



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102822258 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 12

(21) 申请号 201080028462. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 06. 18

C08K 5/098 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08L 21/00 (2006. 01)

0903078 2009. 06. 24 FR

C08L 7/00 (2006. 01)

C08K 5/18 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 12. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/058613 2010. 06. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02010/149580 FR 2010. 12. 29

(71) 申请人 米其林企业总公司

地址 法国克莱蒙 - 费朗

申请人 米其林研究和技术股份公司

(72) 发明人 牧内和美 S·帕加诺

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东

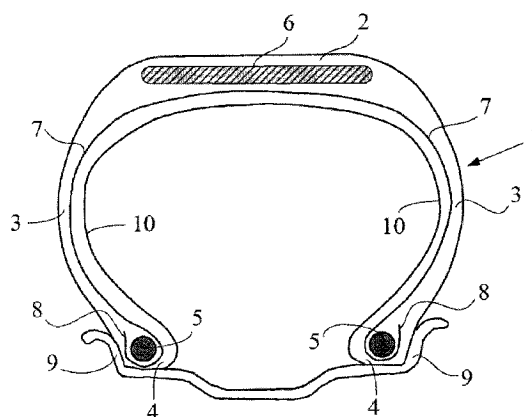
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 1 页

(54) 发明名称

包含乙酰丙酮盐化合物的轮胎橡胶组合物

(57) 摘要

本发明涉及特别可用于制造轮胎的橡胶组合物,其至少包含二烯弹性体、补强填料、交联体系、在 0.2-10phr 之间的抗氧化剂如取代对苯二胺和在 0.2-10phr 之间的乙酰丙酮铬(III)。该乙酰丙酮盐化合物可有利地减少所述组合物在热氧化老化过程中抗氧化剂的消耗;还涉及包括该组合物和至少一种金属补强件的金属/橡胶复合物;还涉及包括该组合物或该复合物的轮胎。



1. 橡胶组合物,其特别可用于制造轮胎,所述橡胶组合物至少包含二烯弹性体、补强填料、交联体系、在 0.2-10phr 之间的抗氧化剂和在 0.2-10phr 之间的乙酰丙酮铬(III)。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述二烯弹性体选自聚丁二烯、天然橡胶、合成聚异戊二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物及这些弹性体的混合物。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述补强填料选自炭黑、无机填料和这些填料的混合物。
4. 根据权利要求 3 所述的组合物,其中所述补强填料选自炭黑、二氧化硅及这些填料的混合物。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的组合物,其中所述补强填料的含量在 30-150phr 之间。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的组合物,其中所述交联体系基于硫和基于促进剂。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的组合物,其中所述乙酰丙酮铬的含量在 0.3-6phr 之间。
8. 根据权利要求 7 所述的组合物,其中乙酰丙酮铬的含量在 0.5-2.5phr 的范围内。
9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的组合物,其还包含钴盐。
10. 根据权利要求 9 所述的组合物,其中所述钴盐选自松香酸盐、乙酰丙酮盐、妥尔油中脂肪酸盐、环烷酸盐、树脂酸盐及这些化合物的混合物。
11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的组合物,其中所述抗氧化剂选自取代对苯二胺、取代二苯胺、取代三苯胺、喹啉衍生物及这些化合物的混合物。
12. 根据权利要求 11 所述的组合物,其中所述抗氧化剂选自取代对苯二胺及这些二胺的混合物。
13. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的组合物在制造由橡胶制得的半成制品或产品中的用途。
14. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的组合物在制造轮胎中的用途。
15. 轮胎,其包含根据权利要求 1-12 中任一项所述的组合物。
16. 根据权利要求 15 所述的轮胎,其中所述组合物是所述轮胎的外部组合物,即其与空气或与充气气体接触。
17. 根据权利要求 15 所述的轮胎,其中所述组合物是所述轮胎的内部组合物,即其不与空气接触或不与充气气体接触。
18. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的组合物在制造金属 / 橡胶复合物中的用途,所述金属 / 橡胶复合物包括橡胶组合物和至少一个金属补强部件。
19. 金属 / 橡胶复合物,其包括根据权利要求 1-12 中任一项所述的组合物和至少一个金属补强部件。

