(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110872400 B
(45)授权公告日 2022.03.04

(21)申请号 201910827485.4
(22)申请日 2019.09.03
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110872400 A
(43)申请公布日 2020.03.10
(30)优先权数据
16/120852 2018.09.04 US
(73)专利权人 固特异轮胎和橡胶公司
地址 美国俄亥俄州
(72)发明人 J.M.F.C.塔翁 B.阿伦斯
J-L.M.F.托马斯 R.J.R.梅尔施
T.G.贝纳 C.J-M.凯斯 J.J.戈登
P.J-P.F.波尔菲尔
G.S.M.G.维尔勒斯
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 张琦璐 杨思捷
(51)Int.Cl.
C08L 7/00(2006.01)
C08L 61/06(2006.01)
C08L 61/22(2006.01)
C08K 9/06(2006.01)
C08K 5/3492(2006.01)
C08L 9/06(2006.01)
C08K 3/04(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)
B60C 9/02(2006.01)
(56)对比文件
US 3583463 A,1971.06.08
CN 103189436 A,2013.07.03
CN 105524305 A,2016.04.27
CN 106432848 A,2017.02.22
CN 106905575 A,2017.06.30
CN 101792545 A,2010.08.04
CN 102786723 A,2012.11.21
审查员 孟熙

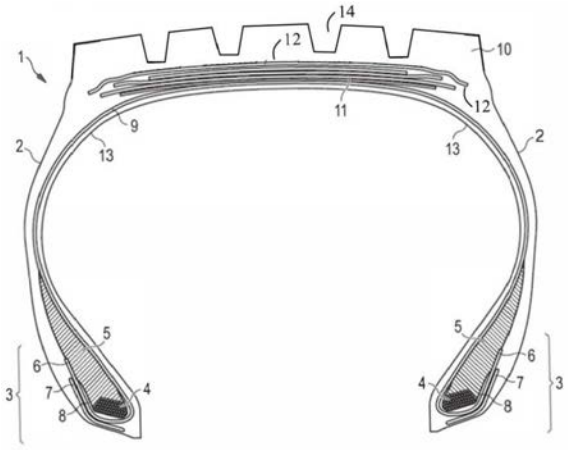
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

充气轮胎

(57)摘要

本发明涉及一种充气轮胎，其包含纤维帘线补强橡胶组件，该橡胶组件包含接触橡胶组合物的纤维帘线，该橡胶组合物包含：20至45 phr的溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶，其具有5至25重量%的结合苯乙烯含量、基于丁二烯含量计5至40重量%的乙烯基-1,2含量、以及-85至-50℃的Tg；55至80 phr的聚异戊二烯橡胶，其选自天然橡胶和合成聚异戊二烯橡胶；20至60 phr的填料，其选自炭黑、二氧化硅和预疏水化二氧化硅；1至10 phr的树脂，其选自氨基甲酸类树脂、烷基酚醛树脂和酚醛树脂；和0.5至5 phr的亚甲基给予体。



CN 110872400 B

1.充气轮胎,其包含纤维帘线补强橡胶组件,所述橡胶组件包括接触橡胶组合物的纤维帘线,所述橡胶组合物包含:

20至45 phr的溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶,其具有5至25重量%的结合苯乙烯含量、基于丁二烯含量计5至40重量%的乙烯基-1,2含量、以及-85至-50℃的Tg;

55至80 phr的聚异戊二烯橡胶,其选自天然橡胶和合成聚异戊二烯橡胶;

20至60 phr的填料,其选自炭黑、二氧化硅和预疏水化二氧化硅;

1至10 phr的树脂,其选自氨基甲酸类树脂、烷基酚醛树脂和酚醛树脂;和

0.5至5 phr的亚甲基给予体,

其中所述树脂是以下物质的至少部分反应的混合物:1)衍生自氨基甲酸正丁酯和甲醛的氨基甲酸类树脂,和2)衍生自苯酚和甲醛的酚醛清漆树脂。

2.根据权利要求1所述的充气轮胎,其中所述溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶用烷氧基硅烷基团和伯氨基与硫醇基团中的至少一种官能化。

3.根据权利要求2所述的充气轮胎,其中所述填料包含炭黑和二氧化硅。

4.根据权利要求2所述的充气轮胎,其中所述树脂包含酚醛树脂、烷基酚醛树脂和衍生自氨基甲酸正丁酯与甲醛的氨基甲酸类树脂。

5.根据权利要求4所述的充气轮胎,其中所述组件进一步包含与所述橡胶组合物接触的聚酯帘线。

6.根据权利要求5所述的充气轮胎,其中所述橡胶组件是胎体帘布层。

7.根据权利要求2所述的充气轮胎,其中所述填料是预疏水化二氧化硅。

8.根据权利要求7所述的充气轮胎,其中所述预疏水化二氧化硅用至少一种硅烷预处理,所述硅烷选自烷基硅烷、烷氧基硅烷、有机烷氧基甲硅烷基多硫化物和有机巯基烷氧基硅烷。

9.根据权利要求7所述的充气轮胎,其中所述预疏水化二氧化硅进一步用分散助剂预处理,所述分散助剂选自脂肪酸、二乙二醇、聚乙二醇、氢化或未氢化的C5或C6糖类的脂肪酸酯、和氢化或未氢化的C5或C6糖类的脂肪酸酯的聚氧乙烯衍生物。

