



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102575056 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 22

(21) 申请号 201080044521. 7

C08K 5/47(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 10. 08

C08L 21/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

B60C 1/00(2006. 01)

0957035 2009. 10. 08 FR

C07D 277/36(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2012. 03. 31

US 2459736 , 1949. 01. 18,

CN 1702106 A, 2005. 11. 30,

(86) PCT国际申请的申请数据

审查员 许庆蕾

PCT/EP2010/065066 2010. 10. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/042520 FR 2011. 04. 14

(73) 专利权人 米其林集团总公司

地址 克莱蒙 - 费朗

专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

(72) 发明人 A · 韦兰德 N · 西博思

J · C · 阿劳约达席尔瓦

(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

(51) Int. Cl.

C08K 5/00(2006. 01)

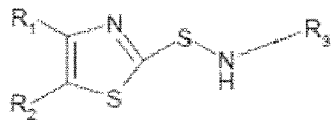
权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

包含噻唑的橡胶组合物

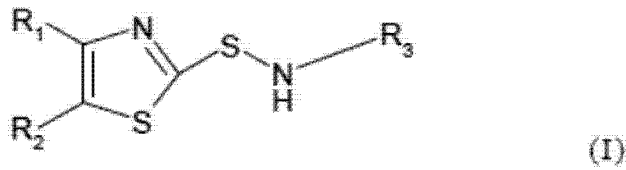
(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备轮胎的橡胶组合物,所述橡胶组合物基于至少一种二烯弹性体、至少一种增强填料和硫化体系,所述硫化体系包含至少一种式(I)的噻唑化合物:



(I)。

1. 一种用于制备轮胎的橡胶组合物,所述橡胶组合物基于一种或多种二烯弹性体、一种或多种增强填料和硫化体系,其特征在于,所述硫化体系包含一种或多种式(I)的噻唑化合物:



其中

R_1 和 R_2 独立的表示 H 或选自线性、支化或环状烷基和芳基的 C_1-C_{25} - 烃基,所述 C_1-C_{25} - 烃基任选被一个或多个杂原子中断, R_1 和 R_2 能够一起形成非芳环,

R_3 表示:

- 线性或支化 C_1-C_{25} 烷基,所述 C_1-C_{25} 烷基任选被一个或多个杂原子中断且所述 C_1-C_{25} 烷基任选被一个或多个环状 C_3-C_{10} 烷基或 C_6-C_{12} 芳基取代,或

- 环状 C_3-C_{10} 烷基,所述环状 C_3-C_{10} 烷基任选被一个或多个杂原子中断且所述环状 C_3-C_{10} 烷基任选被一个或多个线性、支化或环状 C_1-C_{25} 烷基或 C_6-C_{12} 芳基取代,所述 C_1-C_{25} 烷基或 C_6-C_{12} 芳基任选被一个或多个杂原子中断。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其特征在于, R_1 和 R_2 独立地表示 H 或甲基。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物,其特征在于, R_1 和 R_2 各自表示 H。

4. 根据权利要求 2 所述的组合物,其特征在于, R_1 和 R_2 各自表示甲基。

5. 根据上述权利要求任一项所述的组合物,其特征在于, R_3 表示环己基或叔丁基。

6. 根据权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述一种或多种噻唑化合物选自式 (I) 的化合物,其中 R_3 表示环己基和:

- R_1 和 R_2 表示甲基,或

- R_1 和 R_2 表示 H,或

- R_1 表示甲基和 R_2 表示 H,或

- R_1 表示 H 和 R_2 表示甲基。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述一种或多种噻唑化合物为 0.1 至 10phr,其中 phr 表示每百份二烯弹性体的重量份。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述一种或多种噻唑化合物为 0.5 至 7phr,其中 phr 表示每百份二烯弹性体的重量份。

9. 根据权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述一种或多种噻唑化合物为 0.5 至 5phr,其中 phr 表示每百份二烯弹性体的重量份。

10. 根据权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述一种或多种二烯弹性体选自聚丁二烯、天然橡胶、合成聚异戊二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

11. 根据权利要求 10 所述的组合物,其特征在于,所述二烯弹性体为天然橡胶或为天然橡胶与聚丁二烯的共混物或为天然橡胶与丁二烯 / 苯乙烯共聚物的共混物。

12. 根据权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述一种或多种增强填料选自二氧化硅、炭黑及其混合物。

13. 根据权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述一种或多种增强填料以 20 和

200phr 之间的含量存在。

14. 根据权利要求 1 所述的组合物,其特征在于,所述一种或多种增强填料以 30 和 150phr 之间的含量存在。

15. 一种用于制备根据上述权利要求任一项所述的用于制备轮胎的橡胶组合物的方法,其特征在于所述方法包括如下阶段:

- 在第一“非生产性”阶段的过程中,将一种或多种填料并入一种或多种二烯弹性体,将所有物质一次或多次热机械捏合,直至达到最大温度,所述最大温度在 130℃和 200℃之间,

- 将结合的混合物冷却至 100℃以下的温度,

- 然后在第二“生产性”阶段的过程中并入硫化体系,之后

- 捏合所有物质直至最大温度,所述最大温度在 120℃以下。

16. 根据权利要求 1 至 14 任一项所述的组合物在旨在用于机动车辆地面接触系统的成品或半成品的制备中的用途。

17. 一种旨在用于机动车辆地面接触系统的成品或半成品,所述成品或半成品包含根据权利要求 1 至 14 任一项所述的组合物。

18. 包含根据权利要求 1 至 14 任一项所述的橡胶组合物的轮胎。

19. 根据权利要求 1 至 6 任一项中所述的一种或多种式 (I) 的噻唑化合物在基于一种或多种二烯弹性体、一种或多种增强填料和硫化体系的组合物中作为硫化促进剂的用途。

包含噻唑的橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可特别用于轮胎或轮胎半成品（如胎面）的制备中的橡胶组合物，所述组合物基于二烯弹性体、增强填料和包含特定噻唑化合物的硫化体系。

背景技术

[0002] 用硫来硫化二烯弹性体在橡胶工业、特别是轮胎工业中广泛使用。使用相对复杂的硫化体系来硫化二烯弹性体，所述硫化体系除了硫之外还包含单独使用的或与脂肪酸共同使用的主硫化促进剂（例如包含苯并噻唑环体系的次磺酰胺）和各种副硫化促进剂或硫化活化剂，尤其特别地是锌衍生物，例如氧化锌（ZnO）。

[0003] 例如，用作主硫化促进剂的包含苯并噻唑环体系的次磺酰胺为 N- 环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺（简称“CBS”）、N,N- 二环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺（简称“DCBS”）、N- 叔丁基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺（简称“TBBS”）和这些化合物的混合物。

[0004] 事实上，自从燃料效率和保护环境的需求成为首要任务以来，制备具有降低的滚动阻力的轮胎且无损于轮胎的其它性能被证明是必要的。

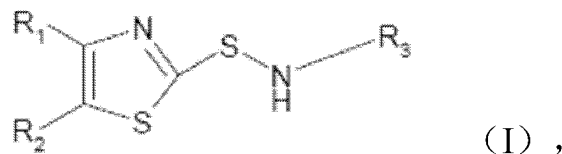
[0005] 申请法人已发现基于一种或多种二烯弹性体、一种或多种增强填料和硫化体系的橡胶组合物能够显著降低组合物的滞后性并因此改善滚动阻力且无损于其它性能，所述硫化体系包含一种或多种特定的噻唑化合物。所述改善非常值得注意，因为其既存在于包含炭黑作为主要填料的混合物中，又存在于包含二氧化硅作为主要填料的混合物中，尽管这两种填料对滞后性和硫化过程具有不同的作用。

[0006] 此外，这些特定的噻唑化合物作为传统使用的促进剂的有效替代。

发明内容

[0007] 因此，本发明的主题是用于制备轮胎的橡胶组合物，所述橡胶组合物基于一种或多种二烯弹性体、一种或多种增强填料和硫化体系，所述硫化体系包含一种或多种式 (I) 的噻唑化合物：

