



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104870207 B

(45)授权公告日 2017.08.15

(21)申请号 201380066035.9

(22)申请日 2013.12.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104870207 A

(43)申请公布日 2015.08.26

(30)优先权数据

1262164 2012.12.17 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/076425 2013.12.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/095586 FR 2014.06.26

(73)专利权人 米其林企业总公司

地址 法国克莱蒙-费朗

专利权人 米其林研究和技术股份公司

(72)发明人 E·弗勒里 B·施内尔

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 过晓东

(51)Int.Cl.

B60C 1/00(2006.01)

C08C 19/36(2006.01)

C08K 5/092(2006.01)

C08K 5/3445(2006.01)

C08L 15/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1121081 A,1996.04.24,

CN 102307942 A,2012.01.04,

JP 2012-184442 A,2012.09.27, (续)

审查员 王云兰

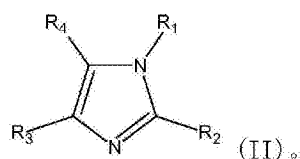
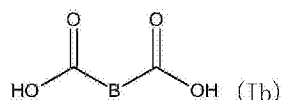
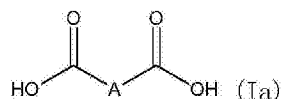
权利要求书3页 说明书13页

(54)发明名称

含有包含与多元羧酸交联的环氧弹性体的橡胶组合物的轮胎

(57)摘要

本发明涉及一种含有橡胶组合物的轮胎,所述橡胶组合物基于至少一种主要的包含环氧官能团的二烯弹性体、至少一种补强填料和交联体系,所述交联体系包含通式(Ia)的多元羧酸、通式(Ib)的多元羧酸和通式(II)的咪唑。



CN 104870207 B

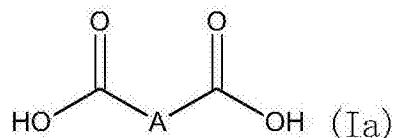
[接上页]

(56)对比文件

CN 102812079 A,2012.12.05,
Myriam Pire等.Imidazole-promoted

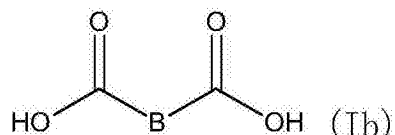
acceleration of crosslinking in
epoxidized natural rubber/dicarboxylic
acid blends.《Polymer》.2011,第52卷

1. 一种含有橡胶组合物的轮胎,所述橡胶组合物基于至少一种包含环氧官能团的主要二烯弹性体、至少一种补强填料和交联体系,所述交联体系包含通式 (Ia) 的多元羧酸:



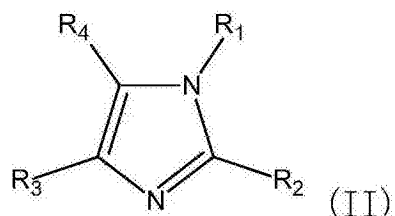
其中A代表共价键或含有1至50个碳原子的烃基,其任选被取代且任选被一个或多个杂原子间杂,

通式 (Ib) 的多元羧酸:



其中B代表共价键或含有至少50个碳原子的烃基,其任选被取代且任选被一个或多个杂原子间杂,

和通式 (II) 的咪唑:



其中:

-R₁代表烃基或氢原子,

-R₂代表烃基,

-R₃和R₄相互独立地代表氢原子或烃基,

-或者R₃和R₄与和它们连接的咪唑环上的碳原子一起形成环。

2. 权利要求1的包含橡胶组合物的轮胎,其中A代表包含3至50个碳原子的二价烃基。

3. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中A代表包含8至50个碳原子的二价烃基。

4. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中B代表包含50至1800个碳原子的二价烃基。

5. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中B代表包含80至500个碳原子的二价烃基。

6. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中A和/或B相互独立地代表脂族或芳族型的二价基团或包含至少脂族部分和芳族部分的基团。

7. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中A和/或B相互独立地代表脂族型二价基团或包含至少脂族部分和芳族部分的基团。

8. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中A和/或B相互独立地代表饱和或不饱和脂族型的二价基团。

9. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中A和/或B相互独立地代表亚烷基。

10. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中A和/或B相互独立地代表由至少一个选自氧、氮和硫的杂原子间杂的基团。

11. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中A和/或B相互独立地代表由至少一个选自烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、羟基、烷氧基、氨基和羰基的基取代的基团。

12. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中A和/或B相互独立地代表由一个或多个羧酸官能团和/或由一个或多个选自烷基、环烷基、环烷基烷基或芳烷基的烃基取代的基团,它们本身由一个或多个羧酸官能团取代。

13. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中A和/或B相互独立地不包含另一个羧酸官能团。

14. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中通式(Ia)多元酸的含量为0.2至50phr。

15. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中通式(Ia)多元酸的含量为0.4至25phr。

16. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中通式(Ib)多元酸的含量为2至50phr。

17. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中通式(Ib)多元酸的含量为5至40phr。

18. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中:

-R₁代表氢原子或具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基或具有7至25个碳原子的芳烷基,R₁可任选被一个或多个杂原子间杂和/或被取代,

-R₂代表具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基或具有7至25个碳原子的芳烷基,R₂可任选被一个或多个杂原子间杂和/或被取代,

-R₃和R₄独立地代表相同或不同的基团,其选自氢或具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基或具有7至25个碳原子的芳烷基,R₃和R₄任选可以被杂原子间杂和/或被取代,或者R₃和R₄与和它们相连的咪唑环上碳原子一起形成选自包含5至12个碳原子的芳环、杂芳环或脂族环中的环。

19. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中R₁代表选自具有2至12个碳原子的烷基或具有7至13个碳原子的芳烷基的基团,所述基团任选可以被取代。

20. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中R₁代表具有7至13个碳原子的任选取代的芳烷基,并且R₂代表具有1至12个碳原子的烷基。

21. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中R₁代表具有7至9个碳原子的任选取代的芳烷基,并且R₂代表具有1至4个碳原子的烷基。

22. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中R₃和R₄独立地代表相同或不同的基团,其选自氢或具有1至12个碳原子的烷基、具有5至8个碳原子的环烷基、具有6至24个碳原子的芳基或具有7至13个碳原子的芳烷基,所述基团任选可以被取代。

23. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中R₃和R₄与和它们相连的咪唑环上碳原子形成苯环、环己烯环或环戊烯环。

24. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中相对于通式(Ia)和(Ib)多元羧

酸上存在的羧酸官能团的总量,所述咪唑的含量为0.5至4摩尔当量。

25. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中相对于通式(Ia)和(Ib)多元羧酸上存在的羧酸官能团的总量,所述咪唑的含量为0.5至2.5摩尔当量。

26. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中所述包含环氧官能团的主要二烯弹性体是选自环氧化的天然橡胶、环氧化的合成聚异戊二烯以及它们的混合物的环氧化的二烯弹性体。

27. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中所述包含环氧官能团的主要二烯弹性体占30至100phr作为与0至70phr的一种或多种少数非环氧化的弹性体的共混物。

28. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中所述包含环氧官能团的主要二烯弹性体占全部的100phr的弹性体。

29. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中所述补强填料包含炭黑、二氧化硅或炭黑和二氧化硅的混合物。

30. 权利要求1和2之一的包含橡胶组合物的轮胎,其中所述补强填料的含量为在20和200phr之间。

含有包含与多元羧酸交联的环氧弹性体的橡胶组合物的轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及由橡胶组合物制备的轮胎,特别是基于包含环氧官能团的弹性体的橡胶组合物。

背景技术

[0002] 由于节约燃料和保护环境的需求已经成为主流,已经证明需要生产具有尽可能低的滚动阻力的轮胎。这可以尤其通过在橡胶组合物中使用能够从补强角度与由有机填料(例如常规轮胎级炭黑)竞争的特殊无机填料而成为可能,同时提供这些组合物更低的滞后,即包含它们的轮胎具有更低的滚动阻力。

[0003] 在当前的经济和生态环境下,尽管称为“补强”的特别无机填料和炭黑均分别达到了低水平,进一步降低滚动阻力仍保持了持续关注。已经开发了多种途径以进一步降低用该补强填料补强的橡胶组合物的滞后。然而,发现使车辆损耗下降的目的仍然是有利地,其可以改善轮胎组合物滞后性能。

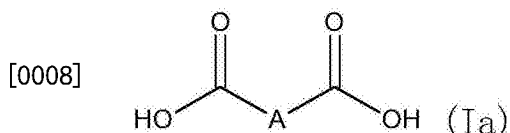
[0004] 此外,许多年来已经知道并且正常的是在轮胎中使用由硫交联的弹性体的橡胶组合物;所述交联称为硫化。常规的硫化体系包括分子硫和至少一种硫化促进剂。然而,已知该体系由于烧焦现象而对固化之前组合物的加工具有破坏。应记得的是所述“烧焦现象”在橡胶组合物的生产中会快速造成过早硫化(“烧焦”),及原生态的极高粘度,并且最终导致橡胶组合物不可能进行工业操作和加工。

[0005] 所以,在多年以来,通过结合橡胶组合物制备方法而改进所述硫化体系,以克服上述不利。因此,除分子硫或供给分子硫的试剂外,组合物通常为复合物并且包含硫化促进剂,活化剂,任选硫化延缓剂。目前,对制造商有利的是发现如硫化一样有效的交联体系,并同时简化了组合物及其制备。

发明内容

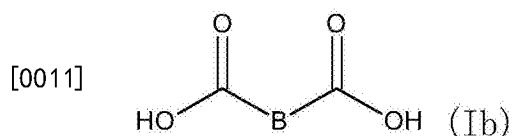
[0006] 在继续研究中,申请人公司现在已经发现可以以简单的方式制备用于轮胎的特殊组合物,对比常规的硫化组合物,这些组合物具有改进的滞后性能。

[0007] 因此,本发明的第一个主题是含有橡胶组合物的轮胎,该橡胶组合物基于至少一种包含环氧官能团的主要二烯弹性体、至少一种补强填料和交联体系,其中所述交联体系包含通式(Ia)的多元羧酸:



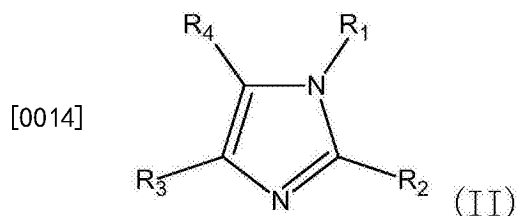
[0009] 其中A代表共价键或含有1至50个碳原子的烃基,其任选被取代且任选被一个或多个杂原子间杂,

[0010] 通式(Ib)的多元羧酸:



[0012] 其中B代表共价键或包含至少50个碳原子的烃基,其任选被取代且任选被一个或多个杂原子间杂,

[0013] 以及通式 (II) 的咪唑:



[0015] 其中:

[0016] -R₁代表烃基或氢原子,

[0017] -R₂代表烃基,

[0018] -R₃和R₄相互独立地代表氢原子或烃基,

[0019] -或者R₃和R₄与和它们连接的咪唑环的碳原子形成环。

[0020] 优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中A代表包含3至50个碳原子且优选5至50个碳原子的二价烃基。更优选,A代表包含8至50个碳原子且优选10至40个碳原子的二价烃基。

[0021] 再次,优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中B代表包含50至1800个碳原子且优选50至1000个碳原子的二价烃基。更优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中B代表包含80至500个碳原子且优选100至300个碳原子的二价烃基。

[0022] 优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中A和/或B相互独立地代表脂族或芳族型的二价基团,或者包含至少脂族部分和芳族部分的基团。更优选,A和/或B相互独立地代表脂族二价基团,或包含至少一个脂族部分和一个芳香部分的基团。更优选A和/或B相互独立地代表饱和或不饱和型脂族型的二价基团。非常优选A和/或B相互独立地是亚烷基。

[0023] 优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中A和/或B相互独立地代表被至少一个选自氧、氮和硫的杂原子,优选氧间杂的基团。

[0024] 再次优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中A和/或B相互独立地代表被至少一个选自烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、羟基、烷氧基、氨基和羰基的基取代。更优选A和/或B相互独立地代表被一个或多个羧酸官能团和/或一个或多个选自自身被一个或多个羧酸官能团取代的烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基或芳烷基取代的基团。可选地,或更优选A和/或B相互独立地不包含其它羧酸官能团。