包含乙酰丙酮盐化合物的轮胎橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明的技术领域是可特别用于制造由橡胶制成的半成制品或产品如轮胎的橡胶组合物。

[0002] 本发明更具体地涉及用于保护这些橡胶组合物防止因氧化导致老化的抗降解剂体系和抗降解剂。

背景技术

[0003] 已知的是,基本不饱和的二烯烃硫化橡胶,不管是天然的还是合成的,如果不受保护,由于它们分子链上存在双键,在长期暴露于环境之后由于已知的氧化机理而导致易于或快或慢地老化。这些复杂的机理已在如专利文件 WO 99/02590 和 WO 99/06480 中描述。在这些双键断裂和硫桥氧化后,它们造成硫化橡胶的硬化和衰减,在通过“热氧化”的热或通过“光氧化”的光的结合作用下更加速该损伤。

[0004] 已可以通过各种抗氧化剂的开发和销售逐步抑制这些氧化现象,所述抗氧化剂特别包括对苯二胺(“PPD”或“PPDA”)衍生物,如 N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺(“I-PPD”)或 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺(“6-PPD”),或喹啉衍生物(“TMQ”),它们同时是极佳的抗氧化剂和抗臭氧剂(参见如专利申请 WO 2004/033548、WO 2005/063510 和 WO 2005/133666)。目前将这些抗氧化剂系统地用于二烯烃橡胶组合物,特别是轮胎用组合物中,以抵抗轮胎的老化和早期磨损。

[0005] 这些抗氧化剂的已知缺点在于由于它们独特的化学功能,它们在橡胶组合物中的浓度随时间自然下降,并且它们还具有强烈的自然倾向从抗氧化剂浓度较高的区域迁移向抗氧化剂浓度较低的区域,由此使得本领域技术人员使用相对大量的产品,这使得相对成本高,并且此外由于大量的抗氧化剂,特别是对苯二胺衍生物的高染色能力而不利于成品的外观。

[0006] 为了克服以上的缺点,由此进一步提高对轮胎的保护和抗老化性,已特别提出在这些轮胎中加入额外的具有高浓度的抗氧化剂的橡胶层,以作为抗氧化剂储存层的方式工作,其能够根据相邻区域的消耗程度随时间通过迁移输送抗氧化剂(参见如专利文件 WO 2009/029114、EP 1 319 527 或 US 7 082 976)。

[0007] 使用这样的抗氧化剂储存层虽然是有效的,但是缺点是必须改变轮胎的内部结构,因此使它们的制造更复杂且成本更高。

[0008] 因此,目前二烯烃橡胶制品的设计者,特别是轮胎制造商正寻求可至少部分克服以上缺点的简单的新解决方案。

发明内容

[0009] 在研究过程中,本申请人发现新型橡胶组合物,所述橡胶组合物在其老化过程中,具有消耗较少的抗氧化剂的独特性质,并因此能够满足以上目的。

[0010] 因此,本发明的第一个主题是橡胶组合物,其特别可用于轮胎的制造,所述橡胶

组合物至少包含二烯弹性体、补强填料、交联体系、在 0.2-10phr 之间的抗氧化剂和 在 0.2-10phr 之间的乙酰丙酮铬 (III)。

[0011] 由于存在以上特定的乙酰丙酮盐,在橡胶组合物的老化过程中,出人意料地观察到其中抗氧化剂的消耗显著下降。

[0012] 由此可改善硫化橡胶,特别是轮胎的寿命,可以已知的方式使所述硫化橡胶处于特别严苛的运行条件下,特别是在潮湿和腐蚀性的气氛下。

[0013] 本发明还涉及根据本发明的组合物在制造由橡胶制成的半成制品或产品,特别是轮胎中的用途,所述轮胎特别是用于装备客运车、SUV 车(运动型多用途车)、两轮车(特别是自行车或摩托车)、飞机,例如工业车辆,其选自箱式货车、重型车辆,即地铁、公共汽车、重型路面运输车(卡车、牵引车、拖车)或越野车,例如农用车或地面移动装备,或其它运输或搬运车。

