



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104334368 B

(45)授权公告日 2017.11.24

(21)申请号 201380026552.3

(22)申请日 2013.02.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104334368 A

(43)申请公布日 2015.02.04

(30)优先权数据

61/651,756 2012.05.25 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.11.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/026676 2013.02.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/176712 EN 2013.11.28

(73)专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72)发明人 E·J·布劳克 A·J·狄亚斯

M·E·勒温

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 孙悦

(51)Int.Cl.

B60C 1/00(2006.01)

C08F 240/00(2006.01)

C08K 5/01(2006.01)

C08L 9/00(2006.01)

C08L 9/06(2006.01)

C08L 21/00(2006.01)

C08L 23/16(2006.01)

C08L 23/22(2006.01)

C08L 23/28(2006.01)

C08L 57/02(2006.01)

(56)对比文件

US 6242550 B1,2001.06.05,

US 3927144 A,1975.12.16,

审查员 王云兰

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

基于二环戊二烯的树脂组合物以及由其制造的制品

(57)摘要

一种组合物,其包括至少一种弹性体、和烃聚合物添加剂,所述烃聚合物添加剂具有占所述烃聚合物添加剂总重量约40wt%-约80wt%的得自二环戊二烯、环戊二烯、和甲基环戊二烯的含量,约100g/摩尔-约800g/摩尔的重均分子量,和根据ASTM D6090测定的约110℃-约150℃的软化点。

1. 一种包含组合物的轮胎胎面,所述组合物包含:
至少一种弹性体,和
烃聚合物添加剂,所述烃聚合物添加剂具有占所述烃聚合物添加剂总重量40wt%-80wt%的得自二环戊二烯、环戊二烯、和甲基环戊二烯的成分,100g/摩尔-800g/摩尔的重均分子量,和根据ASTM D6090测定的110℃-150℃的软化点。
2. 权利要求1所述的轮胎胎面,其中所述烃聚合物添加剂的重均分子量为200g/摩尔-600g/摩尔。
3. 权利要求1所述的轮胎胎面,其中所述烃聚合物添加剂进一步包含一种或多种芳族烃组分,所述一种或多种芳族烃组分包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、茚、甲基茚和乙烯基甲苯中的一种或多种。
4. 权利要求1-3任一项所述的轮胎胎面,其中所述烃聚合物添加剂的软化点为110℃-140℃。
5. 权利要求4所述的轮胎胎面,其中所述烃聚合物添加剂的软化点为115℃-140℃。

基于二环戊二烯的树脂组合物以及由其制造的制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2012年5月25日提交的美国临时申请序列号61/651,756的优先权,其内容通过引用以其全文并入。

发明领域

[0003] 本发明涉及基于二环戊二烯的树脂组合物,所述组合物包括弹性体和具有得自二环戊二烯、环戊二烯和甲基环戊二烯的成分的烃聚合物添加剂。本发明进一步涉及由这种基于二环戊二烯的树脂组合物制造的制品。

[0004] 发明背景

[0005] 具有性能特性(例如高湿地牵引力和低滚动阻力)的组合物弹性体组合物通常被用于轮胎和其它应用。不幸的是,添加至弹性体中以改进湿地牵引力的烃树脂可具有对滚动阻力负面的影响,且反之亦然。因此,期望的是可增加组合物的湿地牵引力性能,同时保持或降低滚动阻力的树脂和/或可提供改进的湿地牵引力和滚动阻力性质的平衡的树脂。

[0006] 发明概述

[0007] 在一方面,提供了组合物。所述组合物包括至少一种弹性体、和烃聚合物添加剂,所述烃聚合物添加剂具有占所述烃聚合物添加剂总重量约40wt%-约80wt%的得自二环戊二烯、环戊二烯、和甲基环戊二烯的成分,约100g/摩尔-约800g/摩尔的重均分子量,和根据ASTMD6090测定的约110℃-约150℃的软化点。

[0008] 在另一方面,提供了轮胎。所述轮胎包括一种组合物,所述组合物包含至少一种弹性体、和烃聚合物添加剂,所述烃聚合物添加剂具有占所述烃聚合物添加剂总重量约40wt%-约80wt%的得自二环戊二烯、环戊二烯、和甲基环戊二烯的成分,约100g/摩尔-约800g/摩尔的重均分子量,和根据ASTM D6090测定的约110℃-约150℃的软化点。

[0009] 在仍另一方面,提供了轮胎胎面。所述轮胎胎面包括一种组合物,所述组合物至少一种弹性体、和烃聚合物添加剂,所述烃聚合物添加剂具有占所述烃聚合物添加剂总重量约40wt%-约80wt%的得自二环戊二烯、环戊二烯、和甲基环戊二烯的成分,约100g/摩尔-约800g/摩尔的重均分子量,和根据ASTM D6090测定的约110℃-约150℃的软化点。

