(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114616274 A
(43)申请公布日 2022.06.10

(21)申请号 202080076709.3
(22)申请日 2020.11.04
(30)优先权数据
FR1912466 2019.11.06 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.04.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2020/051990 2020.11.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/089941 FR 2021.05.14
(71)申请人 米其林集团总公司
地址 法国克莱蒙-费朗
(72)发明人 A·里奥
(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
专利代理师 程伟 唐瑞庭
(51)Int.Cl.
C08L 9/00(2006.01)
C08L 15/00(2006.01)
C08L 7/00(2006.01)
C08K 3/04(2006.01)
C08K 3/06(2006.01)
C08K 3/22(2006.01)
C08K 5/09(2006.01)
C08K 5/47(2006.01)
C08K 5/43(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

包含合适的填料和合适的交联体系的橡胶组合物

(57)摘要

本发明涉及一种橡胶组合物，所述橡胶组合物基于弹性体基质、硫化体系和至少5phr的有机填料，所述弹性体基质包含40phr至80phr的至少一种丁二烯弹性体，所述硫化体系包含硫和硫化促进剂，其中硫/硫化促进剂的重量比严格小于1，所述有机填料主要包含炭黑，所述炭黑被称为炭黑G，并具有在15m^2/g至50m^2/g的范围内的BET比表面积和在40ml/100g至100ml/100g的范围内的压缩样品吸油值(COAN)。

CN 114616274 A

1.橡胶组合物,所述橡胶组合物基于:

-弹性体基质,所述弹性体基质包含40phr至80phr的至少一种丁二烯弹性体;

-硫化体系,所述硫化体系包含硫和硫化促进剂,其中硫/硫化促进剂的重量比严格小于1;

-至少55phr的有机填料,所述有机填料主要包含炭黑,所述炭黑被称为炭黑G,并具有在15m^2/g至50m^2/g的范围内的BET比表面积和在40ml/100g至100ml/100g的范围内的压缩吸油值(COAN)。

2.根据前一权利要求所述的组合物,其中,丁二烯弹性体选自聚丁二烯、丁二烯共聚物及其混合物。

3.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,丁二烯弹性体具有在40MU和75MU之间的门尼塑性和在-108℃和-80℃之间的玻璃化转变温度。

4.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,弹性体基质还包含异戊二烯弹性体,所述异戊二烯弹性体优选地选自合成聚异戊二烯、天然橡胶、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物。

5.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,丁二烯弹性体被官能化。

6.根据前一权利要求所述的组合物,其中,官能化丁二烯弹性体包含含有选自烷氧基硅烷官能、硅烷醇官能、胺官能、羧酸官能、聚醚官能及其组合的官能的官能团,优选地,所述官能由烷氧基硅烷官能、硅烷醇官能、胺官能及其组合组成。

7.根据前一权利要求所述的组合物,其中,官能化丁二烯弹性体包含含有至少一个胺官能的官能团。

8.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,所述组合物包含20phr至60phr的异戊二烯弹性体。

9.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,所述组合物包含55phr至80phr,优选55phr至75phr的炭黑G。

10.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,所述组合物还包含无机填料,所述无机填料选自二氧化硅、氧化铝、白垩、粘土、膨润土、滑石、高岭土、玻璃微珠、玻璃鳞片及其混合物,优选地,所述无机填料由二氧化硅、白垩、粘土、膨润土、滑石、高岭土及其混合物组成。

11.根据前一权利要求所述的组合物,所述组合物包含3phr至30phr,优选3phr至20phr,非常优选3phr至15phr的无机填料。

12.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,硫化体系中硫/硫化促进剂的重量比小于或等于0.95,优选小于或等于0.90,更优选小于或等于0.85,优选小于或等于0.80。

13.成品或半成品橡胶制品,所述成品或半成品橡胶制品包含根据权利要求1至12中任一项所述的组合物。

14.轮胎,所述轮胎包含根据权利要求1至12中任一项所述的组合物。

15.漏气行驶轮胎,其特征在于,所述漏气行驶轮胎包括胎侧增强体,所述胎侧增强体包含根据权利要求1至12中任一项所述的组合物。

包含合适的填料和合适的交联体系的橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶组合物和漏气行驶轮胎。

背景技术

[0002] 多年来,轮胎生产者一直致力于消除车辆上存在备胎的需要,同时保证在一个或多个轮胎明显或完全损失压力的情况下车辆继续行驶的可能性,以例如无需在通常危险的环境下停车以安装备胎即可到达故障点。

[0003] 当充气压力与工作压力相比明显降低或甚至为零(这称为“漏气行驶”模式)时,轮胎必须能够以给定的速度覆盖给定的距离,例如,在80km/h下覆盖80km。法律或机动车辆制造商要求这种性能(被称为“EM”(延长移动性)性能),从而使得生产商能够将轮胎称为漏气行驶轮胎。

[0004] 当充气压力接近工作压力(这称为“正常行驶”模式)时,希望轮胎具有尽可能高的性能(称为“IRM”(充气行驶模式)性能)。该IRM行驶性能包括重量、滚动阻力或甚至是舒适度等等。

[0005] 一种设想的解决方案为使用设置有自支撑胎侧的漏气行驶轮胎,其有时被称为其商品名“ZP”(代表“零压力”)或“SST”(代表“自支撑轮胎”)或“漏气行驶”(代表在漏气时行驶)。

[0006] 现有技术中已知包括胎冠的漏气行驶轮胎,所述胎冠包括胎冠增强件,所述胎冠增强件由增强元件的两个胎冠帘布层形成并且被胎面覆盖。两个胎侧沿径向向内延伸胎冠。轮胎还包括两个胎圈,每个胎圈包括胎圈线和胎体增强件,所述胎体增强件锚固至每个胎圈并从胎圈穿过胎侧朝向胎冠延伸。胎侧通过橡胶胎侧增强体增强,所述橡胶胎侧增强体能够在降低的压力或甚至无压力的情况下支撑负载。每个橡胶胎侧增强体均由可交联的橡胶组合物制成,并且必须在固化状态下表现出某些性质(特别是足够的刚度),以便在降低的压力或甚至是没有压力的情况下至少部分地承受负载。