[0014] 本发明还涉及由橡胶制成的半成制品或产品,特别是轮胎,其包含根据本发明的组合物。

[0015] 本发明的另一主题是根据本发明的组合物用于制备金属/橡胶复合物的用途,所述复合物包含橡胶组合物和至少一种能够与所述橡胶组合物粘接的金属补强部件。

[0016] 本发明的又一主题是金属/橡胶复合物,其包含根据本发明的二烯橡胶组合物和至少一种能够与所述橡胶组合物粘接的金属补强部件。

[0017] 根据以下的说明和实施例,并根据与这些实施例相关的单一附图,本发明及其优点将是易于理解的,所述附图给出根据本发明的具有子午线胎体补强件的轮胎的径向截面的图示,所述轮胎中加入有本发明的组合物。

具体实施方式

[0018] 所使用的测试和试验方法

[0019] 根据本发明的橡胶组合物在固化之前和固化之后的特征如下所示。

[0020] A) 门尼塑性

[0021] 使用法国标准 NF T 43-005(1991)中所述的振荡稠度计。根据以下原理进行门尼塑性测试:将原始状态(即固化前)的组合物在加热至 100℃的筒形腔室中模塑。在预热 1 分钟之后,在测试样中以 2 转/分钟旋转转子,并在旋转 4 分钟之后测试维持该运动的工作转矩。门尼塑性 (ML 1+4) 以“门尼单位”(MU, 1MU = 0.83N.m) 表示。

[0022] B) 焦烧时间

[0023] 根据法国标准 NF T 43-005(1991) 在 130℃下进行测试。以时间为函数的粘度指数变化可确定橡胶组合物的焦烧时间,其根据上述标准进行评价,通过参数 T5(大转子的情况),以分钟表示,并且定义为粘度指数(以 MU 表示)增加到大于该指数所测得的最低值 5 个单位所需的时间。

[0024] C) 流变测定

[0025] 根据标准 DIN 53529- 第三部分(1983 年 6 月),使用振动圆盘流变仪在 150℃下进行测试。以时间为函数的流变转矩的变化表示硫化反应引起的所述组合物的硬度变化。根据标准 DIN 53529- 第二部分(1983 年 3 月)进行所述测试: T_{α} (例如 T_{95}) 是达到 $\alpha\%$ 转化所需的时间,即最小转矩和最大转矩之间的差值的 $\alpha\%$ (例如 95%)。

[0026] D) 拉伸测试

[0027] 这些测试可确定弹性应力和断裂时的性质。除非另有说明,根据 1988 年 9 月的法国标准 NF T 46-002 进行这些测试。除非另有明确说明,根据 1998 年的标准 ASTM D 412(测试样品“C”) 在拉力下进行模量测试;在分别表示为 E10、E100 和 E300 的 10%、100% 和 300% 伸长率下的二次伸长(即在调节周次之后) 中测试实际的正割模量,即相对于测试样品的实际截面,以 MPa 表示(根据 1999 年的标准 ASTM D 1349 的标准温度和湿度条件)。还测试断裂应力(MPa) 和断裂伸长率(%)。根据法国标准 NF T 40-101(1979 年 12 月),在标准温度条件($23 \pm 2^\circ\text{C}$) 和湿度($50 \pm 5\%$ 相对湿度) 下进行所有这些拉伸测试。

[0028] 在本说明书中,除非另有明确说明,所示的所有百分比(%) 均是重量%。

[0029] 此外,由术语“在 a-b 之间”表示的任意的值间隔表示从大于 a 至小于 b 的值范围(即不包括端点值 a 和 b),而由术语“a-b”定义的任意的值间隔表示从 a 至 b 的值范围(即包括端点值 a 和 b)。

[0030] 本发明的组合物是橡胶组合物,其至少基于(即包括混合物或反应产物) 二烯弹性体、补强填料、交联体系和在 0.2-10phr 之间的抗氧化剂;此外,它具有的新的必要特征是包含在 0.2-10phr 之间的碱金属或碱土金属的乙酰丙酮盐。