[0008]



[0009] 其中

[0010] R_1 和 R_2 独立地表示 H 或选自线性、支化或环状烷基和芳基的 C_1-C_{25} - 烃基，所述 C_1-C_{25} - 烃基任选被一个或多个杂原子中断， R_1 和 R_2 能够一起形成非芳环，

[0011] R_3 表示：

[0012] - 线性或支化 C_1-C_{25} 烷基，所述 C_1-C_{25} 烷基任选被一个或多个杂原子中断且所述 C_1-C_{25} 烷基任选被一个或多个环状 C_3-C_{10} 烷基或 C_6-C_{12} 芳基取代，或

[0013] - 环状 C_3-C_{10} 烷基，所述环状 C_3-C_{10} 烷基任选被一个或多个杂原子中断且所述环状

C₃-C₁₀ 烷基任选被一个或多个线性、支化或环状 C₁-C₂₅ 烷基或 C₆-C₁₂ 芳基取代, 所述 C₁-C₂₅ 烷基或 C₆-C₁₂ 芳基任选被一个或多个杂原子中断。

[0014] 通过文献 US 2445722, 已知将所述化合物作为橡胶的硫化促进剂。然而, 该文献中公开的橡胶组合物不包含增强填料, 且该文献中的所有内容均未暗示该化合物在包含填料的组合物中会表现出相同的性质, 如上所述, 对于包含填料的组合物, 本领域技术人员已知增强填料的存在会改变组合物在硫化方面的活性。

[0015] 本发明的另一主题是制备根据本发明的用于制备轮胎的橡胶组合物的方法, 所述方法包括如下阶段:

[0016] - 在第一“非生产性”阶段的过程中, 将一种或多种增强填料并入一种或多种二烯弹性体, 对所有组分进行一次或多次热机械捏合, 直至达到 130°C 和 200°C 之间的最大温度,

[0017] - 将结合的混合物冷却至 100°C 以下的温度,

[0018] - 然后在第二“生产性”阶段的过程中并入硫化体系, 和然后

[0019] - 捏合所有组分直至 120°C 以下的最大温度。

[0020] 本发明的另一主题是根据本发明的组合物在旨在用于机动车辆地面接触系统的成品或半成品的制备中的用途, 所述成品或半成品例如为轮胎、内胎安全支架、车轮、橡胶弹簧、弹性接头或其它悬挂和抗震元件。特别地, 根据本发明的组合物可用于旨在用于轮胎的橡胶半成品的制备, 所述橡胶半成品例如胎面、胎冠增强帘布层、胎侧、胎体增强帘布层、胎圈、保护件、内衬层、生胶块和其它内部橡胶, 特别是旨在提供上述轮胎区域之间的粘合或界面的解耦橡胶。

[0021] 本发明的另一主题是包含根据本发明的组合物的旨在用于机动车辆地面接触系统的成品或半成品, 特别是轮胎和用于轮胎的半成品。根据本发明的轮胎旨在特别用于就工业车辆而言的客运车辆、飞机或者其它运输或搬运车辆, 所述工业车辆选自厢式货车、载重车辆 (即地铁、公共汽车、重型道路运输车辆 (卡车、拖拉机、拖车) 或非道路车辆)、农用车辆或运土设备。

[0022] 本发明的最后主题是一种或多种式 (I) 的噻唑化合物在基于一种或多种二烯弹性体、一种或多种增强填料和硫化体系的组合物中作为硫化促进剂的用途。

[0023] 通过如下说明和实施例, 将容易理解本发明及其优点。

具体实施方式

[0024] I. 使用的测试和试验

[0025] 如下所示, 在固化之前和之后表征橡胶组合物。

[0026] 门尼塑性

[0027] 使用法国标准 NF T 43-005 (1991) 中描述的震荡稠度计。根据如下原理进行门尼塑性的测量: 原料态 (即固化之前) 的组合物在加热至 100°C 的圆筒腔中模制。预加热 1 分钟之后, 转子在测试样品内以 2 转 / 分钟旋转且在旋转 4 分钟之后测量维持该运动的工作扭矩。门尼塑性 (ML 1+4) 以“门尼单位”表示 (UM, 1UM = 0.83 牛·米)。

[0028] 流变

[0029] 根据标准 DIN 53529- 第 3 部分 (1983 年 6 月) 在 150°C 下用振荡盘式流变仪进

行测量。随时间改变的流变扭矩变化量 (Δ 扭矩) 描述由硫化反应导致的组合物的硬度变化。测量根据标准 DIN 53529- 第 2 部分 (1983 年 3 月) 进行: t_0 是诱导期, 亦即硫化反应开始所需要的时间; t_α (例如 t_{99}) 为达到转化率 α % 所需要的时间, 所述转化率 α % 亦即最小扭矩和最大扭矩之差的 α % (例如 99%)。也测量在 30% 和 80% 的转化率之间计算的一阶转化速率常数, 称作 K (以分钟⁻¹ 表示), 这使得能够评估硫化动力学。

[0030] 拉伸试验

[0031] 这些拉伸试验使得能够确定弹性应力和断裂性能。除非另有声明, 这些拉伸试验根据 1988 年 9 月的法国标准 NF T 46-002 进行。公称割线模量 (或表观应力, 以 MPa 计) 在第二次伸长 (即, 在为测量本身设计的拉伸程度的适应周期之后) 中在 10% 伸长 (称为 MA 10), 100% 伸长 (称为 MA 100) 和 300% 伸长 (称为 MA 300) 下测量。

[0032] 断裂应力 (以 MPa 计) 和断裂伸长 (以 % 计) 在 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下且在标准湿度条件 ($50 \pm 5\%$ 相对湿度) 下测量。

[0033] 动力学性能

[0034] 动力学性能 (ΔG^* 和 $\tan(\delta)_{\text{最大}}$) 用粘度分析仪 (Metravib VA4000) 根据标准 ASTM D 5992-96 测量。根据标准 ASTM D 1349-99, 记录硫化组合物样品 (厚度为 4 毫米且横截面积为 400 平方毫米的圆柱形试验样品) 在标准温度条件 (23°C) 下或者根据具体情况在不同的温度下经受频率为 10Hz 的简单交变正弦剪切应力时的响应。进行从 0.1% 至 45% (向前循环), 随后从 45% 至 0.1% (返回循环) 的应变振幅扫描。使用的结果为复数动力学剪切模量 (G^*) 和损耗因子 ($\tan \delta$)。对返回循环, 显示了观察到的 $\tan(\delta)$ 的最大值 (称为 $\tan(\delta)_{\text{最大}}$) 和在 0.1% 和 45% 应变下的值之间的复数模量之差 (ΔG^*) (佩恩效应)。

[0035] II. 实施本发明的条件

[0036] 如上文的说明, 根据本发明的组合物基于一种或多种二烯弹性体、一种或多种增强填料和硫化体系。

[0037] 表述组合物“基于”应理解为意指包含各种所用组分的混合物和 / 或反应产物的组合物, 在制备组合物的各个阶段的过程中, 特别是在其硫化过程中, 这些基本组分中的一些能够至少部分地相互反应, 或者旨在至少部分地相互反应。

[0038] 在本说明书中, 除非另外特别声明, 所有的百分比 (%) 为重量%。另外, 用表述“a 和 b 之间”标明的任意数值区间表示从大于 a 延伸至小于 b 的数值范围 (即, 不包括界限 a 和 b), 而用表述“从 a 至 b”标明的任意数值区间意指从 a 延伸直至 b 的数值范围 (即, 包括严格界限 a 和 b)。

[0039] II-1. 二烯弹性体

[0040] 术语“二烯”弹性体或橡胶应理解为意指以已知方式至少部分 (即, 均聚物或共聚物) 得自二烯单体 (带有两个可共轭或可非共轭的碳-碳双键的单体) 的弹性体。

