



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108602981 B

(45)授权公告日 2020.08.21

(21)申请号 201780009174.6

(22)申请日 2017.02.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108602981 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(30)优先权数据
1651141 2016.02.12 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.08.01

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2017/050312 2017.02.10

(87)PCT国际申请的公布数据
W02017/137711 FR 2017.08.17

(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 V·阿巴德 B·福列尼
F·德孔布 S·帕加诺

(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 3/36(2006.01)
B60C 1/00(2006.01)

(56)对比文件
JP 2009029884 A, 2009.02.12
US 2011152434 A1, 2011.06.23
CN 1547601 A, 2004.11.17

审查员 李胤

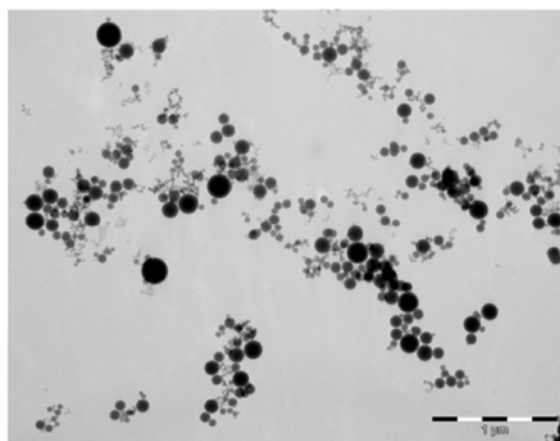
权利要求书2页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

包含基本上为球形的相对非结构化的二氧化硅的橡胶组合物

(57)摘要

本发明涉及橡胶组合物,其基于一种或多种二烯弹性体、至少一种增强填料、至少一种偶联剂、至少一种化学交联体系,其中增强填料包含基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅,该二氧化硅的比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。本发明涉及用于制备这样的组合物的方法,还涉及包含至少一种这样的组合物的半成品或成品。



1. 橡胶组合物,其基于一种或多种二烯弹性体、至少一种增强填料、至少一种偶联剂、至少一种化学交联体系,其中增强填料包含基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅,该二氧化硅的BET比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$,并且基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅为熔融二氧化硅。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅具有大于或等于4的硅烷醇基团数量/ nm^2 。

3. 根据权利要求1和2中任一项所述的组合物,其特征在于,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅具有大于或等于0.80的球形指数。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅的含量为60至250phr。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,二烯弹性体选自基本上不饱和的二烯弹性体。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,二烯弹性体选自天然橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述组合物包含50至100phr的第一二烯弹性体和0至50phr的不同于第一二烯弹性体的第二二烯弹性体。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅为主要的增强填料。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅的重量占增强填料总重量的大于60%。

10. 根据权利要求9所述的组合物,其特征在于,增强填料由基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅组成。

11. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述组合物进一步包含炭黑。

12. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,增强填料的总含量为60至300phr。

13. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述组合物还包含10至220phr的增塑剂,所述增塑剂选自玻璃化转变温度大于 20°C 的增塑树脂、室温下为液体的增塑剂、以及它们的混合物。

14. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,化学交联体系为硫化体系,所述硫化体系包含硫、0至1phr的锌以及0至1phr的脂肪酸。

15. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,化学交联体系为硫化体系,所述硫化体系包含硫、在0和0.5phr之间的锌以及在0和0.5phr之间的脂肪酸。

16. 用于制备橡胶组合物的方法,所述橡胶组合物用于轮胎的制造,其特征在于,所述方法包括至少以下步骤:

-在第一步骤期间,在二烯弹性体中引入至少一种增强填料和至少一种偶联剂,一次或数次地热机械捏合所有物质,直至达到在 110°C 和 190° 之间的最大温度,所述增强填料包含基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅,该二氧化硅的BET比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$,并且基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅为熔融二氧化硅;

-随后在第二步骤期间,引入交联体系并将所有物质捏合直至小于 110°C 的最大温度。

17. 用于轮胎的半成品橡胶制品,其包含至少一种可交联或交联的橡胶组合物,所述橡

胶组合物根据权利要求1至15中任一项所限定或者能够根据权利要求16所限定的方法获得。

18. 根据权利要求17所述的制品,其特征在于,所述制品为胎面。

19. 轮胎,其特征在于,所述轮胎包括至少一种根据权利要求17或18所限定的半成品。

包含基本上为球形的相对非结构化的二氧化硅的橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及由无机填料增强的二烯橡胶组合物的领域,所述二烯橡胶组合物旨在用于制备轮胎的成品或半成品,特别是这些轮胎的胎面。

背景技术

[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,所以已证明有必要生产具有降低的滚动阻力而且对其它性能(例如耐磨性)无不良影响的用于轮胎的半成品,尤其是胎面。

[0003] 此外,轮胎安全法规越来越鼓励制造商提供以下的半成品和轮胎,所述半成品和轮胎提供在干或湿条件下的道路上改进的抓地力。

[0004] 为了实现降低滚动阻力和耐磨性并同时保持良好的湿抓地力和干抓地力的这些目的,已经测试了许多解决方案。特别地,制造商已开发出其中炭黑被特定的沉淀二氧化硅代替的用于胎面的组合物。实际上,已经确定一些二氧化硅对于实现这些目的是特别有效的。这些二氧化硅具有在100和250m²/g之间的BET比表面积,并且被称为“高度可分散的”(HD)或“高度可分散的二氧化硅”(HDS)。它们用于具有低滚动阻力的轮胎中,所述轮胎就为用户提供节约能量而言有时被称为“绿色轮胎”。作为这样的二氧化硅的例子,尤其可以提及来自Evonik的Ultrasil 7000二氧化硅,由Solvay出售的BET比表面积约等于160m²/g的Zeosil 1165MP二氧化硅,来自Solvay的Zeosil 1135MP和Zeosil 1115MP二氧化硅,来自PPG的Hi-Sil EZ150G二氧化硅,来自Huber的Zeopol 8715、8745或8755二氧化硅。

[0005] 对于实现这些目的的另一种可能性在于配制具有大体积分数的增强填料和稀释剂与合成弹性体结合的橡胶组合物。

[0006] 例如,可以提及本申请人的申请W02012/069585A1,其描述的组合物包含高含量的填料(100至150phr(法文原文为pce))以及含有烃基树脂和增塑油的增塑体系,增塑剂的总含量为约50至100phr,其中约10至60phr的油和10至60phr的树脂,这些组合物使得能够获得良好的湿抓地力性能而对滚动阻力无不利影响。在这些组合物中使用的增强填料为比表面积大于100m²/g的沉淀二氧化硅。

[0007] 申请EP2336231A1描述了基于二烯弹性体的橡胶组合物,其包含由炭黑、10至80phr的高度结构化的沉淀二氧化硅和10至70phr的球形形式的相对非结构化的二氧化硅组成的增强填料体系。高度结构化的多孔二氧化硅具有的BET比表面积为45至550m²/g,而相对非结构化的二氧化硅具有的BET比表面积为15至25m²/g。相对非结构化的二氧化硅颗粒的平均尺寸为150nm。与包含炭黑和高度结构化的沉淀二氧化硅的混合物的组合物相比,这些组合物具有良好的滚动阻力性能,但具有易变的耐磨性能。

[0008] 尽管如此,制造商一直在寻求新的解决方案,以继续改进轮胎组合物的性能,尤其是滚动阻力、抓地力、磨损等。

发明内容

[0009] 本发明旨在解决的技术问题为进一步改进用于半成品的橡胶组合物的滚动阻力性能和耐磨性性能之间的折衷。

[0010] 该目的得以实现是因为本申请人在他们的研究过程中出人意料地恰好发现,基本上为球形的纳米颗粒形式并且BET比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅用作增强填料能够以与高度可分散的沉淀二氧化硅相当或甚至更优的方式增强弹性体的性能。基本上为球形的纳米颗粒形式的所述二氧化硅在其混合过程中具有良好引入并分散于弹性体基质中的能力。

[0011] 根据本发明的橡胶组合物的一个优点在于其具有改进的滚动阻力/耐磨性折衷。

[0012] 根据本发明的组合物的另一个优点在于其具有改进的滚动阻力/耐磨性折衷,同时还保持良好的抓地力性能,尤其是在干或湿条件下的道路上的抓地力性能。

[0013] 根据本发明的组合物的另一个优点在于其可以与非常低含量的锌一起使用,同时避免焦烧现象。

[0014] 焦烧为在密闭式混合机中制备橡胶组合物期间迅速产生过早硫化的现象,过早硫化导致在未加工状态下非常高的粘度,这对应于获得极难在工业上加工和处理的橡胶组合物。

[0015] 因此,本发明的一个主题为基于一种或多种二烯弹性体、至少一种增强填料、至少一种偶联剂、至少一种化学交联体系的橡胶组合物,其中增强填料包含基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅,该二氧化硅的BET比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0016] 优选地,该二氧化硅的BET比表面积可以为 30 至 $150\text{m}^2/\text{g}$,甚至更优选为 30 至 $120\text{m}^2/\text{g}$,还更好地为 30 至 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0017] 优选地,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅具有大于或等于 4 ,优选 4 至 12 ,更优选 5 至 10 的硅烷醇基团数量/ nm^2 。

[0018] 优选地,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅具有大于或等于 0.80 ,优选 0.80 至 0.99 ,更优选 0.85 至 0.99 的球形指数。

[0019] 优选地,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅可以为熔融二氧化硅。

[0020] 优选地,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅的含量可以为 60 至 250phr ,优选 80 至 200phr 。

[0021] 优选地,基本上为球形的二氧化硅纳米颗粒的中值尺寸可以小于或等于 100nm ;它可以优选为 10 至 80nm ,甚至可以更优选为 20 至 70nm 。

[0022] 优选地,二烯弹性体可以选自基本上不饱和的二烯弹性体。

[0023] 优选地,二烯弹性体可以选自天然橡胶、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物。

[0024] 根据一个实施方案,组合物可以包含 50 至 100phr 的第一二烯弹性体和任选的 0 至 50phr 的不同于第一二烯弹性体的第二二烯弹性体。

[0025] 根据一个变体形式,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅为主要的增强填料。

[0026] 根据另一个变体形式,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅的重量占增强填料总重量的大于 60% ,优选大于 90% 。

[0027] 还根据另一个变体形式,增强填料由基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅组成。

[0028] 还根据另一个变体形式,组合物还包含炭黑。

[0029] 优选地,增强填料在组合物中的总含量可以为60至300phr,并可以优选为80至250phr。

[0030] 根据另一个实施方案,组合物还包含10至220phr的增塑剂,所述增塑剂选自玻璃化转变温度大于20℃的增塑树脂、室温下为液体的增塑剂、以及它们的混合物。