[0007] 文献WO 2014/105811公开了一种包括胎侧插入物的漏气行驶轮胎,其中组合物基于官能聚丁二烯以及具有在15m^2/g和25m^2/g之间的BET比表面积和在65ml/100g和85ml/100g之间的COAN的炭黑与具有在0m^2/g和11m^2/g之间的BET比表面积的炭黑的共混物,这些胎侧具有高刚度和低滞后性损失。组合物使用“常规”硫化体系进行交联,其中硫/硫化促进剂的重量比大于1。

[0008] 文献FR 3005471公开了一种组合物,所述组合物包含作为主要弹性体的非官能聚丁二烯和特定增强填料(即炭黑),所述非官能聚丁二烯的门尼塑性在40门尼单位至70门尼单位的数值范围内,所述炭黑具有在15m^2/g和25m^2/g之间的BET比表面积和在65ml/100g和85ml/100g之间的压缩样品吸油值(COAN)。该组合物用于漏气行驶轮胎的胎侧的插入物中,并改善了插入物的耐热性。

[0009] 文献EP 2377693描述了一种漏气行驶轮胎,所述漏气行驶轮胎包含通过常规硫化体系进行交联的组合物,所述组合物基于天然橡胶和聚丁二烯的共混物以及至多50phr的

填料。轮胎具有改进的滚动阻力和良好的驾驶舒适度。

发明内容

[0010] 申请人已经发现了一种组合物，所述组合物通过特定含量的弹性体和填料以及合适的硫化体系的组合而能够获得用于漏气行驶轮胎的胎侧插入物，所述胎侧插入物具有改进的刚度，同时还降低了包括该增强体的轮胎的滚动阻力。特别地，申请人已经发现了这样的组合物，所述组合物在低形变下具有优异的刚度，同时保持或甚至改善了其它特性。

[0011] 本发明的详细描述

[0012] 本发明的主题为以下实施方案中的至少一个：

[0013] 1.橡胶组合物，所述橡胶组合物基于：

[0014] -弹性体基质，所述弹性体基质包含40phr至80phr的至少一种丁二烯弹性体；

[0015] -硫化体系，所述硫化体系包含硫和硫化促进剂，其中硫/硫化促进剂的重量比严格小于1；

[0016] -至少55phr的有机填料，所述有机填料主要包含炭黑，所述炭黑被称为炭黑G，并具有在15m^2/g至50m^2/g的范围内的BET比表面积和在40ml/100g至100ml/100g的范围内的压缩吸油值(COAN)。

[0017] 2.根据前一实施方案所述的组合物，其中，丁二烯弹性体选自聚丁二烯、丁二烯共聚物及其混合物。

[0018] 3.根据前一实施方案所述的组合物，其中，丁二烯共聚物选自丁二烯/苯乙烯共聚物及其混合物。

[0019] 4.根据实施方案1和2中任一项所述的组合物，其中，丁二烯弹性体选自聚丁二烯及其混合物。

[0020] 5.根据前述实施方案中任一项所述的组合物，其中，丁二烯弹性体具有在40MU和75MU之间的门尼塑性和在-108℃和-80℃之间的玻璃化转变温度。

[0021] 6.根据前述实施方案中任一项所述的组合物，其中，弹性体基质还包含异戊二烯弹性体，所述异戊二烯弹性体优选地选自合成聚异戊二烯、天然橡胶、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物。

[0022] 7.根据前述实施方案中任一项所述的组合物，其中，丁二烯弹性体被官能化。

[0023] 8.根据前一实施方案所述的组合物，其中，官能化丁二烯弹性体包含含有选自烷氧基硅烷官能、硅烷醇官能、胺官能、羧酸官能、聚醚官能及其组合的官能的官能团，优选地，所述官能由烷氧基硅烷官能、硅烷醇官能、胺官能及其组合组成。

[0024] 9.根据前一实施方案所述的组合物，其中，官能化丁二烯弹性体包含含有至少一个胺官能的官能团。

[0025] 10.根据实施方案7至9中任一项所述的组合物，其中，官能化丁二烯弹性体被偶联和/或星形化。

[0026] 11.根据前述实施方案中任一项所述的组合物，所述组合物包含20phr至60phr的异戊二烯弹性体。

[0027] 12.根据前述实施方案中任一项所述的组合物，所述组合物包含40phr至70phr的丁二烯弹性体和30phr至60phr的异戊二烯弹性体。

[0028] 13.根据前述实施方案中任一项所述的组合物，所述组合物包含55phr至80phr，优选55phr至75phr的炭黑G。

[0029] 14.根据前述实施方案中任一项所述的组合物，所述组合物不包含BET表面积小于15m^2/g的炭黑，或者包含小于10phr，优选小于5phr，优选小于2phr，优选小于1phr的BET表面积小于15m^2/g的炭黑。

[0030] 15.根据前述实施方案中任一项所述的组合物，所述组合物包含小于10phr，优选小于5phr，优选小于2phr，优选小于1phr的除了炭黑G之外的炭黑。

[0031] 16.根据前述实施方案中任一项所述的组合物，所述组合物还包含无机填料，所述无机填料选自二氧化硅、氧化铝、白垩、粘土、膨润土、滑石、高岭土、玻璃微珠、玻璃鳞片及其混合物，优选地，所述无机填料由二氧化硅、白垩、粘土、膨润土、滑石、高岭土及其混合物组成。

[0032] 17.根据前一实施方案所述的组合物，所述组合物包含3phr至30phr，优选3phr至20phr，非常优选3phr至15phr的无机填料。

[0033] 18.根据前述实施方案中任一项所述的组合物，其中，有机填料和无机填料的总量为至多110phr，优选至多80phr，优选至多75phr。

[0034] 19.根据前述实施方案中任一项所述的组合物，其中，硫化体系中硫/硫化促进剂的重量比小于或等于0.95，优选小于或等于0.90，更优选小于或等于0.85，优选小于或等于0.80。

[0035] 20.成品或半成品橡胶制品，所述成品或半成品橡胶制品包含根据实施方案1至19中任一项所述的组合物。

[0036] 21.轮胎，所述轮胎包含根据实施方案1至19中任一项所述的组合物。

[0037] 22.根据前一实施方案所述的轮胎，其中，根据实施方案1至19中任一项所述的橡胶组合物存在于至少一个内层中。

[0038] 23.根据前一实施方案所述的轮胎，其中，根据实施方案1至19中任一项所述的橡胶组合物存在于选自胎冠底层、脱离联接层、边缘橡胶、填充橡胶、胎面底层、胎侧增强体以及这些内层的组合的内层中。