[0010] 详细说明

[0011] 已经发现的是,某些基于二环戊二烯、环戊二烯、和甲基环戊二烯的烃聚合物添加剂赋予弹性体组合物独特和期望的有利性质的组合,例如改进的湿地牵引力和减少的滚动阻力。例如,已经发现的是,通过使用烃聚合物添加剂可实现湿地牵引力和滚动阻力性能的特别有利的组合,所述烃聚合物添加剂具有占所述烃聚合物添加剂总重量40wt%-80wt%的二环戊二烯、环戊二烯、和甲基环戊二烯成分且具有100-800g/摩尔的低分子量和110-150℃的高软化点。

[0012] 如本文所使用的术语“得自二环戊二烯、环戊二烯、和甲基环戊二烯的成分”是指生产聚合物的所指代的单体组分的合计成分。该术语并不旨在要求或暗示各个所指代的组分存在于聚合物中或所述聚合物得自所有的所指代的组分。在本发明的任意实施方式中,

所指代的组分中的一种或两种可不存在或仅仅以微小的量存在。

[0013] 包含烃聚合物添加剂的固化组合物可具有湿地牵引力和滚动阻力性能特性的有利的组合。

[0014] 弹性体

[0015] 在任意实施方式中,组合物包含至少一种弹性体。可包括在组合物中的典型的弹性体包括丁基橡胶、支化(“星形支化”)丁基橡胶、星形支化聚异丁烯橡胶、异丁烯和对甲基苯乙烯的无规共聚物((异丁烯对甲基苯乙烯)共聚物)、聚丁二烯橡胶(“BR”)、高顺式聚丁二烯、聚异戊二烯橡胶、异戊二烯-丁二烯橡胶(“IBR”)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(“SIBR”)、丁苯橡胶(SBR)、溶液丁苯橡胶(“sSBR”)、乳液丁苯橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶(“EP”)、三元乙丙橡胶(“EPDM”)、合成异戊二烯橡胶、通用橡胶、天然橡胶、和这些弹性体和它们的混合物的任何卤化的变型。可用的弹性体可通过任何本领域已知的合适的方法制造,且本发明在此并不受限于生产弹性体的方法。

[0016] 弹性体可以被或不被卤化。优选的卤化弹性体可选自卤化丁基橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、卤化支化(“星形支化”)丁基橡胶、和异丁烯和对甲基苯乙烯的卤化无规共聚物。

[0017] 在任意实施方式中,组合物可包含两种或更多种弹性体的共混物。弹性体的共混物可以是反应器共混物和/或熔体混合物。单独的弹性体组分可以以各种常规的量存在,且组合物中总的弹性体含量在配方中被描述为100phr。

[0018] 尤其可用的弹性体包括基于异丁烯的均聚物或共聚物。基于异丁烯的弹性体是指包含至少70mol%的来自异丁烯的重复单元的弹性体或聚合物。这些聚合物可被描述为得自C4-C7异单烯烃单元(例如得自异丁烯的单元)和至少一种其它的可聚合的单元的无规共聚物。所述基于异丁烯的弹性体可以被或不被卤化。

[0019] 在任意实施方式中,弹性体可以是丁基型橡胶或支化丁基型橡胶,包括这些弹性体的卤化变型。尤其可用的弹性体是不饱和丁基橡胶,例如烯烃、异烯烃和多烯烃的均聚物和共聚物。这些和其它类型的可用的丁基橡胶是周知的且描述于RUBBER TECHNOLOGY,第209-581页(Morton,ed.,Chapman&Hall 1995),THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK,第105-122页(Ohm ed.,R.T.Vanderbilt Col.,Inc.1990),和Kresge和Wang,8KIRK-OTMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY,第934-955页(John Wiley&Sons,Inc.4th ed.1993),其各自通过引用并入本文。其它可用的不饱和弹性体的非限制性的例子为聚(异丁烯-共聚-异戊二烯)、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚异丁烯、聚(苯乙烯-共聚-丁二烯)、天然橡胶、星形支化丁基橡胶、和它们的混合物。

[0020] 在任意实施方式中,弹性体可包含常规地用于轮胎橡胶配混的至少一种非基于异丁烯的橡胶类型,且在此被称作“通用橡胶”。通用橡胶可以是通常提供高强度和良好耐磨性以及低滞变和高回弹性的任何橡胶。这些弹性体如果具有差的耐热性和耐臭氧性则在混合的配混物中可能需要抗分解剂。通用橡胶的例子包括天然橡胶(“NR”)、聚异戊二烯橡胶(“IR”)、聚(苯乙烯-共聚-丁二烯)橡胶(“SBR”)、聚丁二烯橡胶(“BR”)、聚(异戊二烯-共聚-丁二烯)橡胶(“IBR”)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(“SIBR”)、和它们的混合物。

[0021] 在任意实施方式中,弹性体组合物也可包含得自乙烯和丙烯的单元的橡胶,例如乙丙橡胶(“EP”)和三元乙丙橡胶(“EPDM”)、和它们的混合物。EP和EPDM也可被认为是通用

