



(21) 申请号 201780066880.4

(22) 申请日 2017.10.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109890629 A

(43) 申请公布日 2019.06.14

(30) 优先权数据
1660556 2016.10.31 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.04.26

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2017/052986 2017.10.30

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/078308 FR 2018.05.03

(73) 专利权人 米其林集团总公司
地址 法国克莱蒙-费朗

(72) 发明人 J·巴布托 A·弗里施 美马一英
塩泽夏子

(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

(51) Int.Cl.
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01)
C08K 5/05 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102030934 A, 2011.04.27
CN 102260381 A, 2011.11.30
CN 102666131 A, 2012.09.12
CN 102428131 A, 2012.04.25
US 2012157585 A1, 2012.06.21
US 2015007922 A1, 2015.01.08
US 2016046790 A1, 2016.02.18

审查员 李静

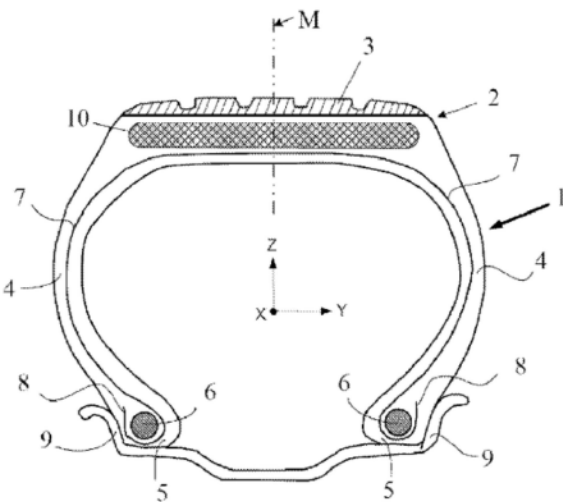
权利要求书2页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

包含特定增强填料的橡胶组合物

(57) 摘要

本发明涉及具有改进的滚动阻力的橡胶组合物,所述橡胶组合物包含至少:二烯弹性体,其主要含有异戊二烯弹性体;增强填料,其包含在5和60phr之间的比表面积BET小于70m²/g的称为粗炭黑的炭黑、以及在0和30phr之间的比表面积BET大于或等于70m²/g的称为细炭黑的炭黑;碱金属、碱土金属盐或镧系元素的盐;以及交联体系。



1. 橡胶组合物,其基于至少:

- 二烯弹性体,其主要包含异戊二烯弹性体;
- 增强填料,其包含:

○ 5至60重量份/100重量份弹性体(phr)的炭黑,其具有小于70 m²/g的BET比表面积,称为“粗”炭黑,以及

○ 10至20 phr的炭黑,其具有大于或等于70 m²/g的BET比表面积,称为“细”炭黑;

- 碱金属盐、碱土金属盐或镧系金属盐;以及
- 交联体系,

其中,碱金属盐、碱土金属盐或镧系金属盐为碱土金属的乙酰丙酮化物、碱金属的乙酰丙酮化物或镧系金属的乙酰丙酮化物;“粗”炭黑与“细”炭黑的比值在2.5至3的范围内;碱金属盐、碱土金属盐或镧系金属盐的含量在0.1至5 phr的范围内。

2. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中,以二烯弹性体的重量计,所述二烯弹性体包含60重量%至100重量%的异戊二烯弹性体。

3. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中,所述异戊二烯弹性体包含的1,4-顺式键的重量含量为异戊二烯弹性体的重量的至少90%。

4. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中,所述异戊二烯弹性体为天然橡胶、合成聚异戊二烯或其混合物。

5. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中,“粗”炭黑具有的BET比表面积小于50 m²/g。

6. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中,“粗”炭黑具有的COAN吸油值小于90 ml/100 g。

7. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中,“细”炭黑具有的BET比表面积在70至100 m²/g的范围内。

8. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中,“细”炭黑具有的COAN吸油指数大于或等于90 ml/100 g。

9. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中,“粗”炭黑含量在10至60 phr的范围内。

10. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中,炭黑的总含量在30至70 phr的范围内。

11. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中,所述盐为碱土金属盐。

12. 根据权利要求11所述的橡胶组合物,其中,碱土金属盐为镁盐。

13. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,所述橡胶组合物不包含二氧化硅,或者包含小于10 phr的二氧化硅。

14. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,所述橡胶组合物不包含偶联剂,或者包含以炭黑的总重量计小于5重量%的偶联剂。

15. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,所述橡胶组合物还包含硬脂酸或其盐。

16. 根据权利要求15所述的橡胶组合物,其中,硬脂酸或其盐的含量在0.5至3 phr的范围内。

17. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中,所述交联体系包含分子硫和/或硫供

体。

18. 根据权利要求17所述的橡胶组合物,其中,硫含量大于2.5 phr。

19. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,所述橡胶组合物还包含钴盐。

20. 根据权利要求19所述的橡胶组合物,其中,所述钴盐选自枞酸盐、乙酰丙酮化物、脂肪酸盐、环烷酸盐、树脂酸盐以及它们的混合物。

21. 根据权利要求19或20所述的橡胶组合物,其中,钴盐的含量在0.5至2 phr的范围内。

22. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,所述橡胶组合物还包含抗氧化剂,所述抗氧化剂选自经取代的对苯二胺、经取代的二苯胺、经取代的三苯胺、喹啉衍生物以及它们的混合物。

23. 根据权利要求22所述的橡胶组合物,其中,所述抗氧化剂选自经取代的对苯二胺以及它们的混合物。

24. 根据权利要求22或23所述的橡胶组合物,其中,抗氧化剂的含量在1至5 phr的范围内。

25. 橡胶成品或橡胶半成品,其包含根据权利要求1至24中任一项所述的橡胶组合物。

26. 轮胎,其包含根据权利要求1至24中任一项所述的橡胶组合物。

27. 根据权利要求26所述的轮胎,其中,根据权利要求1至24中任一项所述的橡胶组合物存在于至少一个内层中。

28. 根据权利要求27所述的轮胎,其中,所述内层选自胎体帘布层、胎冠帘布层、胎圈线填料、胎冠底部、脱离联接层、胎面底层以及这些内层的组合。

包含特定增强填料的橡胶组合物

[0001] 本发明涉及旨在特别用于制造轮胎或轮胎半成品的橡胶组合物。

[0002] 由于节约燃料和需要保护环境已经成为优先考虑的事情,所以希望加工橡胶组合物以获得具有降低的滚动阻力的轮胎,其中所述橡胶组合物可以用于制造涉及形成外胎的各种半成品,例如底层、缆合织物帘布层压延橡胶或胎面。

[0003] 出于此目的,制造商已经开发了能够降低这种滚动阻力的轮胎组合物,特别是通过引入二氧化硅用作增强填料或者引入具有高玻璃化转变温度的树脂用作增塑剂来降低这种滚动阻力。

[0004] 例如,文献FR 2 729 671提出了将具有低CTAB和BET比表面积的二氧化硅用作轮胎胎冠增强件组合物中的增强填料。此外,申请人已经描述了高Tg树脂的使用,如在文献W0-2005/087859或W0-2006/061064中有描述。

[0005] 然而,制造商始终在寻求进一步降低滚动阻力并且优选地不会损害轮胎的其它性能特别是断裂伸长和抓地力性能的解决方案。

发明内容

[0006] 本申请人在从事其研究时发现了特定增强填料的使用能够进一步改进轮胎的滚动阻力,而不会损害或者甚至是同时改进组合物的其它性能例如刚性、组合物与任选存在的金属增强体的粘合性、或耐磨性,并且不会损害组合物的工业加工(加工性)。

