硅制剂在所有3次非生产性处理过程中均在145℃下进行150秒的热处理。将含有亚甲基供体化合物和树脂的二氧化硅制

剂在第一次非生产性步骤中在155℃下热处理150秒,在第二次非生产性步骤中在150℃下热处理150秒,在第三次非生产性步骤中在140℃下热处理150秒。用于原位聚合承载路径增强互穿网格的六(甲氧基甲基)三聚氰胺和间苯二酚、Penacolite或间苯三酚树脂分别在第二个和第三个非生产性阶段添加。六(甲氧基甲基)三聚氰胺和间苯二酚的phr含量为优化值,以确保固化化合物的肖氏A硬度在卡车轮胎制剂的典型范围内(肖氏A硬度为60-65),并实现物理和动态性能的最佳平衡。将表1所示的橡胶组合物在160℃下固化15分钟。所得的动态和物理特性分别如下表2和表3所示。

[0126] 表1

[0127]

	试样 1	试样 2	试样 3	试样 4	试样 5
第一非生产性					
天然橡胶 [1]	100	100	100	100	100
二氧化硅 [2]	50	50	50	50	0

	炭黑[3]	5	5	5	5	30
	TDAE 过程油	1	1	1	1	1
	TESPT 硅烷	4	0	0	0	0
	六(甲氧基甲基)三聚氰胺(HMMM)	0	3.7	3.7	3.7	0
	(3-硫丙基)三乙氧基硅烷	0	2.3	2.3	2.3	0
	氧化锌	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硬脂酸	1	1	1	1	1
	第一非生产性全部	162.5	164.5	164.5	164.5	133.5
	第二非生产性					
[0128]	炭黑[3]	5	5	5	5	25
	6PPD[4]	2	2	2	2	2
	TMQ[5]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	微晶蜡	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	氧化锌	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硬脂酸	1	1	1	1	1
	六(甲氧基甲基)三聚氰胺 (HMMM)	0	1.25	1.25	1.25	0
	第二非生产性全部	173.8	177.05	177.05	177.05	164.8
	第三非生产性					

[0129]

间苯二酚	0	0.63	0	0	0
间苯二酚-甲醛树脂 (Penacolite B-19-SC)	0	0	1.1	0	0
间苯三酚树脂 1	0	0	0	1.1	0
第三非生产性全部	173.8	177.68	178.15	178.15	164.8
生产性					
硫	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
CBS[6]	1.1	1.1	1.1	1.1	0.6
DPG[7]	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
FM 全部	176.9	180.78	181.25	181.25	167.4

[0130] 1天然橡胶顺1,4-聚异戊二烯如SIR20标准:印度尼西亚橡胶

[0131] 2 Zeosil 1165MP-Solvay

[0132] 3 N121炭黑-哥伦比亚化学品公司

[0133] 4 N-1,3二甲基丁基-N-苯基-对-苯二胺-Harwick标准分布公司

[0134] 5 2,2,4-三甲基-1,2,-二氢喹啉聚合物-NOCIL

[0135] 6 N-环已基-2-苯并噻唑磺胺-Harwick标准分布公司

[0136] 7二苯基胍-Harwick标准分布公司

[0137] 表2

[0138]

化合物	60℃时的 tanD
试样 5	0.132827
试样 1	0.116699
试样 2	0.101557

[0139]

试样 3	0.105222
试样 4	0.089646

[0140] 表3

[0141]

化合物	DIN磨损

试样5	116
试样1	229
试样2	171
试样3	137
试样4	141

[0142] 使用DIN磨料磨具和角磨料磨具测量(在12°和16°滑移角下,分别在61N和123N的正常负载下,使用磨石作为磨削表面),含有巯基硅烷偶联剂、亚甲基供体化合物和间苯二酚或间苯二酚树脂的化合物与TESPT化合物相比表现出更好的耐磨度和耐磨性。然而,出乎意料的是,使用动态力学分析Metravib测量时,含有巯基硅烷偶联剂、亚甲基供体化合物和间苯三酚树脂的化合物与其他化合物相比,表现出更好的滚动阻力性能(60℃时的tanD)。这意味着本发明不仅获得了不含间苯二酚的NR/二氧化硅胎面体系,而且在低滚动阻力的改善方面取得了进展。

[0143] 可以理解的是,PG树脂1的表现出乎意料地好,其滚动阻力比炭黑对照物好48%、比Penacolite好30%、比间苯二酚好13%、比TESPT好17%,同时保持PG树脂的实施例1的化合物的DIN磨损比TESPT提高62%、比间苯二酚提高21%,并且与Penacolite相当。