弹性体。合适的制造EPDM中的三元共聚单体的聚合物为亚乙基降冰片烯、1,4-己二烯、二环戊二烯、以及其它。

[0022] 在任意实施方式中,弹性体可包括聚丁二烯(BR)橡胶。在100℃(ML1+4,ASTM D1646)测量的聚丁二烯橡胶的门尼粘度可以为35-70、或40-约65,或在另一种实施方式中为45-60。

[0023] 在任意实施方式中,弹性体可包括合成橡胶,例如高顺式-聚丁二烯(“顺式-BR”)。通过“顺式-聚丁二烯”或“高顺式-聚丁二烯”,这意味着使用了1,4-顺式聚丁二烯,其中顺式组分的量为至少95%。

[0024] 在任意实施方式中,弹性体可包含聚异戊二烯(IR)橡胶。在100℃(ML1+4,ASTM D1646)测量的聚异戊二烯橡胶的门尼粘度可以为35-70、或40-约65、或在另一种实施方式中为45-60。

[0025] 在任意实施方式中,弹性体可包含天然橡胶。天然橡胶由Subramaniam在RUBBER TECHNOLOGY,第179-208页(Morton,ed.,Chapman&Hal 1,1995)中详细地描述,通过引用并入本文。天然橡胶的尤其期望的实施方式可选自工艺分类橡胶(“TSR”),例如马来西亚橡胶,其包括但不限于,SMR CV、SMR 5、SMR 10、SMR 20、SMR 50、和它们的混合物。优选的天然橡胶具有在100℃(ML1+4,ASTM D1646)为30-120,或更优选地为40-80的门尼粘度。

[0026] 可用于本发明的弹性体可以与各种其它的橡胶或塑料共混,特别是热塑性树脂,例如尼龙或聚烯烃,例如聚丙烯或聚丙烯的共聚物。这些组合物被用于气密层,例如气囊、轮胎内胎、轮胎内衬、空气套管(例如在气体缓冲器)、隔膜、以及其它应用,其中高气密性或氧气气密性是期望的。

[0027] 在任意实施方式中,弹性体可包含苯乙烯橡胶例如苯乙烯丁二烯橡胶(“SBR”),例如乳液SBR(“E-SBR”)、溶液SBR(S-SBR)、高苯乙烯橡胶(“HSR”)等。SBR的期望的实施方式可具有10-60wt%的苯乙烯含量,例如从JSR Corporation购得的E-SBR弹性体,其包括JSR 1500(25wt%苯乙烯)、JSR 1502(25wt%苯乙烯)、JSR 1503(25wt%苯乙烯)、JSR 1507(25wt%苯乙烯)、JSR 0202(45wt%苯乙烯)、JSR SL552(25wt%苯乙烯)、JSR SL574(15wt%苯乙烯)、JSR SL563(20wt%苯乙烯)、JSR 0051、JSR 0061等。优选的SBR具有在100℃(ML1+4,ASTM D1646)为30-120,或更优选地为40-80的门尼粘度。

[0028] 其它可用的弹性体(包括官能化的弹性体)描述于US7,294,644,其在对于允许这样并入的所有司法辖区内通过引用以其全文并入本文。本发明使用的弹性体可以与各种其它橡胶或塑料共混,特别是热塑性树脂,例如尼龙或聚烯烃,例如聚丙烯或聚丙烯的共聚物。这些组合物被用于气密层,例如气囊、轮胎内胎、轮胎内衬、空气套管(例如在气体缓冲器)、隔膜、以及其它应用,其中高气密性或氧气气密性是期望的。

[0029] 烃聚合物添加剂

[0030] 组合物也包括烃聚合物添加剂。所述烃聚合物添加剂具有占所述烃聚合物添加剂总重量40wt%-80wt%的得自二环戊二烯、环戊二烯、和甲基环戊二烯的成分。在任意实施方式中,烃聚合物添加剂可具有占所述烃聚合物添加剂总重量50-80wt%、或60-80wt%、或70-80wt%的得自二环戊二烯、环戊二烯、和甲基环戊二烯的成分。在任意实施方式中,烃聚合物添加剂可以是包括大部分得自二环戊二烯的单元的烃树脂。术语“得自二环戊二烯的单元”、“得自二环戊二烯的成分”等是指用于形成聚合物的二环戊二烯单体,即,在聚合之

前未反应的化合物的形式,且也可以指并入聚合物之后的单体,其通过聚合反应典型地具有比聚合反应之前具有的更少的氢原子。

[0031] 在任意实施方式中,烃聚合物添加剂可具有占所述烃聚合物添加剂总重量约50wt%-约80wt%、更优选地占所述烃聚合物添加剂总重量约60wt%-约80wt%,甚至更优选地占所述烃聚合物添加剂总重量约70wt%-约80wt%的得自二环戊二烯的成分。因此,在任意实施方式中,烃聚合物添加剂可具有占所述烃聚合物添加剂总重量约50%或更多、或约55%或更多、或约60%或更多、或约65%或更多、或约70%或更多的得自二环戊二烯的成分。