[0007] 因此,本发明的第一主题涉及橡胶组合物,所述橡胶组合物基于至少:

[0008] -二烯弹性体,其主要包含异戊二烯弹性体;

[0009] -增强填料,其包含:

[0010] ○5至60重量份/100重量份弹性体(phr)的炭黑,其具有小于70m²/g的BET比表面积,称为粗炭黑,以及

[0011] ○10至30phr的炭黑,其具有大于或等于70m²/g的BET比表面积,称为细炭黑;

[0012] -碱金属、碱土金属或镧系金属的盐;以及

[0013] -交联体系。

[0014] 本发明的另一个主题为包含根据本发明橡胶组合物的用于轮胎的橡胶成品或橡胶半成品以及轮胎。

[0015] 定义

[0016] 在本发明的含义内,表述“重量份/100重量份弹性体”(或phr(法文缩写为pce))应理解为意指重量份/100重量份弹性体或橡胶。

[0017] 在本文中,除非另外明确指明,示出的所有百分比(%)均为重量百分比(%)。

[0018] 此外,由表述“在a和b之间”表示的任何数值区间代表从大于a延伸至小于b的数值范围(即不包括端值a和b),而由表述“a至b”表示的任何数值区间意指从a延伸直至b的数值范围(即包括严格端值a和b)。在本文中,当数值区间由表述“a至b”表示时,还优选表示由表述“在a和b之间”代表的区间。

[0019] 在本文中,表述组合物“基于”理解为意指组合物包含所用的各种组分的混合物

和/或反应产物,在制备组合物的各个阶段的过程中,特别是在其交联或硫化的过程中,这些基本组分中的一些能够或旨在至少部分地与彼此反应。举例而言,基于弹性体基质和硫的组合物在固化之前包含弹性体基质和硫,而在固化之后,硫不再能够检测到,因为硫通过硫(多硫化物、二硫化物、一硫化物)桥的形成已经与弹性体基质反应。

[0020] 当提到“主要的”化合物时,在本发明的含义内其理解为意指在组合物中的相同类型的化合物中,该化合物是主要的,亦即在相同类型的化合物中以重量计占最大量的化合物,例如以该化合物类型的总重量计大于50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、甚至是100重量%的化合物。因此,例如,以在组合物中增强填料的总重量计,主要的增强填料为占最大重量的增强填料。相反,“次要的”化合物为在相同类型的化合物中未占最大重量份的化合物。

[0021] 在本发明的环境中,说明书中提及的碳产品可以是化石或生物基来源的。在后一种情况中,它们可以部分或全部由生物质产生,或者由生物质产生的可再生原材料获得。特别受关注的是聚合物、增塑剂、填料等。

[0022] 弹性体基质

[0023] 根据本发明的组合物至少包含二烯弹性体,所述二烯弹性体主要包含至少一种异戊二烯弹性体。因此,根据本发明的组合物可以含有仅一种异戊二烯弹性体、或者异戊二烯弹性体与一种或多种其它二烯弹性体的混合物,该组合物主要由异戊二烯弹性体组成。

[0024] 在此回顾的是,“二烯”型弹性体(或“橡胶”,这两个术语被认为是同义的)应以已知的方式理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(带有两个共轭或非共轭的碳-碳双键的单体)的(理解为一种或多种)弹性体。

[0025] 这些二烯弹性体可以分为两类:“基本上不饱和的”或“基本上饱和的”。“基本上不饱和的”理解为通常意指至少部分得自共轭二烯单体并且具有大于15%(摩尔%)的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体;因此诸如丁基橡胶或者二烯和 α -烯烃的EPDM型共聚物的二烯弹性体不落入前述定义内,而是可特别地被称作“基本上饱和的”二烯弹性体(低或极低的二烯源单元含量,总是小于15%)。在“基本上不饱和的”二烯弹性体的类别中,“高度不饱和的”二烯弹性体特别理解为意指二烯源(共轭二烯)单元含量大于50%的二烯弹性体。

[0026] 考虑到这些定义,能够用在根据本发明的组合物中的二烯弹性体更特别地理解为意指:

[0027] (a) 通过具有4至12个碳原子的共轭二烯单体的聚合获得的任何均聚物;

[0028] (b) 通过一种或多种共轭二烯与彼此或与一种或多种具有8至20个碳原子的乙烯基芳族化合物的共聚获得的任何共聚物;

[0029] (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的共聚获得的三元共聚物,例如,由乙烯和丙烯与上述类型的非共轭二烯单体(例如特别是1,4-己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯)获得的弹性体;

[0030] (d) 异丁烯和异戊二烯的共聚物(丁基橡胶),以及该类型共聚物的卤化形式,特别是氯化或溴化形式。

[0031] 尽管本发明适用任何类型的二烯弹性体,但是轮胎领域的技术人员将理解,本发明优选使用基本上不饱和的二烯弹性体,特别是如上类型(a)或(b)的二烯弹性体。

[0032] 以下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。例如以下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”商用混合物、对-(叔丁基)苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基均三甲基苯、二乙烯基苯或乙烯基萘。

[0033] 共聚物可以包含在99重量%和20重量%之间的二烯单元和在1重量%和80重量%之间的乙烯基芳族单元。弹性体可以具有取决于所用聚合条件,特别是改性剂和/或无规化剂的存在或不存在以及所用改性剂和/或无规化剂的量的任何微观结构。弹性体可以为例如嵌段、无规、序列或微序列弹性体,并可以在分散体或溶液中制得;它们可以由偶联剂和/或星形支化剂或官能化剂进行偶联和/或星形支化或官能化。例如为了偶联至炭黑,可以提及包含C-Sn键的官能团或胺化官能团,例如氨基二苯甲酮;例如为了偶联至增强无机填料(例如二氧化硅),可以提及硅烷醇或具有硅烷醇封端的聚硅氧烷官能团(例如在FR 2740778或US 6013718和WO 2008/141702中所描述),烷氧基硅烷基团(例如在FR 2765882或US 5977238中所描述),羧基基团(例如在WO 01/92402或US 6815473、WO 2004/096865或US 2006/0089445中所描述),或者聚醚基团(例如在EP 1127909或US 6503973、WO 2009/000750和WO 2009/000752中所描述)。作为官能化弹性体的其它例子,也可以提及环氧化类型的弹性体(例如SBR、BR、NR或IR)。

[0034] 总而言之,组合物的二烯弹性体可以例如选自由天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、聚丁二烯(缩写为“BR”)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物组成的高度不饱和的二烯弹性体组。这样的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)、异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)、丁二烯/丙烯腈共聚物(NBR)、丁二烯/苯乙烯/丙烯腈共聚物(NSBR)或这些化合物中两种或更多种的混合物。

[0035] 有利地,组合物的二烯弹性体未环氧化。

[0036] 根据本发明,二烯弹性体主要包含至少一种异戊二烯弹性体。术语“异戊二烯弹性体”(或“聚异戊二烯”,在本申请中以等同的方式使用这两个表述)以已知的方式旨在意指异戊二烯均聚物或共聚物,换言之,意指选自天然橡胶(NR)(其可为增塑的或胶溶的)、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,将特别提及异丁烯/异戊二烯(丁基橡胶IIR)、异戊二烯/苯乙烯(SIR)、异戊二烯/丁二烯(BIR)或异戊二烯/丁二烯/苯乙烯(SBIR)共聚物。优选地,异戊二烯弹性体选自天然橡胶、合成聚异戊二烯以及它们的混合物,更优选地异戊二烯弹性体为天然橡胶。