[0031] 优选地,在如上限定的组合物中,化学交联体系为硫化体系,其包含:硫、0至1phr的锌、以及0至1phr的脂肪酸,尤其是包含16至20个碳原子的脂肪酸,例如硬脂酸。

[0032] 优选地,在如上限定的组合物中,化学交联体系为硫化体系,其包含:硫、在0和0.5phr之间的锌、以及在0和0.5phr之间的脂肪酸,尤其是包含16至20个碳原子的脂肪酸,例如硬脂酸。

[0033] 本发明的另一个主题涉及用于制备橡胶组合物的方法,所述橡胶组合物尤其是用于轮胎的制造,其特征在于,所述方法包括至少以下步骤:

[0034] -在第一步骤期间,在二烯弹性体中引入至少一种增强填料和至少一种偶联剂,一次或数次地热机械捏合所有物质,直至达到在110℃和190°之间的最大温度,所述增强填料包含基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅,该二氧化硅的BET比表面积为30m²/g至250m²/g;

[0035] -随后在第二步骤期间,引入交联体系并将所有物质捏合直至小于110℃,优选小于80℃的最大温度。

[0036] 本发明还涉及用于轮胎的半成品橡胶制品,其包含至少一种可交联或交联的橡胶组合物,所述橡胶组合物如上限定或能够根据以上限定的方法获得。优选地,半成品可以为胎面。

[0037] 本发明还涉及轮胎,其包括至少一种如上限定的半成品。

[0038] I.使用的测量和测试

[0039] I.1二氧化硅的表征

[0040] I.1.1.BET比表面积的测量:

[0041] BET比表面积通过使用在“The Journal of the American Chemical Society”,第60卷,第309页,1938年2月中描述的Brunauer-Emmett-Teller方法的气体吸附加以确定,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℃下1小时-相对压力p/po范围:0.05至0.17)加以确定。

[0042] I.1.2.纳米颗粒的球形指数和中值尺寸的测量:

[0043] 纳米颗粒的球形指数和中值尺寸通过使用透射电子显微镜(TEM)的方法加以确定。

[0044] 球形指数由二氧化硅纳米颗粒的投影表面积(A)与盘的表面积(B)的比例确定,所述盘具有与所述纳米颗粒的投影周长相同的圆周。

[0045] ■ 圆周周长=2πr=PM→r=PM/2π

[0046] ■ 对应的表面积=πr²

[0047] ■ 重新计算的表面积(B)→B=π(PM/2π)²=PM²/4π

[0048] 球形指数如下定义： $Is = A/B = 4\pi A/PM^2$

[0049] 该定义为球形指数的表面积匹配度(adaptation surfacique)(在投影下),如在Waldell和Hakon的文章“Volume, Shape and Roundness of Quartz particles”Journal of Geology, 43 (3) 250-280中所描述。

[0050] 纳米颗粒的中值尺寸对应于以下尺寸,对于该尺寸而言,50重量%的聚集体(纳米颗粒)小于该尺寸并且50重量%的聚集体(纳米颗粒)大于该尺寸。

[0051] I.1.2.1.样品的制备:

[0052] 用于观察的样品根据如下方法制得,所述方法在于通过用功率为600W的探针超声处理约10分钟,将2至10mg的二氧化硅分散于5至50ml的超纯水中。将1至10 μ l所得悬浮液的液滴沉积到预先疏水化的Carbon/Formvar网格(Ted Pella no.01800-F,支持膜,200目铜网格)上。将沉积的液滴中的水在环境空气(温度23℃)中蒸发至少2小时。

[0053] I.1.2.2.观察:

[0054] 用透射电子显微镜在明场模式(TEM-BF)下以200kV的电子加速电压进行观察。使用数字相机捕获图像,所述数字相机具有的放大率产生4.495 μ m的场宽度至3.464 μ m的高度,像素尺寸为1.4nm。在这些条件下捕获约35幅图像,其对应于545 μ m²的覆盖面积。

[0055] I.1.2.3.图像分析:

[0056] 为了从图像中提取定量数据,使用CLEMEX Vision PE v7.0.553分析软件(Clemex Technologies Inc.-Quebec)进行图像分析。使用以下程序分析35幅图像:

[0057] "FIELD

[0058] -001Load Image'*.tif'with Bitplanes

[0059] -File:*.tif

[0060] -Use Default Calibration:If Required

[0061] -002Median x2

[0062] -003Sharpen High

[0063] -004Median x2

[0064] -005Grey Threshold

[0065] -BPL1range 0..170

[0066] -Pause On All Fields

[0067] -006Opening CIRC x3=>BPL1Extend

[0068] -007Separate CIRC=>BPL1

[0069] -008Object Transfer BPL1->BPL2

[0070] -Sphericity less than 0.8

[0071] -009Object Transfer BPL1->BPL3

[0072] -Circular Diameter less than 0.025 μ m

[0073] -010Border Transfer BPL1(All)->Recycle bin

[0074] -012Object Measures (BPL1)->OBJM2

[0075] -1Aspect Ratio

[0076] -1Roundness

[0077] -1Sphericity

[0078] -₁Fractal Dimension

[0079] -₁Perimeter

[0080] -₁Circular Diameter"

[0081] 除了通过降噪(中值)和对比增强(锐化)进行图像分析的传统步骤之外,该程序通过以下方式仅聚焦于纳米颗粒:

[0082] ●使用分离算法(分离的CIRC)

[0083] ●基于最呈球形的对象进行分拣(保留的球形指数>0.8)

[0084] ●基于对象尺寸进行分拣(保留的圆形直径>25nm)

[0085] ●基于接触图像边缘的对象,通过将其删除来进行分拣。

[0086] 在这些条件下,对多于10000个对象进行分析。该软件提取对象尺寸分布、中值尺寸和根据它们各自尺寸的球形指数。

[0087] I.1.3. 硅烷醇基团数量/nm²:

[0088] 硅烷醇基团数量/nm²通过将甲醇接枝到二氧化硅的表面上来确定。首先,在110ml的高压釜中将约1g的粗二氧化硅的量悬浮于10ml的甲醇中。

[0089] 引入磁棒,将密封和热封的反应器在经加热的磁搅拌器上加热至200℃(40巴),进行4小时。然后将高压釜在冷水浴中冷却。通过倾析回收接枝的二氧化硅,并在氮气流下蒸发掉残留的甲醇。最后,将接枝的二氧化硅在130℃下真空干燥12小时。通过元素分析(来自CE Instruments的NCS 250分析仪)在粗二氧化硅和接枝的二氧化硅上确定碳含量。接枝的二氧化硅上的这种碳测定必须在干燥结束后3天内进行。这是因为大气中的水分或热量可导致甲醇接枝的水解。

[0090] 硅烷醇基团数量/nm²通过下式(I)计算出:

$$[0091] \quad N_{SiOH/nm^2} = \frac{(\%C_g - \%C_b) * 6,023 * 10^{23}}{S_{Spé} * 10^{18} * 12 * 100} \quad (I)$$

[0092] 其中:

[0093] N_{SiOH/nm^2} 表示硅烷醇基团数量/nm²(SiOH/nm²);

[0094] %C_g表示在接枝的二氧化硅上存在的碳的重量百分比;

[0095] %C_b表示在粗二氧化硅上存在的碳的重量百分比;以及

[0096] S_{Spé}表示二氧化硅的BET比表面积,以m²/g计。

[0097] I.1.4. 分散:

[0098] 以已知的方式,填料在弹性体基质中的分散能够由Z值(也被称为dispergrader值)表示,其在交联之后根据S.Otto等在Kautschuk Gummi Kunststoffe,第58版,NR 7-8/2005中所描述的方法,按照标准ISO 11345来测量。

[0099] Z值的计算是基于其中填料并未被分散的表面积百分比("未被分散的表面积%"),如通过由Dynisco提供的伴有其操作说明和"disperDATA"操作软件的"disperGRADER+"设备根据下述方程式所测得的:

[0100] $Z = 100 - (\text{未被分散的表面积}\%) / 0.35$

[0101] 未被分散的表面积百分比就本身而言通过在30°的入射光下观察样品的表面的相机来测量。亮点与填料和附聚物有关,而暗点与橡胶基质有关;数字处理将图像转化为黑

白图像,使得未被分散的表面积的比例得以确定,如S.Otto在上述文献中所描述。

[0102] 表示为百分比的Z值越高,填料在弹性体基质中的分散越好(Z值100%对应于完美的分散,而Z值0%对应于一般的分散)。大于或等于80%的Z值将被认为是对应于填料在橡胶基质中极其良好的分散。

[0103] I.2橡胶组合物的表征

[0104] 如上所述制备橡胶组合物,并在固化之前和之后对其表征,如下所示。

[0105] I.2.1.拉伸测试:

[0106] 这些拉伸测试使得能够确定弹性应力和断裂性质。除非另外指出,根据2005年12月的法国标准NF IS037进行拉伸测试。

[0107] 在温度($23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)和相对湿度($50 \pm 10\%$ 相对湿度)的标准条件下测量断裂应力(以MPa计)和断裂伸长(以%计)。处理拉伸记录还使得能够绘制模量随伸长变化的曲线。

[0108] I.2.2.动力学性质:

[0109] 根据标准ASTM D 5992-96在粘度分析仪(Metravib VA4000)上测量动力学性质 $\tan(\delta)_{\max}$ 。根据标准ASTM D 1349-99,在标准温度条件(23°C)下,记录经受10Hz频率下的简单交变正弦剪切应力的硫化组合物样品(厚度为4mm且横截面积为 400mm^2 的圆柱形试样)的响应。从0.1%至50%(向外循环),然后从50%至1%(返回循环)进行峰至峰的应变振幅扫描。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 $\tan\delta$ 的最大值($\tan(\delta)_{\max}$)。

[0110] 还记录以下硫化组合物样品的响应,所述硫化组合物样品经受在温度扫描过程中的简单交变正弦剪切应力,经受在 60°C 的温度下在10Hz频率下0.7MPa的所施加的正弦应力;并且测量在 60°C 下的复数动力学剪切模量(G^*)。

[0111] I.2.3.焦烧时间:

[0112] 测量根据1991年的法国标准NF T 43-005在 130°C 下进行。稠度指数随时间的变化使得能够用于确定橡胶组合物的焦烧时间,所述焦烧时间根据上述标准由以分钟表示的参数T5(大转子的情况)来评估,并且定义为获得稠度指数(以UM表示)的增加即对该指数测得的最小值之上5个单位的增加所需的以分钟计的时间。

[0113] I.3轮胎或胎面的表征:

[0114] I.3.1.滚动阻力:

[0115] 根据ISO 87-67(1992)方法在飞轮上测量滚动阻力。大于任意设定为100的对照值的值表明改进的结果,亦即更低的滚动阻力。

[0116] I.3.2.耐磨性:

[0117] 用于测量耐磨性的方法是基于在覆盖城市驾驶和绕行路线的开阔道路上行驶4000km之后,对照轮胎(轮胎PT0)与根据本发明的轮胎(轮胎PC1)之间的残余胎面花纹高度的比较。大于任意设定为100的对照值的值表明改进的结果,亦即更好的耐磨性。

[0118] I.3.3.干抓地力:在干地面上制动

[0119] 将轮胎安装于配备有ABS制动系统的机动车辆上,测量在干地面(沥青混凝土)上突然制动的过程中从100km/h到0km/h所需要的距离。大于任意设定为100的对照值的值表明改进的结果,亦即较短的制动距离,从而反映更好的抓地力。

附图说明

[0120] II.附图的描述

[0121] 图1表示基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅的透射电子显微照片(MET)。根据在第I.1.2.1节所描述的程序制备样品,并根据在第I.1.2.2和I.1.2.3节所描述的程序获得显微照片。以 μm 计的比例示于图1中。

具体实施方式

[0122] III.本发明的详细描述

[0123] 根据本发明的橡胶组合物基于一种或多种二烯弹性体、至少一种增强填料、至少一种偶联剂、至少一种化学交联体系,其中增强填料包含基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅,该二氧化硅的BET比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0124] 表述“组合物基于”旨在意指组合物包含所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/或旨在在制造组合物的各个阶段过程中,或在对初始制备的组合物进行固化、改性的过程中至少部分地彼此进行反应。因此,如用于本发明的组合物在非交联状态下和在交联状态下可能是不同的。

[0125] 在本说明书中,除非另外明确指明,示出的所有百分比(%)均为重量百分比。

[0126] 此外,由表述“在a和b之间”表示的任何数值范围代表从大于“a”延伸至小于“b”的数值范围(亦即不包括端值a和b),而由表述“a至b”表示的任何数值范围意指从“a”延伸直至“b”的数值范围(亦即包括严格端值a和b)。

[0127] 缩写“phr”(每100份橡胶)意指重量份/100份在橡胶组合物中存在的弹性体(如果存在数种弹性体,则为弹性体的总和)或橡胶。

[0128] 基于本发明的目的,术语“主要”或“主要的”旨在意指化合物在组合物中的相同类型的化合物中是主要的,亦即该化合物是在相同类型的化合物中以重量计或以质量计占最大量的一种化合物。换言之,该化合物的重量占组合物中相同类型的化合物的总重量的至少51%。举例而言,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。换言之,该增强填料的重量占组合物中总增强填料重量的至少51%。

[0129] 基于本发明的目的,“脂肪酸”旨在意指包含长的、尤其是饱和的或不饱和的碳基链的羧酸。优选地,脂肪酸包含14至28个碳原子并且尤其为饱和的。更优选地,脂肪酸包含16至20个碳原子;还更优选地,脂肪酸为硬脂酸。

[0130] 在本发明的上下文内,说明书中提及的化合物、试剂和其它成分可以是化石或生物基来源的。在生物基来源的情况中,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。这尤其涉及单体、聚合物、增塑剂、填料等。

[0131] III.1弹性体

[0132] 根据本发明的组合物包含一种或多种二烯弹性体。

[0133] 术语“二烯”弹性体(或等同地橡胶),无论为天然的还是合成的,均应当以已知方式理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)由二烯单体单元(带有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)组成的弹性体。

[0134] 二烯弹性体能够分为两类:“基本上不饱和的”或“基本上饱和的”。“基本上不饱和的”通常旨在意指至少部分地得自共轭二烯单体的二烯弹性体,所述共轭二烯单体具有大

于15% (摩尔%) 的二烯源 (共轭二烯) 单元含量; 因此二烯弹性体例如丁基橡胶或二烯与EPDM型 α -烯烃的共聚物不落入前述定义中, 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”二烯弹性体特别旨在意指二烯源 (共轭二烯) 单元含量大于50%的二烯弹性体。

[0135] 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”更特别地旨在意指:

[0136] (a) 共轭二烯单体的任何均聚物, 尤其是通过具有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;

[0137] (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;

[0138] (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 (例如尤其是1,4-己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯) 获得的弹性体;

[0139] (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。

[0140] 尽管本发明适用任何类型的二烯弹性体, 但是本领域技术人员将理解, 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。

[0141] 作为共轭二烯, 以下尤其适合: 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、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。

[0142] 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。

[0143] 共聚物可以包含99重量%和20重量%之间的二烯单元以及1重量%和80重量%之间的乙烯基芳族单元。根据所用的聚合条件, 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, 弹性体可以具有任何微结构。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备; 可以用偶联剂和/或星形支化剂或官能化剂使它们偶联和/或星形支化或官能化。为了偶联至炭黑, 可以提及例如包含C-Sn键的官能团或氨基官能团, 例如氨基二苯甲酮。为了偶联至增强无机填料例如二氧化硅, 可以提及例如硅烷醇或具有硅烷醇封端的聚硅氧烷官能团 (如在例如FR2740778或US6013718以及W02008/141702中所描述)、烷氧基硅烷基团 (如在例如FR2765882或US5977238中所描述)、羧基基团 (如在例如W001/92402或US6815473、W02004/096865或US2006/0089445中所描述)、或者聚醚基团 (如在例如EP1127909或US6503973、W02009/000750以及W02009/000752中所描述)。作为官能弹性体, 还可以提及使用官能引发剂所制备的那些, 尤其是带有胺官能团或锡官能团的那些 (参见例如W0 2010/072761)。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)。

[0144] 这些官能化弹性体可以与彼此或与非官能化弹性体共混 (混合) 使用。例如, 可以

将硅烷醇-或聚硅氧烷-官能化弹性体(其具有硅烷醇封端)与由锡偶联和/或星形支化的弹性体混合使用(在WO 2011/042507中所描述),所述由锡偶联和/或星形支化的弹性体占5%至50%,例如25%至50%的含量。

[0145] 以下适用:聚丁二烯,特别是-1,2-单元含量(摩尔%) 在4%和80%之间的那些,或顺式-1,4-含量(摩尔%) 大于80%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T_g,根据ASTM D3418测得) 在0℃和-70℃之间且更特别地在-10℃和-60℃之间、苯乙烯含量以共聚物重量计在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%之间且丁二烯部分的反式-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以共聚物重量计在5重量%和90重量%之间且T_g为-40℃至-80℃的那些;或异戊二烯/苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量以共聚物重量计在5重量%和50重量%之间且T_g在-5℃和-50℃之间的那些。在丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物的情况中,特别合适的是苯乙烯含量以共聚物重量计在5重量%和50重量%之间且更特别地在10%和40%之间、异戊二烯含量以共聚物重量计在15重量%和60重量%之间且更特别地在20%和50%之间、丁二烯含量以共聚物重量计在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,更通常地为T_g在-5℃和-70℃之间的任意丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物。共聚物中苯乙烯、丁二烯和异戊二烯以重量计的含量、丁二烯部分的1,2-单元的摩尔含量、丁二烯部分的反式-1,4-单元的摩尔含量、异戊二烯部分的1,2-单元的摩尔含量、异戊二烯部分的3,4-单元的摩尔含量以及异戊二烯部分的反式-1,4-单元的含量通过本领域技术人员公知的技术测得。

[0146] 根据本发明的特定实施方案,橡胶组合物可以包含例如50至100phr的第一二烯弹性体和0至50phr的不同于第一二烯弹性体的第二二烯弹性体。

[0147] 根据本发明的组合物的二烯弹性体可以优选地选自自由聚丁二烯(缩写为BR)、合成聚异戊二烯(缩写为IR)、天然橡胶(缩写为NR)、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(缩写为SBR)、异戊二烯/丁二烯共聚物(缩写为BIR)、异戊二烯/苯乙烯共聚物(缩写为SIR)、乙烯/丁二烯共聚物以及异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(缩写为SBIR)。

[0148] 根据本发明的组合物可包含仅一种二烯弹性体或者数种二烯弹性体的混合物,所述二烯弹性体或数种二烯弹性体可以与除了二烯弹性体之外的任何类型的合成弹性体,实际上甚至是与除了弹性体之外的聚合物(例如热塑性聚合物)组合使用。

[0149] 优选地,根据本发明的组合物可以包含仅一种选自聚丁二烯、合成聚异戊二烯、天然橡胶、丁二烯/苯乙烯共聚物、异戊二烯/丁二烯共聚物、异戊二烯/苯乙烯共聚物、异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物、乙烯/丁二烯共聚物和这些弹性体的混合物的弹性体;优选地,弹性体为丁二烯/苯乙烯共聚物。

[0150] III.2增强填料和偶联剂

[0151] “增强填料”以已知的方式旨在意指已知能够增强可用于制造轮胎的橡胶组合物的填料。

[0152] 在这些增强填料中存在有机填料(例如炭黑)和无机填料。

[0153] 术语“增强无机填料”在本文应以已知的方式理解为意指任何无机或矿物填料,而不论其颜色和其来源(天然的或合成的),相对于炭黑还称作“白填料”、“透明填料”或“非黑填料”,该无机填料自身能够增强(除了中间偶联剂外无需其它手段)旨在用于制造轮胎半成品的橡胶组合物,换言之,能够以其增强作用取代用于半成品尤其是胎面的常规轮胎级炭黑。这样的填料通常的特征在于在其表面存在官能团,特别是羟基(-OH)官能团,对此需要使用偶联剂或体系以旨在弹性体与所述填料之间提供稳定的化学键。

[0154] 根据本发明的组合物包含作为增强无机填料的基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅,该二氧化硅的BET比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0155] 在本申请中使用的术语“纳米颗粒”必须以其通常的一般意义理解为纳米尺度的聚集体(也被称为“次级颗粒”),而不是以可任选地在适当时形成该聚集体的一部分的单个颗粒(也被称为“初级颗粒”)的意义理解。“聚集体”必须以已知的方式理解为意指在填料的合成过程中通常以单个(初级)颗粒聚集在一起的形式产生的不可分割的组合物(即不能被切割、分离或分开的组合物)。

[0156] 在本发明的组合物中使用的二氧化硅纳米颗粒基本上为球形。“基本上为球形”旨在意指纳米颗粒类似球形或实际上为球形。当纳米颗粒具有大于或等于0.80,优选为0.80至0.99,甚至更优选为0.85至0.99的球形指数时,该纳米颗粒被认为类似球形。球形指数根据在第I.1.2节所描述的方法来测量。