[0032] 在任意实施方式中,烃聚合物添加剂可具有约100g/摩尔-约800g/摩尔、或约100g/摩尔-约700g/摩尔、或约100g/摩尔-约600g/摩尔、或约200g/摩尔-约800g/摩尔、或约200g/摩尔-约700g/摩尔、或约200g/摩尔-约600g/摩尔的重均分子量。在任意实施方式中,烃聚合物添加剂可具有约300g/摩尔-约500g/摩尔,或最优选地约400g/摩尔的重均分子量。因此,在任意实施方式中,烃聚合物添加剂可具有约100g/摩尔或更高、或约130g/摩尔或更高、或约150g/摩尔或更高、或约200g/摩尔或更高、或约250g/摩尔或更高、或约300g/摩尔或更高、或约350g/摩尔或更高的重均分子量。此外,在任意实施方式中,烃聚合物添加剂在范围的上限可具有约800g/摩尔或更低、或约750g/摩尔或更低、或约700g/摩尔或更低、或约650g/摩尔或更低、或约600g/摩尔或更低、或约550g/摩尔或更低、或约500g/摩尔或更低、或约450g/摩尔或更低的重均分子量。

[0033] 在任意实施方式中,烃聚合物添加剂可具有,由ASTM D6090测定的为约100℃-约160℃、或约110℃-约150℃、或约110℃-约140℃、或约115℃-约140℃、或约120℃-约140℃的环球法软化点。

[0034] 在任意实施方式中,烃聚合物添加剂可进一步包括芳族和非芳族烃组分。烃聚合物添加剂的差别主要由产生烃组分的原料中的烯烃造成。在任意实施方式中,烃聚合物添加剂可含有具有从C4-C6馏分中形成的烃链的“脂族”烃组分,所述馏分含有不同数量的戊间二烯、异戊二烯、单-烯烃、和不可聚合的链烷属化合物。所述烃聚合物添加剂也可含有具有聚合物链的“芳族”烃结构,其由芳族单元,例如苯乙烯、二甲苯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、和茚形成。

[0035] 在任意实施方式中,用于橡胶配混的烃聚合物添加剂包括烯烃,例如戊间二烯、异戊二烯、戊烯、和环状组分。所述烃聚合物添加剂也可含有芳族烯烃,例如苯乙烯组分和茚组分。

[0036] 戊间二烯通常是C5二烯烃的馏分或合成混合物,其包括但不限于,顺式-1,3-戊二烯、反式-1,3-戊二烯、和混合1,3-戊二烯。通常,戊间二烯并不包括支化C5二烯烃,例如异戊二烯。

[0037] 环状化合物通常是C5和C6环状烯烃、二烯烃、及其二聚物的馏分或合成混合物。环状化合物包括但不限于,环戊烯、环戊二烯、二环戊二烯、环己烯、1,3-环己二烯、和1,4-环己二烯。二环戊二烯可以是内型或外型形式。所述环状化合物可以被或不被取代。优选的取代的环状化合物包括被C1-C40直链、支链、或环状烷基(优选一个或多个甲基)取代的环戊二烯和二环戊二烯。

[0038] 可以在烃聚合物添加剂中的优选的芳族化合物包括苯乙烯、茚、苯乙烯的衍生物、

和茛的衍生物中的一种或多种。特别优选的芳族烯烃包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、茛、和甲基茛、和乙烯基甲苯。

[0039] 苯乙烯组分包括苯乙烯、苯乙烯的衍生物、和取代的苯乙烯。通常，苯乙烯组分不包括稠合的环，例如茛类。

[0040] 以上所述的树脂可以通过本领域通常已知的生产烃聚合物添加剂的方法来生产，且本发明并不受限于形成烃聚合物添加剂的方法。在任意实施方式中，烃聚合物添加剂可以通过热聚合反应生产。在任意实施方式中，在0℃-200℃的温度通过将聚合反应器中的烯烃进料料流与Friedel-Crafts或路易斯酸催化剂合并生产烃聚合物添加剂。Friedel-Crafts聚合通常通过在聚合溶剂中使用已知的催化剂实现，且溶剂和催化剂可以通过洗涤和蒸馏除去。本发明使用的聚合工艺可以是间歇的或连续的模式。连续聚合可在单阶段或多阶段实现。

[0041] 在任意实施方式中，烃聚合物添加剂可以被氢化。烃聚合物添加剂的氢化可通过本领域任何已知的方法进行，且本发明并不受限于氢化的方法。例如，烃聚合物添加剂的氢化可以是间歇或连续的工艺。优选烃聚合物添加剂被催化氢化。烃聚合物添加剂的氢化中使用的催化剂典型地为基于元素周期表第6、8、9、10、或11族的元素的负载型单金属和双金属催化剂体系。

[0042] 填料和添加剂

[0043] 在任意实施方式中，组合物可含有通常用于橡胶配混物的其它组分和添加剂，例如有效量的其它加工助剂、颜料、促进剂、交联和固化材料、抗氧化剂、抗臭氧剂、填料和/或粘土。在任意实施方式中，弹性体组合物可包括其它可用的加工助剂，例如，塑性体、聚丁烯、或它们的混合物。