[0041] 这些二烯弹性体可被分为两类: “基本上不饱和的”或“基本上饱和的”。术语“基本上不饱和的”应理解为通常意指至少部分得自共轭二烯单体的二烯弹性体, 其二烯源 (共轭二烯) 单元的含量为 15% 以上 (摩尔%); 因此, 如丁基橡胶或 EPDM 型二烯和 α - 烯烃的共聚物的二烯弹性体不在前述定义的范围之内, 并可被特别地描述为“基本上饱和的”二烯弹性体 (低或很低的二烯源单元含量, 总是在 15% 以下)。在“基本上不饱和的”二烯弹性

体类别中,术语“高度不饱和的”二烯弹性体应理解为特别意指二烯源(共轭二烯)单元的含量为 50% 以上的二烯弹性体。

[0042] 给出这些定义后,能够在根据本发明的组合物中使用的术语二烯弹性体应更特别地理解为意指:

[0043] (a)- 通过聚合具有 4 至 12 个碳原子的共轭二烯单体而获得的任何均聚物;

[0044] (b)- 通过一种或多种共轭二烯互相共聚或者通过一种或多种共轭二烯与一种或多种具有 8 至 20 个碳原子的乙烯基芳族化合物共聚而获得的任何共聚物;

[0045] (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共聚而获得的三元共聚物,例如,由乙烯和丙烯与上述类型的非共轭二烯单体(特别地如 1,4- 己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯)而获得的弹性体;

[0046] (d)- 异丁烯与异戊二烯的共聚物(丁基橡胶),以及这种类型的共聚物的卤化物,特别是氯化物或溴化物。

[0047] 虽然任何类型的二烯弹性体均适用,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,特别是上述类型(a)或(b)的二烯弹性体。

[0048] 如下单体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。例如,如下单体适合作为乙烯基芳族化合物:苯乙烯、邻-、间-或对- 甲基苯乙烯、“乙烯基甲苯”市售混合物、对-(叔丁基)苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯化苯乙烯、乙烯基均三甲基苯、二乙烯基苯或乙烯基萘。

[0049] 共聚物可包括 99 重量%和 20 重量%之间的二烯单元和 1 重量%和 80 重量%之间的乙烯基芳族单元。所述弹性体可具有取决于所用聚合条件、特别是取决于改性剂和/或无规化试剂的存在或不存在以及所用改性剂和/或无规化试剂的量的任何微结构。例如,弹性体可为嵌段、无规、序列或微序列弹性体,并可在分散体、乳液或溶液中制备;可用偶联剂和/或星形支化剂或官能化剂将它们偶联和/或星形支化或官能化。为与炭黑偶联,可以提及的是,例如包括 C-Sn 键的官能团或胺化的官能团,例如氨基二苯甲酮;为与增强无机填料如二氧化硅偶联,可以提及的是,例如硅烷醇官能团或具有硅烷醇端基的聚硅氧烷官能团(例如在 FR 2740778、US 6013718 或 WO 2008/141702 中所述的)、烷氧基硅烷基团(例如在 FR 2765882 或 US 5977238 中所述的)、羧基基团(例如在 WO 01/92402、US 6815473、WO 2004/096865 或 US 2006/0089445 中所述的)或聚醚基团(例如在 EP 1127909、US 6503973、WO 2009/000750 或 WO 2009/000752 中所述的)。作为官能化弹性体的其它例子,还可以提及的是环氧化类型的弹性体(如 SBR、BR、NR 或 IR)。

[0050] 如下弹性体是合适的:聚丁二烯,特别是 1,2- 单元的含量(摩尔%) 在 4% 和 80% 之间的那些,或顺式-1,4- 单元含量(摩尔%) 为 80% 以上的那些;聚异戊二烯;丁二烯/ 苯乙烯共聚物,特别是 T_g(玻璃化转变温度,根据 ASTM D3418 测量) 在 0°C 和 -70°C 之间(且更特别地在 -10°C 和 -60°C 之间)、苯乙烯含量在 5 重量%和 60 重量%之间(且更特别地在 20 重量%和 50 重量%之间)、丁二烯部分的 1,2- 键含量(摩尔%) 在 4% 和 75% 之间并且反式-1,4- 键含量(摩尔%) 在 10% 和 80% 之间的那些;丁二烯/ 异戊二烯共聚物,特别是异戊二烯含量在 5 重量%和 90 重量%之间并且 T_g 为 -40°C 至 -80°C 的那些;或

异戊二烯 / 苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量在 5 重量%和 50 重量%之间并且 T_g 在 5°C 和 -50°C 之间的那些。在丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物的情况下,特别合适的是苯乙烯含量在 5 重量%和 50 重量%之间(且更特别地在 10 重量%和 40 重量%之间)、异戊二烯含量在 15 重量%和 60 重量%之间(且更特别地在 20%和 50%之间)、丁二烯含量在 5 重量%和 50 重量%之间(且更特别地在 20%和 40%之间)、丁二烯部分的 1,2- 单元含量(摩尔%) 在 4%和 85%之间、丁二烯部分的反式 -1,4- 单元含量(摩尔%) 在 6%和 80% 之间、异戊二烯部分的 1,2- 加 3,4- 单元的含量(摩尔%) 在 5%和 70%之间并且异戊二烯部分的反式 -1,4 单元含量(摩尔%) 在 10%和 50%之间的那些,并且更通常地是 T_g 在 -5°C 和 -70°C 之间的任意丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物。

[0051] 总之,根据本发明的组合物的一种或多种二烯弹性体优选地选自于由聚丁二烯(简称“BR”)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物构成的高度不饱和的二烯弹性体的组。该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) 和异戊二烯 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物(SBIR)。

[0052] 根据一个特定的具体实施方案,二烯弹性体主要(即 50phr 以上)为 SBR,无论是在乳液中制备的 SBR(“ESBR”)还是在溶液中制备的 SBR(“SSBR”),或是 SBR/BR、SBR/NR(或者 SBR/IR)、BR/NR(或者 BR/IR) 或者 SBR/BR/NR(或 SBR/BR/IR) 共混物(混合物)。在 SBR(ESBR 或 SSBR) 弹性体的情况下,特别地使用的 SBR 具有中等苯乙烯含量(例如在 20 重量%和 35 重量%之间)或者高的苯乙烯含量(例如 35%至 45%)、15%至 70%之间的丁二烯部分的乙烯基键含量、15%至 75%之间的反式 -1,4- 键含量(摩尔%) 和 -10°C 至 -55°C 之间的 T_g ; 这样的 SBR 可有利地与优选地具有 90%以上(摩尔%) 的顺式 -1,4- 键的 BR 混合使用。

[0053] 根据另一特定的具体实施方案,二烯弹性体主要(50phr 以上)为异戊二烯弹性体。当本发明的组合物旨在构成轮胎中的以下组件的橡胶基体时尤其如此:某些胎面(例如用于工业车辆)、胎冠增强帘布层(例如工作帘布层、保护帘布层或辇圈帘布层)、胎体增强帘布层、胎侧、胎圈、保护件、内衬层、生胶块和其它提供上述轮胎区域之间的界面的内部橡胶。

[0054] 术语“异戊二烯弹性体”以公知的方式被理解为意指异戊二烯均聚物或共聚物,换句话说,意指选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、各种异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物的二烯弹性体。在异戊二烯共聚物中,可特别提及异丁烯 / 异戊二烯共聚物(丁基橡胶-IIR)、异戊二烯 / 苯乙烯共聚物(SIR)、异戊二烯 / 丁二烯共聚物(BIR) 或异戊二烯 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物(SBIR)。该异戊二烯弹性体优选天然橡胶或合成顺式 -1,4- 聚异戊二烯;在这些合成聚异戊二烯中,优选使用顺式 -1,4- 键含量(摩尔%) 为 90%以上、还更优选 98%以上的聚异戊二烯。

[0055] 根据另一特定的具体实施方案,特别是当其旨在用于轮胎胎侧或无内胎轮胎(或其它可透气组件)的气密内部橡胶时,根据本发明的组合物可包含至少一种基本上饱和的二烯弹性体,特别是至少一种 EPDM 共聚物或一种丁基橡胶(任选氯化或溴化的),无论这些共聚物是单独使用还是与以上提及的高度不饱和的二烯弹性体(特别是 NR 或 IR、BR 或 SBR) 混合使用。