[0037] 至少一种异戊二烯弹性体优选选自天然橡胶、合成聚异戊二烯以及它们的混合物。优选地,异戊二烯弹性体包含以异戊二烯弹性体的重量计至少90%,更优选至少98%的重量含量的顺式-1,4-键。

[0038] 优选地,异戊二烯弹性体的含量,优选天然橡胶的含量为50至100phr,更优选60至100phr,更优选70至100phr,甚至更优选80至100phr,非常优选90至100phr。特别地,异戊二烯弹性体的含量,还优选天然橡胶的含量非常优选为100phr。

[0039] 不论它们是含有仅一种异戊二烯弹性体还是至少一种异戊二烯弹性体与一种或

多种二烯弹性体的混合物,本发明的组合物均可以与任何类型的不同于二烯弹性体的合成弹性体组合使用,甚至是与不同于弹性体的聚合物(例如热塑性聚合物)组合使用,应理解弹性体基质(包含二烯弹性体和合成弹性体以及上述聚合物)主要包含异戊二烯弹性体。优选地,根据本发明的组合物不含有热塑性弹性体,或者含有小于10phr,优选小于5phr的热塑性弹性体。

[0040] 增强填料

[0041] 根据本发明的组合物包含增强填料,所述增强填料包含以下物质或由以下物质组成:

[0042] ○5至60phr的炭黑,其具有小于 $70\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积,被称为粗炭黑,以及

[0043] ○10至30phr的炭黑,其具有大于或等于 $70\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积,被称为炭黑。

[0044] 炭黑的BET比表面积根据标准D6556-10[多点(最少5个点)方法-气体:氮气-相对压力 p/p_0 范围:0.1至0.3]测得。

[0045] 在本申请中,术语“粗炭黑”旨在意指BET比表面积小于 $70\text{m}^2/\text{g}$ 的炭黑。在本申请中,术语“细炭黑”旨在意指BET比表面积大于或等于 $70\text{m}^2/\text{g}$ 的炭黑。

[0046] 可在本发明的环境中使用的粗炭黑可以为常规用于轮胎或其胎面中的400、500、600或700系列(ASTM级)的任何炭黑(“轮胎级”炭黑),例如炭黑N550、N683和N772。

[0047] 可在本发明的环境中使用的细炭黑可以为常规用于轮胎或其胎面中的100、200或300系列(ASTM级)的任何炭黑(“轮胎级”炭黑),例如炭黑N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375。

[0048] 这些炭黑无论粗细均能够如同可商购获得的那样在单独状态下使用,或者能够以任何其它的形式例如为所用的一些橡胶添加剂用作支撑物来使用。炭黑可以例如已经被引入通过干法或液法制得的母料形式的二烯弹性体,特别是异戊二烯弹性体中(参见例如申请WO 97/36724和WO 99/16600)。

[0049] 优选地,粗炭黑具有的BET比表面积小于 $50\text{m}^2/\text{g}$,优选地BET比表面积在32至 $49\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0050] 还优选地,粗炭黑具有的COAN吸油值小于 $90\text{ml}/100\text{g}$,优选小于 $87\text{ml}/100\text{g}$,优选小于 $70\text{ml}/100\text{g}$ 。有利地,粗炭黑具有的COAN在50至 $85\text{ml}/100\text{g}$,优选55至 $85\text{ml}/100\text{g}$ 的范围内,优选地COAN在50至 $69\text{ml}/100\text{g}$ 的范围内。

[0051] 炭黑的COAN或压缩吸油值根据ASTM标准D3493-16测得。

[0052] 优选地,细炭黑具有的BET比表面积在70至 $100\text{m}^2/\text{g}$,优选75至 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0053] 更优选地,细炭黑具有的COAN吸油值大于或等于 $90\text{ml}/100\text{g}$ 。有利地,粗炭黑具有的COAN在90至 $110\text{ml}/100\text{g}$,优选95至 $110\text{ml}/100\text{g}$ 的范围内。

[0054] 粗炭黑的含量在5至60phr的范围内。低于5phr时,观察到组合物的刚性开始不再是足够的,而超过60phr时,内聚力性能开始降低。有利地,粗炭黑的含量在10至60phr,优选15至60phr,优选15至50phr,优选20至40phr的范围内。

[0055] 细炭黑在10至30phr的范围内。低于10phr时,观察到组合物的刚性开始不再是足够的,而超过30phr时,滚动阻力性能开始降低。有利地,粗炭黑的含量在10至25phr,优选10至20phr的范围内。

[0056] 在根据本发明的组合物中,炭黑的总含量可以有利地在30和70phr之间。低于

30phr时,观察到组合物的刚性开始不再是足够的,从而对轮胎的耐久性和道路行为具有负面影响,而超过70phr时,滚动阻力受到损害。有利地,炭黑的总含量优选在40和60phr之间。

[0057] 在根据本发明的组合物中,“粗”炭黑与“细”炭黑的重量比可以在0.5至3,优选1和3之间,优选1和2之间,优选1至1.5之间的范围内。

[0058] 根据本发明的组合物可以包含二氧化硅。可在本发明的环境中使用的二氧化硅可以为本领域技术人员已知的任何二氧化硅,特别是BET表面积和CTAB比表面积均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$,优选为30至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的任何沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。

[0059] 二氧化硅的BET比表面积以已知的方式通过使用在The Journal of the American Chemical Society,第60卷,第309页,1938年2月中描述的Brunauer-Emmett-Teller方法的气体吸收加以确定,更特别地根据1996年12月的法国标准NF ISO 9277(多点(5个点)体积法-气体:氮气-脱气:在 160°C 下1小时-相对压力 p/p_0 范围:0.05至0.17)加以确定。

[0060] 二氧化硅的CTAB比表面积根据1987年11月的法国标准NF T 45-007(方法B)加以确定。

[0061] 优选地,二氧化硅具有的BET比表面积小于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 和/或CTAB比表面积小于 $220\text{m}^2/\text{g}$,优选地BET比表面积在125至 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内和/或CTAB比表面积在140至 $170\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0062] 作为可在本发明的环境中使用的二氧化硅,将例如提及,来自Evonik的高度可分散的沉淀二氧化硅(被称为“HDS”)Ultrasil 7000和Ultrasil 7005,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,或者如在申请W0 03/16837中所述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0063] 有利地,根据本发明的组合物不含二氧化硅或者包含小于10phr,优选小于9phr,更优选小于5phr,更优选小于4phr的二氧化硅。有利地,根据本发明的组合物不含二氧化硅。

[0064] 有利地,组合物不含无机填料或者包含小于10phr,优选小于9phr,更优选小于5phr,更优选小于4phr的无机填料。有利地,根据本发明的组合物不含无机填料。

[0065] 术语“无机填料”在本文应理解为任何无机或矿物填料,无论其颜色和来源(天然的或合成的)如何,其相对于炭黑也被称为“白色”填料、“透明”填料或甚至“非黑”填料。以已知的方式,这样的填料的通常特征在于在其表面存在羟基(-OH)基团。当无机填料能够单独增强旨在用于制造充气轮胎的橡胶组合物而无需除了中间偶联剂之外的任何手段时,所述无机填料被称为“增强”的。换言之,在没有偶联剂的情况下,无机填料不能增强组合物,或者不能充分增强所述组合物,因此不包括在“增强无机填料”的定义中。

[0066] 作为无机填料,特别合适的是硅质类型的矿物填料,优选二氧化硅(SiO_2)。铝质类型的矿物填料,特别是氧化铝(Al_2O_3)或铝(氧化物)氢氧化物,或者增强钛氧化物(例如在US 6 610 261和US 6 747 087中所述)也适合作为无机填料。