[0044] 在任意实施方式中，组合物也可包含至少一种填料，例如，碳酸钙、粘土、云母、二氧化硅、硅酸盐、滑石、二氧化钛、氧化铝、氧化锌、淀粉、木屑、炭黑或其混合物，或它们的混合物。填料可以是任意尺寸和典型地范围（例如，在轮胎工业中）为约0.0001 μm -约100 μm 。

[0045] 本文所使用的二氧化硅是指任何类型或粒度的通过溶液、热解或类似方法加工的二氧化硅或另一种硅酸衍生物，或硅酸，包括未经处理的沉淀二氧化硅、结晶二氧化硅、胶体二氧化硅、硅酸铝或钙、煅制二氧化硅等。沉淀二氧化硅可以是常规二氧化硅、半高度可分散的二氧化硅或高度可分散的二氧化硅。

[0046] 在任意实施方式中，组合物也可包括粘土。所述粘土可以是，例如，蒙脱土、绿脱石、贝得石、沃硼钙石(vokoskoite)、合成锂皂石、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、麦羟硅钠石、水羟硅钠石(kenyaite)、硅镁石、蛭石、多水高岭土、铝酸盐氧化物、水滑石、或它们的混合物，任选地，用改性剂加以处理。所述粘土可含有至少一种硅酸盐。在任意实施方式中，填料可以是层状粘土，任选地用改性剂例如有机分子处理或预处理；所述层状粘土可包含至少一种硅酸盐。

[0047] 硅酸盐可包含至少一种“蒙脱石”或“蒙脱石型粘土”，其是指具有扩张的晶格的粘土矿物。例如，其可包括由蒙脱土、贝得石和绿脱石组成的二八面体蒙脱石，和包括皂石、锂蒙脱石和锌蒙脱石的三八面体蒙脱石。还涵盖了合成制备的蒙脱石-粘土。

[0048] 硅酸盐可包含天然或合成层状硅酸盐，例如蒙脱土、绿脱石、贝得石、沃硼钙石、合成锂皂石、锂蒙脱石、皂石、锌蒙脱石、麦羟硅钠石，水羟硅钠石，硅镁石等，以及蛭石，多水

高岭土,铝酸盐氧化物,水滑石等。也涵盖了任何上述硅酸盐的组合。

[0049] 层状填料(例如上述的层状粘土)可以被改性,例如通过采用至少一种改性剂的处理而插层或剥离。改性剂也被称为溶胀或剥离剂。通常地,它们是能够与层状填料的层间表面处存在的阳离子进行离子交换反应的添加剂。所述改性剂可以在任意阶段作为添加剂被添加至组合物中;例如,添加剂可以被添加至弹性体中,接着添加层状填料,或所述添加剂可以被添加到至少一种弹性体和至少一种层状填料的组合中;或在仍另一实施方式中,可以首先将添加剂与层状填料共混,接着添加弹性体。

[0050] 在任意实施方式中,一种或多种硅烷偶联剂可以被用于组合物中。当二氧化硅是主要填料,或与另一种填料结合存在时,偶联剂是特别期望的,由于它们有助于将二氧化硅结合到弹性体上。所述偶联剂可以是双官能化有机硅烷交联剂。“有机硅烷交联剂”是本领域技术人员已知的任何硅烷偶联的填料和/或交联活化剂和/或硅烷增强剂,包括但不限于乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基-三-(β -甲氧基乙氧基)硅烷、甲基丙烯酰基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基-丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷等和它们的混合物。

[0051] 在任意实施方式中,填料可以是炭黑或改性炭黑。填料还可以是炭黑和二氧化硅的共混物。在任意实施方式中,弹性体组合物可以是轮胎胎面或侧壁且以10-100phr共混物的水平包含增强级别的炭黑,在另一实施方式中更优选地为30-80phr,或50-80phr。可用的炭黑的级别包括N110-N990的范围。

[0052] 交联剂、固化剂、固化包装料、和固化工艺

[0053] 组合物和由这些组合物制成的制品通常借助至少一种固化组合料(package)、至少一种固化剂、至少一种交联剂制造、和/或经历固化弹性体组合物的工艺。如本文所使用的至少一种固化剂组合料是指如工业中通常理解的能够授予橡胶固化性能的任何材料或方法。

[0054] 通常地,聚合物共混物可以被交联以改进聚合物的机械性能。硫化橡胶配混物的物理性能、性能特性、和耐久性已知与硫化反应期间形成的交联的数目(交联密度)和类型有关。可以通过添加固化剂,例如硫、金属、金属氧化物如氧化锌、过氧化物、有机金属化合物、自由基引发剂、脂肪酸和其它本领域通常的试剂而使聚合物共混物交联。可使用的其它已知的固化方法包括过氧化物固化体系、树脂固化体系和聚合物的热或辐射诱导交联。促进剂、活化剂和阻滞剂也可被用于固化工艺中。