[0056] 根据本发明另一优选的具体实施方案,橡胶组合物包括(一种或多种) T_g 在 -70°C 和 0°C 之间的“高 T_g ”二烯弹性体和(一种或多种) T_g 在 -110°C 和 -80°C 之间(更优选在 -105°C 和 -90°C 之间)的“低 T_g ”二烯弹性体的共混物。高 T_g 弹性体优选地选自S-SBR、E-SBR、天然橡胶、合成聚异戊二烯(顺式-1,4-结构含量(摩尔%)优选为95%以上)、BIR、SIR、SBIR和这些弹性体的混合物。低 T_g 弹性体优选地包含含量(摩尔%)至少等于70%的丁二烯单元;优选地,所述低 T_g 弹性体由顺式-1,4-结构含量(摩尔%)为90%以上的聚丁二烯(BR)组成。

[0057] 根据本发明的另一特定的具体实施方案,橡胶组合物包含例如与0至70phr(特别是0至50phr)的低 T_g 弹性体共混的30至100phr(特别是50至100phr)的高 T_g 弹性体;根据另一实施例,对于全部100phr,所述橡胶组合物包含在溶液中制备的一种或多种SBR。

[0058] 根据本发明的另一特定的具体实施方案,根据本发明的组合物的二烯弹性体包括顺式-1,4-结构含量(摩尔%)为90%以上的BR(作为低 T_g 弹性体)与一种或多种S-SBR或E-SBR(作为高 T_g 弹性体)的共混物。

[0059] 根据本发明的组合物可以包含单一的二烯弹性体或者数种二烯弹性体的混合物,所述一种或多种二烯弹性体有可能与除二烯弹性体以外的任何类型的合成弹性体结合使用,甚至与除弹性体以外的聚合物(例如热塑性聚合物)结合使用。

[0060] II-2. 增强填料

[0061] 可使用以其增强可用于制造轮胎的橡胶组合物的能力而公知的任意类型的增强填料,例如有机填料(如炭黑)、增强无机填料(如二氧化硅)或这两种类型的填料的共混物,特别是炭黑和二氧化硅的共混物。

[0062] 常规上用于轮胎中的所有炭黑(“轮胎级”炭黑),特别是HAF、ISAF或SAF类型的炭黑适合用作炭黑。在轮胎级炭黑中,更特别地可提及100、200或300系列(ASTM等级)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,可提及更高系列的炭黑(例如N660、N683或N772)。炭黑可例如已经以母炼胶的形式并入异戊二烯弹性体中(参见例如申请WO 97/36724或WO 99/16600)。

[0063] 作为除炭黑以外的有机填料的例子,可提及如申请WO-A-2006/069792和WO-A-2006/069793中描述的官能化聚乙烯芳族有机填料。

[0064] 在本专利申请中,通过定义,术语“增强无机填料”应理解为意指任意无机或矿物填料,无论其颜色和来源(天然的或合成的),与炭黑相对,也将其称作“白色填料”、“透明填料”或甚至“非黑填料”,该增强无机填料能够单独增强(不使用除中间偶合剂以外的方式)旨在用于制造轮胎的橡胶组合物,亦即该增强无机填料在其增强功能上能够代替常规的轮胎级炭黑;以公知的方式,该填料的特征通常在于其表面存在羟基(-OH)。

[0065] 以何种物理状态提供增强无机填料并不重要,无论该增强无机填料为粉末、微珠、颗粒、珠粒的形式还是任何其它合适的致密化形式。当然,术语增强无机填料也可理解为意指不同增强无机填料的混合物,特别是如下文所述的可高度分散的硅质和/或铝质填料的混合物。

[0066] 硅质类型的矿物填料(特别是二氧化硅(SiO_2))或铝质类型的矿物填料(特别是氧化铝(Al_2O_3))特别适合作为增强无机填料。所用的二氧化硅可为本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅,特别是BET表面积和CTAB比表面积均为450平方米/克以下、优选地为

30 至 400 平方米 / 克的任何沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。作为可高度分散 (“HDS”) 的沉淀二氧化硅,可提及例如来自 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 中描述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0067] 当根据本发明的组合物旨在用于具有低滚动阻力的轮胎胎面时,所用的增强无机填料 (特别是如果其为二氧化硅时) 优选地具有在 45 和 400 平方米 / 克之间、更优选在 60 和 300 平方米 / 克之间的 BET 表面积。

[0068] 优选地,增强填料 (炭黑和 / 或如二氧化硅的增强无机填料) 的总含量在 20 和 200phr 之间,更优选在 30 和 150phr 之间,最佳值以已知的方式取决于特定的目标应用而不同:例如,对于自行车轮胎,所预期的增强水平当然低于针对能够以持久方式高速行驶的轮胎 (例如摩托车轮胎、用于客用车辆的轮胎或者用于如载重车辆的多用途车辆的轮胎) 所需要的水平。

[0069] 根据本发明的优选的具体实施方案,使用包含 30 和 150phr 之间、更优选 50 和 120phr 之间的无机填料 (特别是二氧化硅) 和任选的炭黑的增强填料;当存在炭黑时,使用的炭黑含量优选为 20phr 以下,更优选 10phr 以下 (例如在 0.1 和 10phr 之间)。

[0070] 为了将增强无机填料偶联至二烯弹性体,以已知方式使用旨在提供无机填料 (其颗粒表面) 和二烯弹性体之间的化学和 / 或物理类型的合意连接的至少双官能的偶联剂 (或粘合剂),特别是双官能有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0071] 特别地使用例如申请 WO 03/002648 (或 US 2005/016651) 和 WO 03/002649 (或 US 2005/016650) 中描述的取决于其特定结构而被称作 “对称的” 或 “不对称的” 硅烷多硫化物。

[0072] 对应于如下通式 (III) 的 “对称的” 硅烷多硫化物特别适合,但不限于如下定义:

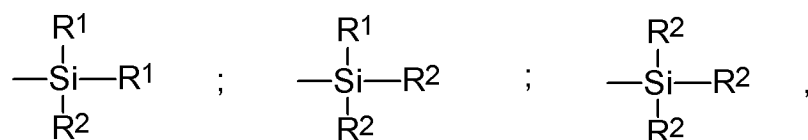
[0073] (III) Z-A-S_x-A-Z, 其中:

[0074] -x 为 2 至 8 的整数 (优选 2 至 5);

[0075] -A 为二价烃基 (优选 C₁-C₁₈ 亚烷基或 C₆-C₁₂ 亚芳基,更特别地为 C₁-C₁₀ 亚烷基,特别是 C₁-C₄ 亚烷基,尤其是亚丙基);

[0076] -Z 对应于下式之一:

[0077]



[0078] 其中:

[0079] -R¹ 基团,其为未取代的或取代的且彼此相同或不同,表示 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,特别是 C₁-C₄ 烷基,更特别地为甲基和 / 或乙基),

[0080] -R² 基团,其为未取代的或取代的且彼此相同或不同,表示 C₁-C₁₈ 烷氧基或 C₅-C₁₈ 环烷氧基 (优选地为选自 C₁-C₈ 烷氧基和 C₅-C₈ 环烷氧基的基团,还更优选地为选自 C₁-C₄ 烷氧基的基团,特别是甲氧基和乙氧基)。

[0081] 在对应于上式 (III) 的烷氧基硅烷多硫化物的混合物,特别是可市购获得的常规混合物的情况下,“x”指数的平均值为优选在 2 和 5 之间、更优选在 4 左右的分数。然而,本发明也可用例如烷氧基硅烷二硫化物 ($x = 2$) 而有利地实施。

[0082] 作为硅烷多硫化物的例子,可更特别地提及双((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,特别地使用式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ 的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(简称 TESPT)或式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物(简称 TESP)。作为优选的例子,还可提及双(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,如专利申请 WO 02/083782(或 US 2004/132880)中所述。