[0157] 有利地,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅可以具有 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\text{m}^2/\text{g}$,优选 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $120\text{m}^2/\text{g}$,甚至更优选 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。BET比表面积根据在第I.1.1节所描述的方案来测量。

[0158] 基本上为球形的纳米颗粒是无定形二氧化硅的纳米颗粒。这些纳米颗粒是致密的,即相对无孔或甚至无孔。与通过沉淀获得的二氧化硅颗粒相比,在本发明的组合物中使用的二氧化硅纳米颗粒基本上为球形。它们尤其是相对非结构化的。

[0159] 基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅在弹性体基质中的分散有利地与被称为“高度可分散的”的二氧化硅所获得的分散相当。该二氧化硅在本发明组合物的弹性体基质中的分散特别地具有大于或等于80的Z值。该值根据在第I.1.5节所描述的方法来测量。

[0160] 根据一个实施方案,基本上为球形的二氧化硅纳米颗粒根据重量的中值尺寸(d_{50})可以小于或等于100nm;其优选为10至80nm,甚至更优选为20至70nm。该纳米颗粒的中值尺寸对应于以下尺寸,对于该尺寸而言,50重量%的聚集体(纳米颗粒)小于该尺寸并且50重量%的聚集体(纳米颗粒)大于该尺寸。中值尺寸 d_{50} 根据在第I.1.3节所描述的方法来测量。

[0161] 基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅的硅烷醇基团数量/ nm^2 ($N_{\text{SiOH}/\text{nm}^2}$)可以大于或等于4;其可以优选为4至12,可以更优选为5至10。硅烷醇基团数量/ nm^2 根据在第I.1.4节所描述的方法来测量。

[0162] 基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅为本领域技术人员所公知,并且可以特别地通过例如被称为Stoeber方法(W.Stoeber,A.Fink,E.Bohm,J.colloid Inter.Sci 26, 62-69(1968))的方法获得,或者通过熔融方法尤其是电弧熔融获得。通过电弧熔融方法获得的二氧化硅也称为熔融二氧化硅。

[0163] 优选地,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅可以为熔融二氧化硅。

[0164] 熔融二氧化硅为一种合成的无定形二氧化硅,不要与熔融石英或玻璃质二氧化硅或煅制二氧化硅混淆。玻璃质二氧化硅通过将结晶的二氧化硅加热至其熔点以上并通过使其快速冷却以避免重结晶来获得。煅制二氧化硅通过在还原剂如木炭的存在下在高温下汽化二氧化硅或通过在盐酸和甲烷或氢的存在下燃烧四氯化硅来获得。熔融二氧化硅就本身而言通过电弧或等离子体熔融来获得,亦即通过在气态氧和空气的存在下在至少1750℃的高温下喷射高纯度无定形二氧化硅粉末并通过保持该温度高于二氧化硅的熔点从而使二氧化硅熔化来获得。熔融二氧化硅具有高纯度,可包含大于99重量%的两种元素:Si和O。与通过热解法获得的二氧化硅不同,熔融二氧化硅具有相对较少的杂质。举例而言,对于熔融二氧化硅,亚铁离子 Fe^{2+} 的含量小于20ppm(ppm=百万分率),氯离子 Cl^- 的含量小于1ppm,钠离子 Na^+ 的含量也是如此。本领域技术人员可以参考Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,第四版,第21卷第1027-1028页中的“熔融二氧化硅”章节,了解更多信息。

[0165] 基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅尤其可从例如Denki Kagaku Kogyo Kabushiki (DENKA) 供应商商购获得。例如,由DENKA以“超细”粉末形式出售的二氧化硅UFP-40和UFP-30特别适合作为在本发明上下文内使用的二氧化硅。

[0166] 基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅在本发明的组合物中的含量为60至250phr,优选80至200phr。当然,本领域技术人员知道根据橡胶组合物的目标应用来施用必要含量的基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅。

[0167] 根据一个实施方案,增强填料可以由基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅组成。

[0168] 根据另一个实施方案,主要的增强填料可以是基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅,亦即所述二氧化硅的重量占增强填料总重量的至少51%。优选地,该二氧化硅的重量可以占增强填料总重量的大于60%,优选大于90%;增强填料的其余部分由炭黑组成或由至少一种与基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅不同的其它增强无机填料组成或由炭黑与所述增强无机填料的混合物组成。

[0169] 优选地,当组合物包含增强无机填料的混合物时,其它增强无机填料可以为硅质类型或铝质类型的填料,或者为这两类填料的混合物。

[0170] 硅质类型的其它增强无机填料可以为本领域技术人员公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 $450\text{m}^2/\text{g}$,优选为30至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的任何沉淀二氧化硅或煅制二氧化硅。优选高度可分散的沉淀二氧化硅(HDS),特别是当使用本发明用于制造具有低滚动阻力的轮胎时;作为这样的二氧化硅的例子,可以提及来自Evonik的Ultrasil 7000二氧化硅,来自Solvay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,或者在如上述的申请W0 03/016837中所描述的二氧化硅。

[0171] 另一增强无机填料可以为增强氧化铝(Al_2O_3);优选的高度可分散的氧化铝具有30至 $400\text{m}^2/\text{g}$,更优选在60和 $250\text{m}^2/\text{g}$ 之间的BET比表面积,以及至多等于500nm,更优选至多等于200nm的平均粒径。作为这样的增强氧化铝的非限制性例子,可以特别提及Baikalox A125或CR125氧化铝(Baikowski),APA-100RDX氧化铝(Condea),Aluminoxid C氧化铝(Evonik)或者AKP-G015氧化铝(Sumitomo Chemicals)。

[0172] 作为能够用于本发明的橡胶组合物中的无机填料的其它例子,还可以提及以下:铝(氧化物)氢氧化物,铝硅酸盐,钛氧化物,硅碳化物或氮化物,例如在申请WO 99/28376、WO 00/73372、WO 02/053634、WO 2004/003067和WO 2004/056915中所描述的所有增强类型。

[0173] 以何种物理状态提供其它增强无机填料并不重要,无论其为粉末、微珠、颗粒、珠的形式或任何其它适当的致密化形式。当然,术语“增强无机填料”也旨在意指不同增强无机填料的混合物,特别是如上所述的高度可分散的铝质填料和/或基本上为球形或非球形的纳米颗粒形式的硅质填料的混合物。

[0174] 本领域技术人员将理解可以使用具有另一性质(尤其是有机性质)的增强填料作为等同于本部分描述的增强无机填料(其不同于基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅)的填料,前提是该增强填料覆盖有如二氧化硅的无机层,或者在其表面包含需要使用偶联剂来形成填料与弹性体之间的结合的官能位点,尤其是羟基位点。

[0175] 根据一个实施方案,本发明的组合物可以进一步包含炭黑。

[0176] 所有炭黑,尤其是通常用于轮胎的HAF、ISAF或SAF型炭黑(“轮胎级”炭黑)适合作为炭黑。在轮胎级炭黑中将更特别地提及100、200或300系列(ASTM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的更高系列的炭黑(例如N660、N683或N772)。炭黑可例如已经以母料的形式引入异戊二烯弹性体中(参见例如申请WO 97/36724或WO 99/16600)。

[0177] 作为除了炭黑之外的有机填料的例子,可以提及例如在申请WO 2006/069792、WO 2006/069793、WO 2008/003434和WO 2008/003435中所描述的官能化的聚乙烯基有机填料。

[0178] 本领域技术人员将知道如何根据所用的无机或有机填料的性质以及根据所考虑的轮胎的类型(例如用于摩托车、客车或者诸如货车或重型车的多用途车辆等的轮胎)来调节增强填料的含量。

[0179] 优选地,增强填料的总含量可以为60至300phr,更优选为80至250phr。增强填料的总含量对应于基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅与其它增强有机或无机填料(当存在时)的含量之和。

[0180] 本发明的组合物包含至少一种偶联剂,其使得能够将增强无机填料结合至二烯弹性体。

[0181] 可以以已知的方式使用偶联剂(或结合剂)即有机硅烷、尤其是烷氧基硅烷多硫化物或巯基硅烷或至少双官能聚有机硅氧烷。这些偶联剂旨在确保无机填料(其颗粒表面)与二烯弹性体之间的化学和/或物理性质的充分连接。

[0182] 有机硅烷可以尤其为硅烷多硫化物,其根据它们的特定结构称为“对称的”或“不对称的”,如在例如申请WO 03/002648(或US 2005/016651)和WO 03/002649(或US 2005/016650)中所描述。

[0183] 不限制于以下定义,特别合适的是对应于以下通式(II)的被称为“对称的”硅烷多硫化物:

[0184] $Z-A-S_x-A-Z$ (II)

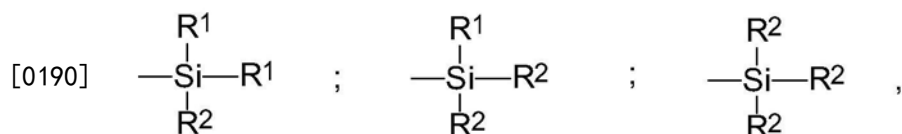
[0185] 其中:

[0186] $-x$ 为2至8(优选2至5)的整数;

[0187] -符号A为相同或不同的,表示二价烃基基团(优选为C₁-C₁₈亚烷基或C₆-C₁₂亚芳基,更特别为C₁-C₁₀、尤其C₁-C₄亚烷基,特别为亚丙基);

[0188] -符号Z为相同或不同的,对应于下式之一:

[0189] 其中:



[0191] -R¹基团为取代的或未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(优选为C₁-C₆烷基、环己基或苯基,特别为C₁-C₄烷基,更特别为甲基和/或乙基),

[0192] -R²基团为取代的或未取代的并且彼此相同或不同,表示C₁-C₁₈烷氧基或C₅-C₁₈环烷氧基(优选为选自C₁-C₈烷氧基和C₅-C₈环烷氧基的基团,还更优选为选自C₁-C₄烷氧基的基团,特别为甲氧基和乙氧基)。

[0193] 在对应于上式(II)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物,尤其是可商购得到的常规混合物的情况中,“x”指数的平均值为优选在2和5之间的分数,更优选大约为4的分数。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)进行。

[0194] 作为硅烷多硫化物的例子,将更特别地提及双((C₁-C₄)烷氧基(C₁-C₄)烷基甲硅烷基(C₁-C₄)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,特别使用缩写为TESPT的式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,或缩写为TESPD的式[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂的双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。作为优选的例子,还将提及双(单(C₁-C₄)烷氧基二(C₁-C₄)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,如在专利申请W0 02/083782(或US 2004/132880)中所描述。