[0031] A) 二烯弹性体

[0032] 应理解术语“二烯”(或无区别地表示橡胶) 弹性体是指以已知方式至少部分由二烯单体(具有两个可共轭或不共轭的碳碳双键的单体) 得到的弹性体(即均聚物或共聚物)。

[0033] 二烯弹性体可以已知方式分为两类:被称为“基本不饱和的”那些和被称为“基本饱和的”那些。通常,术语“基本不饱和的”二烯弹性体在此应理解为表示至少部分由共轭二烯单体得到的二烯弹性体,其具有的二烯来源(共轭二烯) 的单元含量大于 15% (mol%)。因此,例如二烯弹性体如丁基橡胶或二烯和 EPDM 型的 α - 烯烃的共聚物不符合以上定义,但可特别地表示为“基本饱和的”二烯弹性体(二烯来源的单元含量低或非常低,总是低于 15%)。在“基本不饱和的”二烯弹性体的分类中,应理解术语“高度不饱和的”二烯弹性体特别表示二烯来源(共轭二烯) 的单元含量大于 50% 的二烯弹性体。

[0034] 基于这些定义,应理解能够用于根据本发明的组合物中的二烯弹性体术语更特别地是指:

[0035] (a) 通过优选具有 4-12 个碳原子的共轭二烯单体聚合而得到的任意的均聚物;

[0036] (b) 通过一种或多种共轭二烯彼此共聚或与一种或多种优选具有 8-20 个碳原子的乙烯基芳族化合物共聚而得到的任意的共聚物;

[0037] (c) 通过乙烯和优选具有 3-6 个碳原子的 α - 烯烃与优选具有 6-12 个碳原子的非共轭二烯单体共聚而得到的三元共聚物,例如由乙烯和丙烯与上述类型的非共轭二烯单体,特别是例如 1,4- 己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯而得到的弹性体;

[0038] (d) 异丁烯和异戊二烯的共聚物(丁基橡胶) 和该类型共聚物的卤化形式,特别是氯化或溴化形式。

[0039] 尽管适用于任意类型的二烯弹性体,但是本领域技术人员将理解本发明首先使用基本不饱和的二烯弹性体,特别是上述类型 (a) 或 (b)。

[0040] 更优选地,所述二烯弹性体选自聚丁二烯(BR)、天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯

(IR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。这样的共聚物更优选地选自丁二烯 / 苯乙烯共聚物 (SBR), 无论其是通过乳液聚合 (ESBR) 或在溶液中聚合 (SSBR) 而制备; 异戊二烯 / 丁二烯共聚物 (BIR)、异戊二烯 / 苯乙烯共聚物 (SIR) 和异戊二烯 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物 (SBIR)。

[0041] 所述弹性体例如可以是嵌段、无规、序列或微序列弹性体, 并可以在分散体或溶液中制备; 它们可偶联和 / 或星型支化, 或也可用偶联剂和 / 或星型支化剂或官能化剂官能化。对于与炭黑偶联, 可提及如包含 C-Sn 键的官能团或胺化官能团如二苯甲酮; 对于与补强无机填料如二氧化硅的偶联, 可提及如硅烷醇或具有硅烷醇端的聚硅氧烷官能团 (如在 US 6 013 718 中所述)、烷氧基硅烷基团 (如在 US 5 977 238 中所述)、羧基 (如在 US 6 815 473 或 US 2006/0089445 中所述) 或聚醚基团 (如在 US 6 503 973 所述)。还可提及环氧化类型的弹性体 (如 SBR、BR、NR 或 IR) 作为这种官能化弹性体的其它实例。