[0083] 作为除烷氧基硅烷多硫化物以外的偶联剂,可特别提及例如在专利申请 WO 02/30939(或 US 6774255)和 WO 02/31041(或 US 2004/051210)中所述的双官能的 POS(聚有机硅氧烷)或羟基硅烷多硫化物(在上式 III 中 $R^2 = OH$),或者例如专利申请 WO 2006/125532、WO 2006/125533 和 WO 2006/125534 中所述的带有偶氮二羰基官能团的硅烷或 POS。

[0084] 在根据本发明的橡胶组合物中,偶联剂的含量优选在 4 和 12phr 之间,更优选在 3 和 8phr 之间。

[0085] 本领域技术人员应理解的是,可使用其它类型的增强填料、特别是有机类型的增强填料来作为与本节中所述的增强无机填料等价的填料,如果该增强填料被无机层(如二氧化硅)覆盖,或者该增强填料在其表面包含官能位,特别是羟基位,则需要使用偶联剂以在填料与弹性体之间形成连接。

[0086] II.3 硫化体系

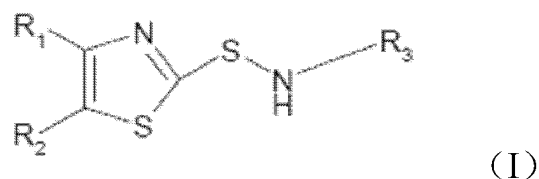
[0087] 硫化体系适当地基于硫(或提供硫的试剂)和主硫化促进剂。如下所述,除了所述基本硫化体系之外,在第一非生产性阶段的过程中和/或在生产性阶段的过程中并入各种已知的副硫化促进剂或硫化活化剂,如氧化锌、硬脂酸或等价化合物或者胍衍生物(特别是二苯胍)。

[0088] 根据本发明的优选方式,当本发明的组合物旨在构成轮胎胎面时,所使用的硫的含量优选为 0.5 和 10phr 之间,更优选 0.5 和 5phr 之间,特别是在 0.5 和 3phr 之间。

[0089] 主硫化促进剂必须在工业上可接受的时间之内使橡胶组合物交联,同时维持最小安全期(“烧焦时间”),在所述最小安全期的过程中组合物可被成型而无过早硫化(“烧焦”)的风险。

[0090] 根据本发明,硫化体系包含一种或多种下式的噻唑化合物作为主硫化促进剂:

[0091]



[0092] 其中

[0093] R_1 和 R_2 独立地表示 H 或选自线性、支化或环状烷基和芳基的 C_1-C_{25} - 烃基, 所述 C_1-C_{25} - 烃基任选被一个或多个杂原子中断, R_1 和 R_2 能够一起形成非芳环,

[0094] R_3 表示:

[0095] - 线性或支化 C_1-C_{25} 烷基, 所述 C_1-C_{25} 烷基任选被一个或多个杂原子中断且所述 C_1-C_{25} 烷基任选被一个或多个环状 C_3-C_{10} 烷基或 C_6-C_{12} 芳基取代, 或

[0096] - 环状 C_3-C_{10} 烷基, 所述环状 C_3-C_{10} 烷基任选被一个或多个杂原子中断且所述环状 C_3-C_{10} 烷基任选被一个或多个线性、支化或环状 C_1-C_{25} 烷基或 C_6-C_{12} 芳基取代, 所述 C_1-C_{25} 烷基或 C_6-C_{12} 芳基任选被一个或多个杂原子中断。

[0097] 式 (I) 化合物可有利地全部或部分替代传统上使用的次磺酰胺化合物。

[0098] 术语环状烷基应理解为意指由一个或多个环构成的烷基。

[0099] 一个或多个杂原子可为氮、硫或氧原子。

[0100] 有利地, R_1 和 R_2 独立地表示 H 或甲基。

[0101] 根据第一具体实施方案, R_1 和 R_2 各自表示甲基。

[0102] 根据第二具体实施方案, R_1 和 R_2 各自表示 H。

[0103] 根据第三具体实施方案, R_1 表示 H 且 R_2 表示甲基。

[0104] 作为可用于 R_1 和 / 或 R_2 的芳基, 可提及苯基。

[0105] 有利地, R_3 表示环己基或叔丁基。

[0106] 优选地, R_3 表示环己基。

[0107] 因此, 第一种优选的式 (I) 化合物为其中 R_1 和 R_2 表示甲基且 R_3 表示环己基的式 (I) 化合物。在这种情况下, 式 (I) 的噻唑化合物为 N- 环己基 -4,5- 二甲基 -2- 噻唑次磺酰胺。

[0108] 第二种优选的式 (I) 化合物为其中 R_1 和 R_2 表示 H 且 R_3 表示环己基的式 (I) 化合物。在这种情况下, 式 (I) 的噻唑化合物为 N- 环己基 -2- 噻唑次磺酰胺。

[0109] 第三种优选的式 (I) 化合物为其中 R_1 表示甲基、 R_2 表示 H 且 R_3 表示环己基的式 (I) 化合物。在这种情况下, 式 (I) 的噻唑化合物为 N- 环己基 -4- 甲基 -2- 噻唑次磺酰胺。

[0110] 第四种优选的式 (I) 化合物为其中 R_1 表示 H、 R_2 表示甲基且 R_3 表示环己基的式 (I) 化合物。

[0111] 根据另一优选的具体实施方案, R_3 表示叔丁基。

[0112] 因此, 特别优选的式 (I) 化合物为其中 R_1 和 R_2 表示甲基且 R_3 表示叔丁基的式 (I) 化合物。在这种情况下, 式 (I) 的噻唑化合物为 N- 叔丁基 -4,5- 二甲基 -2- 噻唑次磺酰胺。

[0113] 一种或多种式 (I) 化合物通常为 0.1 至 10phr, 优选 0.5 至 7phr, 而且还更优选 0.5 至 5phr。

[0114] 式 (I) 化合物的合成是公知的, 且特别地描述于如下文献中:

[0115] -US 2445722

[0116] -US 2495085

[0117] -Journal of Organic Chemistry (1949), 14, 921-34

[0118] -R. Mathes 等人, Journal of the American Chemical Society, 1948, (70), 1952,

[0119] -Organic Syntheses, 合订第 3 卷, 1955, 第 763 页。

[0120] 根据本发明的组合物的硫化体系还可包含一种或多种额外的主促进剂, 特别是秋

兰姆、二硫代氨基甲酸锌衍生物或硫代磷酸盐家族的化合物。

[0121] II-4. 各种添加剂

[0122] 根据本发明的橡胶组合物也可包括全部或一部分的通常在旨在制造轮胎（特别是胎面）的弹性体组合物中使用的常规添加剂，例如，增塑剂或增量油，无论所述增量油是芳族类型或非芳族类型、颜料、如抗臭氧蜡（如Cire Ozone C32 ST）的防护剂、化学抗臭氧剂、抗氧化剂（如N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺）、抗疲劳剂、增强树脂、亚甲基受体（例如，酚醛清漆树脂）或亚甲基供体（例如，HMT或H3M），例如在申请WO 02/10269中所述。

[0123] 优选地，根据本发明的组合物包含至少一种选自下述的化合物作为优选的非芳族或芳族极少的增塑剂：环烷油、石蜡油、MES油、TDAE油、甘油酯（特别是三油酸甘油酯）、表现出优选30°C以上的高T_g的增塑烃类树脂以及这些化合物的混合物。

[0124] 除偶联剂外，根据本发明的组合物还可包含用于增强无机填料的偶联活化剂，或者更普遍地包含加工助剂，所述加工助剂能够以已知方式凭借改进无机填料在橡胶基质中的分散并降低组合物粘度从而改进所述组合物在原料态的加工性能，这些试剂例如为可水解的硅烷（如烷基烷氧基硅烷，特别是烷基三乙氧基硅烷）、多元醇、聚醚（例如聚乙二醇）、伯胺、仲胺或叔胺（例如三链烷醇胺）、羟化的或可水解的POS（例如 α, ω -二羟基聚有机硅氧烷，特别是 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷）或者脂肪酸（例如硬脂酸）。