[0195] 作为除了烷氧基硅烷多硫化物之外的偶联剂,将尤其提及双官能POS(聚有机硅氧烷),或者例如在专利申请W0 02/30939(或US 6 774 255)和W0 02/31041(或US 2004/051210)中所描述的羟基硅烷多硫化物(在上式II中R²=OH),或者例如在专利申请W0 2006/125532、W0 2006/125533和W0 2006/125534中所描述的带有偶氮二羰基官能团的硅烷或POS。

[0196] 作为其它硅烷硫化物的例子,将提及例如带有至少一个巯基(-SH)官能团(称作巯基硅烷)和/或至少一个掩蔽巯基官能团的硅烷,如在例如专利或专利申请US 6 849 754、W0 99/09036、W0 2006/023815和W0 2007/098080中所描述。

[0197] 当然,还可以使用上述偶联剂的混合物,例如在上述申请W0 2006/125534中所提及的混合物。

[0198] 偶联剂的含量可以有利地小于20phr。通常,偶联剂的含量可以优选占0.3至15phr。该含量可以容易地由本领域技术人员根据组合物中使用的增强无机填料含量来调节。

[0199] 除了偶联剂之外,根据本发明的橡胶组合物还可以包含偶联活化剂,用于覆盖填料的试剂,或更通常的加工助剂,所述加工助剂由于改进填料在橡胶基质中的分散以及降低组合物的粘度,因而能够以已知的方式改进组合物在未加工状态下的加工性能,这些试

剂例如：如烷基烷氧基硅烷的可水解硅烷，多元醇，聚醚，伯胺、仲胺或叔胺，或者羟基化的或可水解的聚有机硅氧烷。

[0200] III.3增塑剂

[0201] 根据本发明的组合物还可以包含至少一种增塑剂。增塑剂可以选自玻璃化转变温度(T_g)大于20℃的增塑树脂，在室温(23℃)下为液体的增塑剂，以及它们的混合物。例如，增塑剂可以为由至少一种玻璃化转变温度(T_g)大于20℃的增塑树脂和至少一种在室温(23℃)下为液体的增塑剂组成的增塑体系。

[0202] 增塑剂在组合物中的含量可以为10至220phr，并可以优选为20至180phr。

[0203] III.3.1.树脂

[0204] 以本领域技术人员公知的方式，术语“增塑树脂”在本申请中根据定义保留为一方面在室温(23℃)下为固体(与液体增塑化合物(例如油)相反)，另一方面与其旨在被用于的橡胶组合物相容(亦即在所用含量(通常大于5phr)下可混溶)从而充当真正的稀释剂的化合物。

[0205] 烃基树脂为本领域技术人员公知的聚合物，当它们另外被分类为“增塑”时就其本性而言在二烯弹性体组合物中可混溶。它们已在例如R.Mildenberg、M.Zander和G.Collin的题为“Hydrocarbon Resins”的作品(New York,VCH,1997,ISBN 3-527-28617-9)中描述，该作品的第5章涉及它们的应用，特别是在轮胎橡胶领域中的应用(5.5.“Rubber Tires and Mechanical Goods”)。

[0206] 优选地，烃基增塑树脂具有如下特性中的至少任意一种：

[0207] - T_g 大于20℃，更优选大于30℃；

[0208] -数均分子量(M_n) 在400和2000g/mol之间，更优选在500和1500g/mol之间；

[0209] -多分散指数(I_p) 小于3，更优选小于2(在此提醒： $I_p = M_w/M_n$ ，其中 M_w 为重均分子量)。

[0210] 更优选地，该烃基增塑树脂具有上述所有优选的特征。

[0211] 玻璃化转变温度 T_g 根据标准ASTM D3418 (1999) 通过DSC(差示扫描量热法)以已知的方式来测量。烃基树脂的宏观结构(M_w 、 M_n 和 I_p) 通过空间排阻色谱法(SEC) 确定：溶剂四氢呋喃；温度35℃；浓度1g/l；流速1ml/min；在注入之前，将溶液经过孔隙率为0.45μm的过滤器进行过滤；用聚苯乙烯标样进行摩尔校准；一套串联的3个Waters柱(Styragel HR4E、HR1和HR0.5)；通过差示折光器(Waters 2410) 及其关联的操作软件(Waters Empower) 进行检测。

[0212] 增塑树脂可以为脂族或芳族或脂族/芳族型，亦即基于脂族和/或芳族单体。它们可以为天然的或合成的，基于或不基于石油(若为基于石油的情况，其也称为石油树脂)。

[0213] 根据特别优选的实施方案，烃基增塑树脂选自环戊二烯(缩写为CPD) 或双环戊二烯(缩写为DCPD) 均聚物或共聚物树脂、萘烯均聚物或共聚物树脂、萘烯/苯酚均聚物或共聚物树脂、C₅馏分均聚物或共聚物树脂、C₉馏分均聚物或共聚物树脂以及这些树脂的混合物，尤其是C₅馏分均聚物或共聚物树脂和C₉馏分均聚物或共聚物树脂的混合物。

[0214] 在如上共聚物树脂中，优选使用选自如下的那些：CPD/乙烯基芳族共聚物树脂、DCPD/乙烯基芳族共聚物树脂、CPD/萘烯共聚物树脂、DCPD/萘烯共聚物树脂、CPD/C₅馏分共聚物树脂、DCPD/C₅馏分共聚物树脂、萘烯/乙烯基芳族共聚物树脂、C₅馏分/乙烯基芳族共聚

物树脂、以及这些树脂的混合物。

[0215] 术语“萜烯”在本文如所已知包含 α -蒎烯、 β -蒎烯和柠檬烯单体；优选使用柠檬烯单体，该化合物如所已知以三种可能的异构体形式存在：L-柠檬烯（左旋对映体）、D-柠檬烯（右旋对映体）或二戊烯（右旋和左旋对映体的外消旋物）。

[0216] 适合作为乙烯基芳族单体的为，例如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、（邻-、间-或对-）甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、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、乙烯基萘，或得自C₉馏分（或者更通常地得自C₈至C₁₀馏分）的任何乙烯基芳族单体。优选地，乙烯基芳族单体为苯乙烯或得自C₉馏分（或者更通常地得自C₈至C₁₀馏分）的乙烯基芳族单体。优选地，乙烯基芳族单体以摩尔分数表示在所考虑的共聚物中为次要的单体。

[0217] 根据更特别优选的实施方案，烃基增塑树脂选自CPD均聚物树脂、DCPD均聚物树脂、CPD/苯乙烯共聚物树脂、DCPD/苯乙烯共聚物树脂、聚柠檬烯树脂、柠檬烯/苯乙烯共聚物树脂、柠檬烯/CPD共聚物树脂、柠檬烯/DCPD共聚物树脂、C₅馏分/苯乙烯共聚物树脂、C₅馏分共聚物树脂、C₉馏分共聚物树脂、以及这些树脂的混合物，尤其是C₅馏分共聚物树脂和C₉馏分共聚物树脂的混合物。

[0218] 如上优选的树脂为本领域技术人员所公知并可商购获得，例如按照如下所出售的：

[0219] ●聚柠檬烯树脂：由DRT以名称Dercolyte L120 (Mn=625g/mol; Mw=1010g/mol; Ip=1.6; Tg=72°C) 所售，或者由Arizona以名称Sylvagum TR7125C (Mn=630g/mol; Mw=950g/mol; Ip=1.5; Tg=70°C) 所售；

[0220] ●C₅馏分/乙烯基芳族共聚物树脂，特别是C₅馏分/苯乙烯或C₅馏分/C₉馏分共聚物树脂：由Neville Chemical Company以名称Super Nevtac 78、Super Nevtac 85和Super Nevtac 99所售，由Goodyear Chemicals以名称Wingtack Extra所售，由Kolon以名称Hikorez T1095和Hikorez T1100所售，或由Exxon以名称Escorez 2101和Escorez 373所售；

[0221] ●柠檬烯/苯乙烯共聚物树脂：由DRT以名称Dercolyte TS 105所售，或由Arizona Chemical Company以名称ZT115LT和ZT5100所售。

[0222] III.3.2. 在室温下为液体的增塑剂

[0223] 增塑剂可以为在室温（23°C）下为液体的增塑剂，例如在室温下为液体的增量油（或增塑油），其通常的作用为通过降低门尼塑性来促进加工并通过降低固化的伸长模量来改进耐久性。

[0224] 可以使用无论为芳香性或非芳香性的、已知对二烯弹性体具有增塑性能的任何增量油。在室温（23°C）下，这些油（或多或少地为粘性的）为液体（在此提醒，亦即具有最终呈现它们的容器形状的能力的物质），这尤其与本性为固体的树脂或橡胶相反。优选地，增塑油可以具有以下特性：其玻璃化转变温度Tg小于0°C，优选小于-20°C。玻璃化转变温度根据标准ASTM D3418 (1999) 来测量。

[0225] 优选地，增量油可以选自聚烯烃油（亦即得自烯烃、单烯烃或二烯烃的聚合）、石蜡油、环烷油（低或高粘度的，尤其氢化或非氢化的）、芳族油、MES（介质提取的溶剂化物）油、TDAE（经处理的蒸馏芳族提取物）油、矿物油、植物油、醚增塑剂、酯增塑剂、磷酸酯增塑剂、

磺酸酯增塑剂以及这些化合物的混合物。例如,可以提及包含在12和30个之间的碳原子的那些,例如磷酸三辛酯。作为非水性且不溶于水的酯增塑剂的例子,可以特别地提及选自如下的化合物:偏苯三酸酯、均苯四甲酸酯、邻苯二甲酸酯、1,2-环己烷二羧酸酯、己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯、甘油三酯以及这些化合物的混合物。在如上三酯中,可以特别地提及优选主要(大于50重量%,更优选大于80重量%)由不饱和C₁₈脂肪酸(亦即选自油酸、亚油酸、亚麻酸以及这些酸的混合物)组成的甘油三酯。更优选地,无论是合成源还是天然源(例如葵花植物油或油菜籽植物油的情况),所用的脂肪酸由大于50重量%、还更优选大于80重量%的油酸组成。具有高含量的油酸的这种三酯(三油酸酯)是公知的;它们已例如在申请WO 02/088238中作为轮胎胎面中的增塑剂被描述。

[0226] 优选使用选自如下的植物油:亚麻籽油、红花油、大豆油、玉米油、棉籽油、油菜籽油、蓖麻油、桐油、松树油、葵花油、棕榈油、橄榄油、椰油、花生油和葡萄籽油,和这些油的混合物,特别是葵花油。该植物油,特别是葵花油,更优选为富含油酸的油,亦即其所源自的脂肪酸(如果存在数种脂肪酸,则为所有脂肪酸)包含根据重量分数至少等于60%,更优选至少等于70%,特别是等于或大于80%的油酸。