[0025] 优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中式 (Ia) 多元酸的含量为0.2至50phr,且优选0.2至40phr。更优选,式 (Ia) 多元酸的含量为0.4至25phr,优选0.9至20phr。

[0026] 再次优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中式 (Ib) 多元酸的含量为2至50phr,且优选2至40phr。更优选,式 (Ib) 多元酸的含量为5至40phr,优选5至30phr。

[0027] 优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中:

[0028] -R₁代表氢原子或具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基或具有7至25个碳原子的芳烷基,其任选可以被一个或多个杂原子间杂和/或被取代,

[0029] -R₂代表具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基或具有7至25个碳原子的芳烷基,其任选可以被一个或多个杂原子间杂和/或被取代,

[0030] -R₃和R₄独立地代表相同或不同的基团,其选自氢或具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基或具有7至25个碳原子的芳烷基,其任选可以由杂原子间杂和/或被取代,或者R₃和R₄与和它们相连的咪唑环上碳原子一起形成选自包含5至12个碳原子,优选5或6个碳原子的芳环、杂芳环或脂族环中的环。

[0031] 再次优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中R₁代表选自具有2至12个碳原子的烷基或具有7至13个碳原子的芳烷基中的基团,这些基团可任选地被取代。

[0032] 优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中R₁代表任选取代的具有7至13个碳原子的芳烷基基团和R₂代表具有1至12个碳原子的烷基。更优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中R₁代表任选取代的具有7至9个碳原子的芳烷基和R₂代表具有1至4个碳原子的烷基。

[0033] 优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中R₃和R₄独立地代表相同或不同的基团,其选自氢或具有1至12个碳原子的烷基、具有5至8个碳原子的环烷基、具有6至24个碳原子的芳基或具有7至13个碳原子的芳烷基,其任选地可被取代。

[0034] 再次优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中R₃和R₄与和它们连接的咪唑环上的碳原子形成苯、环己烯或环戊烯环。

[0035] 优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中所述咪唑含量相对于存在于通式(Ia)和(Ib)多元羧酸上的羧酸官能团的总量为0.5至4摩尔当量且优选0.5至3摩尔当量。更优选,所述咪唑含量相对于存在于通式(Ia)和(Ib)多元羧酸上的羧酸官能团的总量为0.5至2.5摩尔当量、优选0.5至2摩尔当量、更优选0.5至1.5摩尔当量。

[0036] 优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中包含环氧官能团的主要二烯弹性体为选自环氧化的天然橡胶、环氧化的合成聚异戊二烯及这些混合物的环氧化的二烯弹性体。

[0037] 优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中所述包含环氧官能团的主要二烯弹性体占3至100phr,优选50至100phr,与0至70phr,优选0至50phr的一种或多种最小非环氧弹性体形成共混物。更优选地,包含环氧官能团的主要二烯弹性体占全部100phr的弹性体。

[0038] 再次优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中所述强填料包括炭黑、二氧化硅或炭黑与二氧化硅的混合物。更优选,本发明的一个主题为如上述定义的轮胎,其中补强填料的含量为20-200phr。

[0039] 本发明的轮胎特别用于客运车辆,以及两轮车辆(摩托、自行车)、选自箱式货车的工业车辆,“重型”车辆-即地铁、公共汽车、重型公路运输车辆(货车、拖拉机、拖车)、越野车、重型农用车或土方设备、飞机和其他运输或装卸车辆。

具体实施方式

[0040] 根据下述说明和实施例可以容易地理解本发明及其优点。

[0041] I. 测试

[0042] 在进行固化之后按如下所示对橡胶组合物进行表征。

[0043] I.1. 拉伸测试

[0044] 这些拉伸测试可以决定断裂时的弹性应力和性质。除非另有所述,依据1988年九月的法国标准NF T 46-002进行。拉伸记录也可以绘制出模量与伸长率的曲线,这里所用的模量为第一次伸长中测量的名义(明显)割线模量,其通过降至试样的初始截面而计算。所述名义割线模量(或以MPa计的明显应力)在第一次拉伸中在50%和100%伸长率下测量,分别表示MSA50和MSA100。

[0045] 这些断裂应力(以MPa计)和断裂伸长率(以%计)根据标准NF T 46-002在 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下测量。

[0046] I.2. 动态特性

[0047] 动态特性在粘度分析仪(Metravib VA4000)上根据标准ASTM D 5992-96进行测量。根据标准ASTM D 1349-99而记录下交联组合物样品(圆柱形试样,厚度4mm,横截面积 400mm^2)在进行简单交流正弦剪切应力下,在10Hz频率下,在标准温度条件(23°C)下,也可能在不同温度下的响应。应变幅度扫描由0.1%到100%(外循环),然后从100%到0.1%(返回循环)而进行。使用的结果为损耗因子 $\tan(\delta)$ 。对于返回循环,给出了观测到的 23°C 最大值 $\tan(\delta)$,表示为 $\tan(\delta)_{\text{max}}$ 。

[0048] 应记得的是,如本领域熟练技术人员所知, 23°C 的 $\tan(\delta)_{\text{max}}$ 值代表材料的滞后,因而代表滚动阻力,即 23°C 的 $\tan(\delta)_{\text{max}}$ 越低,滚动阻力下降更大。

[0049] II. 本发明的轮胎组合物

[0050] 本发明轮胎包含基于至少一种含有环氧官能团的二烯弹性体、至少一种补强填料、以及含有通式(Ia)的多元羧酸和通式(Ib)的多元羧酸和通式(II)的咪唑的交流体系的橡胶组合物。

[0051] 表述组合物“基于”应理解为组合物包含了混合物和/或所用多种成分的反应产物,某些基础成分在组合物生产的多个阶段中,尤其是在其交联或硫化中可以至少部分地与另一种进行反应或用于反应。

[0052] 表述“摩尔当量”,为本领域熟练技术人员熟知,应理解为有关化合物的摩尔数与参考化合物的摩尔数的商。因而,相对于化合物A的2当量化合物B表示使用1mol化合物A时使用了2mol的化合物B。

[0053] 当提到“主要”化合物时,应理解为在本发明中,该化合物在组合物中相同类型的化合物中主要地位,即其在相同类型的化合物中的重量最大。因此,例如主要的弹性体表示占组合物中弹性体总重量的最大重量的弹性体。同样,主要的填料表示占组合物的填料的重量最大重量的填料。例如,在仅包含一种弹性体的体系中,后者在本发明定义中占主要地位,并且在包含两种弹性体的体系中,主要弹性体表示占大于一半的弹性体重量。