[0125] II-5. 橡胶组合物的制备

[0126] 在适合的混合器中，根据本领域技术人员公知的普通流程，使用两个连续制备阶段来制备根据本发明的橡胶组合物：在高温下的热机械加工或捏合的第一阶段（有时称为“非生产性”阶段），所述高温直至在130°C和200°C之间、优选在145°C和185°C之间的最高温度；随后在较低温度下的机械加工的第二阶段（有时称为“生产性”阶段），所述较低温度通常为120°C以下，例如在60°C和100°C之间，在所述第二阶段的完成阶段中并入交联或硫化体系。

[0127] 根据本发明的一个优选的具体实施方案，在第一“非生产性”阶段过程中将除了硫化体系以外的本发明的组合物的所有基础组分（即一种或多种增强填料和如果合适时的偶联剂）通过捏合而紧密地并入一种或多种二烯弹性体中，亦即在单一阶段或多个阶段中，至少这些各种基础组分被引入混合器并热机械捏合，直至达到在130°C和200°C之间、优选在145°C和185°C之间的最大温度。

[0128] 举例而言，第一（非生产性）阶段以单一的热机械阶段进行，其中将所有必要组分、任选的额外的加工助剂和其它各种添加剂（除了硫化体系以外）引入如常规密炼机的合适混合器中。在该非生产性阶段中，总捏合时间优选为1和15分钟之间。当第一非生产性阶段中如此获得的混合物冷却之后，然后在低温下并通常在如开炼机的外部混合器中并入硫化体系；然后将所有组分混合（生产性阶段）数分钟，所述数分钟例如在2和15分钟之间。

[0129] 随后将由由此获得的最终组合物压延成例如片材或板材的形式，从而特别地用于实验室表征，或者将其以可用于例如客用车辆的轮胎胎面的橡胶成型件的形式挤出。

[0130] III. 本发明的实施例

[0131] III-1. N-环己基-4,5-二甲基-2-噁唑次磺酰胺

[0132] III-1.1. N-环己基-4,5-二甲基-2-噻唑次磺酰胺 (“化合物A”)的合成

[0133] CAS号为721918-72-5的该化合物A的制备过程描述于例如专利US 2495085或专利US 2445722或Journal of Organic Chemistry(1949),14,921-34的文献中。所述化合物A的制备过程基于4,5-二甲基噻唑-2-硫醇和环己胺之间的氧化偶联(如下文的图示中所示)。

[0134] CAS号为5351-51-9的4,5-二甲基噻唑-2-硫醇可市购获得,或者可根据如下文献中描述的方法得自3-氯-2-丁酮、二硫化碳和氨:

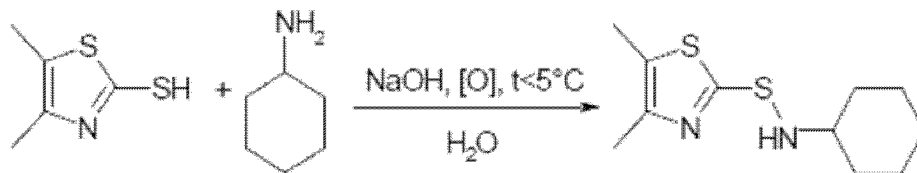
[0135] 1. 美国专利2445722;

[0136] 2. R. Mathes等人, Journal of the American Chemical Society, 1948, (70), 1952;

[0137] 3. Organic Syntheses, 合订第3卷, 1955, 第763页。

[0138] 反应图示如下:

[0139]



[0140] 其中 [0] 代表氧化剂。

[0141] 用 NaOCl 作为氧化剂的制备过程:

[0142] 将环己胺(71.95克,0.725摩尔)加入4,5-二甲基噻唑-2-硫醇(30.03克,0.206摩尔)和氢氧化钠(18.57克,0.464摩尔)在水中的溶液(600毫升)。将所述混合物冷却至+4°C,然后在2.5小时内滴加NaOCl在水中的溶液(4%活性氯)(334毫升)。反应介质的温度保持在+2和+4°C之间。随后在+1和+7°C之间的温度下搅拌反应介质1.5小时。

[0143] 随后将所得的沉淀产物过滤出来、清洗并随后用水(4.0升)和石油醚(2×250毫升)过滤,然后在环境温度下干燥。

[0144] 得到熔点为94°C(文献:92-94°C)的白色固体。

[0145] 所述化合物A的摩尔纯度为98%以上(通过¹H NMR估算)。

[0146] III-1.2. 组合物的制备

[0147] 后续的试验流程如下:将一种或多种二烯弹性体、一种或多种增强填料和任选的偶联剂引入70%填充并具有约90°C的起始容器温度的密炼机,继而在捏合一分钟至两分钟后引入各种其它成分(除了硫化体系以外)。然后在一个阶段(捏合过程的总持续时间等于约5分钟)中进行热机械加工(非生产性阶段)直至达到约165°C的最大“滴落”温度。回收由此得到的混合物并冷却,然后在70°C下用外部混合器(均整机)加入硫化体系(硫和噻唑化合物),混合所有组分(生产性阶段)约5至6分钟。

[0148] 随后将由由此得到的组合物压延成橡胶片材(厚度2至3毫米)或橡胶薄板材的形式,以测量其物理或机械性质,或者将其压延成成型件的形式,所述成型件在切割和/或组装至所需的尺寸后可直接使用,例如用作轮胎的半成品,特别是用作轮胎胎面。

[0149] III-1.3 表征试验 - 结果

[0150] A- 实施例1

[0151] 该实施例的目的是将包含炭黑作为主要增强填料、包含 N- 环己基 -4,5- 二甲基 -2- 噻唑次磺酰胺 (“化合物 A”) 作为主硫化促进剂的可用于制备轮胎胎面的橡胶组合物 (组合物 2) 的性质与包含 N- 环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺 (“CBS”) 的橡胶组合物 (组合物 1) 的性质进行对比。

[0152] 表 1 中给出了分别包含 CBS 和化合物 A 的橡胶组合物。所述量以每一百重量份的弹性体中的份数 (phr) 表示。

[0153] 表 1

	组合物 1 (CBS)	组合物 2 (化合物 A)
NR (1)	100	100
N220 (2)	47.5	47.5
石蜡	1	1
[0154] TMQ (3)	1	1
6PPD (4)	1.5	1.5
硬脂酸	2.5	2.5
ZnO	2.7	2.7
硫	1.5	1.5
硫化促进剂	0.6*	0.57**

[0155] *CBS (来自 Flexsys 的 “Santocure CBS”)

[0156] ** 化合物 A

[0157] (1) 天然橡胶

[0158] (2) 炭黑 N220

[0159] (3) TMQ : 2,2,4- 三甲基 -1,2- 二氢喹啉, Flexsys 有售

[0160] (4) 抗氧化剂 6- 对苯二胺

[0161] 包含化合物 A 的橡胶组合物与表 1 的组合物相同, 应理解为 CBS 被等摩尔量的化合物 A 替代。

[0162] 结果

[0163] 表 2 中给出了性质。

[0164] 表 2

	组合物 1	组合物 2
<u>固化前的性质</u>		
门尼 L (1+4)	74	73
<u>150°C 下的流变性质 (DIN)</u>		
Δ 扭矩 (dN.m)	12.9	13.0
t_0 (分钟)	2.6	1.9
<u>固化后的流变性质 (150°C)</u>		
固化时间 (分钟)	21	26
23°C 下, MAS 10-100-300		
MAS10 (MPa)	4.73	4.75
MAS100 (MPa)	1.72	1.75
MAS300 (MPa)	2.00	2.02
MAS300/MAS100	1.16	1.15
<u>固化后的动力学性质 (150°C)</u>		
固化时间 (分钟)	21	26
应变扫描, 60°C		
ΔG^* 返回 (MPa)	2.74	2.59
$\text{Tan}\delta_{\text{最大}}$ 返回	0.188	0.182