10.根据权利要求1所述的充气轮胎,其中所述组件进一步包括接触所述橡胶组合物的尼龙帘线。

11.根据权利要求10所述的充气轮胎,其中所述组件是覆盖层。

充气轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及充气轮胎。具体而言，本发明涉及包含纤维帘线补强橡胶组件的充气轮胎。

背景技术

[0002] 传统上，轮胎的胎体帘布层组件是轮胎胎体的帘线补强元件。在轮胎胎体中通常使用两个或更多个胎体帘布层组件。胎体帘布层组件本身常规是多个帘线补强组件，其中帘线嵌在通常被称为帘布涂胶层(ply coat)的橡胶组合物中。该帘布涂胶层橡胶组合物常规通过在它们越过、绕过和通过相对大的加热的旋转金属圆柱形辊时将橡胶压延到多个帘线上来施加。轮胎的这种胎体帘布层组件，以及施加橡胶组合物帘布涂胶层的压延方法，对于本领域技术人员而言是公知的。这同样适用于轮胎带束层的覆盖层，其也由纤维帘线形成并以类似于胎体帘布层的方式处理。

[0003] 帘布涂胶层组合物和覆盖涂胶层组合物可以对轮胎的燃料效率产生积极影响。因此始终需要改进的帘布涂胶层和覆盖涂胶层组合物。

发明内容

[0004] 本发明涉及一种充气轮胎，其包含纤维帘线补强橡胶组件，该橡胶组件包含接触橡胶组合物的纤维帘线，该橡胶组合物包含：

[0005] 20至45 phr的溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶，其具有5至25重量%的结合苯乙烯含量、基于丁二烯含量计5至40重量%的乙烯基-1,2含量、以及-85至-50℃的Tg；

[0006] 55至80 phr的聚异戊二烯橡胶，其选自天然橡胶和合成聚异戊二烯橡胶；

[0007] 20至60 phr的填料，其选自炭黑、二氧化硅和预疏水化二氧化硅；

[0008] 1至10 phr的树脂，其选自氨基甲酸类树脂、烷基酚醛树脂和酚醛树脂；和

[0009] 0.5至5 phr的亚甲基给予体。

[0010] 具体而言，本发明公开了以下技术方案：

[0011] 方案1. 充气轮胎，其包含纤维帘线补强橡胶组件，所述橡胶组件包含接触橡胶组合物的纤维帘线，所述橡胶组合物包含：

[0012] 20至45 phr的溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶，其具有5至25重量%的结合苯乙烯含量、基于丁二烯含量计5至40重量%的乙烯基-1,2含量、以及-85至-50℃的Tg；

[0013] 55至80 phr的聚异戊二烯橡胶，其选自天然橡胶和合成聚异戊二烯橡胶；

[0014] 20至60 phr的填料，其选自炭黑、二氧化硅和预疏水化二氧化硅；

[0015] 1至10 phr的树脂，其选自氨基甲酸类树脂、烷基酚醛树脂和酚醛树脂；和

[0016] 0.5至5 phr的亚甲基给予体。

[0017] 方案2. 方案1的充气轮胎，其中所述溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶用烷氧基硅烷基团和伯氨基与硫醇基团中的至少一种官能化。

[0018] 方案3. 方案2的充气轮胎，其中所述填料包含炭黑和二氧化硅。

[0019] 方案4．方案2的充气轮胎，其中所述树脂包含酚醛树脂、烷基酚醛树脂和衍生自氨基甲酸正丁酯与甲醛的氨基甲酸类树脂。

[0020] 方案5．方案4的充气轮胎，其中所述组件进一步包含与所述橡胶组合物接触的聚酯帘线。

[0021] 方案6．方案5的充气轮胎，其中所述橡胶组件是胎体帘布层。

[0022] 方案7．方案2的充气轮胎，其中所述填料是预疏水化二氧化硅。

[0023] 方案8．方案7的充气轮胎，其中所述预疏水化二氧化硅用至少一种硅烷预处理，所述硅烷选自烷基硅烷、烷氧基硅烷、有机烷氧基甲硅烷基多硫化物和有机巯基烷氧基硅烷。

[0024] 方案9．方案7的充气轮胎，其中所述预疏水化二氧化硅进一步用分散助剂预处理，所述分散助剂选自脂肪酸、二乙二醇、聚乙二醇、氢化或未氢化的C5或C6糖类的脂肪酸酯、和氢化或未氢化的C5或C6糖类的脂肪酸酯的聚氧乙烯衍生物。

[0025] 方案10．方案7的充气轮胎，其中所述树脂是以下物质的至少部分反应的混合物：1)衍生自氨基甲酸正丁酯和甲醛的氨基甲酸类树脂，和2)衍生自苯酚和甲醛的酚醛清漆树脂。

[0026] 方案11．方案10的充气轮胎，其中所述组件进一步包含接触所述橡胶组合物的尼龙帘线。

[0027] 方案12．方案11的充气轮胎，其中所述组件是覆盖层。

附图说明

[0028] 图1显示了本发明的轮胎的横截面视图。

具体实施方式

[0029] 本发明公开了一种充气轮胎，其包含纤维帘线补强橡胶组件，该橡胶组件包含接触橡胶组合物的纤维帘线，该橡胶组合物包含：

[0030] 20至45 phr的溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶，其具有5至25重量%的结合苯乙烯含量、基于丁二烯含量计5至40重量%的乙烯基-1,2含量、以及-85至-50℃的Tg；