[0054] 相反,“少数”化合物为在相同类型化合物中不占最大重量的化合物。

[0055] 在本说明书中,除非另有所示,所示的百分比(%)为重量百分比(%)。此外,通过

表述“在a和b之间”表示的任何间隔代表大于a至小于b的范围(即a和b的排除范围),而通过表述“a至b”表示的任何间隔是指由a多至b的范围(即包括限制a和b的范围)。

[0056] II.1.含有环氧官能团的二烯弹性体(或环氧化的二烯弹性体)

[0057] 应记得的是环氧化二烯型的弹性体或橡胶(以已知方式两个术语为同义词且可以互换)应理解为至少部分(即均聚物或共聚物)由二烯单体(带有两个共轭或非共轭碳碳双键的单体)而得到且已官能化的弹性体,及其带有环氧官能团。

[0058] 所述环氧化的二烯弹性体的第一个特征因而是二烯弹性体。这些弹性体在本专利申请中定义为非热塑性,在绝大多数情况下具有负的T_g(即小于0℃),可以以已知方式而分为两类:称为“基本不饱和”的那些和称为“基本饱和”的那些。例如,丁基橡胶或EPDM型的二烯与 α -烯烃的共聚物属于基本饱和二烯弹性体的类别,具有较低或非常低的二烯单元含量,通常小于15%)。相反,基本不饱和二烯弹性体应理解为至少部分由共轭二烯单体而得到的二烯弹性体,具有大于15%(mol%)的二烯单元(共轭二烯)含量。在“基本不饱和”的二烯弹性体的类别中,“高度不饱和”二烯弹性体应尤其理解为尤其是指二烯单元(共轭二烯)的含量大于50%的二烯弹性体。

[0059] 优选使用至少一种高度不饱和型的二烯弹性体,尤其是选自天然橡胶(NR),合成异戊二烯(IRs),聚丁二烯(简称为“BRs”),丁二烯共聚物,异戊二烯共聚物 and 这些弹性体混合物的二烯弹性体。所述共聚物更优选选自丁二烯/苯乙烯共聚物(SBRs),异戊二烯/丁二烯共聚物(BIRs),异戊二烯/苯乙烯共聚物(SIRs),异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIRs)以及所述共聚物的混合物。

[0060] 以上弹性体例如可以为嵌段,统计,次序或微次序的弹性体,并且可以在分散液或溶液中进行制备;它们可以与偶联剂和/或星形支化剂或官能化剂进行偶联和/或星形支化或者官能化。

[0061] 优选,以下是合适的:聚丁二烯,尤其是1,2-单元的含量为4-80%之间的那些或者顺式-1,4-单元的含量大于80%的那些;聚异戊二烯;丁二烯/苯乙烯共聚物,尤其是苯乙烯含量为5-50重量%之间且更尤其为20-40重量%之间,丁二烯部分的1,2-键的含量为4-65%之间并且反式-1,4-键的含量为20-80%之间的那些;丁二烯/异戊二烯共聚物,并且尤其是异戊二烯含量为5-90重量%且T_g为-40至-80℃的那些;或者异戊二烯/苯乙烯共聚物,并且尤其是苯乙烯含量为5-50重量%之间且T_g为-25--50℃之间的那些。

[0062] 在丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物的情况下,尤其适合的是苯乙烯含量为5-50重量%且更尤其为10-40重量%,异戊二烯含量为15-60重量%且更尤其为20-50重量%,丁二烯含量为5-50重量%且更尤其为20-40重量%,丁二烯部分的1,2-单元含量为4-85%,反式-1,4-单元的含量为6-80%,异戊二烯部分的1,2-单元加上3,4-单元的含量为5-70%且异戊二烯的反式-1,4-单元的含量为10-50%的那些,并且更通常而言T_g为-20-70℃的任何丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物。

[0063] 上述热塑性聚合物和二烯弹性体的T_g以已知方式通过DSC(差示扫描量热法),例如且在本发明中除非另有所述,依据1999的标准ASTM D3418而测量。

[0064] 用于本发明要求的环氧化的二烯弹性体的第二个基本特征是其经由官能化,带有环氧官能团。

[0065] 所述环氧化的二烯弹性体及其制备过程为本领域熟练技术人员已知,并且可市

购。例如如US 2003/120007或EP 0 763 564以及US 6 903 165或EP 1 403 287中所描述。

[0066] 优选,所述环氧化的二烯弹性体选自环氧化的天然橡胶(NR)(简称为“ENRs”),环氧化的合成异戊二烯(IRs),顺式-1,4-键大于90%的环氧化的聚丁二烯(简称为“BRs”),环氧化的丁二烯/苯乙烯共聚物(SBRs),以及这些弹性体的混合物。

[0067] 环氧化的天然橡胶(简称为“ENRs”)例如可以通过使天然橡胶环氧化的已知方法而得到,例如通过基于氯乙醇或溴乙醇的方法,或者基于过氧化氢,烷基过氧化氢或过酸(例如过乙酸或过甲酸)的方法;该ENRs例如以商品名“ENR-25”和“ENR-50”(环氧化度分别为25%和50%)由Guthrie Polymer销售。已知,环氧化的BRs本身还通过Sartomer以商品名“Poly Bd”(例如“Poly Bd605E”)销售。环氧化SBRs可以通过本领域熟练技术人员已知的环氧化技术而制备。

[0068] 上述环氧化二烯弹性体的环氧化度(mol%)可以根据本发明的具体实施方案而在很大程度上有所不同,优选0.2至80%,有些2至50%且更优选2.5至30%。若环氧化度小于0.2%,则具有目的技术影响不足的风险,若高于80%,则聚合物分子量大大降低。由于这些原因,官能化度,尤其是环氧化度更优选2.5至30%。

[0069] 上述环氧化二烯弹性体以已知方式在室温下(20℃)为固态;固态应理解为是指任何仅在重力效应和室温(20℃)下,在24小时之后,最晚也不具有变成其存在的容器形状的能力的物质。本发明橡胶组合物包含二线弹性体。