[0039] 24.漏气行驶轮胎，其特征在于，所述漏气行驶轮胎包括胎侧增强体，所述胎侧增强体包含根据实施方案1至19中任一项所述的组合物。

[0040] 25.根据前一实施方案所述的漏气行驶轮胎，其中，每个胎圈包括侧条带，所述侧条带包含根据实施方案1至19中任一项所述的组合物。

[0041] 26.根据实施方案24和25中任一项所述的漏气行驶轮胎，其中，每个胎圈包括胎圈线填充物，所述胎圈线填充物包含根据实施方案1至19中任一项所述的组合物。

[0042] 定义

[0043] 对于本发明的目的，表述“重量份/百重量份的弹性体”(或phr)应理解为意指重量份/百重量份的弹性体或橡胶(这两个术语是同义的)。

[0044] 在本文中，除非另外明确说明，否则示出的所有百分比(%)均为重量百分比(%)。

[0045] 此外，由表述“在a和b之间”表示的任何数值间隔表示从大于a延伸至小于b的数值范围(即不包括极限a和b)，而由表述“从a至b”表示的任何数值间隔意指从a延伸直至b的数值范围(即包括严格极限a和b)。

[0046] 当提到“主要的”化合物时，对于本发明的目的，其理解为意指在组合物中相同类型的化合物中，该化合物是主要的，即在相同类型的化合物中按重量占最大量的化合物。因此，例如，主要的聚合物为相对于组合物中聚合物的总重量占最大重量的聚合物。以相同的方式，“主要的”填料为在组合物的填料中占最大重量的填料。举例而言，在仅包含一种聚合物的体系中，所述聚合物对本发明的目的是主要的；并且，在包含两种聚合物的体系中，主要的聚合物占聚合物重量的一半以上。优选地，术语“主要的”理解为意指以大于50％，优选大于60％、70％、80％、90％存在，更优选地，“主要的”化合物占100％。

[0047] 对于本发明的目的，术语“弹性体基质”旨在意指橡胶组合物的全部弹性体(或橡胶)。因此，弹性体基质可特别由单一弹性体组成，但也可以由两种或更多种弹性体的共混物组成。

[0048] 表述“组合物基于”应理解为意指组合物包含所使用的各种组分的混合物和/或原位反应产物，这些组分中的一些能够(和/或旨在)在组合物的各个制备阶段的过程中至少部分地彼此反应；因此，组合物可以处于完全或部分交联状态或未交联状态。

[0049] 轮胎的横向方向或轴向方向平行于轮胎的旋转轴线。

[0050] 径向方向为与轮胎的旋转轴线相交并与其垂直的方向。

[0051] 轮胎的旋转轴线为轮胎在正常使用时绕其旋转的轴线。

[0052] 径向平面或子午平面为包含轮胎的旋转轴线的平面。

[0053] 周向正中平面或赤道平面为垂直于轮胎的旋转轴线并将轮胎分为两半的平面。

[0054] 说明书中提到的含碳化合物可以为化石来源或生物基来源的化合物。在生物基来源的情况下，其可以部分地或完全地由生物质产生或通过得自生物质的可再生起始材料获得。特别涉及聚合物、增塑剂、填料等。

[0055] 根据以下原理并根据标准ASTM D-1646进行门尼塑性测量。将通常未固化的聚丁二烯在加热至给定温度(通常为100℃)的圆柱形室中模制。在预热一分钟之后，L型转子以2转/分钟在试样内旋转，并在旋转4分钟之后测量用于维持该运动的工作扭矩。门尼塑性(ML 1+4)以“门尼单位”(MU，1MU＝0.83牛顿.米)表示。

[0056] 除非另有明确说明，否则通常例如根据2014年的标准ISO 11357-2通过差示扫描量热法(DSC)测量玻璃化转变温度Tg。

[0057] 弹性体

[0058] 根据本发明的橡胶组合物基于40phr至80phr的至少一种丁二烯弹性体。因此，根据本发明的组合物可以包含一种或多种丁二烯弹性体，或一种或多种丁二烯弹性体与一种或多种其它弹性体(例如，除了丁二烯弹性体之外的二烯弹性体)的混合物。

[0059] 根据本发明的组合物的丁二烯弹性体优选地选自聚丁二烯(缩写为“BR”)、丁二烯共聚物及其混合物。这种丁二烯共聚物更优选地选自丁二烯/苯乙烯(SBR)共聚物及其混合物。优选地，丁二烯弹性体选自聚丁二烯及其混合物。优选地，丁二烯弹性体是非间同立构的。

[0060] 优选地，丁二烯弹性体被官能化，即其包含至少一个官能团。“官能团”理解为意指包含至少一个杂原子的基团，所述杂原子选自Si、N、S、O和P。

[0061] 官能化丁二烯弹性体优选包含含有选自烷氧基硅烷官能、硅烷醇官能、胺官能、羧酸官能、聚醚官能及其组合的官能的官能团，所述官能团优选包含选自烷氧基硅烷官能、硅

烷醇官能、胺官能及其组合的官能，所述官能团非常优选地为包含至少一个胺官能的基团。

[0062] 优选地，官能化丁二烯弹性体例如通过将弹性体链键合在一起的硅原子或锡原子进行偶联和/或星形化。

[0063] 优选地，官能化丁二烯弹性体选自官能化聚丁二烯及其混合物。在官能化丁二烯弹性体选自官能化聚丁二烯(优选偶联和/或星形化的)的优选情况下，其顺式-1,4-单元的含量优选为聚丁二烯的总重量的至多50重量％，优选至多40重量％。

[0064] 用于本发明要求的这种官能化丁二烯弹性体是商业可得的。例如，可提及由Zeon Corporation出售的Nipol BR 1250H™。

[0065] 根据本发明的组合物的弹性体基质还优选包含异戊二烯弹性体。

[0066] “异戊二烯弹性体”理解为意指异戊二烯均聚物或共聚物，换言之，选自天然橡胶(NR)(可为经增塑或经胶溶的)、合成聚异戊二烯(IR)、各种异戊二烯共聚物(特别是异戊二烯/苯乙烯(SIR)共聚物、异戊二烯/丁二烯(BIR)共聚物或异戊二烯/丁二烯/苯乙烯(SBIR)共聚物)以及这些弹性体的混合物的二烯弹性体。