[0031] 55至80 phr的聚异戊二烯橡胶，其选自天然橡胶和合成聚异戊二烯橡胶；

[0032] 20至60 phr的填料，其选自炭黑、二氧化硅和预疏水化二氧化硅；

[0033] 1至10 phr的树脂，其选自氨基甲酸类树脂、烷基酚醛树脂和酚醛树脂；和

[0034] 0.5至5 phr的亚甲基给予体。

[0035] 图1显示了根据本发明的一个实施方案的轮胎1的示意性横截面。轮胎1具有胎面10、内衬13、包含多个被径向向外的覆盖层12覆盖的带束层的带束层结构11、一个或多个胎体帘布层9、两个胎侧2和两个包含三角胶芯(bead filler apexes)5与胎圈4的胎圈区域3。示例性的轮胎1例如适于安装在车辆(例如卡车或乘用车)的轮辋上。胎体帘布层9包括一对轴向相对的端部6，其各自固定到相应的一个胎圈4上。胎体帘布层9的每个轴向端部6卷起并围绕相应的胎圈4至足以锚定每个轴向端部6的位置。胎体帘布层9是橡胶化的帘布层，其具有多个基本上平行的由诸如聚酯、人造丝或类似的合适的有机聚合化合物的材料制成的胎体补强构件。图1的实施方案显示了一个胎体帘布层9；可以使用两个或更多个帘布层。胎

体帘布层9的卷起部分6可以接合两个胎圈芯包布8的轴向外表面和两个胎跟加强层7的轴向内表面。如图1中所示，示例性的胎面10具有周向花纹沟14，其基本上各自在胎面10中限定了U形开口。胎面10的主要部分可以由胎面胶形成，其可以是任何合适的一种或多种胎面胶。

[0036] 使用橡胶组合物将覆盖层和帘布层橡胶化。通过压延或本领域中已知的其它方法使纤维帘线与橡胶组合物接触，由此将覆盖层与帘布层橡胶化。

[0037] 该橡胶组合物包含20至45 phr的具有-85℃至-50℃的玻璃化转变温度(Tg)的苯乙烯-丁二烯橡胶。在一个实施方案中，苯乙烯-丁二烯橡胶的玻璃化转变温度为-70至-55℃。提及弹性体或弹性体组合物的玻璃化转变温度或Tg(在本文中提及的情况下)代表处于其未固化状态或在弹性体组合物的情况下可能处于固化状态的相应的弹性体或弹性体组合物的(一个或多个)玻璃化转变温度。Tg可以合适地作为峰中点通过差示扫描量热计(DSC)在10℃/分钟的升温速率下，例如根据ASTM D7426或等同方案来测定。

[0038] 苯乙烯-丁二烯橡胶可以用各种官能团官能化，或苯乙烯-丁二烯橡胶可以是未官能化的。在一个实施方案中，苯乙烯-丁二烯橡胶用烷氧基硅烷基团和伯胺基团与硫醇基团中的至少一种官能化。在一个实施方案中，苯乙烯-丁二烯橡胶通过共聚合苯乙烯和丁二烯获得，其特征在于苯乙烯-丁二烯橡胶具有伯氨基和/或硫醇基团和烷氧基甲硅烷基，其键合到聚合物链上。在一个实施方案中，该烷氧基甲硅烷基是乙氧基甲硅烷基。在一个实施方案中，苯乙烯-丁二烯橡胶未被官能化。

[0039] 在一个实施方案中，苯乙烯-丁二烯橡胶具有5至25重量%的结合苯乙烯含量。在一个实施方案中，苯乙烯-丁二烯橡胶具有10至20重量%的结合苯乙烯含量。在一个实施方案中，苯乙烯-丁二烯橡胶具有基于该聚合物的丁二烯含量计5至40重量%的乙烯基1,2含量。在一个实施方案中，苯乙烯-丁二烯橡胶具有基于该聚合物的丁二烯含量计25-35重量%的乙烯基1,2含量。

[0040] 在合适的官能化苯乙烯-丁二烯橡胶中，烷氧基硅烷、伯氨基和/或硫醇基团可以键合到聚合引发末端、聚合终止末端、苯乙烯-丁二烯橡胶的主链和侧链的任一种上，只要其键合到苯乙烯-丁二烯橡胶链上。但是，烷氧基硅烷、伯氨基和/或硫醇基团优选引入到聚合引发末端或聚合终止末端上，因为抑制了能量在聚合物末端消失，从而改善了滞后损失特性。

[0041] 苯乙烯-丁二烯橡胶可以通过以下方法制造：使用有机碱金属和/或有机碱土金属作为引发剂通过阴离子聚合在烃溶剂中聚合苯乙烯和丁二烯，添加具有用保护基团保护的伯氨基和/或用保护基保护的硫醇基团以及烷氧基甲硅烷基的终止剂化合物，以使其在聚合基本完成时与活性聚合物链末端反应，并随后例如通过水解或其它合适的程序进行解封。在一个实施方案中，可以如U.S. 7,342,070中公开的那样制造苯乙烯-丁二烯橡胶。在另一实施方案中，可以如WO 2007/047943中公开的那样制造苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0042] 在一个实施方案中，溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶如WO 2007/047943中所公开那样，并用烷氧基硅烷基团和硫醇官能化，并包含活性阴离子聚合物与下式所代表的硅烷-硫醚改性剂的反应产物：