[0055] 组合物可以通过任意合适的方法硫化(固化),例如根据任何常规的硫化工艺使它们经历热或辐射。需要的热和辐射的量是在组合物中进行固化所需的量,且本发明在此不受固化组合物所要求的方法和热的量的限制以固化组合物。典型地,该硫化在约100℃-约250℃,或150℃-200℃的温度范围进行约1-150分钟。

[0056] 含卤素的弹性体可通过它们与金属氧化物的反应来交联。使用的金属氧化物的例子包括但不限于ZnO、CaO、和PbO。金属氧化物可单独使用或与其相应的金属脂肪酸复合物(如,硬脂酸锌、硬脂酸钙等),或与单独加入的有机和脂肪酸如硬脂酸以及任选的其它固化剂如硫或硫化物、烷基过氧化物化合物、二胺或其衍生物结合使用。

[0057] 硫是含二烯的弹性体的最常用的化学硫化剂。硫的硫化体系可以由用于活化硫的活化剂、促进剂和有助于控制硫化速率的阻滞剂组成。

[0058] 活化剂是通过首先与促进剂反应以形成橡胶可溶性复合物,然后与硫反应以形成

硫化剂从而增加硫化速率的化学物质。促进剂的通用类别包括胺、二胺、胍、硫脲、噻唑、秋兰姆、亚磺酰胺、硫代氨基甲酸酯、黄原酸酯等。

[0059] 促进剂有助于控制硫化的开始和速率,以及形成的交联的数目和类型。阻滞剂可被用于延迟固化的初始启动,以便有足够的时间来加工未硫化的橡胶。

[0060] 硫化工艺的加速可以通过调节促进剂(通常是有机化合物)的量来控制。天然橡胶、BR、和SBR的加速硫化的机理包括固化剂、促进剂、活化剂和聚合物之间复杂的相互作用。理想地,在将两个聚合物链连在一起并且提高聚合物基体的总强度的有效的交联的形成中,所有可利用的固化剂被消耗掉。许多促进剂是本领域已知的且包括但不限于以下物质:硬脂酸、二苯胍(DPG)、二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)、苯并噻唑二硫化物(MBTS)、N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(TBBS)、N-环己基-2-苯并噻唑-亚磺酰胺(CBS),和硫脲。

[0061] 在任意实施方式中,至少一种固化剂可以以0.2-10phr,或0.5-5phr,或0.75phr-2phr存在。

[0062] 加工

[0063] 在任意实施方式中,组合物可以通过本领域技术人员已知的任意常规的方式配混(混合)。所述混合可以在单一步骤中或在多个步骤中进行。例如,组分典型地在至少两个阶段混合,即至少一个非生产性阶段,紧跟着一个生产性混合阶段。最终固化剂典型地在被常规地称为“生产性”混合阶段的最终阶段混合。在生产性混合阶段,混合典型地在低于之前非生产性混合阶段的混合温度的温度或最终温度下进行。弹性体、聚合物添加剂、二氧化硅和二氧化硅偶联剂,和炭黑(若使用了)通常在一个或多个非生产性混合阶段混合。术语“非生产性”和“生产性”混合阶段是橡胶混合领域的技术人员所周知的。

[0064] 在任意实施方式中,炭黑可以与氧化锌及其它固化活化剂和促进剂在不同的阶段加入。在任意实施方式中,抗氧化剂、抗臭氧剂和加工材料可在炭黑已经与弹性体一起加工后的阶段被加入,且氧化锌在最终阶段被加入以最大化配混物模量。在任意实施方式中,与粘土混合可通过本领域技术人员已知的技术进行,其中所述粘土与炭黑同时被添加至聚合物中。在任意实施方式中,另外的阶段可涉及一种或多种填料的递增添加。

[0065] 在任意实施方式中,组分的混合可以如下进行:在任何适合的混合设备例如两辊式开炼机、Brabender™密炼机、具有切向转子的Banbury™密炼机、具有啮合转子的Krupp密炼机、或优选混合机/挤出机,通过本领域技术人员已知的技术将弹性体组分、填料和粘土组合。在一种实施方式中,混合可以在高至组合物中使用的弹性体的熔点的温度,或40℃-250℃,或100℃-200℃进行。混合通常应当在足以使得粘土剥离并在弹性体内变得均匀分散的剪切条件下进行。

[0066] 在任意实施方式中,70%-100%的一种或多种弹性体或弹性体可以首先被混合20-90秒,或直到温度达到40℃-75℃。然后,大约75%的填料,和剩余量的弹性体(如果有的话)可被添加至混合机中,且持续混合直到温度达到90℃-150℃。接下来,可以添加剩余填料,以及加工助剂,且持续混合直到温度达到140℃-190℃。然后,可以通过在开炼机上成片完成母料混合物并且当可添加固化剂时使其冷却,例如至60℃-100℃。