[0070] 本发明的轮胎组合物可以包含仅一种环氧化的二烯弹性体,或者几种环氧化二烯弹性体的混合物(将以单数形式表示“环氧化二烯弹性体”以代表组合物环氧化弹性体的总和),所述环氧化二烯弹性体可以结合任何类型的非环氧化的弹性体(例如二烯弹性体),甚至结合非二烯弹性体的弹性体而使用。

[0071] 所述环氧化的二烯弹性体在本发明轮胎橡胶组合物中占主要地位,即或者是仅有的弹性体(或者若所述弹性体为环氧化二烯弹性体的混合物,则为仅有的弹性体),或者在组合物的弹性体中占最大重量。

[0072] 优选,主要的二烯弹性体选自环氧化的天然橡胶,环氧化的合成聚异戊二烯以及它们的混合物。

[0073] 根据本发明的优选实施方案,所述橡胶组合物例如含有30至100phr,尤其是50至100phr的主要环氧化二烯弹性体与0至70phr,尤其是0至50phr的一种或多种少数非环氧化弹性体的共混物。

[0074] 根据本发明的另一个优选实施方案,对于总共100phr的弹性体,所述组合物包含一种或多种环氧化二烯弹性体。

[0075] II.2. 补强填料

[0076] 可以使用能够用于轮胎生产的使橡胶组合物补强的任何类型的补强填料,例如如炭黑的有机填料,诸如二氧化硅的无机填料,以及这两类填料的共混物,尤其是炭黑和二氧化硅的共混物。

[0077] 所有炭黑,尤其是常用于轮胎中的HAF,ISAF或SAF类型(“轮胎级”黑)适用作炭黑。在后者之中,更尤其提及100,200或300系列的补强炭黑(ASTM级),诸如N115,N134,N234,N326,N330,N339,N347或N375黑,或者根据目的应用而提及更高系列的黑(例如N660,N683或N772)。例如可以将所述炭黑以母料的形式而混入异戊二烯弹性体中(例如参见申请WO

97/36724或WO 99/16600)。

[0078] 除炭黑以外的有机填料的实例可以提及官能化的聚乙烯有机填料,例如如申请WO-A-2006/069792,WO-A-2006/069793,WO-A-2008/003434和WO-A-2008/003435中所述。

[0079] 在本发明中,“补强无机填料”的定义为任何无机或矿物填料(无论其颜色,来源,天然或合成),也称为“白色填料”“无色填料”或与炭黑相反甚至称为“非黑色填料”,其可以单独对用于生产轮胎的橡胶组合物进行补强,而无需除中间偶联剂外的帮助,换句话说,可以以补强的作用而替代常规的轮胎级炭黑,通常,该填料以已知方式的特征在于其表面上存在羟基(-OH)。

[0080] 所述补强无机填料所处于的物理状态,是否呈粉末状,微球,颗粒,球状或任何其他合适的致密形式并不重要。当然,补强无机填料也可以理解为是指不同无机填料的混合物,尤其是如下所述的可高度分散的硅和/或铝填料。

[0081] 所述硅类型的矿物填料,尤其是二氧化硅(SiO_2)或者尤其是三氧化二铝(Al_2O_3)的铝类型的矿物填料尤其适用作补强无机填料。所用二氧化硅可以是任何本领域技术人员熟知的补强二氧化硅,尤其是任何BET比表面积和CTAB比表面积均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$,优选30至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的沉淀或气相二氧化硅。作为可高度分散的沉淀二氧化硅(“HDSs”),例如可以提及来自或Degussa的Ultrasil 7000和Ultrasil 7005二氧化硅,来自Rhodia的Zeosil 1165MP,1135MP和1115MP二氧化硅,来自PPG的Hi-Sil EZ150G二氧化硅,来自Huber的Zeopol 8715,8745和8755二氧化硅,或者如申请WO 03/16837所述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0082] 所用的补强无机填料,尤其若为二氧化硅,优选具有 $45\text{--}400\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $60\text{--}300\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0083] 优选,全部补强填料(炭黑和/或补强无机填料,例如二氧化硅)的含量为20–200phr,更优选30–150phr,最好是以已知方式根据具体目的应用而不同:例如,用于自行车轮胎的补强水平当然低于能够以持续方式高速运转的轮胎所需的水平,其中所述轮胎例如摩托车轮胎,客车轮胎,或者诸如重型汽车的多功能车的轮胎。

[0084] 根据本发明的优选实施方案,使用包含30–150phr,更优选50–120phr,尤其是炭黑的有机填料的补强填料,并且任选二氧化硅;若具有二氧化硅的话,优选用量小于20phr,更优选小于10phr(例如0.1–10phr)。该优选实施方案在组合物的主要弹性体为环氧化的异戊二烯橡胶,更优选为天然橡胶时尤其合适。

[0085] 根据本发明的另一个优选实施方案,或者使用包含30–150phr,更优选50–120phr尤其是二氧化硅的无机填料的补强填料,并且任选炭黑;若具有炭黑的话,优选用量小于20phr,更优选小于10phr(例如0.1–10phr)。该优选实施方案在组合物的主要弹性体为环氧化的异戊二烯橡胶,更优选为天然橡胶时也尤其合适。

[0086] 为了将补强无机填料偶联于二烯弹性体,以已知方式可以使用用于在无机填料(其颗粒表面)和二烯弹性体之间提供令人满意的化学和/或物理连接的至少双官能的偶联剂(或连接剂),尤其是双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0087] 尤其可以使用例如如申请WO 03/002648(或US 2005/016651)和WO 03/002649(或US 2005/016650)所述的硅烷多硫化物,取决于其具体结构而称为“对称”或“不对称的”。