[0043] $(R^4O)_xR^4_ySi-R^5-S-SiR^4_3$

[0044] 其中Si是硅；S是硫；O是氧；x是选自1、2和3的整数；y是选自0、1和2的整数；x+y=3；

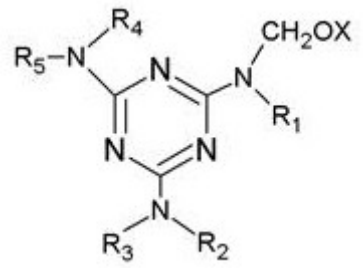
R^4相同或不同，并且是(C_1-C_{16})烷基；且R'是芳基和烷基芳基，或(C_1-C_{16})烷基。在一个实施方案中，R^5是(C_1-C_{16})烷基。在一个实施方案中，各个R^4基团相同或不同，并各自独立地为C_1-C_5烷基，且R^5为C_1-C_5烷基。

[0045] 合适的用烷氧基硅烷基团和硫醇基团官能化的苯乙烯-丁二烯橡胶是市售的，如来自Trinseo的Sprintan SLR 3402。

[0046] 其它合适的苯乙烯-丁二烯橡胶包括来自Zeon的Nipol NS612。

[0047] 该橡胶组合物进一步包含55至80 phr的天然橡胶或合成聚异戊二烯，其具有至少96重量%的顺式1,4含量，如来自The Goodyear Rubber & Tire Co.的Natsyn 2200。

[0048] 该橡胶组合物还包含原位树脂。原位树脂在该橡胶组合物中形成，并涉及亚甲基接受体与亚甲基给予体的反应。术语“亚甲基给予体”意在表示能够与亚甲基接受体反应并原位生成树脂的化合物。适用于本发明的亚甲基给予体的实例包括六亚甲基四胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺、亚氨基-甲氧基甲基三聚氰胺、亚氨基-异丁氧基甲基三聚氰胺、月桂基氧基甲基吡啶鎓氯化物、乙氧基甲基吡啶鎓氯化物三氧杂环己烷和六甲氧基甲基三聚氰胺。此外，该亚甲基给予体可以是以下通式的N-取代氧基甲基三聚氰胺：

[0049] 

[0050] 其中X是氢或具有1至8个碳原子的烷基，R_1、R_2、R_3、R_4和R_5单独地选自氢、具有1至8个碳原子的烷基、基团-CH2OX或它们的缩合产物。具体的亚甲基给予体包括六-(甲氧基甲基)三聚氰胺、N,N',N″-三甲基/N,N',N″-三羟甲基三聚氰胺、六羟甲基三聚氰胺、N,N',N″-二羟甲基三聚氰胺、N-羟甲基三聚氰胺、N,N'-二羟甲基三聚氰胺、N,N',N″-三(甲氧基甲基)三聚氰胺和N,N'N″-三丁基-N,N',N″-三羟甲基-三聚氰胺。三聚氰胺的N-羟甲基衍生物通过已知方法来制备。

[0051] 可以存在于该橡胶组合物中的亚甲基给予体的量可以改变。在一个实施方案中，存在的亚甲基给予体的量为大约1-5 phr。

[0052] 术语“亚甲基接受体”是本领域技术人员已知的，并用于描述亚甲基给予体与之反应以形成据信为羟甲基单体的反应物。羟甲基单体通过形成亚甲基桥的缩合产生树脂。对随后形成亚甲基桥的部分有贡献的初始反应是亚甲基给予体，其中另一反应物是亚甲基接受体。可以用作亚甲基接受体的代表性化合物包括但不限于间苯二酚、间苯二酚衍生物、一元酚及其衍生物、二元酚及其衍生物、多元酚及其衍生物、未改性酚醛清漆树脂、改性酚醛清漆树脂、酚醛树脂、间苯二酚酚醛清漆树脂及其混合物。亚甲基接受体的实例包括但不限于U.S. 6,605,670;U.S. 6,541,551;U.S. 6,472,457;U.S. 5,945,500;U.S. 5,936,056;U.S. 5,688,871;U.S. 5,665,799;U.S. 5,504,127;U.S. 5,405,897;U.S. 5,244,725;U.S. 5,206,289;U.S. 5,194,513;U.S. 5,030,692;U.S.4,889,481;U.S. 4,605,696;U.S. 4,436,853和U.S. 4,092,455中公开的那些。改性酚醛清漆树脂的实例包括但不限于

腰果油改性酚醛清漆树脂、妥尔油改性酚醛清漆树脂和烷基改性酚醛清漆树脂。在一个实施方案中，该亚甲基接受体是反应性酚醛树脂。合适的反应性酚醛树脂包括来自SI Group的SMD 30207和来自SI Group的SP-1068。

[0053] 亚甲基接受体的其它实例包括通过环取代获得的活化酚和腰果油改性酚醛清漆类型酚醛树脂。通过环取代获得的活化酚的代表性实例包括间苯二酚、甲酚、叔丁基酚、异丙基酚、乙基酚及其混合物。腰果油改性酚醛清漆类型酚醛树脂可以以名称SP6700购自Schenectady Chemicals Inc.。基于总酚醛清漆类型酚醛树脂的油的改性率可以为10至50%。为了生产用腰果油改性的酚醛清漆类型酚醛树脂，可以采用各种方法。例如，可以使用酸催化剂使酚类如苯酚、甲酚和间苯二酚与醛类如甲醛、多聚甲醛和苯甲醛反应。酸催化剂的实例包括草酸、盐酸、硫酸和对甲苯磺酸。在该催化反应后，用所述油改性该树脂。