[0067] 优选地，异戊二烯弹性体选自合成聚异戊二烯、天然橡胶、异戊二烯共聚物及其混合物，优选地选自天然橡胶、相对于异戊二烯弹性体的重量包含重量比为至少90％，更优选至少98％的顺式-1,4-键的聚异戊二烯及其混合物。优选地，异戊二烯弹性体为天然橡胶。

[0068] 优选地，根据本发明的组合物包含40phr至70phr，优选45phr至70phr，优选50phr至70phr的丁二烯弹性体，所述丁二烯弹性体优选被官能化。优选地，根据本发明的组合物包含20phr至60phr，优选30phr至60phr，优选30phr至55phr，非常优选30phr至50phr的异戊二烯弹性体。

[0069] 优选地，根据本发明的组合物包含50phr至70phr的丁二烯弹性体和30phr至50phr的异戊二烯弹性体，所述丁二烯弹性体选自官能化或未官能化聚丁二烯，所述异戊二烯弹性体选自天然橡胶和合成聚异戊二烯；并且非常优选地，所述组合物不包含任何其它弹性体。

[0070] 异戊二烯弹性体赋予组合物初步粘性(“粘性”)等。因此，限制(实际上甚至是消除)了在橡胶组合物中使用“增粘”树脂的需要，所述“增粘”树脂可增加组合物的滞后性，从而对根据本发明的轮胎的滚动阻力产生负面影响。

[0071] 填料

[0072] 根据本发明的橡胶组合物基于至少55phr的有机填料，所述有机填料主要包含炭黑，所述炭黑被称为炭黑G，并具有在15m^2/g至50m^2/g的范围内的BET比表面积和在40ml/100g至100ml/100g的范围内的压缩吸油值(COAN)。

[0073] 根据本发明的橡胶组合物的有机填料包含单一炭黑或者至少两种炭黑的共混物的形式的炭黑。

[0074] 常规用于轮胎的炭黑(“轮胎级”炭黑)适合作为炭黑。这些炭黑可以以商业可得的单独状态使用，或者以任何其它形式(例如作为所使用的一些橡胶添加剂的载体)使用。炭黑可以例如已经引入母料形式的异戊二烯弹性体中(参见例如申请WO 97/36724或WO99/16600)。

[0075] 炭黑的特征在于各种性质，特别是BET比表面积和压缩样品吸油值(COAN用于表示压缩吸油值)。根据标准ASTM D3493-16测量炭黑的COAN。

[0076] 根据标准D6556-10测量炭黑的BET比表面积(多点(最少5个点)法-气体:氮气-相对压力p/p_0范围:0.1至0.3)。

[0077] 用于本发明的要求的炭黑G的示例为由Orion Engineered Carbon出售的N683、N650、N660、N550、S204,由Omsk出售的S820以及由Birla出售的BC1001。

[0078] 有机填料主要包含(即至少50重量%)炭黑G。优选地,有机填料包含60重量%、70重量%、80重量%、90重量%的炭黑G。非常优选地,有机填料由炭黑G组成。

[0079] 根据本发明的橡胶组合物中炭黑G的含量优选在55phr至80phr,优选55phr至75phr的数值范围内。

[0080] 根据本发明的橡胶组合物优选不包含BET表面积小于$15m^2/g$的炭黑,或者包含小于10phr,优选小于5phr,优选小于2phr,优选小于1phr的BET表面积小于$15m^2/g$的炭黑。

[0081] 根据本发明的橡胶组合物还可以包含无机填料。

[0082] 无机填料以何种物理状态提供并不重要,无论其为粉末、微珠、颗粒、珠粒形式或任何其它合适的致密形式。

[0083] 无机填料优选地选自硅质类型的矿物填料(特别是二氧化硅(SiO_2))、铝质类型的矿物填料(特别是氧化铝(Al_2O_3))、白垩、粘土、膨润土、滑石、高岭土、玻璃微珠、玻璃鳞片及其混合物,优选地选自二氧化硅、白垩、粘土、膨润土、滑石、高岭土及其混合物,优选地选自二氧化硅、白垩、高岭土及其混合物。非常优选地,无机填料包括二氧化硅。

[0084] 所使用的二氧化硅可以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比表面积均小于$450m^2/g$,优选为$30m^2/g$至$400m^2/g$的任何沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。作为高度可分散的沉淀二氧化硅(HDS),将提及例如来自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中所述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0085] 在本申请中,使用在“The Journal of the American Chemical Society”(第60卷,309页,1938年2月)中描述的Brunauer-Emmett-Teller方法通过气体吸附测定二氧化硅的BET比表面积,更具体地根据源自2010年6月的标准NF ISO 5794-1,附录E的方法[多点(5个点)体积法-气体:氮气-真空脱气:160℃下1小时-相对压力p/po范围:0.05至0.17]测定。

[0086] 根据1987年11月的法国标准NF T 45-007(方法B)测定二氧化硅的CTAB比表面积。

[0087] 在无机填料包含二氧化硅的优选情况下,所述二氧化硅优选具有在$45m^2/g$和$400m^2/g$之间,更优选在$60m^2/g$和$300m^2/g$之间的BET表面积。

[0088] 根据本发明的组合物优选不包含无机填料-弹性体偶联剂,或者相对于无机填料的重量包含小于5重量%的无机填料-弹性体偶联剂,优选地相对于无机填料的重量包含小于2重量%,优选小于1重量%的无机填料-弹性体偶联剂。

[0089] 术语“偶联剂”(或“结合剂”)以已知的方式理解为意指能够将无机填料偶联至弹性体的试剂。

[0090] 白垩优选为微粒形式,其平均粒径(以重量计)大于1μm。白垩微粒的中值粒径(所述中值粒径为在沉降图上获得的测量值)优选在0.5μm和200μm之间,更特别在0.5μm和30μm之间,甚至更优选在1μm和20μm之间。