[0165] 包含化合物 A 的组合物 2 所得到的门尼塑性与包含 CBS 的组合物 1 所得到的门尼塑性相同。

[0166] 包含化合物 A 的组合物 2 所得到的流变性质与包含 CBS 的组合物 1 所得到的流变性质相同。特别地, Δ 扭矩相似。

[0167] 包含化合物 A 的组合物 2 所得到的固化后的流变性质与包含 CBS 的组合物 1 所得到的固化后的流变性质相似。

[0168] 包含化合物 A 的组合物 2 所得到的固化后的动力学性质与包含 CBS 的组合物 1 所得到的固化后的动力学性质相比得以改进。 ΔG^* 返回的值和 $\text{Tan}\delta_{\text{最大}}$ 返回的值的降低反映了滞后性的降低, 并因此反映了使用包含化合物 A 的这种组合物的轮胎的滚动阻力的降低。

[0169] 此外, 在环境影响方面, 应注意的是, 与包含巯基苯并噻唑环体系的次磺酰胺相反, 化合物 A 以及一般而言的式 (I) 化合物不会由于固化过程中的分解而产生巯基苯并噻唑, 从而有利地替代了包含巯基苯并噻唑环体系的次磺酰胺。

[0170] B- 实施例 2

[0171] 该实施例的目的是将包含二氧化硅作为主要增强填料、包含 N- 环己基 -4, 5- 二甲基 -2- 噻唑次磺酰胺 (“化合物 A”) 作为主硫化促进剂的可用于制备轮胎胎面的橡胶组合物 (组合物 4) 的性质与包含 N- 环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺 (“CBS”) 的橡胶组合物 (组合物 3) 的性质进行对比。

[0172] 表 3 中给出了分别包含 CBS 和化合物 A 的橡胶组合物。所述量以每一百重量份的弹性体中的份数 (phr) 表示。

[0174] 表 3

	组合物 3 (CBS)	组合物 4 (化合物 A)
NR (1)	80	80
SBR (2)	27.5	27.5
N234 (3)	6	6
二氧化硅 (4)	110	110
偶联剂 (5)	8.8	8.8
6PPD (6)	1.9	1.9
抗臭氧蜡	1.5	1.5
DPG (7)	2.06	2.06
硬脂酸	2	2
增塑油 (8)	13	13
增塑树脂 (9)	44	44
ZnO	2.5	2.5
硫	1.4	1.4
硫化促进剂	1.8*	1.72**

[0176] *CBS(来自 Flexsys 的“Santocure CBS”)

[0177] ** 化合物 A

[0178] (1) 天然橡胶

[0179] (2) 苯乙烯/丁二烯橡胶:具有 25%的苯乙烯、59%的 1,2-聚丁二烯单元和 20%的反式 -1,4-聚丁二烯单元的 SSBR(在溶液中制备的 SBR) ($T_g = -24^\circ\text{C}$) (摩尔%);含量以干 SBR 表示(用 9 重量%的 MES 油增量的 SBR,即 SSBR+油总计等于 76phr)

[0180] (3) 炭黑 N234

[0181] (4) 来自 Rhodia 的二氧化硅“Zeosil 1165MP”,“HDS”型(BET 和 CTAB:约 160 平方米/克);

[0182] (5) 偶联剂 TESPT(来自 Degussa 的“Si69”)

[0183] (6) 6-对苯二胺(抗氧化剂)

[0184] (7) 二苯胍(硫化促进剂)

[0185] (8) 增塑油“Medium Extracted Solvates”(来自 Shell 的 Catenex SNR)

[0186] (9) 脂族树脂(纯 C5)“Hikorez A-1100”,Kolon 有售

[0187] 包含 N-环己基-4,5-二甲基-2-噻唑次磺酰胺(“化合物 A”)的橡胶组合物与表 1 的组合物相同,应理解为 CBS 被等摩尔量的化合物 A 替代。

[0188] 结果

[0189] 表 4 中给出了结果。

[0190] 表 4

	组合物 3	组合物 4
<u>固化前的性质</u>		
门尼 L (1+4)	60	56
<u>150°C 下的流变性质 (DIN)</u>		
Δ 扭矩 (dN.m)	18.7	18.8
t_0 (分钟)	2.6	1.9
<u>固化后的流变性质 (150°C)</u>		
固化时间 (分钟)	40	40
23°C 下的 MAS 10-100-300		
MAS10 (MPa)	3.96	3.91
MAS100 (MPa)	1.38	1.46
MAS300 (MPa)	1.36	1.42
MAS300/MAS100	0.99	0.97
<u>固化后的动力学性质 (150°C)</u>		
固化时间 (分钟)	40	40
应变扫描, 40°C		
ΔG^* 返回 (MPa)	4.32	3.76
$\text{Tan}\delta_{\text{最大}}$ 返回	0.337	0.332

[0192] 包含化合物 A 的组合物 4 所得到的门尼塑性低于包含 CBS 的组合物 3 所得到的门尼塑性, 这意味着包含化合物 A 的组合物 4 的可加工性与包含 CBS 的组合物 3 的可加工性相比得以改进。

[0193] 包含化合物 A 的组合物 4 所得到的流变性质与包含 CBS 的组合物 3 所得到的流变性质相同。特别地, 硫化动力学和 Δ 扭矩相似。

[0194] 包含化合物 CBS 的组合物 4 所得到的固化后的流变性质与包含 CBS 的组合物 3 所得到的固化后的流变性质相似。

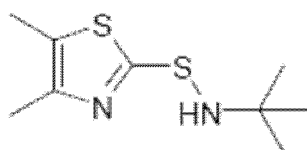
[0195] 包含化合物 CBS 的组合物 4 所得到的固化后的动力学性质与包含 CBS 的组合物 3 所得到的固化后的动力学性质相比得以改进。 ΔG^* 返回的值和 $\text{Tan}\delta_{\text{最大}}$ 返回的值的降低反映了滞后性的降低, 并因此反映了使用包含化合物 A 的这种组合物的轮胎的滚动阻力的降低。

[0196] III-2. N-(叔丁基)-4,5-二甲基-2-噻唑次磺酰胺

[0197] III-2.1. N-(叔丁基)-4,5-二甲基-2-噻唑次磺酰胺 (化合物 B) 的合成

[0198] 化合物 B 对应于下式:

[0199]



[0200] 该化合物 B 的制备基于 4,5-二甲基噻唑-2-硫醇和叔丁胺之间的氧化偶联 (下文的图示中所示)。

[0201] CAS 号为 5351-51-9 的 4,5-二甲基噻唑-2-硫醇可市购获得,或者可根据如下文献中描述的方法得自 3-氯-2-丁酮、二硫化碳和氨:

[0202] 1. 美国专利 2445722;

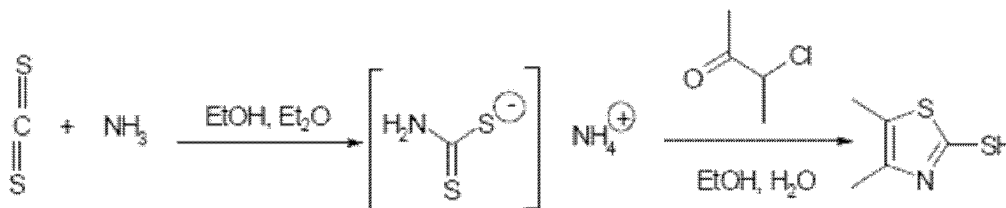
[0203] 2. R. Mathes 等人, Journal of the American Chemical Society, 1948, (70), 1952;

[0204] 3. Organic Syntheses, 合订第 3 卷, 1955, 第 763 页。

[0205] 反应图示如下:

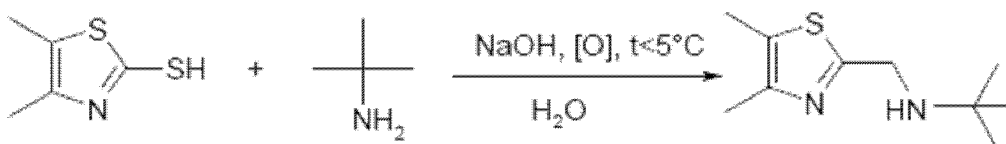
[0206] 第一阶段:噻唑环的形成

[0207]