[0054] 第二橡胶胶料中亚甲基接受体的量可以改变。在一个实施方案中，亚甲基接受体的量为0.5-5 phr。

[0055] 该橡胶组合物还包含0.5-10 phr的氨基甲酸类树脂，也称为氨基甲酸酯树脂或氨基甲酸酯-醛树脂。合适的氨基甲酸类树脂可以使用例如US2015/0119527;US 5,559,169;US 8,759,471中描述的方法来制造。

[0056] 在一个实施方案中，该氨基甲酸类树脂衍生自单官能或多官能醛A，和有机化合物C，该化合物具有至少一个氨基甲酸酯基团—O—CO—NH_2，和有机基团，其中该基团可以是一价基团R，其选自具有1至30个碳原子的直链、支链或环状的脂族基团以及芳烷基基团，或二价有机基团—R'—，其选自具有2至30个碳原子的直链、支链或环状的脂族双基和具有8至30个碳原子的双烷基芳基基团。

[0057] 在一个实施方案中，R具有2至8个碳原子。

[0058] 在一个实施方案中，脂族氨基甲酸酯用作化合物C，其选自氨基甲酸乙酯、氨基甲酸丁酯、氨基甲酸己酯和氨基甲酸2-乙基己酯。

[0059] 在一个实施方案中，芳脂族氨基甲酸酯用作化合物C，其选自氨基甲酸苄酯和氨基甲酸α,α-二甲基苄酯。

[0060] 在一个实施方案中，双氨基甲酸酯用作化合物C，其选自亚乙基双氨基甲酸酯、1,2-亚丙基双氨基甲酸酯、1,3-亚丙基双氨基甲酸酯和1,4-亚丁基双氨基甲酸酯。

[0061] 在一个实施方案中，双氨基甲酸酯用作化合物C，其选自亚二甲苯基双氨基甲酸酯和四甲基亚二甲苯基双氨基甲酸酯。

[0062] 在一个实施方案中，单官能醛用作醛A，其选自甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、正戊醛和正己醛。

[0063] 在一个实施方案中，多官能醛用作醛A，其选自乙二醛、丙二醛、丁二醛和戊二醛。

[0064] 在一个实施方案中，氨基甲酸类树脂衍生自氨基甲酸正丁酯(也称为氨基甲酸丁酯)和甲醛。

[0065] 合适的氨基甲酸类树脂可以作为Alnovol® UF410等等购自Allnex。

[0066] 在一个实施方案中，氨基甲酸类树脂可以为第一氨基甲酸类树脂与酚醛清漆树脂的混合物形式，例如描述在US2012/0095152中。在一个实施方案中，氨基甲酸类树脂与酚醛清漆树脂的混合物是通过醛A1和氨基甲酸烷基酯U的缩合制备的氨基甲酸酯-醛树脂UA以及通过醛A2与酚类化合物P的反应制备的酚醛清漆PA的混合物，其中醛A1和A2独立地选自

甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和异丁醛，氨基甲酸烷基酯U选自氨基甲酸乙酯、氨基甲酸丁酯、氨基甲酸2-乙基己酯和氨基甲酸癸酯，酚类化合物P选自苯酚、邻-、间-和对-甲酚、邻-、间-和对-单烷基酚，其中烷基基团含有至多18个碳原子，并且氨基甲酸酯-醛树脂UA与酚醛清漆PA的质量比为90 g:10 g至10 g:90 g。

[0067] 在一个实施方案中，氨基甲酸类树脂和酚醛清漆树脂的混合物可以是以下物质的至少部分反应的混合物：1)衍生自氨基甲酸正丁酯和甲醛的氨基甲酸类树脂，和2)衍生自苯酚和甲醛的酚醛清漆树脂。合适的氨基甲酸类树脂与酚醛清漆树脂的混合物可以作为Alnovol PN760获自Allnex。

[0068] 通常，该橡胶组合物包含1至10 phr的选自氨基甲酸类树脂、烷基酚醛树脂和酚醛树脂的树脂。

[0069] 还包含在该橡胶组合物中的是20至60 phr的选自炭黑、二氧化硅和预疏水化二氧化硅的填料。

[0070] 在一个实施方案中，填料包括预疏水化沉淀二氧化硅。预疏水化是指二氧化硅经过预处理，即在将其添加到橡胶组合物中之前通过用至少一种硅烷处理以使预疏水化沉淀二氧化硅进行疏水化。合适的硅烷包括但不限于烷基硅烷、烷氧基硅烷、有机烷氧基甲硅烷基多硫化物和有机巯基烷氧基硅烷。

[0071] 在一个替代实施方案中，预疏水化沉淀二氧化硅可以用二氧化硅偶联剂预处理，所述二氧化硅偶联剂包含例如烷氧基有机巯基烷氧基硅烷或烷氧基硅烷与有机巯基烷氧基硅烷的组合，随后将预处理过的二氧化硅与橡胶共混，而不是使沉淀二氧化硅与二氧化硅偶联剂在橡胶中原位反应。例如，参见美国专利号7,214,731。

[0072] 预疏水化沉淀二氧化硅可以任选用二氧化硅分散助剂处理。此类二氧化硅分散助剂可以包括二醇类如脂肪酸、二乙二醇、聚乙二醇、氢化或未氢化的C5或C6糖类的脂肪酸酯、和氢化或未氢化的C5或C6糖类的脂肪酸酯的聚氧乙烯衍生物。