[0091] 本领域技术人员已知的白垩为具有或不具有涂层(例如硬脂酸)的天然碳酸钙(白

垩)或合成碳酸钙。

[0092] 作为这种优选且商业可得的白垩的示例,例如可提及由Omya以名称“Omya BLS”出售的白垩。

[0093] 根据本发明的橡胶组合物优选包含3phr至30phr,优选3phr至20phr,非常优选3phr至15phr,优选3phr至10phr,非常优选3phr至7phr的无机填料。

[0094] 优选地,根据本发明的组合物中有机填料和无机填料的总量为至多110phr,优选至多80phr,优选至多75phr。

[0095] 交联体系

[0096] 根据本发明的橡胶组合物包含硫化体系,所述硫化体系包含硫和硫化促进剂,其中硫/硫化促进剂的重量比严格小于1。

[0097] 交联体系基于硫;则其被称为硫化体系。硫可以以任何形式(特别是分子硫或给硫剂的形式)提供。还存在至少一种硫化促进剂,并且任选地,还可以使用各种已知的硫化活化剂或已知的硫化延迟剂,所述硫化活化剂例如为氧化锌、硬脂酸或等效化合物(例如硬脂酸盐和过渡金属盐)、胍衍生物(特别是二苯胍)。

[0098] 使用含量优选在1phr和10phr之间,优选在3phr和7phr之间的硫。使用含量优选在3phr至12phr,优选3.1phr至10phr的范围内的硫化促进剂。

[0099] 优选地,硫化体系中硫/硫化促进剂的重量比小于或等于0.95,优选小于或等于0.90,更优选小于或等于0.85,优选小于或等于0.80。

[0100] 硫/硫化促进剂的比例严格小于1的硫化体系的使用、结合相对于现有技术相对较高的特定含量的有机填料和弹性体的共混物的使用使得能够获得这样的组合物,所述组合物在交联状态下具有改进的静态刚度和动态刚度,同时保持可接受的滞后性损失。

[0101] 作为促进剂,可使用能够在硫的存在下充当二烯弹性体的硫化促进剂的任何化合物,特别是噻唑型促进剂及其衍生物,或者次磺酰胺、秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、二硫代磷酸盐、硫脲和黄原酸盐型的促进剂。作为这样的促进剂的示例,可特别提及如下化合物:2-巯基苯并噻唑二硫化物(缩写为“MBTS”)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(“CBS”)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(“DCBS”)、N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰胺(“TBBS”)、N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰亚胺(“TBSI”)、四苄基秋兰姆二硫化物(“TBZTD”)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(“ZBEC”)以及这些化合物的混合物。

[0102] 各种添加剂

[0103] 根据本发明的橡胶组合物还可以包含通常用于旨在制造轮胎的弹性体组合物中的全部或一些常用添加剂,例如增塑剂或增量油(不论增量油为芳族性质或非芳族性质)、颜料、保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂或抗氧化剂)、抗疲劳剂、增强树脂(例如双马来酰亚胺)、亚甲基受体(例如酚醛树脂)或亚甲基给体(例如HMT或H3M)。

[0104] 优选地,根据本发明的橡胶组合物不包含增强树脂,或者包含小于10phr,优选小于5phr,优选小于2phr,优选小于1phr,非常优选小于0.2phr的增强树脂。

[0105] 增强树脂理解为意指加强橡胶组合物的领域的技术人员已知的树脂。因此,与不含增强树脂的组合物相比,加入增强树脂的橡胶组合物具有更高的刚度(特别是杨氏模量,根据标准ASTM 412-98a测得)或复数动态剪切G*(根据标准ASTM D 5992-96测得)。此类树脂例如为酚醛树脂、环氧树脂、苯并噁嗪树脂、聚氨酯树脂、氨基塑料树脂等。

[0106] 组合物的制造

[0107] 在适当的混合器中使用本领域技术人员公知的两个连续的制备阶段制造根据本发明的橡胶组合物：

[0108] -热机械加工或捏合的第一阶段(“非生产”阶段)，其可以在单个热机械步骤中进行，在此过程中，将除了交联体系之外的所有必需组分(特别是弹性体基质、填料以及任选的其它各种添加剂)加入到合适的混合器(例如标准密闭式混合器(例如‘Banbury’型))中。在热机械捏合时，可以一次性或分批次将填料加入到弹性体中。在填料已全部或部分地加入到母料形式的弹性体(例如，如申请WO97/36724和WO 99/16600中所述)中的情况下，除了交联体系之外，加入直接捏合的母料、未以母料形式的在组合物中存在的其它弹性体或填料(如果存在)以及任选的其它各种添加剂。

[0109] 在高温下进行非生产阶段，其最高温度在130℃和170℃之间，持续时间通常在2分钟和10分钟之间。

[0110] -在将在第一非生产阶段的过程中获得的混合物冷却至较低温度(通常小于110℃，例如在40℃和100℃之间)之后，在开放式混合器(例如，开炼机)中进行机械加工的第二阶段(“生产”阶段)。然后加入交联体系，并混合结合的混合物数分钟，例如在1分钟和30分钟之间。

[0111] 由此获得的最终组合物随后例如以片材或板材的形式压延(特别是用于实验室表征)，或者例如以可以用作轮胎中的内层的橡胶半成品(或成型)元件的形式挤出。

[0112] 组合物可以处于未加工状态(交联或硫化之前)或者固化状态(交联或硫化之后)，并且可以是可用于轮胎的半成品。

[0113] 组合物的交联可以以本领域技术人员已知的方式例如在130℃和200℃之间的温度下优选在压力下进行足够的时间，所述时间例如可以在5分钟和90分钟之间变化。

[0114] 成品或半成品橡胶制品

[0115] 本发明的主题也为包含根据本发明的组合物的成品或半成品橡胶制品(例如传送带)以及轮胎。本发明涉及未加工状态(即固化之前)和固化状态(即交联或硫化之后)的制品和轮胎。

[0116] 轮胎

[0117] 本发明还涉及包含根据本发明的橡胶组合物的轮胎。本发明特别涉及旨在装配乘用车辆类型的机动车辆、SUV(“运动型多用途车辆”)、两轮车辆(特别是摩托车)、航空器、或者选自货车、重型车辆(即地下火车、大客车、重型道路运输车辆(卡车、拖拉机、拖车)或越野车辆(例如重型农业车辆或土木工程车辆))的工业车辆和其它车辆的轮胎，优选地涉及旨在装配重型车辆的轮胎。