[0208] 第 2 阶段:氧化偶联

[0209]



[0210] 其中 [O] 代表氧化剂 (例如 NaOCl 或 I₂)。

[0211] 用 NaOCl 作为氧化剂的制备过程:

[0212] 将叔丁胺 (181.08 克, 2.476 摩尔) 加入 4,5-二甲基噻唑-2-硫醇 (36.04 克, 0.248 摩尔, 通过 NMR 测得 99 摩尔%) 和氢氧化钠 (30.08 克, 0.752 摩尔) 在水中的溶液 (300 毫升)。将所述混合物冷却至 +4°C。然后在 75 分钟内加入 NaOCl 在水中的溶液 (4% 活性氯) (430 毫升)。反应介质的温度保持在 0 和 +2°C 之间。随后在 0 和 +5°C 之间的温度下搅拌反应介质 3.5 小时。

[0213] 随后,用冰冷水将该介质稀释至 2.3 升的体积,将所得的沉淀产物过滤出来并在过滤器上用水 (3.5 升) 清洗。随后在空气中干燥所得到的固体 24 小时。

[0214] 得到熔点为 116-117°C 的白色固体 (41.2 克, 0.19 摩尔, 产率 76%)。

[0215] 化合物 B 的摩尔纯度为约 97% (通过 ¹H NMR 估算)。

[0216] III-2.2. 组合物的制备

[0217] 后续的试验流程如下:将一种或多种二烯弹性体、一种或多种增强填料和任选的偶联剂引入 70% 填充并具有约 90°C 的起始容器温度的密炼机,继而在捏合一分钟至两分钟后引入各种其它成分 (除了硫化体系以外)。然后在一个阶段 (捏合过程的总持续时间等于约 5 分钟) 中进行热机械加工 (非生产性阶段) 直至达到约 165°C 的最大“滴落”温度。回收由此得到的混合物并冷却,然后在 70°C 下用外部混合器 (均整机) 加入硫化体系 (硫和噻唑化合物),混合所有组分 (生产性阶段) 约 5 至 6 分钟。

[0218] 随后将由此得到的组合物压延成橡胶片材 (厚度 2 至 3 毫米) 或橡胶薄板材的形式,以测量其物理或机械性质,或者将其压延成成型件的形式,所述成型件在切割和 / 或组装至所需的尺寸后可直接使用,例如用作轮胎的半成品,特别是用作轮胎胎面。

[0219] III-2.3 表征试验 - 结果

[0220] A- 实施例 3

[0221] 该实施例的目的是将包含炭黑作为主要增强填料、包含 N- 叔丁基 -4,5- 二甲基 -2- 噻唑次磺酰胺 (化合物 B) 作为主硫化促进剂的可用于制备轮胎胎面的橡胶组合物 (组合物 6) 的性质与包含 N- 环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺 (“CBS”) 的橡胶组合物 (组合物 5) 的性质进行对比。

[0222] 表 5 中给出了分别包含 CBS 和化合物 B 的橡胶组合物。所述量以每一百重量份的弹性体中的份数 (phr) 表示。

[0223] 表 5

	组合物 5 (CBS)	组合物 6 (化合物 B)
NR (1)	100	100
N220 (2)	47.5	47.5
石蜡	1	1
[0224] TMQ (3)	1	1
6PPD (4)	1.5	1.5
硬脂酸	2.5	2.5
ZnO	2.7	2.7
硫	1.5	1.5
硫化促进剂	0.6*	0.5**

[0225] *CBS (来自 Flexsys 的 “Santocure CBS”)

[0226] ** 化合物 B

[0227] (1) 天然橡胶

[0228] (2) 炭黑 N220

[0229] (3) TMQ : 2,2,4- 三甲基 -1,2- 二氢喹啉, Flexsys 有售

[0230] (4) 抗氧化剂 6- 对苯二胺

[0231] 包含化合物 B 的橡胶组合物与包含 CBS 的组合物一致, 应理解为 CBS 被等摩尔量的化合物 B 替代。

[0232] 结果

[0233] 表 6 中给出了性质。

[0234] 表 6

	CBS	化合物 B
[0235] 150°C 下的流变性质 (DIN)		
Δ 扭矩 (dN.m)	7.0	6.8
t ₀ (分钟)	4.7	4.8

[0236] 包含化合物 B 的组合物 6 所得到的流变性质与包含 CBS 的组合物 5 所得到的流变性质相同。特别地, Δ 扭矩相似。

[0237] 由此可推断,化合物 B 是良好的硫化促进剂,并且所述化合物 B 构成传统促进剂的有效替代。

[0238] B- 实施例 4

[0239] 该实施例的目的是将包含二氧化硅作为主要增强填料、包含 N-叔丁基-4,5-二甲基-2-噻唑次磺酰胺(化合物 B)作为主硫化促进剂的可用于制备轮胎胎面的橡胶组合物(组合物 8)的性质与包含 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(“CBS”)的橡胶组合物(组合物 7)的性质进行对比。

[0240] 表 7 中给出了分别包含 CBS 和化合物 B 的橡胶组合物。所述量以每一百重量份的弹性体中的份数(phr)表示。

[0241] 表 7

	组合物 7 (CBS)	组合物 8 (化合物 B)
NR (1)	80	80
SBR (2)	27.5	27.5
N234 (3)	6	6
二氧化硅 (4)	110	110
偶联剂 (5)	8.8	8.8
6PPD (6)	1.9	1.9
[0242] 抗臭氧蜡	1.5	1.5
DPG (7)	2.06	2.06
硬脂酸	2	2
增塑油 (8)	13	13
增塑树脂 (9)	44	44
ZnO	2.5	2.5
硫	1.4	1.4
硫化促进剂	1.8*	1.5**

[0243] *CBS(来自 Flexsys 的“Santocure CBS”)

[0244] ** 化合物 B

[0245] (1) 天然橡胶

[0246] (2) 苯乙烯/丁二烯橡胶:具有 25%的苯乙烯、59%的 1,2-聚丁二烯单元和 20%的反式-1,4-聚丁二烯单元的 SSBR(在溶液中制备的 SBR)($T_g = -24^{\circ}\text{C}$)(摩尔%);含量以干 SBR 表示(用 9 重量%的 MES 油增量的 SBR,即 SSBR+油总计等于 76phr)

[0247] (3) 炭黑 N234

[0248] (4) 来自 Rhodia 的二氧化硅“Zeosil 1165MP”,“HDS”型(BET 和 CTAB:约 160 平方米/克);

[0249] (5) 偶联剂 TESPT(来自 Degussa 的“Si69”)

[0250] (6) 6-对苯二胺(抗氧化剂)

[0251] (7) 二苯胍(硫化促进剂)

[0252] (8) 润滑剂“Lubrirob TOD 1880M”

[0253] (9) 增塑树脂“THER 9872 树脂”

[0254] 包含化合物 B 的橡胶组合物与包含 CBS 的组合物一致, 应理解为 CBS 被等摩尔量的化合物 B 替代。

[0255] 结果

[0256] 表 8 中给出了性质。

[0257] 表 8

	CBS	化合物 B
[0258] 150°C 下的流变性质 (DIN)		
Δ 扭矩 (dN.m)	8.5	8.1
t_0 (分钟)	4.0	2.4

[0259] 包含化合物 B 的组合物 8 所得到的流变性质与包含 CBS 的组合物 7 所得到的流变性质相同。特别地, Δ 扭矩相似。

[0260] 由此可推断, 化合物 B 是良好的硫化促进剂, 并且所述化合物 B 构成传统促进剂的有效替代。

[0261] 总之, 在包含一种或多种增强填料的橡胶组合物中使用本发明的噻唑化合物使得能够出人意料地降低该组合物的滞后性, 并由此改善使用该组合物的轮胎的滚动阻力, 同时维持这些组合物的其它性能。