[0088] 尤其合适的是如下通式(I)的称为“对称”的硅烷多硫化物,但是对如下定义并不

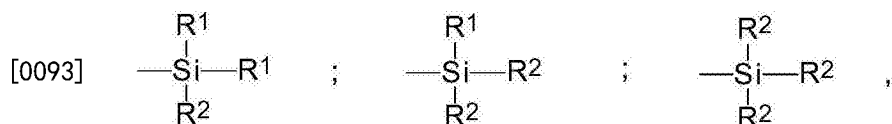
限制：：

[0089] (I) Z-A-S_x-A-Z, 其中

[0090] -x为2至8的整数(优选2至5)；

[0091] -A为二价烃基(优选C₁-C₁₈亚烷基或者C₆-C₁₂亚芳基,更尤其是C₁-C₁₀亚烷基,尤其是C₁-C₄亚烷基,特别是亚丙基)；

[0092] -Z相应于下式之一：



[0094] 其中：

[0095] -基团R¹,取代或未取代且彼此相同或不同,代表C₁-C₁₈烷基,C₅-C₁₈环烷基或C₆-C₁₈芳基(优选C₁-C₆烷基,环己基或苯基,尤其是C₁-C₄烷基,更尤其是甲基和/或乙基)；

[0096] -基团R²取代或未取代且彼此相同或不同,代表C₁-C₁₈烷氧基或C₅-C₁₈环烷氧基(优选选自C₁-C₈烷氧基和C₅-C₈环烷氧基,更优选选自C₁-C₄烷氧基,尤其是甲氧基和乙氧基)。

[0097] 在上式(I)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物,尤其是可市购的混合物的情况下,“x”的平均值优选为2-5的分数,更优选大约4。然而,本发明还可以有利地例如使用烷氧基硅烷二硫化物(x=2)而进行。

[0098] 作为硅烷多硫化物的实例,更尤其提及二((C₁-C₄)烷氧基(C₁-C₄)烷基甲硅烷基(C₁-C₄)烷基)多硫化物(尤其是二硫化物,三硫化物或四硫化物),例如,二(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)或者二(3-乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。在这些化合物中,尤其使用式为[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂的二(3-乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,简称为TESPT或者式为[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂的二(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,简称为TESPD。作为优选实例,还可以提及二(一(C₁-C₄)烷氧基二(C₁-C₄)烷基甲硅烷基丙基)多硫化物(尤其是二硫化物,三硫化物或四硫化物),更尤其是例如描述于专利申请W002/083782(或US 2004/132880)中的二(一乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物。

[0099] 作为除烷氧基硅烷多硫化物以外的偶联剂,尤其可以提及如专利申请W0 02/30939(或者US 6 774 255)和W0 02/31041(或者US 2004/051210)中所述的双官能的POSs(聚有机硅氧烷)或者羟基硅烷多硫化物(在上式I中R²=OH),或者如专利申请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POSs。

[0100] 在本发明的橡胶组合物中,偶联剂的含量优选4-12phr,更优选4-8phr。

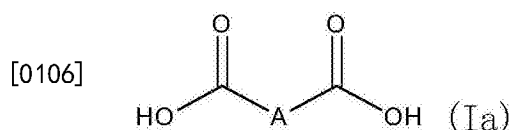
[0101] 本领域熟练技术人员应理解,作为与在此部分中描述的补强无机填料相同的填料,可用使用其它性质的补强填料,尤其是有机填料,只要该补强填料由无机层覆盖或者在其表面上包含需要使用偶联剂以在填料和弹性体之间形成键接的官能位点,尤其是羟基位点,其中所述无机层例如二氧化硅。

[0102] II.3. 交联体系

[0103] 将上述环氧化的二烯弹性体和补强填料与能够使本发明轮胎组合物交联或固化的交联体系进行混合。该交联体系包含(即至少一个)通式(Ia)的多元羧酸,(即至少一个)通式(Ib)的多元羧酸和(即至少一个)通式(II)的咪唑。

[0104] II.3.a.多元酸 (Ia) 和 (Ib)

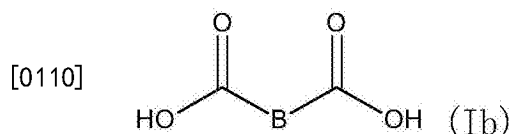
[0105] 用于本发明要求的第一种多元酸为通式 (Ia) 的多元羧酸:



[0107] 其中A代表共价键或含有1至50个碳原子的烃基,其任选被取代且任选被一个或多个杂原子间杂。

[0108] 优选在通式 (Ia) 多元酸中,A代表包含3至50个碳原子,优选5至50个碳原子,更优选8至50个碳原子且非常优选10至40个碳原子的二价烃基。大于50个碳原子,则该多元酸属于下面通式 (Ib) 的试剂。

[0109] 用于本发明要求的第二种多元酸为通式 (Ib) 的多元羧酸:



[0111] 其中B代表共价键或含有至少50个碳原子的烃基,其任选被取代且任选被一个或多个杂原子间杂。

[0112] 优选,在通式 (Ib) 多羧中,B代表包含50至1800个碳原子,优选50至1000个碳原子,更优选80至500个碳原子,且非常优选100至300个碳原子的二价烃基。大于1800个碳原子,则多元酸为效果较低的交联剂。低于50个碳原子,则为以上通式 (Ia) 的多元酸。

[0113] 优选,在以上通式 (Ia) 和/或 (Ib) 的多元酸中,A和/或B相互独立地代表二价脂族或芳族基团,或包含至少脂族部分和芳族部分的基团。优选A和/或B相互独立地代表脂族型二价基团,或包含至少脂族部分和芳香部分的基团。或者优选,A和/或B相互独立地代表饱和或不饱和的脂族型二价基团,例如亚烷基。

[0114] 通式 (Ia) 和/或 (Ib) 多元酸的A和/或B基团可以相互独立地被至少一个选自氧、氮和硫的杂原子间杂,优选氧。

[0115] 而且,通式 (Ia) 和/或 (Ib) 多元酸的A和/或B基团可以相互独立地被至少一个选自烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、羟基、烷氧基、氨基和羰基的自由基取代。

[0116] 通式 (Ia) 和/或 (Ib) 多元酸可以相互独立地包含多于两个的羧酸官能团;此时,A和/或B基团相互独立地由一个或多个羧酸官能团和/或一个或多个选自烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基或芳烷基的烃基而取代,它们本身由一个或多个羧酸官能团取代。

[0117] 根据优选方案,A和/或B自由基可以相互独立地不包含另一个羧酸官能团;因而所述多元酸为二酸。

[0118] 通式 (Ia) 多元酸的含量优选0.2至50phr,优选0.2至40phr,更优选0.4至25phr且还更优选0.9至20phr。低于0.2phr多元酸,则交联效果并不显著。