[0118] 根据本发明的轮胎包括两个胎圈、两个胎侧、至少一个胎体增强件和气密层，所述胎圈旨在与安装轮辋接触，所述胎侧沿径向向外延伸所述胎圈，并在包括胎面的胎冠中结合，所述胎体增强件从胎圈延伸通过胎侧直至胎冠，所述胎体增强件锚固在两个胎圈中，所述气密层在两个胎圈之间延伸，并沿轴向位于胎体增强件的内侧，每个胎圈至少包括：

[0119] -环状增强结构，所述环状增强结构被称为胎圈线；

[0120] -从所述胎圈线沿径向向外延伸并与所述胎体增强件接触的内层，所述内层被称为胎圈线填充物；

[0121] -任选地沿轴向位于胎体增强件和胎圈线填充物外侧的内层，所述内层被称为侧条带。

[0122] 术语“内层”理解为意指既不与环境空气接触也不与充气气体接触的层。以已知的方式，能够在轮胎内限定三种区域：

[0123] -与环境空气接触的径向外部区域，该区域基本上由轮胎的胎面和外胎侧组成。

[0124] -与充气气体接触的径向内部区域，该区域通常由对充气气体气密的层(称为“气密层”，有时称为内衬)组成。

[0125] -轮胎的内在区域，即在外部区域和内部区域之间的区域。该区域包括在本文中被称作为轮胎内层的层或帘布层。这种类型的层可以例如为胎面底层、轮胎胎冠层、胎体帘布层、胎圈层或者不与环境空气或轮胎的充气气体接触的任何其它层。

[0126] 优选地，本发明涉及一种轮胎，其中根据本发明的橡胶组合物存在于所述轮胎的至少一个内层中。

[0127] 有利地，所述轮胎的所述内层选自胎冠底层、脱离联接层、边缘橡胶、填充橡胶、胎面底层、胎侧增强体以及这些内层的组合。在本文中，术语“边缘橡胶”理解为意指在轮胎中设置为直接与增强帘布层的端部、增强元件的端部或其它边缘橡胶接触的层。

[0128] 本发明优选涉及漏气行驶轮胎，其特征在于，所述漏气行驶轮胎包括胎侧增强体，所述胎侧增强体包括根据本发明的组合物。

[0129] 优选地，漏气行驶轮胎的每个胎圈包括胎圈线填充物，所述胎圈线填充物包含根据本发明的组合物。

[0130] 优选地，每个胎圈包括侧条带，所述侧条带包含根据本发明的组合物。

附图说明

[0131] 图1示意性地绘示了根据本发明的一个实施方案的由附图标记P1表示的轮胎的径向截面图。轮胎P1为漏气行驶类型的轮胎。轮胎P1旨在用于乘用车辆。

具体实施方式

[0132] 该轮胎P1包括胎冠12，所述胎冠12包括胎冠增强件14，所述胎冠增强件14由增强元件的两个胎冠帘布层16，18和环箍帘布层19形成。胎冠增强件14被胎面20覆盖。此处，环箍帘布层19沿径向设置在帘布层16，18的外侧，并沿径向设置在帘布层16，18和胎面20之间。两个自支撑胎侧22沿径向向内延伸胎冠12。

[0133] 轮胎P1另外包括两个胎圈24和径向胎体增强件32，所述胎圈24沿径向位于胎侧22的内侧，并且各自包括环状增强结构26(在这种情况下为胎圈线28)，一定重量的填充橡胶30在胎圈线上从环状增强结构26沿径向向外延伸。

[0134] 胎体增强件32从胎圈24通过胎侧22朝向胎冠12延伸。如本领域技术人员所公知的，胎体增强件32包括至少一个胎体帘布层34，所述胎体帘布层34包括增强元件，所述增强元件彼此平行并在基本平行于轮胎P1的轴向方向的平面中延伸(“径向”胎体增强件)。在图1中，帘布层34通过围绕胎圈线28的卷边而锚固至每个胎圈24，从而在每个胎圈24内形成主线股38和卷边线股40，所述主线股38从胎圈通过胎侧朝向胎冠延伸，所述卷边线股40的径向外端部42基本上位于轮胎高度的中间。

[0135] 用于胎冠帘布层16,18和胎体帘布层34的橡胶组合物为用于压延增强元件的常规组合物,其通常基于天然橡胶、炭黑、硫化体系和常见添加剂。当增强元件(特别是在胎体增强件中)为织物增强元件时,例如通过RFL类型的标准粘合剂保证织物增强元件和覆盖其的橡胶组合物之间的粘合。

[0136] 轮胎P1还包括两个胎侧插入物44,所述胎侧插入物44沿轴向位于胎体增强件32的内侧。这些具有特征性新月形状的径向截面的插入物44旨在增强胎侧。每个插入物44由根据本发明的基于可交联的橡胶组合物的橡胶组合物制造。每个胎侧插入物44在漏气行驶情况下能够有助于支撑对应于一部分车辆重量的负载。

[0137] 轮胎还包括气密性内层46(优选由丁基橡胶制成),所述气密性内层46沿轴向位于胎侧22的内侧,并沿径向位于胎冠增强件14的内侧,并且在两个胎圈24之间延伸。胎侧插入物44沿轴向位于内层46的外侧。因此,胎侧插入物44沿轴向设置在胎体增强件32和内层46之间。

[0138] 实施例

[0139] 测量方法

[0140] 动态性质

[0141] 根据标准ASTM D 5992-96,在粘度分析仪(Metravib VA4000)上测量动态性质G*(10%)和40℃下的tan(δ)max。根据标准ASTM D1349-99,记录在限定的温度条件下(例如在40℃下)或根据具体情况在不同温度下在10Hz频率下经受简单交变正弦剪切应力的交联组合物样品(厚度为4mm,横截面为400mm^{2}的圆柱状试样)的响应。从0.1%至50%(向外循环)然后从50%至0.1%(返回循环)进行应变振幅扫描。使用的结果为复数动态剪切模量G*和损耗因子tan(δ)。显示了返回循环观察到的40℃下的tan(δ)的最大值(表示为tan(δ)max)和10%应变下的复数动态剪切模量G*(10%)。