[0067] 在任意实施方式中,弹性体可以与烃聚合物添加剂共混,其中所述烃聚合物添加剂具有占所述烃聚合物添加剂总重量约40wt%-约80wt%的得自二环戊二烯、环戊二烯、和甲基环戊二烯的含量。在任意实施方式中,弹性体可以与具有约100g/摩尔-约800g/摩尔的

重均分子量,和根据ASTM D6090测定约110℃-约150℃的软化点的烃聚合物添加剂共混。

[0068] 工业应用性

[0069] 本发明的弹性体组合物可以挤出、压缩塑模、吹塑、注射模塑和层压成各种成形制品,包括纤维、薄膜、层压件、层、工业部件如汽车部件、装置外壳,消费品、包装等。

[0070] 特别地,组合物被用于各种轮胎应用的制品,例如卡车轮胎、大客车轮胎、汽车轮胎、摩托车轮胎、越野车轮胎、飞机轮胎等。这种轮胎能通过本领域技术人员已知和显而易见的各种方法建造、成形、模塑和固化。所述组合物可以被制造成完成的制品或完成的制品的构件,例如轮胎的内衬。所述制品可选自气密层、气密膜、膜、层(微层和/或多层)、内衬、内管、空气套管、侧壁、胎面、轮胎固化气囊等。所述弹性体组合物可以特别用于轮胎胎面。

[0071] 本发明的弹性体组合物可用于各种应用,特别是充气轮胎组件、软管、带子如传送带或汽车皮带、实心轮胎、鞋类组件、用于图形技术应用的辊子、隔振器件、医用器件、粘合剂、填充物、密封剂、镶玻璃材料、防护涂层、空气衬垫、气垫弹簧、风箱、蓄电池包和用于流体保持和固化工艺的气囊。它们也可用作橡胶配制剂中的增塑剂;用作制成拉伸包覆膜的组合物的组分;用作润滑剂的分散剂;和用于浇注和电缆填充和电缆壳材料。

[0072] 所述弹性体组合物还可用于模塑橡胶部件并且可以在汽车悬挂减震器、汽车排气悬挂器和车身固定架中有广泛用途。在仍然其它应用中,本发明的弹性体或弹性体组合物还可用于医学应用如药品塞和用于医疗器械的封闭件和涂料。

实施例

[0073] 在以下的实施例中:

[0074] “PR 373”是以Oppera™ 373从ExxonMobil Chemical Company购得的烃聚合物添加剂。它具有89℃的软化点,约1500g/摩尔的重均分子量,和小于40wt%的二环戊二烯/环戊二烯/甲基环戊二烯含量。

[0075] “E5400”是以Escorez™ 5400从ExxonMobil Chemical Company购得的烃聚合物添加剂。它具有103℃的软化点,约400g/摩尔的重均分子量,和40-80wt%的二环戊二烯/环戊二烯/甲基环戊二烯含量。

[0076] “E5415”是以Escorez™ 5415从ExxonMobil Chemical Company购得的烃聚合物添加剂。它具有118℃的软化点,约430g/摩尔的重均分子量,和40-80wt%的二环戊二烯/环戊二烯/甲基环戊二烯含量。

[0077] “E5340”是以Escorez™ 5340从ExxonMobil Chemical Company购得的烃聚合物添加剂。它具有140℃的软化点,约460g/摩尔的重均分子量,和40-80wt%的二环戊二烯/环戊二烯/甲基环戊二烯含量。

[0078] “E5600”是以Escorez™ 5600从ExxonMobil Chemical Company购得的烃聚合物添加剂。它具有103℃的软化点,约520g/摩尔的重均分子量,和40-80wt%的二环戊二烯/环戊二烯/甲基环戊二烯含量。

[0079] “E5615”是以Escorez™ 5615从ExxonMobil Chemical Company购得的烃聚合物添加剂。它具有118℃的软化点,约500g/摩尔的重均分子量,和40-80wt%的二环戊二烯/环戊二烯/甲基环戊二烯含量。

[0080] “Naph”为环烷油。

[0081] 在60℃和5Hz,第二应变(@14%)的回复应变(return strain),根据ASTM D7605使用Advanced Polymer Analyzer 2000 (Alpha Technologies)通过对比tanδ值估算“滚动阻力”。较低的值意味着较好的/较低的滚动阻力。

[0082] 在0℃和10Hz,在得自第二应变的3%应变,根据ASTM D5270-01使用ARES应变控制流变仪进行应变扫描,通过对比tanδ值估算“湿地牵引力”。较高的值意味着较好的湿地牵引力值。