[0067] 本领域技术人员将理解可以使用另一性质(特别是有机性质)的增强填料作为等同于本申请中描述的二氧化硅的填料,前提是该增强填料覆盖有二氧化硅层。

[0068] 为了将增强二氧化硅偶联至二烯弹性体,以公知的方式使用旨在在二氧化硅(其

粒子表面)和二烯弹性体之间提供令人满意的化学和/或物理性质的连接的至少双官能的偶联剂(或结合剂)。尤其使用至少双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0069] 本领域技术人员可以在以下文献中找到偶联剂例子:WO 02/083782、WO 02/30939、WO 02/31041、WO 2007/061550、WO 2006/125532、WO 2006/125533、WO 2006/125534、US 6 849 754、WO 99/09036、WO 2006/023815、WO 2007/098080、WO 2010/072685和WO 2008/055986。

[0070] 可以特别提及烷氧基硅烷-多硫化物化合物,特别是双(三烷氧基甲硅烷基丙基)多硫化物,最特别是双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物(缩写为“TESPD”)和双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(缩写为“TESPT”)。可回顾的是,式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 的TESPD特别为由Degussa以名称Si266或Si75(在第二种情况下,形式为二硫化物(以75重量%)和多硫化物的混合物)所售出的。式 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 的TESPT特别为由Degussa以名称Si69(或以50重量%被支撑在炭黑上时的X50S)所售出的,其形式为多硫化物 S_x (x的平均值接近4)的商用混合物。

[0071] 根据本发明的组合物可以包含偶联剂或者可以不包含偶联剂。有利地,根据本发明的组合物不包含偶联剂,或者包含以二氧化硅的重量计小于11%,优选小于5%,优选小于4%的偶联剂。

[0072] 无论根据本发明的组合物包含还是不包含增强无机填料,根据本发明的组合物均不包含偶联剂,或者包含以炭黑的总重量计小于11%,优选小于5%,优选小于4%的偶联剂。

[0073] 当组合物包含偶联剂时,偶联剂的含量可以在0.1至0.5phr,优选0.1至0.3phr的范围内。

[0074] 交联体系

[0075] 交联体系可以基于分子硫和/或硫供体和/或过氧化物和/或双马来酰亚胺,这些是本领域技术人员公知的。交联体系优选为硫化体系,即基于硫(和/或基于供硫剂)和主硫化促进剂的体系。各种已知的次硫化促进剂或硫化活化剂,例如氧化锌、硬脂酸或等效化合物、或胍衍生物(特别是二苯胍)被添加到该基本硫化体系,在非制备第一阶段和/或在制备阶段过程中被引入,如随后所述。

[0076] 有利地,根据本发明的组合物中的硫含量大于2.5phr。优选地,组合物中的硫含量在3至10phr,优选3至7phr,更优选4至6phr的范围内。

[0077] 作为(主或次)促进剂,可以使用能够在硫的存在下充当用于硫化二烯弹性体的促进剂的任何化合物,特别是噻唑型促进剂及其衍生物,以及秋兰姆和二硫代氨基甲酸锌型促进剂。这些促进剂例如选自2-巯基苯并噻唑二硫化物(缩写为MBTS)、四苄基秋兰姆二硫化物(TBZTD)、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-苯并噻唑次磺酰胺(TBSI)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(ZBEC)以及这些化合物的混合物。

[0078] 碱土金属、碱金属或镧系金属的盐

[0079] 根据本发明的组合物包含碱土金属、碱金属或镧系金属盐。

[0080] 碱土金属、碱金属或镧系金属的盐可以有利地为碱土金属、碱金属或镧系金属的乙酰丙酮化物。

[0081] 优选地,该盐的碱土金属、碱金属或镧系金属选自锂、钠、钾、钙、镁、镧、铈、镨、钕、钐、铈以及它们的混合物。还优选地,碱土金属、碱金属或镧系金属的盐为镁盐或钕盐,优选为镁盐。换言之,碱土金属、碱金属或镧系金属的盐有利地为乙酰丙酮镁或乙酰丙酮钕,优选乙酰丙酮镁。

[0082] 碱土金属、碱金属或镧系金属盐的含量可以例如在0.1至5phr,优选0.5至4phr,更优选0.5至2phr的范围内。

[0083] 各种添加剂

[0084] 根据本发明的橡胶组合物还可以包含通常用在弹性体组合物中的所有或部分常见添加剂,例如颜料、保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂或抗氧化剂)、增塑剂、抗疲劳剂、增强树脂、次硫化促进剂、硫化活化剂等。

[0085] 根据本发明的组合物还可以包含硬脂酸或其盐。作为硬脂酸盐的例子,可以提及硬脂酸锌或硬脂酸镉。硬脂酸或其盐的含量可以有利地在0.5至3phr,优选0.5至2phr,优选0.5至1phr的范围内。

[0086] 根据本发明的组合物还可以包含钴盐。例如,钴盐可以选自枞酸盐、乙酰丙酮化物、脂肪酸盐(tallate)、环烷酸盐、树脂酸盐(résinâtes)以及它们的混合物。钴盐的含量可以有利地在0.5至2phr,优选0.5至1phr的范围内。

[0087] 根据本发明的组合物还可以包含抗氧化剂,所述抗氧化剂选自经取代的对苯二胺、经取代的二苯胺、经取代的三苯胺、喹啉衍生物以及它们的混合物。优选地,抗氧化剂选自经取代的对苯二胺以及它们的混合物。抗氧化剂的含量可以有利地在1至5phr,优选2至3phr的范围内。

[0088] 根据本发明的组合物还可以包含金属氧化物。金属氧化物可以选自II、IV、V、VI、VII和VIII族金属的氧化物以及它们的混合物。优选地,金属氧化物选自氧化锌、氧化镁、氧化钴、氧化镍以及它们的混合物。还优选地,金属氧化物为氧化锌。金属氧化物的含量可以有利地在2至20phr,优选6至10phr的范围内。有利地,金属氧化物与硬脂酸或其盐的比值大于3,优选地金属氧化物与硬脂酸或其盐的比值在3至20,优选5至15,优选5至10的范围内。

[0089] 此外,组合物可以包含硫化阻滞剂或者不含硫化阻滞剂。例如,根据本发明的组合物可以含有小于1phr,优选小于0.6phr,优选小于0.3phr,优选小于0.1phr的硫化阻滞剂。作为硫化阻滞剂,可以提及N-环己基硫代苯邻二甲酰亚胺(CTP),例如由Lanxess以名称Vulkalant G所出售的。

[0090] 有利地,根据本发明的组合物不包含或者包含小于0.5phr,优选小于0.4phr的间苯二酚和/或间苯二酚衍生物和/或六亚甲基三胺和/或三聚氰胺衍生物。还优选地,根据本发明的组合物根本不含增强树脂,或者包含小于0.5phr,优选小于0.4phr的增强树脂。

[0091] 橡胶成品或橡胶半成品以及轮胎

[0092] 本发明的主题还为包含根据本发明的组合物的橡胶成品或橡胶半成品以及轮胎。本发明涉及处于未加工状态(亦即在固化之前)和处于固化状态(亦即在交联或硫化之后)的制品和轮胎。

[0093] 本发明特别地涉及旨在装配客运车辆类型的机动车辆、SUV(“运动型多用途车”)、或两轮车辆(特别是摩托车)、或航空器、或选自货车、重型车辆(亦即地铁、大客车、重型道路运输车辆(卡车、牵引车、拖车)或越野车辆(例如重型农业车辆或土木工程设备))的工业