[0227] 根据本发明的一个特定实施方案,液体增塑剂为石油、优选非芳族石油,或者为植物油。

[0228] 当根据IP 346方法用DMSO中的提取物确定的以液体增塑剂的总重量计的聚环芳族化合物的含量小于3%时,将液体增塑剂描述为非芳族的。

[0229] 为此,可以使用选自如下的液体增塑剂:MES油、TDAE油、环烷油(具有低粘度或高粘度,尤其是氢化或非氢化的)、石蜡油以及这些油的混合物。

[0230] III.3.3. 增塑剂的混合物

[0231] 根据本发明的一个实施方案,增塑剂可以为与如上所述至少一种在室温下为液体的增塑剂混合的如上所述的至少一种增塑树脂。于是将提及增塑体系。

[0232] 根据一个实施方案,增塑体系可以包含含量A为5至120phr、优选10至100phr的如上所述的增塑树脂,以及含量B为5至100phr、优选10至80的如上所述在室温下为液体的增塑剂。

[0233] 根据一个实施方案,在根据本发明的组合物中,增塑体系的总含量(A+B)可以为10至220phr,优选20至180phr。

[0234] 优选地,根据该实施方案,增塑体系可以包含:

[0235] -至少一种选自如下的增塑树脂:CPD均聚物树脂、DCPD均聚物树脂、CPD/苯乙烯共聚物树脂、DCPD/苯乙烯共聚物树脂、聚柠檬烯树脂、柠檬烯/苯乙烯共聚物树脂、柠檬烯/CPD共聚物树脂、柠檬烯/DCPD共聚物树脂、C₅馏分/苯乙烯共聚物树脂、C₅馏分共聚物树脂、C₉馏分共聚物树脂、以及这些树脂的混合物,尤其是C₅馏分共聚物树脂和C₉馏分共聚物树脂的混合物;以及

[0236] -至少一种液体增塑剂,其为石油或植物油,特别地选自植物油、MES油、TDAE油、环烷油(具有低粘度或高粘度,尤其是氢化或非氢化的)、石蜡油以及这些油的混合物。

[0237] III.4. 交联体系

[0238] 根据本发明的组合物包含化学交联体系,其使得在弹性体链之间能够形成共价键。化学交联体系可以为硫化体系或者包含一种或多种过氧化物化合物的体系。

[0239] 根据第一优选的变体形式,交联体系为硫化体系,亦即基于硫(或基于供硫剂)和主硫化促进剂的体系。将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)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引入,如随后所述。

[0240] 优选地,硫化体系包含:硫、锌,尤其是氧化锌形式的锌、以及至少一种脂肪酸,尤其是具有16至20个碳原子的脂肪酸,例如硬脂酸。

[0241] 当使用硫时,以在0.5和12phr之间,特别是在1和10phr之间的优选含量使用。以在0.5和10phr之间,更优选在0.5和5phr之间的优选含量使用主硫化促进剂。

[0242] 根据本发明的一个实施方案,化学交联体系为硫化体系,其包含:硫;0至1phr的锌;以及0至1phr的脂肪酸,尤其是包含16至20个碳原子的优选饱和的脂肪酸,例如硬脂酸。

[0243] 优选地,在如上限定的组合物中,化学交联体系为硫化体系,其包含:硫;在0和0.5phr之间的锌;以及在0和0.5phr之间的脂肪酸,尤其是包含16至20个碳原子的优选饱和的脂肪酸,例如硬脂酸。

[0244] 作为(主或次)促进剂,可以使用能够在硫的存在下充当硫化二烯弹性体的促进剂的任何化合物,尤其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。优选地,使用次磺酰胺型主促进剂。

[0245] 根据第二变体形式,当使用一种或多种过氧化物化合物进行化学交联时,所述过氧化物化合物的含量可以为0.01至10phr。作为用作化学交联体系的过氧化物化合物,可以提及酰基过氧化物例如苯甲酰基过氧化物或对氯苯甲酰基过氧化物,酮过氧化物例如甲基乙基酮过氧化物,过氧酯例如过氧化乙酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯和过氧化邻苯二甲酸叔丁酯,烷基过氧化物例如过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酸二(叔丁基)酯和1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯,或氢过氧化物例如叔丁基氢过氧化物。

[0246] III.5其它添加剂

[0247] 根据本发明的轮胎的橡胶组合物还可以任选地包含通常用于旨在制造半成品和轮胎的弹性体组合物中的全部或部分常规添加剂,例如颜料、保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂或抗氧化剂)、抗疲劳剂、除了上述那些之外的交联剂、增强树脂、如在例如申请W0 02/10269中所描述的亚甲基受体(例如热塑性酚醛树脂)或亚甲基供体(例如HMT或H3M)。

[0248] 当然,根据本发明的组合物能够单独使用或者与用于制造半成品和轮胎的任何其它橡胶组合物共混(即混合)使用。

[0249] 不言而喻的是本发明涉及如上所述的在“未加工”或非交联状态(即在固化之前)与“固化”或交联或者硫化状态(即在交联或硫化之后)的两种状态下的橡胶组合物。

[0250] 本发明的组合物非常适用于制备半成品和成品,所述半成品和成品用于轮胎,尤其是用于旨在装配非机动车辆例如自行车,或客运车辆、SUV(运动型多用途车辆)、两轮车辆(特别是摩托车)或航空器类型的机动车辆,以及选自货车、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施工场地车辆)

的工业车辆以及其它运输或搬运车辆的轮胎。

[0251] III.6.组合物的制备

[0252] 可以在合适的混合器中,根据本领域技术人员公知的通用程序,使用两个连续制备阶段来制备本发明的橡胶组合物:在高温(高达在130℃和200℃之间,优选在145℃和185℃之间的最大温度)下的热机械加工或捏合的第一阶段(有时称作“非制备”阶段),接着是在通常低于120℃,例如在60℃和100℃之间的较低温度下的机械加工的第二阶段(有时称作“制备”阶段),在该完成阶段的过程中引入交联或硫化体系;这样的阶段已例如在申请EP 0501227、EP 0735088和EP 0810258中有所描述。

[0253] 第一(非制备)阶段优选在数个热机械步骤中进行。在第一步骤的过程中,在20℃和100℃之间,优选在25℃和100℃之间的温度下,以一个或多个连续部分将弹性体、增强填料和组合的增塑剂(任选地和偶联剂和/或其它成分,除了硫化体系之外)引入合适的混合器(例如常规的密闭式混合器)中,所述增强填料尤其包含基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅,该二氧化硅具有30m²/g至250m²/g的BET比表面积。数分钟之后,优选0.5至2min之后并且温度升到90℃或100℃,将除了硫化体系之外的其它成分(亦即如果不是在起始全都添加时剩余的那些)(在20秒至数分钟的混合过程中一次性加入或分部分加入。在小于或等于180℃,优选小于或等于170℃的温度下,捏合的总体持续时间在该非制备阶段中为优选在2和10分钟之间。

[0254] 在冷却由此获得的混合物之后,然后在低温(通常小于100℃)下将硫化体系通常引入开放式混合器(例如开炼机)中;然后混合组合的混合物(制备阶段)数分钟,例如在5和15min之间。

[0255] 随后将由此所得的最终组合物以例如片材或板材的形式进行压延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形成例如用于制造半成品的橡胶成型件,制造半成品是为了获得诸如胎面的产品。随后这些产品能够用于根据本领域技术人员已知的技术制造轮胎。

[0256] 基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅的优选特性适用于上述方法。

[0257] 特别地,该二氧化硅的BET比表面积可以为30至150m²/g,甚至更优选为30至120m²/g,还更好地为30至100m²/g。

[0258] 优选地,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅具有大于或等于4,优选4至12,更优选5至10的硅烷醇基团数量/nm²。

[0259] 优选地,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅具有大于或等于0.80,优选0.80至0.99,更优选0.85至0.99的球形指数。

[0260] 优选地,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅可以为熔融二氧化硅。

[0261] 优选地,基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅的含量可以为60至250phr,优选80至200phr。

[0262] 优选地,基本上为球形的二氧化硅纳米颗粒的中值尺寸可以小于或等于100nm;它可以优选为10至80nm,可以甚至更优选为20至70nm。

[0263] 硫化(或固化)以已知的方式通常于130℃和200℃之间的温度在压力下进行足够的时间,所述时间可例如在5和90min之间,该时间尤其随着固化温度、采用的硫化体系、所考虑的组合物的硫化动力学或者轮胎的尺寸而变化。

[0264] 优选地,硫化体系包含:硫、锌,尤其是氧化锌形式的锌、以及至少一种脂肪酸,尤其是具有16至20个碳原子的优选饱和的脂肪酸,例如硬脂酸。

[0265] 当使用硫时,以在0.5和12phr之间,特别是在1和10phr之间的优选含量使用。以在0.5和10phr之间,更优选在0.5和5phr之间的优选含量使用主硫化促进剂。

[0266] 根据方法的一个实施方案,化学交联体系为硫化体系,其包含:硫;0至1phr的锌;以及0至1phr的脂肪酸,尤其是包含16至20个碳原子的优选饱和的脂肪酸,例如硬脂酸。

[0267] 优选地,在如上限定的方法中,化学交联体系为硫化体系,其包含:硫;在0和0.5phr之间的锌;以及在0和0.5phr之间的脂肪酸,尤其是包含16至20个碳原子的优选饱和的脂肪酸,例如硬脂酸。

[0268] III.7半成品和轮胎

[0269] 本发明的另一主题涉及半成品,其包含至少一种可交联或交联的橡胶组合物,所述橡胶组合物如上限定或能够通过上述方法获得。半成品为旨在用于轮胎制造的橡胶产品。其可以为任何类型的橡胶条带,例如尤其是胎面、胎冠增强帘布层(例如工作帘布层、保护帘布层或环箍帘布层)、胎体增强帘布层、胎侧帘布层、胎圈帘布层、保护帘布层、底层帘布层、橡胶块帘布层以及在轮胎的上述区域之间提供界面的其它帘布层。优选地,半成品为胎面。

[0270] 本发明的另一主题为包括至少一种如上所述的半成品的轮胎。

[0271] 以下实施例对本发明进行说明,但是并不限制本发明。

[0272] IV. 本发明的示例性实施方案

[0273] 用于以下测试的组合物以如下方式制得:以一个或多个连续部分将二烯弹性体(SBR共聚物)、增强填料(待测试的二氧化硅)、偶联剂和增塑剂、以及然后在捏合一至两分钟之后的除了硫化体系之外的各种其它成分引入密闭式混合器中,所述密闭式混合器被填充至70%并且具有约50℃的初始容器温度。然后在一个步骤(总捏合时间等于约10min)进行热机械加工(非制备阶段),直至达到约165℃的最大“滴落”温度。