[0073] 示例性的脂肪酸包括硬脂酸、棕榈酸和油酸。

[0074] 示例性的氢化或未氢化的C5和C6糖类(例如山梨糖、甘露糖和阿拉伯糖)的脂肪酸酯包括但不限于失水山梨糖醇油酸酯，如失水山梨糖醇单油酸酯、二油酸酯、三油酸酯和倍半油酸酯，以及月桂酸、棕榈酸和硬脂酸脂肪酸的失水山梨糖醇酯。示例性的氢化和未氢化的C5和C6糖类的脂肪酸酯的聚氧乙烯衍生物包括但不限于聚山梨醇酯和聚氧乙烯失水山梨糖醇酯，其类似于上述氢化和未氢化的糖类的脂肪酸酯，除了氧化乙烯基团置于各个羟基基团上。

[0075] 如果使用的话，任选的二氧化硅分散助剂以基于二氧化硅的重量计大约0.1重量%至大约25重量%的量存在，大约0.5重量%至大约20重量%是合适的，基于二氧化硅的重量计大约1重量%至大约15重量%也是合适的。

[0076] 对于各种预处理的沉淀二氧化硅，参见例如美国专利号4,704,414、6,123,762和6,573,324。

[0077] 可用于橡胶胶料的常用硅质颜料包括常规的热解和沉淀硅质颜料(二氧化硅)。在一个实施方案中，使用沉淀二氧化硅。本发明中使用的常规硅质颜料是沉淀二氧化硅，例如通过可溶性硅酸盐(例如硅酸钠)的酸化获得的那些。

[0078] 此类常规的二氧化硅可以例如通过具有使用氮气测得的BET表面积来表征。在一

个实施方案中,BET表面积可以为大约40至大约600平方米/克。在另一实施方案中,BET表面积可以为大约80至大约300平方米/克。测量表面积的BET法描述在Journal of the American Chemical Society, 第60卷, 第304页(1930)中。

[0079] 常规的二氧化硅还可以通过具有大约100至大约400、或大约150至大约300的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收值来表征。

[0080] 常规的二氧化硅可以预期具有通过电子显微镜测定的例如0.01至0.05微米的平均最终粒度,尽管二氧化硅粒子的尺寸可以甚至更小,或可能更大。

[0081] 可以使用各种市售二氧化硅,如(在本文中仅为举例而非限制)可以以名称210、243等在Hi-Sil商标下购自PPG Industries的二氧化硅;可以以例如Z1165MP、Z165GR和Zeosil Premium 200MP的名称获自Solvay的二氧化硅;和可以以例如名称VN2和VN3获自Degussa AG的二氧化硅,等等。

[0082] 可以使用常用的炭黑。此类炭黑的代表性实例包括N110、N121、N134、N220、N231、N234、N242、N293、N299、S315、N326、N330、M332、N339、N343、N347、N351、N358、N375、N539、N550、N582、N630、N642、N660、N650、N683、N754、N762、N765、N774、N787、N907、N908、N990和N991。这些炭黑的碘吸收值为9至145 g/kg,且DBP值为34至150 cm^3/100 g。可以使用炭黑的共混物,特别是相对高和低表面积炭黑的组合以获得期望的滞后、动态刚度和撕裂强度。

[0083] 在一个实施方案中,该橡胶组合物可以任选含有常规含硫有机硅化合物。在一个实施方案中,含硫有机硅化合物是3,3'-双(三甲氧基或三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物。在一个实施方案中,含硫有机硅化合物是3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物和/或3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物。

[0084] 橡胶组合物中任选的含硫有机硅化合物的量根据所用其它添加剂的水平而改变。一般而言,该化合物的量为0.5至20 phr。在一个实施方案中,该量为1至6 phr。

[0085] 已经认识到,常规混炼成分可以用于制备该橡胶组合物。在成品轮胎中与纤维帘线接触的橡胶组合物作为该轮胎的组件经过硫固化。例如,硫固化帘布涂胶层橡胶组合物可以含有常规添加剂,包括补强剂、填料、塑解剂、颜料、硬脂酸、促进剂、硫-硫化剂、抗臭氧剂、抗氧化剂、加工油、活化剂、引发剂、增塑剂。蜡、预硫化抑制剂、填充油等等。常规促进剂的代表可以是例如胺类、胍类、硫脲类、硫醇类、秋兰姆类、次磺酰胺类、二硫代氨基甲酸盐类和黄原酸盐类,其通常以大约0.2至大约3 phr的量添加。硫-硫化剂的代表包括元素硫(游离硫)或给硫体硫化剂,例如胺二硫化物、聚合多硫化物或硫烯烃加合物。硫-硫化剂的量根据橡胶的类型,特别是硫-硫化剂的类型而改变,但是通常为大约0.1 phr至大约3 phr,优选大约0.5 phr至大约2 phr。可以在该橡胶组合物中的抗降解剂的代表包括单酚、双酚、硫代双酚、多酚、氢醌衍生物、亚磷酸酯、磷酸酯共混物、硫酯、萘胺、双酚胺以及其它二芳基胺衍生物、对苯二胺、喹啉和共混胺。抗降解剂通常以大约0.1 phr至大约10 phr,优选大约2至6 phr的量使用。但是,基于胺的抗降解剂在本发明的实践中不是优选的。可以使用的塑解剂的代表是五氯苯酚,其可以以大约0.1 phr至0.4 phr,优选大约0.2至0.3 phr的量使用。可用于本发明的橡胶组合物的加工油的代表包括例如脂族油、环烷油和芳族油。加工油可以以大约0至大约30 phr,更通常优选大约0至大约10 phr的常规量使用。引发剂通常以大约1至4 phr,优选大约2至3 phr的常规量使用。