车辆、以及其它车辆的轮胎。

[0094] 可以在轮胎内定义三种区域：

[0095] • 与环境空气接触的径向外侧区域，该区域基本上由轮胎的胎面和外部胎侧组成。外部胎侧为在胎冠和胎圈之间的相对于轮胎内腔位于胎体增强件的外部的弹性体层，从而完全或部分覆盖胎体增强件从胎冠延伸至胎圈的区域。

[0096] • 与充气气体接触的径向内部区域，该区域基本上由对充气气体气密的层（有时被称为内部气密层或内衬）组成。

[0097] • 轮胎的内在区域，亦即在外侧区域和内部区域之间的区域。该区域包括在此被称为轮胎内层的层或帘布层。这些层为例如胎体帘布层、胎面底层、轮胎带束帘布层或任何其它不与环境空气或轮胎的充气气体接触的层。

[0098] 在本说明书中限定的组合物特别适合于轮胎的内层。

[0099] 因此，在根据本发明的轮胎中，根据本发明的组合物可以存在于至少一个内层中。根据本发明，内层可以选自胎体帘布层、胎冠帘布层、胎圈线填料、胎冠底部、脱离联接层、边缘橡胶、胎面底层以及这些内层的组合。优选地，内层选自胎体帘布层、胎冠帘布层、胎冠底部、脱离联接层、边缘橡胶以及这些内层的组合。在本申请中，术语“边缘橡胶”旨在意指置于轮胎中直接与增强帘布层的端部、增强元件的端部或另一边缘橡胶接触的层。

[0100] 根据本发明，根据本发明的制品或根据本发明的轮胎的内层可以包括织物或金属增强体。这些增强体可以是本领域技术人员已知的任何织物或金属增强体。有利地，根据本发明的制品或根据本发明的轮胎的内层包括金属单丝，优选由钢制成的金属单丝。优选地，金属单丝的直径在0.20和0.50mm之间。优选地，金属单丝的密度在120和180根丝线/dm之间。

[0101] 此外，根据本发明的组合物特别适用于在申请W02013/117476和W02013/117477中描述的橡胶层(10a)、(10b)和(10c)。因此，根据本发明的轮胎还可以包括如在申请W02013/117476或W02013/117477中限定的带束层。根据本发明的轮胎可以例如为如在申请W02013/117476或W02013/117477中限定的轮胎，其中组合物(C1)、(C2)或(C3)中的一种或多种包含根据本发明的组合物或由根据本发明的组合物组成。

[0102] 例如，根据本发明的轮胎可以为子午线轮胎(1)，所述子午线轮胎(1)限定了周向(X)、轴向(Y)和径向(Z)三个主要方向，包括被胎面(3)覆盖的胎冠(2)、两个胎侧(4)、两个胎圈(5)、胎体增强件(7)、胎冠增强件或带束层(10)，每个胎侧(4)将每个胎圈(5)连接至胎冠(2)，所述胎体增强件(7)锚固在每个胎圈(5)中并且在胎侧(4)和胎冠(2)中延伸，所述胎冠增强件或带束层(10)在胎冠(2)中在周向方向(X)上延伸并且在径向上位于胎体增强件(7)和胎面(3)之间，所述带束层(10)包括多层复合层压件(10a、10b、10c)，所述多层复合层压件(10a、10b、10c)包括增强体(110、120、130)的至少三个重叠的层，所述增强体在每个层中为单向的并且嵌入一定厚度的橡胶(分别为C1、C2、C3)中，其中：

[0103] o在胎面侧上是橡胶(C1)的第一层(10a)，所述第一层(10a)包括第一排增强体(110)，所述第一排增强体(110)相对于周向方向(X)以-5至+5度的角度 α 定向，这些增强体(110)被称为第一增强体并且由热收缩织物材料制成；

[0104] o与第一层(10a)接触并且设置在第一层(10a)下方的是橡胶(C2)的第二层(10b)，所述第二层(10b)包括第二排增强体(120)，所述第二排增强体(120)相对于周向方向(X)以

在正负10和30度之间的给定角度 β 定向,这些增强体(120)被称为第二增强体并且为金属增强体;

[0105] \circ 与第二层(10b)接触并且设置在第二层(10b)下方的是橡胶(C3)的第三层(10c),所述第三层(10c)包括第三排增强体(130),所述第三排增强体(130)相对于周向方向(X)以与角度 β 相反的角度 γ 定向,所述角度 γ 本身在10和30度之间,这些增强体(130)被称为第三增强体并且为金属增强体;

[0106] 其特征在于,另一方面:

[0107] \circ 第二增强体(120)和第三增强体(130)由钢制单丝组成,所述钢制单丝分别用D2和D3表示的直径在0.20mm和0.50mm之间;

[0108] 并且满足以下特征,所述特征在处于硫化状态的轮胎带束层的中间部分中在中平面(M)每一侧上的4cm总轴向宽度上测得:

[0109] \circ 第一增强体(110)的平均包络(encombement)直径D1在0.40mm和0.70mm之间;

[0110] \circ 橡胶(C1)的第一层中的第一增强体(110)的密度 d_1 (在轴向方向(Y)上测得)在70和130根丝线/dm(分米,亦即每100mm的橡胶层)之间;

[0111] \circ 第二橡胶(C2)层和第三橡胶(C3)层中的第二增强体(120)和第三增强体(130)各自的密度 d_2 和 d_3 (在轴向方向(Y)上测得)分别在120和180根丝线/dm之间;

[0112] \circ 将第一增强体(110)和最靠近其的第二增强体(120)分隔开的橡胶的平均厚度 Ez_1 (在径向方向(Z)上测得)在0.25和0.40mm之间;

[0113] \circ 将第二增强体(120)和最靠近其的第三增强体(130)分隔开的橡胶的平均厚度 Ez_2 (在径向方向(Z)上测得)在0.35和0.60mm之间;

[0114] 并且另一方面,满足以下不等式:

[0115] (1) $CT < 7.5\%$

[0116] (2) $0.20 < Ez_1 / (Ez_1 + D1 + D2) < 0.30$

[0117] (3) $0.30 < Ez_2 / (Ez_2 + D2 + D3) < 0.50$

[0118] CT为由热收缩织物材料制成的第一增强体(110)处于185℃下2分钟之后的热收缩;

[0119] 在所述轮胎中组合物(C1)、(C2)或(C3)中的一种或多种包含根据本发明的组合物或由根据本发明的组合物组成。

[0120] 图1非常示意性地(亦即未按任何特定比例绘制)示出根据本发明的用于例如客运车辆或货车类型的车辆的轮胎的径向截面,所述轮胎的带束层包括根据本发明的多层复合层压件。该轮胎(1)限定了周向(X)、轴向(Y)和径向(Z)三个垂直方向,包括被胎面(3)覆盖的胎冠(2)、两个胎侧(4)、两个胎圈(5)、胎体增强件(7)、胎冠增强件或带束层(10),每个胎侧(4)将每个胎圈(5)连接至胎冠(2),所述胎体增强件(7)锚固在每个胎圈(5)中并且在胎侧(4)和胎冠(2)中延伸,所述胎冠增强件或带束层(10)在胎冠(2)中在周向方向(X)上延伸并且在径向上位于胎体增强件(7)和胎面(3)之间。胎体增强件(7)以已知的方式由至少一个橡胶帘布层构成,所述橡胶帘布层由被称为“径向”的织物帘线增强,所述织物帘线几乎彼此平行地设置并且从一个胎圈延伸至另一个胎圈从而与周向中平面M形成通常在80°和90°之间的角度;在该情况下,举例而言,其在每个胎圈(5)中围绕两个胎圈线(6)缠绕,该增强件(7)的卷边(8)例如朝向轮胎(1)的外部设置,所述轮胎(1)在该情况下显示为安装在其