[0274] 回收并冷却由此获得的混合物,然后将硫化体系(硫和促进剂)加入在约70℃下的开放式混合器(均精整机),混合所有物质(制备阶段)约5至10min。

[0275] 随后,将由由此获得的组合物压延成板材(厚度为2至3mm)的形式或橡胶薄片材的形式以用于测量它们在固化后的物理或机械性能,或者压延成在切割和/或组装为所需的尺寸之后可直接用作例如轮胎半成品(特别是轮胎胎面)的成型件的形式。

[0276] ●测试1

[0277] 以下测试的目的在于证明与未根据本发明且不包含基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅作为增强填料的组合物相比,根据本发明的橡胶组合物的性能得以改进。

[0278] 基于此目的,比较包含二烯弹性体(SBR共聚物)、偶联剂和硫化体系的三种组合物,这些组合物中每一种均由不同的二氧化硅增强,其特征如下所述。

[0279] 组合物T1:对照组合物,其增强填料为通过沉淀获得的二氧化硅。它是非球形的,具有等于35m²/g的BET比表面积。

[0280] 组合物T2:对照组合物,其增强填料为通过煅制获得的二氧化硅。它基本上为球形,具有等于20m²/g的BET比表面积。

[0281] 组合物C1:根据本发明的组合物,其增强填料为基本上为球形的纳米颗粒形式的

二氧化硅。它具有等于 $40\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。

[0282] 不同组合物的配方在表1中给出。量表示为份数/100重量份弹性体(phr)。

[0283] 偶联剂的含量和二苯胍的含量根据二氧化硅的性质来调节。实际上,二氧化硅的比表面积越大,增强填料与弹性体之间的潜在结合位点的数量越大,因此用以促进增强填料-弹性体键合所需的偶联剂的量越大。因此,本领域技术人员知道如何根据所用增强填料的性质来调节这些含量。

[0284] 对于所有组合物,填料的体积分数是相同的。

[0285] 二氧化硅根据第I.1节所描述的方法来表征。

[0286] 表1:组合物

[0287]

| 组合物 | T1 | T2 | C1 |
|-------------|-----|-----|-----|
| SBR1 (a) | 100 | 100 | 100 |
| 二氧化硅 (b) | 100 | — | — |
| 二氧化硅 (c) | — | 100 | — |
| 二氧化硅 (d) | — | — | 100 |
| 偶联剂 (e) | 2 | 1 | 2 |
| 液体增塑剂 (f) | — | — | — |
| 增塑树脂 (g) | 45 | 45 | 45 |
| DPG | 0.4 | 0.2 | 0.4 |
| 炭黑 | 5 | 5 | 5 |
| 氧化锌 | 3 | 3 | 3 |
| 硬脂酸 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 抗氧化剂 (h) | 2 | 2 | 2 |
| 促进剂 (i) | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 硫 | 1 | 1 | 1 |
| | | | |
| 填料的体积分数 (%) | 23% | 23% | 23% |

[0288] (a) 具有15%苯乙烯单元、24%的-1,2-丁二烯单元、30%顺式-1,4-丁二烯单元、46%反式-1,4-丁二烯单元的SBR;该SBR具有的玻璃化转变温度 T_g 等于 -65°C (根据ASTM D3418测得 T_g);

[0289] (b) 来自Evonik的Ultrasil 880二氧化硅,其具有的BET比表面积为 $35\text{m}^2/\text{g}$ 。这是一种沉淀二氧化硅。其球形指数小于0.5。

[0290] (c) 来自Elkem的Sidistar R300二氧化硅,其具有的BET比表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。这是一种煅制二氧化硅。其球形指数大于0.8。

[0291] (d) 来自Denki Kagaku Kogyo Kabushiki (DENKA) 的UFP-40二氧化硅,其具有的BET比表面积为 $40\text{m}^2/\text{g}$,纳米颗粒的中值尺寸为60nm,硅烷醇基团数量/ nm^2 等于8,并且球形指数为0.92。这是一种熔融二氧化硅。

[0292] (e) 来自Evonik的SI69TESPT硅烷;

[0293] (f) 来自Shell的Flexon 630TDAE油;

[0294] (g) 来自Exxon的Escorez 2173树脂;该树脂具有的 T_g 为 42°C (根据ASTM D3418测

得T_g) ;

[0295] (h) 来自Solutia的Santoflex 6PPD抗氧化剂;

[0296] (i) 来自Solutia的Santocure CBS促进剂。

[0297] 在150℃下固化40min之后所测得的性能在下表2中给出。

[0298] 表2:结果

| 组合物 | T1 | T2 | C1 |
|------------------------------------|------|------|------|
| Z值 (dispergrader值) (%) | 60 | 61 | 81 |
| 断裂伸长 (%) | 850 | 700 | 950 |
| 断裂应力 (MPa) | 11 | 12 | 22 |
| 滞后性 (Tanδ _{max} (8% déf)) | 0.12 | 0.12 | 0.12 |

[0300] 预料不到地,根据本发明的组合物C1具有比组合物T1和T2更高的Z值。这表明基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅在弹性体基质中分散得比所测试的其它两种二氧化硅好得多。

[0301] 此外,可出人意料地注意到,对于相同的滞后性能而言,与组合物T1和T2相比,根据本发明的组合物C1具有非常显著的改进的断裂性能。实际上,根据本发明的组合物C1具有的断裂应力是组合物T1和T2的两倍,同时具有的断裂伸长也比组合物T1和T2所测得的断裂伸长更大。

[0302] ●测试2

[0303] 该测试旨在证明与代表用于制造胎面的配方的组合物相比,根据本发明的橡胶组合物的性能得以改进,所述胎面旨在提供包含同样优良的抓地力和滚动阻力的轮胎。

[0304] 基于此目的,将根据本发明的组合物C1与包含二烯弹性体 (SBR共聚物)、偶联剂、硫化体系和增强填料 (其为通过沉淀获得的二氧化硅) 的对照组合物T0进行比较。该二氧化硅为非球形的,具有等于160m²/g的BET比表面积。其被称为高度可分散的二氧化硅。对照组合物T0为已知的组合物,其表现出滚动阻力/磨损性能的良好折衷并同时具有非常好的抓地力性能。

[0305] 不同组合物的配方在表3中给出。量表示为份数/100重量份弹性体 (phr)。

[0306] 二氧化硅根据第I.1节所描述的方法来表征。

[0307] 表3:组合物

| 组合物 | T0 | C1 |
|-----------|------|-----|
| SBR1 (a) | 100 | 100 |
| 二氧化硅 (j) | 142 | — |
| 二氧化硅 (d) | — | 100 |
| 偶联剂 (e) | 11.5 | 2 |
| 液体增塑剂 (f) | 30 | — |
| 增塑树脂 (g) | 85 | 45 |
| DPG | 2.3 | 0.4 |
| 炭黑 | 5 | 5 |
| 氧化锌 | 3 | 3 |
| 硬脂酸 | 2.5 | 2.5 |

| | | |
|------------|-----|-----|
| 抗氧化剂(h) | 2 | 2 |
| 促进剂(i) | 2.5 | 2.5 |
| 硫 | 1 | 1 |
| | | |
| 填料的体积分数(%) | 23 | 23 |

[0309] (a) 具有15% 苯乙烯单元、24%-1,2-丁二烯单元、30% 顺式-1,4-丁二烯单元、46% 反式-1,4-丁二烯单元的SBR;该SBR具有的玻璃化转变温度T_g等于-65℃(根据ASTM D3418测得T_g);

[0310] (j) 来自Solvay的Zeosil1165MP二氧化硅,其具有的BET比表面积为160m²/g。这是一种沉淀二氧化硅。其球形指数小于0.5。

[0311] (d) 来自Denki Kagaku Kogyo Kabushiki (DENKA) 的UFP-40二氧化硅,其具有的BET比表面积为40m²/g,纳米颗粒的中值尺寸为60nm,硅烷醇基团数量/nm²等于8,并且球形指数为0.92。这是一种熔融二氧化硅。

[0312] (e) 来自Evonik的SI69TESPT硅烷;

[0313] (f) 来自Shell的Flexon 630TDAE油;

[0314] (g) 来自Exxon的Escorez 2173树脂;该树脂具有的T_g为42℃(根据ASTM D3418测得T_g);

[0315] (h) 来自Solutia的Santoflex 6PPD抗氧化剂;

[0316] (i) 来自Solutia的Santocure CBS促进剂。

[0317] 在150℃下固化40min之后所测得的性能在下表4中给出。

[0318] 表4:结果

| | | |
|-----------------------------------|-----|------|
| 组合物 | T0 | C1 |
| Z值(dispergrader值)(%) | 86 | 81 |
| 断裂伸长(%) | 700 | 950 |
| 断裂应力(MPa) | 13 | 22 |
| 在60℃下的G*模量(MPa) | 0.6 | 0.6 |
| 滞后性(Tanδ _{max} (8% déf)) | 0.3 | 0.12 |

[0320] 比较是以相同的填料体积分数进行的,以便能够确定所测试的填料对橡胶组合物性能的影响。偶联剂和二苯胍(DPG)的含量根据二氧化硅的性质来调节。

[0321] 尽管组合物T0和C1在数个参数(二氧化硅的性质,二氧化硅、稀释剂和偶联剂的量)方面不同,但是有益于能够将根据本发明的基于基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅的组合物与已知的组合物(其表现出滚动阻力/磨损性能的良好折衷并同时具有非常好的抓地力性能)进行比较,从而观察到根据本发明的组合物可以比该已知的组合物更好。

[0322] 根据本发明的组合物C1具有与用于代表以下胎面的组合物T0相同的刚度,所述胎面将良好的抓地力和滚动阻力性能提供给包含该胎面的轮胎。在装配有包含组合物C1的胎面的轮胎的良好抓地力性能方面,由与组合物T0等同的刚度反映的组合物C1的机械性能为正向指标。

[0323] 完全出人意料地,观察到根据本发明的组合物C1具有与组合物T0等同的Z值。在组合物C1中使用的基本上为球形的纳米颗粒形式的二氧化硅以与被称为“高度可分散的”的

二氧化硅等同的方式分散在弹性体基质中。

[0324] 此外,表4的观察结果还出人意料地显示,根据本发明的组合物C1相对于组合物T0而言具有非常显著的改进的断裂性能和滞后性能。滞后性能和断裂性能的改进有利于降低轮胎的滚动阻力,所述轮胎装配有包含组合物C1的胎面。

[0325] 总之,相对于使用另一类型的增强填料的组合物而言,在轮胎的橡胶组合物中使用基本上为球形的纳米颗粒形式并具有大于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的二氧化硅作为增强填料令人惊讶地使得能够显著改进断裂性能。