[0142] 应记住,以本领域技术人员公知的方式,40℃下的tan(δ)max的值代表材料的滞后性和滚动阻力:40℃的下tan(δ)max越小,滚动阻力越小,因此滚动阻力改进越大。因此,与参比组合物相比,小于100的值表示降低的滚动阻力。

[0143] 静态性质

[0144] 根据1988年9月的法国标准NF T 46-002进行测试。根据法国标准NF T 40-101(1979年12月),在温度(23±2℃)和湿度(50%±5%相对湿度)的标准条件下进行所有拉伸测量。

[0145] 在6%伸长(表示为MA6)下在160℃下固化10分钟的样品中测量通过回复至试样的初始横截面而算出的标称割线模量(或表观应力,以MPa计)。

[0146] 对于这些组合物,寻求尽可能大的静态刚度,而不会不利于滚动阻力,特别是当其用作胎侧增强体或用于胎圈中时。对于获得良好的刚度/滚动阻力折衷,至少为6MPa的静态刚度被认为是特别有利的。

[0147] 组合物的制备

[0148] 以下列方式进行下列测试:将除了硫化体系之外的丁二烯弹性体、增强填料和各种其它成分连续加入至初始容器温度约为70℃的密闭式混合器(最终填充度:约70体积%)中。然后在一个步骤中进行热机械加工(非生产阶段),共持续约3分钟至4分钟,直至达到170℃的最大“出料”温度。

[0149] 回收并冷却由此获得的混合物，然后加入硫化体系，混合所有物质(生产阶段)适当的时间(例如在5分钟和12分钟之间)。

[0150] 随后，将由此获得的组合物以橡胶板材(厚度为2mm至3mm)或橡胶薄片的形式压延，然后在测量其“固化状态”的物理性质或机械性质之前，在160℃下进行固化步骤10分钟。

[0151] 实施例1

[0152] 以表1示出的不同橡胶组合物进行测试，所述橡胶组合物基于天然橡胶和由非官能聚丁二烯构成的弹性体的共混物。

[0153] 然后，在固化状态(因此在硫化之后)下测量动态剪切模量G*和MA6伸长模量(以MPa表示)。

[0154] G*以基数100表示，以组合物C1作为参比。因此，对于模量G*，小于100的值表示较低的模量，因此表示刚性较低的组合物。

[0155] 组合物C1对应于文献FR 3005471的组合物M2。在组合物C2中，调节填料、硫化体系和添加剂的量，以最好地实现MA6方面的目标，同时保持与现有技术组合物C1相同的硫/促进剂比例。

[0156] [表1]

[0157]

	C1	C2	C3	C4
NR（1）	35	35	35	35
非官能 BR（2）	65	65	65	65

[0158]

炭黑 S204（3）	50	65	50	65
添加剂（4）	9	11	11	11
硫化体系（5）	6	7	9	9
其中不溶性硫	3	4	4	4
S/促进剂重量比	1.2	1.2	0.8	0.8
固化状态下的性质-相对于 C1 基于 100				
MA6-6%下的模量（23°C）（MPa）	4.2	5.7	4.9	6.9
G*10%形变（40°C）	100	139	113	152

[0159] 量以phr(重量份/百份弹性体)表示。

[0160] (1)天然橡胶

[0161] (2)由Lanxess出售的聚丁二烯Buna CB24，门尼塑性为44MU

[0162] (3)来自Orion Engineered Carbon的炭黑S204，S_{BET}＝19m^2/g，COAN＝76ml/100g。

[0163] (4)添加剂包含氧化锌(工业级，Umicore公司)、硬脂酸(来自Uniqema的“Pristerene 4931”)、N-1,3-二甲基丁基-N-苯基对苯二胺(来自Flexsys的“Santoflex 6-

PPD")和聚合物2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉(TMQ)

[0164] (5)硫化体系包含不溶性硫、促进剂(来自Flexsys的N,N-二环己基苯并噻唑-2-次磺酰胺)和硫化延迟剂(由Lanxess以名称"Vulkalent G"出售的N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺)

[0165] 观察到,填料含量和硫/促进剂的比例的组合使得能够改善组合物的动态剪切模量和在低形变下的静态刚度。应注意,对于根据本发明的组合物C4,伸长模量的增加大于将硫/促进剂的比例降低和填料含量带来的效果加合而预期的增加。

[0166] 实施例2

[0167] 以表2示出的各种橡胶组合物进行另外的测试,所述橡胶组合物基于天然橡胶和由官能聚丁二烯构成的弹性体的共混物。

[0168] 然后在固化状态(因此在硫化之后)下测量动态剪切模量G*和$\tan(\delta)_{max}$值(以基数100表示,以组合物C5作为参比)和MA6伸长模量(以MPa表示)。

[0169] [表2]

[0170]

	C5	C6	C7	C8	C9	C10
NR (1)	35	35	65	35	35	35
官能 BR (2)	65	65	35	65	65	65
炭黑 S204 (3)	65	40	65	65	65	65
添加剂 (4)	11	11	11	11	11	11
硫化体系 (5)	8	9	9	9	8	12
其中不溶性硫	4	4	4	4	4	4
S/促进剂重量比	1.21	0.80	0.80	0.80	0.95	0.50
固化状态下的性质-相对于 C1 基于 100						
6%下的模量 (23°C) (MPa)	5.7	4.2	6.2	6.6	6.4	7.1
G*10%形变 (40°C)	100	69	103	109	106	119
Tan(δ)max (40°C)	100	38	127	95	89	94

[0171] 量以phr(重量份/百份弹性体)表示。

[0172] (1)天然橡胶

[0173] (2)由Zeon Corporation出售的官能化聚丁二烯"Nipol BR1250H",门尼塑性为50MU

[0174] (3)来自Orion Engineered Carbon的炭黑S204,S_{BET}=19m^2/g,COAN=76ml/100g。

[0175] (4)添加剂包含氧化锌(工业级,Umicore公司)、硬脂酸(来自Uniqema的"Pristerene 4931")、N-1,3-二甲基丁基-N-苯基对苯二胺(来自Flexsys的"Santoflex 6-PPD")和聚合物2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉(TMQ)