[0144] PG树脂的实施例2

[0145] 将440.0g间苯三酚、628.7g丙酮、349.3g酸性阳离子交换催化剂(DIAION PK212LH,三菱化学公司)加入到烧瓶中,加热至70℃,在约70℃下保持反应24小时。然后加入0.4克25%氢氧化钠溶液。然后通过真空蒸馏至155℃去除溶剂。当温度达到155℃时,释放真空并将树脂从烧瓶中排出。

[0146] 表2列出了利用天然橡胶制备橡胶组合物所用的成分。该组合物含有与TESPT偶联剂、亚甲基供体化合物和间苯三酚树脂偶联的二氧化硅,其与前面的实施例类似地作为对照。该组合物含有高、低含量的亚甲基供体化合物,高、低含量的TESPT,以及高、低含量的合成间苯三酚树脂。“非生产性”组合是指未固化的材料组合,“生产性”组合用于产生具有低和高硫含量的固化组合物。

[0147] 所有三种制剂(正常硫、高硫、低硫)均在内部橡胶混合器中混合,采用的混合程序包括三个连续的非生产性混合步骤,然后是最终的生产性(固化)混合物。全部三种制剂均经过相同的工艺处理。第一次混合以65rpm的速度持续混合3分钟以确保混合均匀,然后以80rpm的速度持续混合3分钟以完成添加剂的分布。第一个母料的混合是在160℃下进行两分钟的硅烷化处理后完成的。第二个过程是在140℃下混合两分钟,并在140℃下保持1.5分钟,然后倾倒。第三次混合过程为在40rpm下混合1.5分钟,然后在100℃下保持1分钟。混合生产性步骤1.5分钟,并在100℃下保持1分钟。调整硅烷、HMMM、TESPT、树脂和硫的phr值以产生相似的物理性能。

[0148] 表4

[0149]

	试样 1	试样 2	试样 3
第一非生产性			
天然橡胶[1]	100	100	100
二氧化硅[2]	50	50	50
炭黑 N121[3]	5	5	5
TDAE 油	1	1	1
Si69	4	1	12

[0150]

MB1 全部	160	157	168
第二非生产性			
炭黑 N121	5	5	5
6PPD[4]	2	2	2
TMQ[5]	0.5	0.5	0.5
微晶蜡	1.3	1.3	1.3
ZnO	3	3	3
硬脂酸	2	2	2
间苯三酚树脂实施例 2	1.1	0.3	3.3
MB2 全部	174.9	171.1	185.1
第三非生产性			
HMMM	5	1	15
MB3 全部	179.9	172.1	200.1
生产性			
硫	1.6	4	0.4
CBS[6]	1.1	0.5	1.8
DPG[7]	0.4	0.4	0.4
最终全部	183	177	202.7

[0151] 1顺1,4聚异戊二烯天然橡胶作为SIR20-标准:印度尼西亚橡胶

[0152] 2 Ultrasil 7000 GR

[0153] 3 N121炭黑-哥伦比亚化学品公司

[0154] 4 N1,3-二甲基丁基-N-苯基-对-苯基-对-苯二胺-Harwick标准分布公司

[0155] 5 2,2,4-三甲基-1,2,-二氢喹啉聚合物-NOCIL

[0156] 6 N-环己基-2-苯并噻唑磺胺-Harwick标准分布公司

[0157] 7二苯基胍-Harwick标准分布公司

[0158] 表5

[0159]

化合物	60℃下的tanD
试样1	0.073
试样2	0.070
试样3	0.072

[0160] 表6

[0161]

化合物	硬度
试样1	65
试样2	64.8
试样3	64.8

[0162] 表7

[0163]

化合物	300%模量
试样 1	16.8

[0164]

试样 2	16.7
试样 3	16.9

[0165] 表8

[0166]

化合物	伸长率%
试样1	488
试样2	505
试样3	493

[0167] 所有三种实验化合物均表现出相当的物理性能。不受理论的束缚,高硫含量可以通过低含量的互穿网格单体来补偿。低硫化合物被高含量的互穿网格成分所补偿。出乎意料的是,承载路径互穿网格可以在很宽的添加范围内完全补偿一级网格。

[0168] 本领域技术人员可以理解,硬度为DIN磨损试验中磨损性能的预测指标。

[0169] 对于本领域技术人员来说,各种不脱离本发明范围和精神的修改和变更都是显而易见的。本发明不应被适当地限制于本文阐述的说明性实施方案。