轮辋(9)上。

[0121] 根据本发明,方向相反的均在 10° 和 30° 之间的角度 β 和 γ 可以相同或不同,亦即第二增强体(120)和第三增强体(130)可以对称或不对称地设置在以上限定的周向中平面(M)的每一侧上。

[0122] 在图1中示意性示出的该轮胎中,当然将理解胎面3、多层层压件10和胎体增强件7可以彼此接触或不接触,即使这些部件在图1中示意性地有意分隔开,这是为了简化的目的并且使图更为清楚。它们可以在物理上分隔开,例如通过本领域技术人员公知的结合胶层至少一部分分隔开,所述结合胶层旨在优化组件在固化或交联之后的内聚力。

[0123] 在本发明的轮胎中,根据定义,第二增强体(120)和第三增强体(130)由钢制单丝组成,所述钢制单丝分别用D2和D3表示的直径在0.20mm和0.50mm之间,优选大于0.25mm且小于0.40mm。更优选地,为了本发明轮胎的最佳耐久性,特别是在恶劣的行驶条件下的最佳耐久性,D2和D3优选地介于0.28至0.35mm的范围内。

[0124] 在此钢制“单丝”或“单丝线”意指任何独立的钢制细丝,无论其横截面的形状如何,其直径或厚度D大于 $100\mu\text{m}$,D代表其横截面在为非圆形时的最短尺寸。因此该定义覆盖了具有基本上圆柱形形状(具有圆形横截面)的单丝和具有不同形状的单丝,例如细长单丝(具有扁平形状);在第二种情况下(非圆形截面),横截面的最长尺寸与最短尺寸的比值优选小于50,更优选小于30,特别是小于20。

[0125] 图2示意性地(未按任何特定比例绘制)以横截面示出用作图1的根据本发明轮胎(1)中的带束层(10)的多层复合层压件(10a、10b、10c)。

[0126] 如在图2中所示, Ez_1 为将第一增强体(110)和最靠近其的第二增强体(120)分隔开的橡胶的厚度($Ez_{1(1)}$ 、 $Ez_{1(2)}$ 、 $Ez_{1(3)}$ 、 \cdots 、 $Ez_{1(i)}$)的平均值,这些厚度各自在径向方向Z上测得并且相对于带束层的中间在-2.0cm和+2.0cm之间的总轴向距离上取平均值(即,例如,如果每cm的层C1中存在10个增强体(110),则总共约40次测量)。

[0127] 换言之, Ez_1 为将每个“背靠背”的第一增强体(110)和最靠近其的第二增强体(120)分隔开的在径向方向Z上的最小距离 $Ez_{1(i)}$ 的平均值,该平均值在带束层的中间部分中存在的所有第一增强体(110)上相对于中平面M在-2cm和+2cm之间延伸的轴向间距中进行计算。

[0128] 相似地, Ez_2 为将第二增强体(120)和最靠近其的第三增强体(130)分隔开的橡胶的厚度($Ez_{2(1)}$ 、 $Ez_{2(2)}$ 、 $Ez_{2(3)}$ 、 \cdots 、 $Ez_{2(i)}$) (在径向方向Z上测得)的平均值,该平均值在相对于带束层的中间在-2.0cm和+2.0cm之间的总轴向距离上进行计算。换言之,这些厚度表示将“背靠背”的第二增强体(120)和最靠近其的第三增强体(130)分隔开的在径向方向Z上的最小距离。

[0129] 换言之, Ez_2 为将每个“背靠背”的第二增强体(120)和最靠近其的第三增强体(130)分隔开的在径向方向Z上的最小距离 $Ez_{2(i)}$ 的平均值,该平均值在带束层的中间部分中存在的所有第二增强体(120)上相对于中平面M在-2cm和+2cm之间延伸的轴向间距中进行计算。

[0130] 除非另有说明,根据ASTM标准D1204-08,例如在“TESTRITE”型装置上在0.5cN/tex (因此相对于测试的样品的线密度或支数表示)的所谓的标准预张力下测得参数CT。在恒定长度下,最大收缩力(用 F_c 表示)也使用上述测试测得,此次在 180°C 的温度和3%的伸长下

测得。该收缩力 F_c 优选大于20N(牛顿)。当胎冠增强件在高的运转速度下变热时,高的收缩力被证明特别有利于由热收缩织物材料制成的第一增强体(110)相对于轮胎的胎冠增强件的环箍能力。

[0131] 无差别地,可以在将增强体引入层压件和轮胎之前在经粘合剂覆盖的初始织物增强体上测得上述参数CT和 F_c ,或者可以在从经硫化轮胎的中间区域中抽出增强体并且优选“脱橡胶化”(亦即除去层C1中的覆盖增强体的橡胶)时在上述增强体上测得上述参数CT和 F_c 。

[0132] 满足上文提到的收缩特征CT的任何热收缩织物材料均是合适的。优选地,该热收缩织物材料选自聚酰胺、聚酯和聚酮。在聚酰胺中,可以特别提及聚酰胺4-6、6-6、11或12。在聚酯中,可以提及例如PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PEN(聚萘二甲酸乙二醇酯)、PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)、PBN(聚萘二甲酸丁二醇酯)、PPT(聚对苯二甲酸丙二醇酯)和PPN(聚萘二甲酸丙二醇酯)。例如也可以使用由两种(至少两种)不同材料(例如芳纶/尼龙、芳纶/聚酯、芳纶/聚酮混合帘线)构成的混合增强体,前提是它们满足推荐的CT特征。

[0133] 根据一个特别优选的实施方案,热收缩织物材料为聚酯,特别是PET或PEN,非常特别为PET。还更优选地,所使用的聚酯为HMLS(高模量低收缩)PET。

[0134] 由热收缩材料制成的第一增强体可以具有任何已知的形式,公认地它们可以为单丝,但它们更通常由以织物绳形式捻合在一起的多丝纤维构成。包络直径以通常的方式意指在这些增强体不具有圆形横截面的一般情况下(与独立细丝的简单情况相反),围绕这样的第一增强体的虚构旋转圆柱体的直径。

[0135] 由热收缩织物材料制成的第一增强体(110)可以采用任何已知的形状,它们可以例如为具有大直径(例如等于或大于50 μm)的初级单丝、多丝纤维(由具有小直径(通常小于30 μm)的多个初级细丝组成)、由捻合在一起的数根纤维形成的织物合股纱线、由缆合或捻合在一起的数根纤维或单丝形成的织物帘线。

[0136] 根据定义,第二增强体(120)和第三增强体(130)为根据定义的钢制单丝。优选地,钢为碳钢,例如用于轮胎的“钢制帘线”类型的帘线中的钢;然而当然可以使用其它钢,例如不锈钢,或其它合金。

[0137] 根据一个优选的实施方案,当使用碳钢时,其碳含量(钢的重量%)介于0.8%至1.2%的范围内;根据另一个优选的实施方案,钢的碳含量介于0.6%至0.8%的范围内。本发明特别适用“常规拉伸”(NT)或“高拉伸”(HT)钢制帘线类型的钢,由碳钢制成的(第二和第三)增强体则具有优选高于2000Mpa,更优选高于2500MPa的拉伸强度(R_m)。本发明还适用钢制帘线类型的极高拉伸(SHT)、超高拉伸(UHT)或特高拉伸(MT)的钢,由碳钢制成的(第二和第三)增强体则具有优选高于3000MPa,更优选高于3500MPa的拉伸强度(R_m)。这些增强体的总断裂伸长(A_t)(其是弹性伸长和塑性伸长的总和)优选大于2.0%。