[0086] 促进剂可以以常规量使用。在其中仅使用主促进剂的情况下,该量为大约0.5至大

约2 phr。在其中使用两种或更多种促进剂的组合的情况下，主促进剂通常以0.5至1.5 phr的量使用，辅促进剂以大约0.1至0.5 phr的量使用。已知促进剂的组合产生协同效应。合适类型的常规促进剂是胺类、二硫化物类、胍类、硫脲类、噻唑类、秋兰姆类、次磺酰胺类、二硫代氨基甲酸盐类和黄原酸盐类。优选地，主促进剂为次磺酰胺。如果使用辅促进剂的话，则其优选为胍、二硫代氨基甲酸盐或秋兰姆化合物。

[0087] 在实践中，各种组成的帘线可用于胎体帘布层或覆盖层，例如但并非意在限于聚酯、人造丝、芳族聚酰胺和尼龙以及其混合帘线。此类帘线及其构造(无论单丝或是加捻长丝)均是本领域技术人员公知的。

[0088] 帘线可以由本领域中已知适用于轮胎的任何纤维制成。帘线纱线通常通过由聚合物熔体挤出长丝而以长丝丝束形式制得。帘线通过将纤维拉制成包含多根纤维的纱线，接着将多根此类纱线加捻成帘线来制造。此类纱线可以用纺丝油剂(spin-finish)处理以保护长丝免于相对彼此的磨蚀和相对机器设备的磨蚀，由此确保良好的机械性质。在一些情况下，在将纱线加捻成帘线之前，该纱线可以用所谓的粘合活化剂外覆。该粘合活化剂通常包含聚环氧化物，用于在用间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)浸渍液浸渍之后改善帘线与橡胶胶料的粘合。

[0089] 帘线的处理包括用水性RFL乳液处理该帘线，所述乳液包含间苯二酚-甲醛树脂和一种或多种弹性体胶乳。

[0090] 在一个实施方案中，RFL可以包括间苯二酚-甲醛树脂、苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳、乙烯基吡啶-苯乙烯-丁二烯三元共聚物胶乳和封端异氰酸酯。

[0091] 在一个实施方案中，帘线可以初始用包含聚环氧化物的水性乳液处理，随后进行RFL处理。

[0092] 在RFL中处理帘线后，或初始在聚环氧化物中处理并随后进行RFL处理之后，将处理过的帘线与橡胶组合物一起并入到帘布层中，以制造纤维帘线补强橡胶组件。在一个实施方案中，该橡胶组件是胎体帘布层。在一个实施方案中，该橡胶组件是覆盖层。

[0093] 该橡胶组件可以包含在各种类型的轮胎中，包括客车轮胎、卡车轮胎、摩托车轮胎、中型卡车轮胎、越野车轮胎和飞机轮胎。

[0094] 充气轮胎常规包括大致为环形的外胎，其具有适应于地面接触空间的外周胎面、胎圈和由所述胎面径向延伸至所述胎圈并连接所述胎面与所述胎圈的胎侧。该胎面可以通过本领域技术人员显而易见的各种方法构建、成形、模塑和固化。

[0095] 通过以下非限制性实例进一步阐释本发明。

[0096] 实施例1

[0097] 在本实施例中，举例说明了适于覆盖层的橡胶组合物。在多步骤混合程序中混合橡胶组合物，其量(phr)显示在表1中。还包括标准量的固化剂和抗降解剂。

[0098] 该橡胶组合物在100℃下固化并测试回弹率，在表2中给出了结果。如在表2中可见，本发明样品3显示出比对照样品1和2更高的回弹率，表明更好的滚动阻力性能。

表1

[0099]

样品号	1	2	3
天然橡胶	100	65	65
苯乙烯-丁二烯橡胶[1]	0	35	0
苯乙烯-丁二烯橡胶[2]	0	0	35
预疏水化二氧化硅[3]	35	35	35
氨基甲酸类树脂[4]	2.85	2.85	2.85
HMMM[5]	1.1	1.1	1.1

[0100] [1] 乳液聚合苯乙烯-丁二烯,23重量%的苯乙烯和基于聚合物的丁二烯含量计15重量%的乙烯基1,2,作为Plioflex 1502获自The Goodyear Tire & Rubber Co.。

[0101] [2] 溶液聚合苯乙烯-丁二烯,用硫醇/烷氧基甲硅烷基官能化,Tg = -60℃, 15重量%的苯乙烯和基于聚合物的丁二烯含量计30重量%的乙烯基1,2,作为SLR 3402获自Trinseo。

[0102] [3] 用有机硅烷表面处理过的沉淀二氧化硅,作为Agilon 400获自PPG。

[0103] [4] 氨基甲酸丁酯/甲醛树脂与酚醛清漆树脂混合的氨基甲酸类树脂混合物,作为Alnovol PN760获自Allnex。

[0104] [5] 六甲氧基甲基三聚氰胺,72重量%

[0105] [6] 次磺酰胺和苯并噻唑。

表2

[0106]