[0083] 通过将G' @0.5% (kPa) 减去G' @45% (kPa) 测定“Payne效应”。

[0084] 在表I中,每个试样包含二氧化硅胎面,所述二氧化硅胎面包含浓度为12phr的树脂和浓度为10phr的油料。

[0085] 表I

树脂	PR373	E5400	E5415	E5340	E5600	E5615
油料	Naph	Naph	Naph	Naph	Naph	Naph
树脂的 S. P. (°C)	90	103	120	140	103	120
Advanced Polymer Analyzer 2000 数据						
G'' @3.00%峰值 (kPa)	1096	1077	1090	1074	1034	1065
G' @0.50% (kPa)	12157	12557	12644	12255	11780	12056
G' @45% (kPa)	1577	1624	1656	1626	1562	1580
Payne 效应	10580	10933	10988	10629	10218	10476
滚动阻力	0.209	0.204	0.203	0.204	0.205	0.206
湿地牵引力数据						
tan δ @-15℃	0.637	0.642	0.649	0.656	0.668	0.672
tan δ 0℃	0.428	0.415	0.429	0.444	0.442	0.45
tan δ 10℃	0.318	0.306	0.314	0.326	0.322	0.331
tan δ 25℃	0.229	0.221	0.222	0.23	0.227	0.231
G' (Pa) (-15℃)	7.1E+07	6.8E+07	7.1E+07	7.1E+07	7.4E+07	7.6E+07
G' (Pa) (0℃)	3.3E+07	3.2E+07	3.4E+07	3.3E+07	3.3E+07	3.4E+07
G' (Pa) (10℃)	2.5E+07	2.4E+07	2.5E+07	2.5E+07	2.5E+07	2.5E+07
G' (Pa) (25℃)	2.0E+07	1.9E+07	2.0E+07	1.9E+00	2.0E+07	1.9E+00
物理性质, IS037, 英标模具类型 2						
模量@100%, psi	400	475	418	482	469	442
模量@300%, psi	1188	1458	1366	1453	1464	1407
极限拉伸强度, psi	1565	1596	1699	1779	1602	1703
极限伸长率, %	343	323	355	340	328	353

[0087] 如表I所示,试样E5340、E5600和E5615在所有的测试温度下相对于PR373表现出改进的湿地牵引力,同样也表现出改进的滚动阻力。E5415也表现出改进的滚动阻力和等等的湿地牵引力。试样E5415表现出滚动阻力的最大改进且在0℃相对于PR373表现出改进的湿地牵引力。E5615表现出最好的湿地牵引力。

[0088] 也可以通过以下实施方式更好地理解本发明:

[0089] 一种组合物,其包含:至少一种弹性体、和烃聚合物添加剂,所述烃聚合物添加剂具有占所述烃聚合物添加剂总重量约40wt%-约80wt%的得自二环戊二烯、环戊二烯、和甲基环戊二烯的含量,约100g/摩尔-约800g/摩尔的重均分子量,和根据ASTM D6090测定的约110℃-约150℃的软化点。

[0090] 段落[0076]所述的组合物,其中所述烃聚合物添加剂的重均分子量为约200g/摩

尔-约600g/摩尔。

[0091] 段落[0077]所述的组合物,其中所述烃聚合物添加剂的重均分子量为约300g/摩尔-约500g/摩尔。

[0092] 段落[0076]-[0078]任一段所述的组合物,其中所述烃聚合物添加剂的软化点为约110℃-约140℃。

[0093] 段落[0079]所述的组合物,其中所述烃聚合物添加剂的软化点为约115℃-约140℃。

[0094] 段落[0076]-[0080]任一段所述的组合物,其中所述烃聚合物添加剂具有占所述烃聚合物添加剂总重量约60wt%-约100wt%的得自二环戊二烯、环戊二烯、和甲基环戊二烯的含量。

[0095] 段落[0081]所述的组合物,其中所述烃聚合物添加剂具有占所述烃聚合物添加剂总重量约70wt%-约90wt%的得自二环戊二烯、环戊二烯、和甲基环戊二烯的含量。

[0096] 段落[0076]-[0084]任一段所述的组合物,其中所述的组合物为固化组合物。

[0097] 段落[0076]-[0083]任一段所述的组合物,其中所述弹性体基于所述组合物的总重量计以约33wt%-约75wt%的范围存在于所述组合物中。

[0098] 段落[0076]-[0084]任一段所述的组合物,其中所述烃聚合物添加剂基于所述组合物的总重量计以约3wt%-约10wt%的范围存在于所述组合物中。

[0099] 一种轮胎,其包含段落[0076]-[0085]任一段所述的组合物。

[0100] 一种轮胎胎面,其包含段落[0076]-[0085]任一段所述的组合物。

[0101] 使用一组数值上限和一组数值下限描述了特定的实施方式和特征。应当领会的是,除非另有说明,预期了从任何下限到任何上限的范围。特定的下限、上限和范围出现在以下的一个或多个权利要求中。所有的数值都是“约”或“接近”示值,且考虑到被在本领域普通技术人员预期的实验误差和变动。

[0102] 由于权利要求中使用的术语没有在上述被定义,相关领域人员应给予该术语的最宽泛定义,所述术语在至少一个印刷出版物或授权专利中反映。此外,此申请引用的所有专利,测试程序,和其他文件完全通过引用并入,其并入程度并没有与本申请不一致,且在所有允许这样的并入的司法辖区内。

[0103] 尽管前述内容涉及本发明的实施方式,但是可设计出本发明的其它和进一步的实施方式而不背离其基本范围,且由以下权利要求决定其范围。