[0138] 就由钢制成的(第二和第三)增强体而言,断裂力、用 R_m 表示的断裂强度(以MPa计)和用 A_t 表示的断裂伸长(以%计的总伸长)的测量根据1984年的ISO标准6892在张力下进行。

[0139] 所使用的钢,无论其具体是碳钢还是不锈钢,其本身可以涂布有金属层,所述金属层例如改进了钢制单丝的可加工性或增强体和/或轮胎本身的磨损性能,例如粘合、耐腐蚀或甚至是抗老化的性能。根据一个优选的实施方案,所使用的钢涂布有黄铜(Zn-Cu合金)层

或锌层;将回顾的是,在制造丝线的过程中,黄铜或锌涂层使得丝线更容易拉制,并且使得丝线更好地粘合至橡胶。然而,增强体可以覆盖有除了黄铜或锌之外的金属的薄层,所述薄层例如具有改进这些丝线的耐腐蚀性和/或其对橡胶的粘合性的作用,例如Co、Ni、Al的薄层,以及Cu、Zn、Al、Ni、Co、Sn化合物的两种或更多种的合金的薄层。

[0140] 橡胶组合物的制备

[0141] 可以在合适的混合器中,使用本领域技术人员公知的两个连续制备阶段来制造在本发明环境中使用的组合物:在高温(高达在110℃和190℃之间,优选在130℃和180℃之间的最大温度)下的热机械加工或捏合的第一阶段(“非制备”阶段),接着在降低至,通常小于110℃,例如在40℃和100℃之间的较低温度下的机械加工的第二阶段(“制备”阶段),在该完成阶段的过程中引入交联体系。

[0142] 用于制备所述组合物的方法包括例如如下步骤:

[0143] a) 在第一步骤(被称为“非制备”步骤)过程中,将增强填料引入二烯弹性体中,热机械捏合所有物质(例如一次或数次),直至达到在110℃和190℃之间的最大温度;

[0144] b) 将组合的混合物冷却至小于100℃的温度;

[0145] c) 随后在(“制备”)第二步骤的过程中引入交联体系;

[0146] d) 捏合所有物质直至小于110℃的最大温度。

[0147] 举例而言,非制备阶段在单个热机械步骤中进行,在此过程中,在第一步骤中将所有需要的基本组分(二烯弹性体、增强填料)引入适当的混合器(例如标准密闭式混合器)中,接着在第二步骤中例如在捏合一至二分钟之后,引入除了交联体系之外的其它添加剂、任选的用于覆盖填料的额外试剂或任选的额外加工助剂。在该非制备阶段中,捏合的总持续时间优选在1和15分钟之间。

[0148] 第一捏合步骤通常通过在热机械捏合的同时以一次性用量或分多次用量将增强填料引入弹性体中来进行。在增强填料(特别是炭黑)已经被全部或部分引入母料形式的弹性体中的情况下(如在例如申请W0 97/36724和W0 99/16600中所描述),直接捏合母料并且在适当情况下引入组合物中存在的不是母料形式的其它弹性体或增强填料、以及除交联体系以外的添加剂。

[0149] 在冷却由此获得的混合物之后,然后将交联体系引入保持在低温(例如在40℃和100℃之间)的开放式混合器(如开炼机)中。然后将组合的混合物混合(制备阶段)数分钟,例如在2和15分钟之间。

[0150] 随后可以将由此获得的最终组合物压延为例如片材或板材的形式以特别用于实验室表征,或者将由此获得的最终组合物挤出以例如形成在轮胎的制造中使用的橡胶成型件。

实施例

[0151] I. 所用的测量和测试

[0152] I.1 动力学性能

[0153] 根据ASTM标准D 5992-96在粘度分析仪(Metravib VA4000)上测量动力学性能 $\tan(\delta)_{\max}$ 。根据ASTM标准D 1349-99,记录在40℃的温度下以10Hz的频率经受简单交变正弦剪切应力的硫化组合物样品(厚度为4mm并且横截面为400mm²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。所使用的结果为损耗因子 ($\tan\delta$)。对于返回循环, 显示出观察到的 $\tan(\delta)$ 最大值 ($\tan(\delta)_{\max}$), 该最大值在0.1%应变和50%应变下 (Payne效应) 的值之间。可回顾的是, 以众所周知的方式, 在40℃下的 $\tan(\delta)_{\max}$ 值越低, 组合物的滞后性将越低, 由此其滚动阻力将得到的改进越大。

[0154] I.2拉伸测试

[0155] 这些拉伸测试能够确定弹性模量和断裂性能, 并且它们是根据2005年12月的标准NF ISO 37在类型2哑铃状试样上进行。由此在100℃下测量的断裂伸长表示为%伸长。

[0156] I.3粘合性测试

[0157] 根据ASTM标准D2229的撕出力测试在包括2.30NF结构的金属帘线的试样上进行, 所述金属帘线的一部分插入由橡胶组合物制成的两个条带之间, 另一部分保持自由。测量将帘线从两个橡胶条带中撕出所需的力。对15根帘线进行测量。保留的值为这15根帘线的测量值的平均值。力的值越大, 帘线与橡胶组合物之间的粘合性越强。上述粘合性测试是用这样的试样进行的, 即所述试样在大于100℃的温度下固化小于1小时的时间段, 然后在大于30℃的温度和大于50%的相对湿度下老化数天。

[0158] II. 组合物的制备

[0159] 以下测试以如下的方式进行: 将二烯弹性体、热塑性苯乙烯弹性体、增强填料以及除了硫化体系之外的各种其它成分连续引入密闭式混合器 (最终填充度: 约70体积%) 中, 所述密闭式混合器的初始容器温度为约60℃。然后在一个持续总共约3至4min的步骤中进行热机械加工 (非制备阶段), 直至达到165℃的最大“出料”温度。

[0160] 回收并冷却由此获得的混合物, 然后将硫和次磺酰胺型促进剂引入在30℃下的混合器 (均精整机), 混合所有物质 (制备阶段) 适当的时间 (例如在5和12分钟之间)。

[0161] 随后将由此获得的组合物压延为橡胶的板材 (厚度为2至3mm) 或薄片材的形式以用于测量它们的物理或机械性能, 或者将由此获得的组合物挤出为成型件的形式。在金属增强体存在于组合物中的情况下, 以本领域技术人员公知的方式, 在两个未处理 (未硫化) 状态下的橡胶组合物层之间压延金属增强体, 每个橡胶组合物层具有约1mm的厚度。

[0162] III. 对橡胶组合物的测试

[0163] 如上所述制备六种橡胶组合物, 五种符合本发明 (下文表示为C1至C5), 一种不符合 (对照组合物, 下文表示为T1)。它们的配方 (以phr计) 及其性能汇总在下表1中。表2中列出了在这些配方中使用的炭黑的BET比表面积和COAN。

[0164] 对照组合物T1为通常用于轮胎胎面中以降低滚动阻力的组合物。

[0165] $\tan(\delta)_{\max}$ 结果以与对照组合物T1相应的基数100表示。在40℃下 $\tan(\delta)_{\max}$ 的以基数100计的附加值越低, 组合物的滞后性将越低, 由此其滚动阻力将得到的改进越大。

[0166] 断裂伸长结果以100来表示, 值100被指定为对照。小于100的结果表明所讨论的值的降低, 而相反, 大于100的结果将表明所讨论的值的增加。

[0167] 表1: 测试的配方及相关的结果

[0168]