100℃下的回弹率(DIN 53512)			
样品号	1	2	3
回弹率	75.5	78.3	79.5

[0107] 实施例2

[0108] 在本实施例中,举例说明了适于胎体帘布层的橡胶组合物。在多步骤混合程序中混合橡胶组合物,其量(phr)显示在表3中。还包括标准量的固化剂和抗降解剂。

[0109] 该橡胶组合物在100℃下固化并测试回弹率,在表4中给出了结果。如在表4中可见,本发明样品5显示出比对照样品4更高的回弹率,表明更好的滚动阻力性能。

表3

[0110]

样品号	4	5
天然橡胶	70	70
苯乙烯-丁二烯橡胶[1]	30	0
苯乙烯-丁二烯橡胶[2]	0	30
N660炭黑	52.5	15
N220炭黑	0	12
二氧化硅	0	1.9
增粘树脂[3]	3.5	2.5
氨基甲酸类树脂[4]	0	3.5
酚醛树脂[5]	0.72	2
HMMM[6]	1	2.71

[0111] [1] 乳液聚合苯乙烯-丁二烯，23重量%的苯乙烯，用37.5重量%的油填充

[0112] [2] 溶液聚合苯乙烯-丁二烯，用硫醇/烷氧基甲硅烷基官能化，15重量%的苯乙烯和基于聚合物的丁二烯含量计30重量%的乙烯基1,2，作为SLR 3402获自Trinseo。

[0113] [3] 辛基酚醛树脂，作为SP 1068获自SI Group。

[0114] [4] 作为氨基甲酸丁酯/甲醛树脂的氨基甲酸类树脂，基于二氧化硅为60重量%，作为Alnovol UF410 RHC获自Allnex。

[0115] [5] 来自Sumitomo Bakelite的Durez 31459

[0116] [6] 六甲氧基甲基三聚氰胺，72重量%。

表4

[0117]

100℃下的回弹率(DIN 53512)		
样品号	4	5
回弹率	75	81.3

[0118] 虽然已经出于阐述本发明的目的而显示了某些代表性实施方案和细节，但对于本领域技术人员而言明显的是可以在不脱离本发明范围的情况下在本文中进行各种变化和修改。

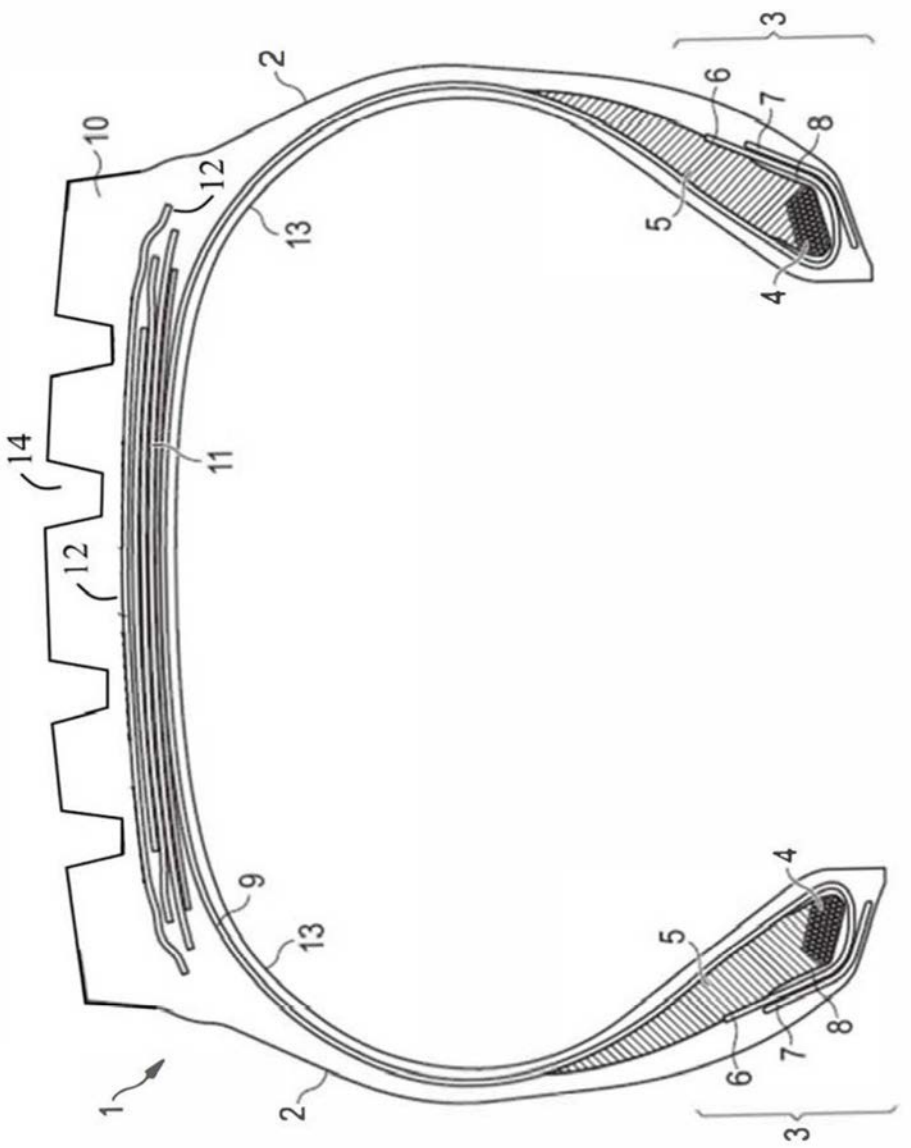


图 1