[0326] 与用于制造具有非常好的抓地力和滚动阻力的胎面的代表性组合物相比,使用基本上为球形的纳米颗粒形式并具有大于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的二氧化硅还使得能够进一步改进滚动阻力和断裂性能,而对抓地力无不利影响。该结果是完全出人意料的。

[0327] ●测试3

[0328] 该测试的目的在于证明相对于其中氧化锌和硬脂酸含量也减少的对照组合物而言,具有低含量的氧化锌和硬脂酸的本发明组合物在焦烧现象方面具有优势。

[0329] 基于此目的,将根据本发明的组合物C4至C9与对照组合物TM4至TM9进行比较。组合物TM4为代表用于制造胎面的配方的组合物。组合物TM5至TM9具有与组合物TM4相同的配方,不同之处在于氧化锌和硬脂酸的含量,它们逐渐减少或甚至被去除。在根据本发明的组合物C5至C9中,氧化锌和硬脂酸的含量也以相同的方式减少。

[0330] 不同组合物TM4至TM9和C4至C9的配方在表5中给出。量表示为份数/100重量份弹性体(phr)。

[0331] 通过根据在第I.2.3节所描述的方法测量焦烧时间(T5)来观察焦烧现象。结果也在表5中提供。

[0332]

表 5: 组合物和结果

| 组合物 | TM4 | C4 | TM5 | C5 | TM6 | C6 | TM7 | C7 | TM8 | C8 | TM9 | C9 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SBR1 (a) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 二氧化硅(j) | 140 | - | 140 | - | 140 | - | 140 | - | 140 | - | 140 | - |
| 二氧化硅(d) | - | 97 | - | 97 | - | 97 | - | 97 | - | 97 | - | 97 |
| 偶联剂(e) | 11.5 | 2 | 11.5 | 2 | 11.5 | 2 | 11.5 | 2 | 11.5 | 2 | 11.5 | 2 |
| 液体增塑剂(f) | 60 | - | 60 | - | 60 | - | 60 | - | 60 | - | 60 | - |
| 增塑树脂(g) | 57 | 45 | 57 | 45 | 57 | 45 | 57 | 45 | 57 | 45 | 57 | 45 |
| DPG | 2.3 | 0.40 | 2.3 | 0.40 | 2.3 | 0.40 | 2.3 | 0.40 | 2.3 | 0.40 | 2.3 | 0.40 |
| 炭黑 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 |
| 氧化锌 | 3.00 | 3.00 | 0.75 | 0.75 | 0.55 | 0.55 | 0.4 | 0.4 | 0.2 | 0.2 | 0 | 0 |
| 硬脂酸 | 2.50 | 2.50 | 0.63 | 0.63 | 0.47 | 0.47 | 0.3 | 0.3 | 0.15 | 0.15 | 0 | 0 |
| 抗氧化剂(h) ⁺ 蜡 | 3.50 | 3.50 | 3.50 | 3.50 | 3.50 | 3.50 | 3.50 | 3.50 | 3.50 | 3.50 | 3.50 | 3.50 |
| 促进剂(i) | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 硫 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 |
| 填料的体积分 数 (%) | 22.7 | 22.7 | 22.7 | 22.7 | 22.7 | 22.7 | 22.7 | 22.7 | 22.7 | 22.7 | 22.7 | 22.7 |
| 以 min 计的 T5 | 27 | 30 | 10 | 30 | 10 | 30 | 10 | 30 | 9 | 26 | 8 | 20 |

[0333] (a) 具有15%苯乙烯单元、24%-1,2-丁二烯单元、30%顺式-1,4-丁二烯单元、46%反式-1,4-丁二烯单元的SBR;该SBR具有的玻璃化转变温度T_g等于-65℃(根据ASTM

D3418测得Tg)；

[0334] (j) 来自Solvay的Zeosil1165MP二氧化硅,其具有的BET比表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ 。这是一种沉淀二氧化硅。其球形指数小于0.5。

[0335] (d) 来自Denki Kagaku Kogyo Kabushiki (DENKA) 的UFP-40二氧化硅,其具有的BET比表面积为 $40\text{m}^2/\text{g}$,纳米颗粒的中值尺寸为60nm,硅烷醇基团数量/ nm^2 等于8,并且球形指数为0.92。这是一种熔融二氧化硅。

[0336] (e) 来自Evonik的SI69TESPT硅烷；

[0337] (f) 来自Shell的Flexon 630TDAE油；

[0338] (g) 来自Exxon的Escorez 2173树脂；该树脂具有的Tg为 42°C (根据ASTM D3418测得Tg)；

[0339] (h) 来自Solutia的抗氧化剂Santoflex 6PPD；蜡以抗氧化剂计的重量比为0.75

[0340] (i) 来自Solutia的Santocure CBS促进剂。

[0341] 可观察到,当在对照组合物(TM5至TM8或TM9)中减少或去除氧化锌和硬脂酸的含量时,相对于包含通常量的氧化锌和硬脂酸的对照组合物(对照组合物T4)的焦烧时间而言,焦烧时间减少了其值的60%。对照组合物TM5至TM9表现出过早硫化(焦烧)并且极难在工业上加工和处理。

[0342] 相反且出人意料地,在本发明的组合物(组合物C5至C8或C9)中,当以与对照组合物(组合物TM5至TM8或TM9)相同的方式减少或去除氧化锌和硬脂酸的含量时,焦烧时间的减少非常小。

[0343] 实际上,氧化锌含量已降至0.28phr且硬脂酸含量降至0.31phr的组合物C5至C7的焦烧时间与组合物C4的焦烧时间相同。没有观察到这些组合物过早硫化。

[0344] 当氧化锌和硬脂酸的含量进一步减少(组合物C8)时或当去除这两种组分(组合物C9)时,观察到焦烧时间的值减少30%。为组合物C8和C9获得的焦烧时间对于这些组合物的工业用途而言并不是禁止的。

[0345] ●测试4

[0346] 该测试的目的在于说明与具有非常好的抓地力和滚动阻力性能的轮胎或胎面相比,包含根据本发明的橡胶组合物的轮胎或胎面的性能得以改进。比较是在相同的刚度下进行的。

[0347] 来自编号测试2的组合物T0和C1用在该测试中作为用于包含径向胎体的轮胎的胎面。所用的轮胎的尺寸为225/45R17。胎面和包括这些胎面的轮胎是根据本领域技术人员公知的用于轮胎成形和建造的方法获得的,并且所述方法对于两个胎面和两个轮胎在各方面都是相同的,除了构成胎面的橡胶组合物之外:组合物T0用于对照轮胎PT0的胎面,而组合物C1用于根据本发明的轮胎PC1的胎面。

[0348] 首先在机器上测试轮胎以确定它们的滚动阻力,然后将其安装到车辆上用于抓地力和磨损测试。组合的结果总结于编号表6中。

[0349] 表6:轮胎测试结果

[0350]

| 轮胎 | PT0 | PC1 |
|------|-----|-----|
| 滚动阻力 | 100 | 140 |
| 干抓地力 | 100 | 100 |

| | | |
|----|-----|----|
| 磨损 | 100 | 95 |
|----|-----|----|

[0351] 在阅读表6时,可出人意料地观察到,根据本发明的轮胎PC1具有非常显著的改进的滚动阻力(比对照轮胎好40%)并同时保持与用作对照的轮胎PT0相当的耐磨性,而且具有与对照轮胎等同的干抓地力。已知对照轮胎PT0具有滚动阻力/磨损/干抓地力性能的良好折衷。因此,该实施例非常清楚地说明了本发明的优点在于提供改进的轮胎性能的折衷。

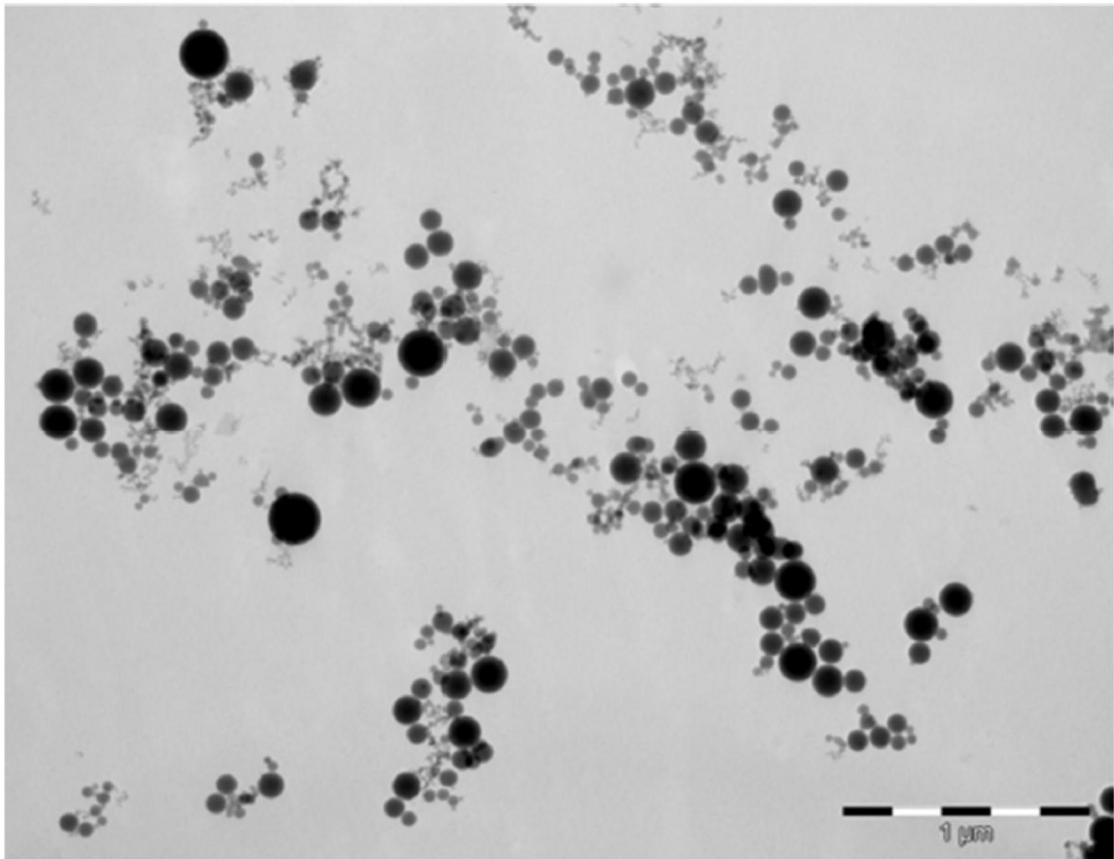


图1