	T1	C1	C2	C3	C4	C5
NR (1)	100	100	100	100	100	100
N326 (2)	55	-	-	-	-	-
N375 (2)	-	10	20	10	30	30
N550 (2)	-	30	25	25	15	5
6PPD (3)	3	3	3	3	3	3
硬脂酸 (4)	1	1	1	1	1	1
ZnO (5)	8	8	8	8	8	8
Acac(Mg) (6)		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Co 盐 (7)	1	1	1	1	1	1
硫	5	5	5	5	5	5
TBBS (8)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
在 40°C 下的返回 Tan(δ)max	100	52	61	42	72	55
AR% 100°C	100	116	106	129	111	136

[0169]

(1) 天然橡胶

[0170]

(2) 炭黑N326、N375、N550 (根据ASTM标准D-1765的名称)

[0171]

(3) N- (1,3-二甲基丁基) -N-苯基-对-苯二胺 (来自Flexsys的Santoflex 6-PPD)

[0172]

(4) 硬脂精 (来自Uniqema的Pristerene 4931)

[0173]

(5) 氧化锌 (工业级-Umicore)

[0174]

(6) 来自Niho Kagaku Sangyo公司的乙酰丙酮镁“NACEM Magnesium” (CAS 68488-07-3)

[0175]

(7) 环烷酸钴-来自Fluka的产品编号60830

[0176]

(8) 来自Flexsys的N-叔丁基-2-苯基噻唑次磺酰胺Santocure TBBS

[0177]

表2: 所用炭黑的比表面积和COAN

[0178]

炭黑	BET 比表面积 (m²/g)	COAN (ml/100 g)
N326	78	68
N375	91	96
N550	39	85

[0179]

在表1中所示的结果表明, 根据本发明的组合物均能够改进滚动阻力, 并且还能够

改进组合物的机械性能。此外,注意到根据本发明的组合物表现出良好的粘合性能。

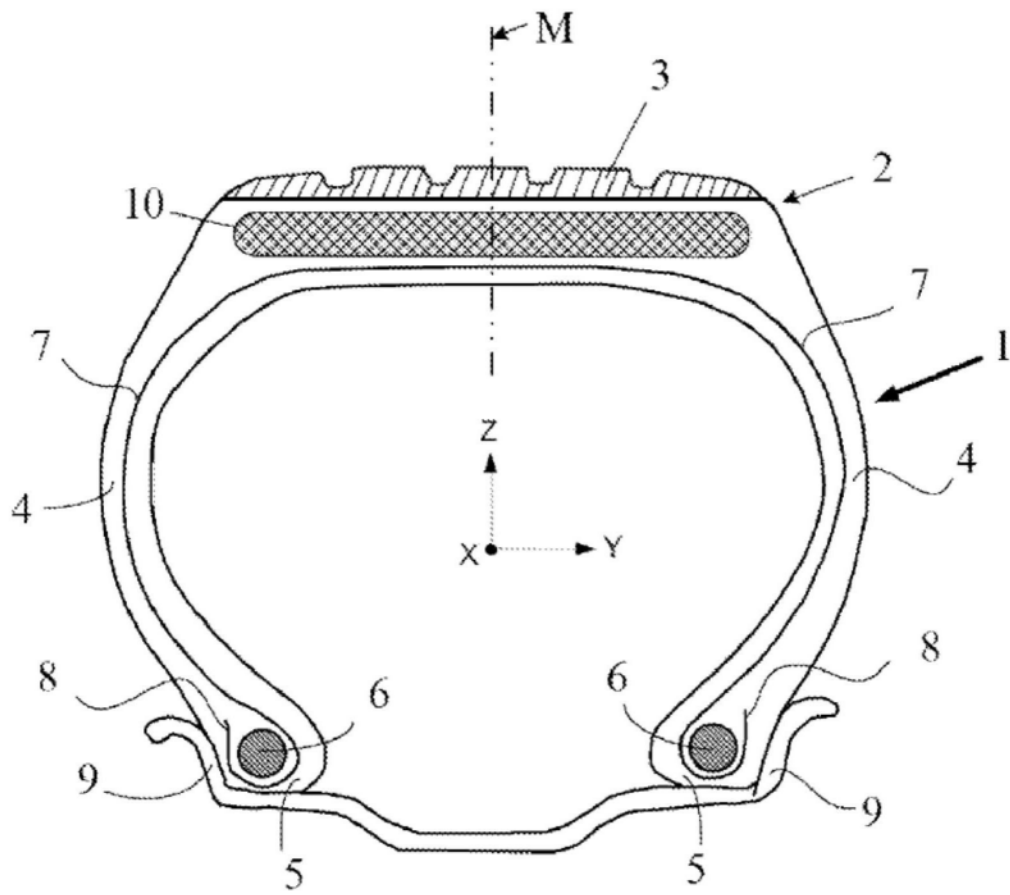


图1

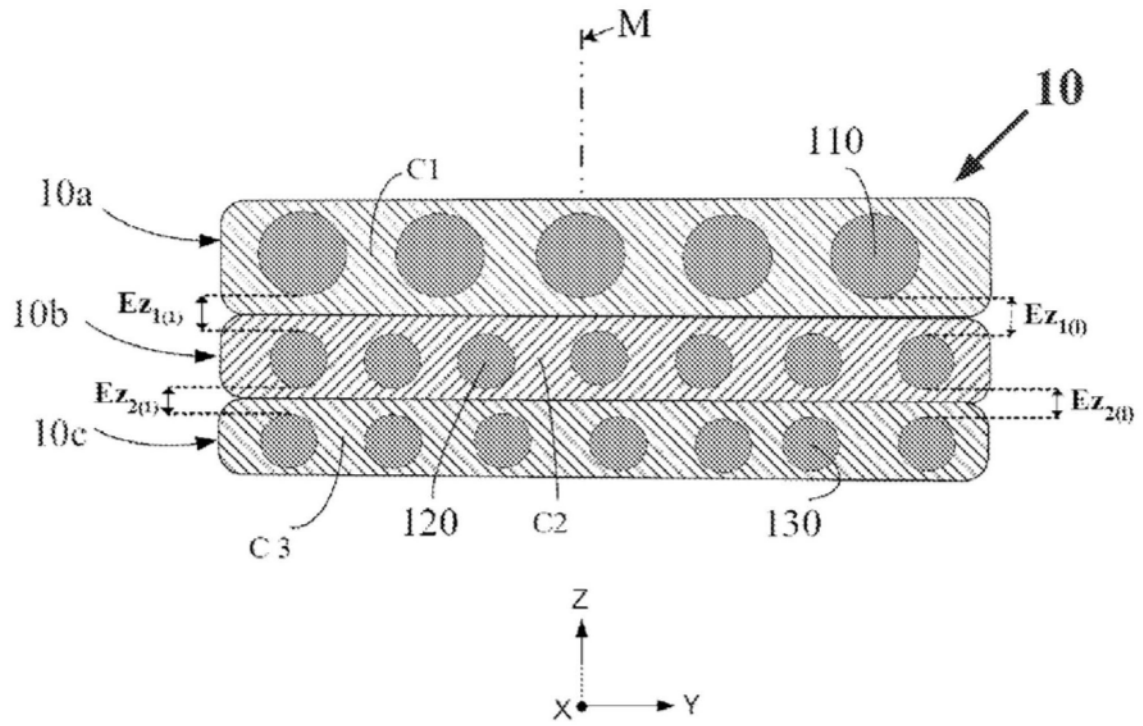


图2