[0119] 通式 (Ib) 多元酸的含量优选2至50phr,优选2至40phr,更优选5至40phr且还更优选5至30phr。低于2phr多元酸,则交联效果并不显著。

[0120] 若通式 (Ia) 和 (Ib) 多元酸的总含量大于100phr,则多元酸,交联剂相对于弹性体基材而在重量上占主要地位。

[0121] 用于本发明要求的多元酸或者为可市购的,或者本领域熟练技术人员可根据熟知技术而容易地制备,其中所述技术例如如文件US 7 534 917以及该文件引用的参考中所描述的化学途径,或者生物途径,例如如文件US 3 843 466描述的发酵。或者,这些化合物可以通过文件EP1072613以及该文件引用的文献中所述的方法而制备。

[0122] 作为可市购且用于本发明要求的通式 (Ia) 多元酸,例如可以提及草酸,琥珀酸,己二酸,癸二酸,十二烷二酸,对苯二甲酸或多元酸如苯三酸或3,4-二(羧甲基)环戊烷羧酸。

[0123] 作为可市购且用于本发明要求的通式 (Ib) 多元酸,例如可以提及

[0124] -聚丁二烯,二羧酸终止的 (Aldrich,CAS 68891-79-2)

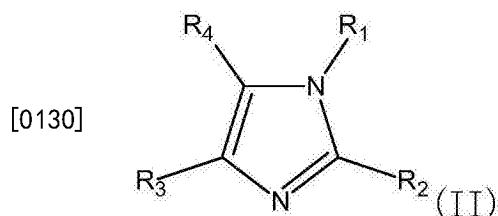
[0125] -聚(丙烯腈-共聚-丁二烯),二羧酸终止的 (Aldrich,CAS68891-46-3)

[0126] -聚(环氧乙烯),4-臂,羧酸终止的 (Aldrich)

[0127] -聚(乙二醇)二(羧甲基)醚 (Aldrich,CAS 39927-08-7)。

[0128] II.3.b.咪唑

[0129] 用于本发明轮胎的交联体系中的咪唑为通式 (II) 的咪唑:



[0131] 其中:

[0132] -R₁代表烷基或氢原子,

[0133] -R₂代表烷基,

[0134] -R₃和R₄相互独立地代表氢原子或烷基,

[0135] -或者R₃和R₄与和它们连接的咪唑环上的碳原子一起形成环。

[0136] 优选通式 (II) 咪唑具有如下基团:

[0137] -R₁代表氢原子或具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基或具有7至25个碳原子的芳烷基,其任选可以被一个或多个杂原子间杂和/或被取代,

[0138] -R₂代表具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基或具有7至25个碳原子的芳烷基,其任选可以被一个或多个杂原子间杂和/或被取代,

[0139] -R₃和R₄独立地代表相同或不同的基团,其选自氢或具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基或具有7至25个碳原子的芳烷基,其任选可以由杂原子间杂和/或被取代,或者R₃和R₄与和它们相连的咪唑环上碳原子一起形成选自包含5至12个碳原子,优选5或6个碳原子的芳族、芳杂或脂族环中的环。

[0140] 优选,R₁代表选自具有2至12个碳原子的烷基或具有7至13个碳原子的芳烷基的基团,这些基团任选可以被取代。更优选,R₁代表任选取代的具有7至13个碳原子的芳烷基,并且R₂代表具有1至12个碳原子的烷基。更优选,R₁代表任选取代的具有7至9个碳原子的芳烷基且R₂代表具有1-4个碳原子的烷基。

[0141] 优选,R₃和R₄独立地代表相同或不同的基团,选自氢或具有1至12个碳原子的烷基、

具有5至8个碳原子的环烷基、具有6至24个碳原子的芳基或具有7至13个碳原子的芳烷基，其任选可以被取代。或者，优选R₃和R₄与和它们相连的咪唑环上的碳原子形成苯、环己烯或环戊烯环。

[0142] 为了本发明的良好操作，优选，所述咪唑的含量相对于通式 (Ia) 多元羧酸上存在的羧酸官能团为0.5至4摩尔当量且优选0.5至3摩尔当量。低于0.5摩尔当量，则与单独使用多元酸情况进行对比未发现咪唑活性助剂的效果，而大于4摩尔当量的值，与较低含量对比并未发现额外的益处。因而，咪唑含量相对于通式 (Ia) 多元羧酸上存在的羧酸官能团，更优选为0.5至2.5摩尔当量且优选0.5至2摩尔当量，更优选0.5至1.5摩尔当量。

[0143] 用于本发明要求的咪唑或者为可市购的，或者本领域熟练技术人员可根据熟知技术而容易制备，其中所述技术例如如文件JP2012211122和JP2007269658或者在Science of Synthesis, 2002, 12, 325-528中描述。

[0144] 例如作为用于本发明要求且可市购的咪唑，可以提及1,2-二甲基咪唑，1-癸基-2-甲基咪唑或1-苄基-2-甲基咪唑。

[0145] II.3.c. 多元酸和咪唑

[0146] 显而易见，依据本发明的表述“基于”，基于上述通式 (Ia) 多元酸和通式 (II) 咪唑的组合物可以为其中所述多元酸和所述咪唑预先相互反应以在多元酸的一个或多个酸官能团和分别的一个或多个咪唑核之间形成盐的组合物。

[0147] II.4. 多种添加剂

[0148] 本发明轮胎的橡胶组合物还可以包含常用于生产胎面的弹性体组合物中的所有或部分添加剂，例如颜料，诸如抗臭氧蜡，化学抗臭氧剂或抗氧化剂的保护剂，防老剂，除上述那些以外的交联剂，补强树脂或塑化剂。优选，该塑化剂为固态烃树脂（或塑化树脂），增链油（或塑化油）或两者的混合物。

[0149] 除所述偶联剂以外，这些组合物还可以包含偶联活化剂，用于覆盖无机填料的试剂，或者更通常而言，包含以已知方式借助改进填料在橡胶基材中的分散以及降低组合物的粘度而能够改进其原生态加工性的加工助剂，这些试剂例如可水解的硅烷，例如烷基烷氧基硅烷，多醇，聚醚，伯胺，仲胺或叔胺，或者羟基化或可水解的聚有机硅氧烷。