[0176] (5)硫化体系包含不溶性硫、促进剂(来自Flexsys的N,N-二环己基苯并噻唑-2-次

磺酰胺)和硫化延迟剂(由Lanxess以名称“Vulkalent G”出售的N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺)

[0177] 观察到,炭黑含量、丁二烯弹性体含量以及硫/促进剂的比例的组合对于改善组合物的刚度/滞后性折衷是必要的。

[0178] 实施例3-漏气行驶测试

[0179] 轮胎P1和P2是具有与图1所示的结构相同的结构的轮胎,其包括两个胎侧插入物,所述胎侧插入物沿轴向位于胎体增强件的内侧,唯一的区别在于如表3所示的胎侧插入物的组合物。轮胎P3还包括侧条带、胎侧插入物和胎圈线填充物,每个胎圈的侧条带由与用于胎侧插入物的组合物相同的根据本发明的组合物构成。对于轮胎P1,使用对应于文献FR 3005471的组合物M2的胎侧插入物的组合物(组合物C1)。

[0180] 根据UNECE规章30(参考E/ECE/324/Rev.1/Add.29/Rev.3)进行漏气行驶测试。0的值表示所测试的轮胎未通过漏气行驶测试。1的值表示所测试的轮胎成功通过漏气行驶测试。

[0181] 沿轴向位于轮胎的胎体增强件内侧的两个胎侧插入物的重量以基数100表示,以沿轴向位于胎体增强件P1内侧的两个胎侧插入物的重量作为参比,大于100的值表示更大的重量。

[0182] 根据UNECE规章117(参考E/ECE/324/Rev.2/Add.116/Rev.4)测量滚动阻力。在实验室中在25℃的环境温度下测量滚动阻力。为了进行该测量,实验室使用施加有具有给定负载和压力的待测试的轮胎的圆筒。滚动阻力以基数100表示,以轮胎P1作为参比。大于100的值表示更低的滚动阻力。

[0183] [表3]

[0184]

轮胎	P1	P2	P3
胎侧插入物的组合物	C1	C8	C8
漏气行驶测试	1	1	1
胎侧插入物的重量	100	80	80
滚动阻力	100	103	105

[0185] 表3的结果表明,所测试的所有轮胎均提供了所要求的EM性能(漏气行驶测试的值均为1)。注意到,根据本发明的轮胎具有改进的重量和改进的滚动阻力。

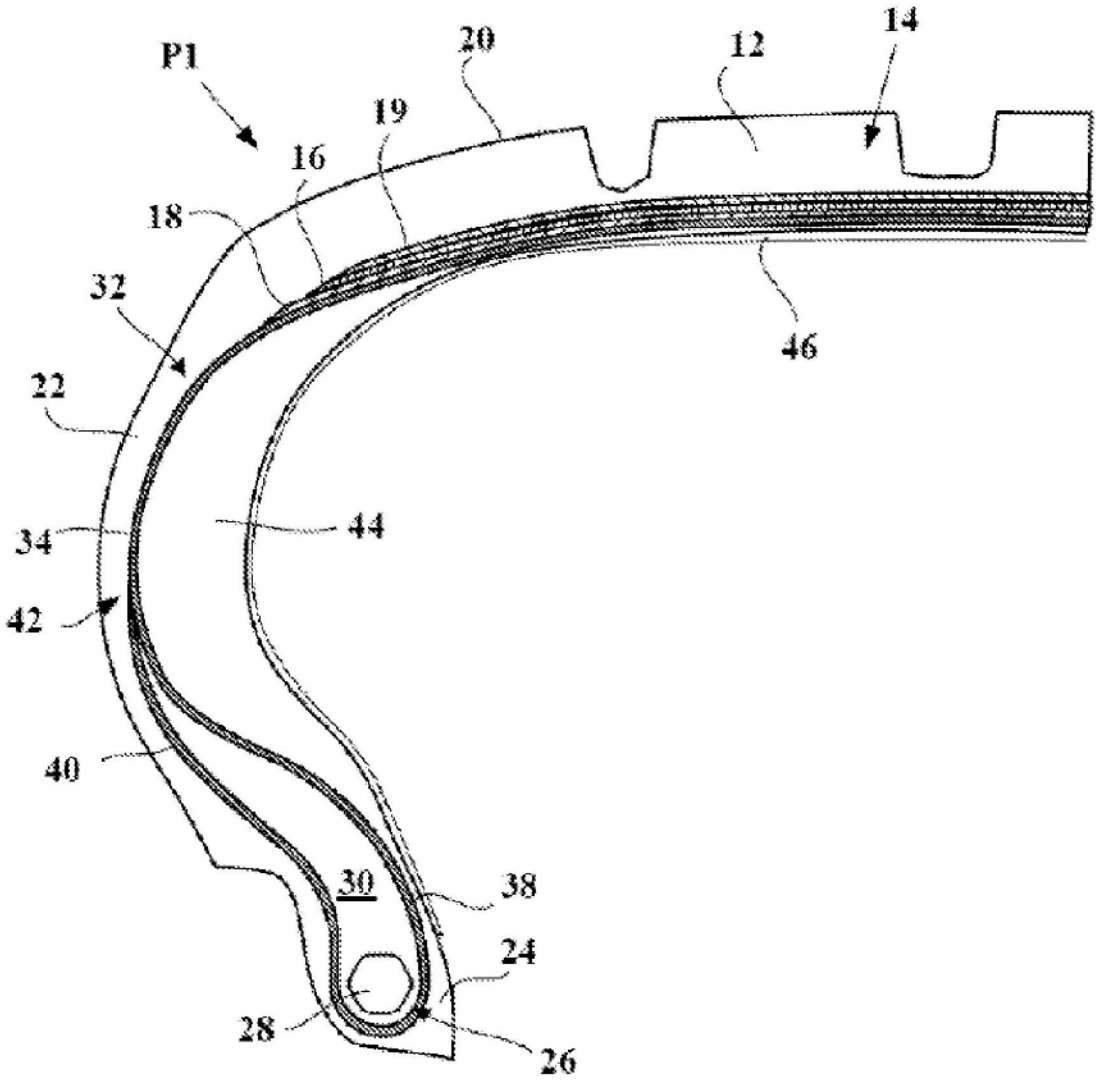


图1