[0150] 优选本发明轮胎的橡胶组合物不含上述含有至少一种多元酸和至少一种咪唑的交联体系以外的交联体系。换句话说，基于至少一种多元酸和至少一种咪唑的交联体系优选为本发明轮胎组合物的仅有的交联体系。优选，本发明轮胎的组合物不含硫化体系，或者包含小于1phr，优选小于0.5phr且更优选小于0.2phr的硫化体系。因此，本发明轮胎的组合物优选不含分子硫，或者包含小于1phr，优选小于0.5phr且更优选小于0.2phr的分子硫。同样，所述组合物优选不含为本领域熟练技术人员已知的硫化促进剂，或者包含小于1phr，优选小于0.5phr且更优选小于0.2phr的硫化促进剂。

[0151] II.5. 橡胶组合物的生产

[0152] 用于本发明轮胎的组合物可以在合适的混合机中，使用本领域熟练技术人员熟知的两个连续制备阶段而进行生产：高温下的热机械工作或捏和（“非生产”阶段）的第一阶段，所述温度高至110-190℃，优选130-180℃的最大温度，然后是降至较低温度的机械工作（“生产”）的第二阶段，其中所述较低温度通常小于110℃，例如40-100℃，其中可具有引入交联体系的完成阶段。

[0153] 优选,为了实现本发明,将所有组合物的成分加入内部混合机中,因而,在“生产”阶段中,可以不必加入硫化体系。这是由于本发明组合物的交联体系可以在高温下操作混合物,在生产本发明组合物过程中,与生产含有常规硫化体系的组合物相比具有很大的优点。

[0154] 然后将因而所得的最终组合物进行压延,例如呈片状或板状,以尤其用于实验室表征,也可以进行挤出,例如以形成用于本发明轮胎生产中的橡胶异型件。

[0155] II.6. 本发明的轮胎

[0156] 本发明轮胎的橡胶组合物可用于轮胎的不同部件,尤其是顶部,胎圈区域,侧面区域和胎面(尤其在胎面底层)。

[0157] 根据本发明的优选实施方案,上述橡胶组合物可以作为弹性体层而在轮胎的至少一个部件中用于轮胎中。

[0158] 弹性体“层”应理解为任何由橡胶(或者“弹性体”,两者看作同义词)组合物制造的具有任何形状和厚度的三维组件,其中所述形状尤其是片状,条状,或者其他具有任何横截面的组件,例如长方形或三角形。

[0159] 首先,所述弹性体层可以用在位于胎面(即在运行中用于与路面接触的部分)和使所述顶部补强的带之间的轮胎顶部中的胎面底层。该弹性体层的厚度优选0.5至10mm,尤其是1至5mm。

[0160] 根据本发明的另一个优选实施方案,本发明的橡胶组合物可以用于形成位于轮胎胎圈区域中的弹性体层,其放射状地在胎体帘布,胎圈线和胎体帘布卷起部分之间。

[0161] 同样,本发明组合物可用于层顶(轮胎带)或在层顶端和胎体帘布间的区域。

[0162] 本发明的另一个优选实施方案可以使用本发明组合物以形成位于轮胎侧面区域中的弹性体层。

[0163] 或者,本发明组合物可以有利地用于轮胎胎面。

[0164] III. 本发明实施例

[0165] III.1. 所述组合物的制备

[0166] 以如下方式进行如下测试:将环氧化的二烯弹性体,补强填料,多元酸,咪唑以及其他添加剂次序加入内部混合器中(最终的加料程度:约70体积%),起始容器温度约60℃。然后在在一个阶段中进行热机械操作(非生产阶段),其总共持续约3-4分钟,直到达到最大的“下降”温度180℃。

[0167] 回收因而所得的混合物,并且冷却,并且将因而所得的组合物进行压延,或者呈板状(2至3mm厚)或者呈橡胶薄片状以测量其物理或机械性质,或者挤出为异型件。

[0168] III.2. 橡胶组合物的测试

[0169] 该测试显示了可尤其用于轮胎胎面的橡胶组合物。这些组合物比常规橡胶组合物(使用硫进行硫化的)更易制备且更简单,而与用硫进行硫化的组合物对比,还改善了组合物的滞后。

[0170] 为此,按如上所示而制备橡胶组合物,组合物C1为对比组合物,而组合物C2为本发明组合物(参见表1)。

[0171] 组合物C1为硫化组合物(即通过常用于轮胎固化的基于硫的硫化体系而交联),而组合物C2为本发明通过多元酸和咪唑进行交联的组合物。

[0172] 如上所示测量了组合物C1和C2的性质并且结果示于表2中。

[0173] 应指出,与对比组合物比较,本发明组合物中的混合物更加简单,具有更少的成分。此外,可以指出如本发明所述,通过多元酸和咪唑交联体系代替常规的硫化体系可以改进混合物的滞后,而硬度/断裂伸长率与硫化对比物相似。

[0174] 表1

[0175]

	C1	C2
ENR25 (1)	100	100
炭黑 (2)	54	54
6PPD (3)	3	3
多元酸Ia (4)	—	0.55
多元酸Ib (5)	—	9
咪唑 (6)	—	1.65
硫	1.2	—
促进剂 (7)	1.2	—
ZnO (8)	3	—
硬脂酸 (9)	1.5	—

[0176] (1) 环氧化的天然橡胶,Guthrie Polymer的“ENR-25”; (2) 炭黑N234 (根据标准ASTM D-1765而命名);

[0177] (3) N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对-亚苯基二胺 (来自Flexsys的Santoflex 6-PPD);

[0178] (4) Dodecanedioic acid,CAS 693-23-2,from Sigma-Aldrich;

[0179] (5) 聚(丙烯腈-共聚-丁二烯),二羧酸终止的 (来自Aldrich,CAS68891-46-3)

[0180] (6) 1-苄基-2-甲基咪唑, (CAS 13750-62-4,来自Sigma-Aldrich);

[0181] (7) N-环己基-2-苯并噻唑硫酰胺 (来自Flexsys的Santocure CBS);

[0182] (8) 氧化锌 (工业级,Umicore);

[0183] (9) Stearin (来自Uniqema的Pristerene 4931)

[0184] 表2

[0185]

	C1	C2
MSA50 (MPa)	3.38	2.93
MSA100 (MPa)	2.95	2.72
断裂伸长率 (%)	333	304
tand _{max} 23℃ 回报	0.408	0.330