[0042] 以下是适用的: 聚丁二烯, 特别是 1,2- 单元的含量 (摩尔%) 在 4% -80% 之间的那些聚丁二烯, 或是顺 -1,4- 单元的含量 (摩尔%) 大于 80% 的那些聚丁二烯; 聚异戊二烯; 丁二烯 / 苯乙烯共聚物, 特别是 T_g (玻璃化转变温度, 根据标准 ASTM D3418 测试) 在 0°C 至 -70°C 之间, 更特别是在 -10°C 至 -60°C 之间, 和 / 或苯乙烯含量在 5 重量% -60 重量% 之间, 更特别地在 20% -50% 之间, 丁二烯部分的 1,2- 键的含量 (摩尔%) 在 4% -75% 之间, 并且反 -1,4 键的含量 (摩尔%) 在 10% -80% 之间的那些丁二烯 / 苯乙烯共聚物; 丁二烯 / 异戊二烯共聚物, 特别是异戊二烯含量在 5 重量% -90 重量% 之间, 并且 T_g 为 -40°C 至 -80°C 的那些丁二烯 / 异戊二烯共聚物; 或异戊二烯 / 苯乙烯共聚物, 特别是苯乙烯含量在 5 重量% -50 重量% 之间, 并且 T_g 在 -25°C 至 -50°C 之间的那些异戊二烯 / 苯乙烯共聚物。对于丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物, 特别适合的是苯乙烯含量在 5 重量% -50 重量%, 更特别是在 10% -40% 之间, 异戊二烯含量在 15 重量% -60 重量%, 更特别是在 20% -50% 之间, 丁二烯含量在 5 重量% -50 重量% 之间, 更特别是在 20% -40% 之间, 丁二烯部分的 1,2- 单元的含量 (摩尔%) 在 4% -85% 之间, 丁二烯部分的反 -1,4- 单元的含量 (摩尔%) 在 6% -80% 之间, 异戊二烯部分的 1,2- 和 3,4- 单元的含量 (摩尔%) 在 10% -50% 之间的那些丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物, 更通常而言, T_g 在 -20°C 至 -70°C 之间的任何丁二烯 / 苯乙烯 / 异戊二烯共聚物。

[0043] 根据一个具体实施方案, 以重量计主要的 (特别是大于 50phr) 二烯弹性体是 SBR, 无论是在乳液中制备的 SBR (“ESBR”) 或在溶液中制备的 SBR (“SSBR”), 或是 SBR/BR、SBR/NR (或 SBR/IR)、BR/NR (或 BR/IR) 或 SBR/BR/NR (或 SBR/BR/IR) 掺混物 (混合物)。特别是当本发明的组合物用于构成轮胎中特定 (例如对于客车) 胎面的橡胶基质时即是如此。在 SBR (ESBR 或 SSBR) 弹性体的情况下, 特别使用具有例如在 20 重量% -35 重量% 之间的中等苯乙烯含量或例如 35% -45% 的高苯乙烯含量, 丁二烯部分的乙烯基键含量在 15% -70% 之间, 反 -1,4 键的含量 (摩尔%) 在 15% -75% 之间, 并且 T_g 在 -10°C 至 -55°C 之间的 SBR; 这样的 SBR 可与优选具有大于 90% (摩尔%) 的顺 -1,4 键的 BR 一起有利地用作混合物。

[0044] 根据另一个具体实施方案, 以重量计主要的 (特别是大于 50phr) 的二烯弹性体是异戊二烯单体。特别是当本发明的组合物用于构成轮胎中特定胎面 (例如对于工业车辆)、胎冠补强层 (如工作层、保护层或圈环层)、胎体补强层、轮胎侧壁、胎圈、防护垫、底层、橡胶块和提供上述轮胎区域之间界面的其它内部橡胶的橡胶基质时即是如此。

[0045] 应理解术语“异戊二烯弹性体”以已知的方式是指异戊二烯均聚物或共聚物,即选自以下组中的二烯弹性体:天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、各种异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。在异戊二烯共聚物中,特别将提及异丁烯/异戊二烯共聚物(丁基橡胶-IIR)、异戊二烯/苯乙烯共聚物(SIR)、异戊二烯/丁二烯共聚物(BIR)或异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)。该异戊二烯弹性体优选是天然橡胶或合成顺-1,4-聚异戊二烯;在这些合成聚异戊二烯中,优选使用顺-1,4-键的含量(摩尔%)大于90%,更优选大于98%的聚异戊二烯。

[0046] 根据又一个具体实施方案,特别是当用于轮胎侧壁或用于无内胎轮胎的气密性橡胶(内衬)(或其它气密性组件)时,根据本发明的组合物可包含至少一种基本饱和的二烯弹性体,特别是至少一种EPDM共聚物或一种丁基橡胶(任选氯化或溴化的),无论这些共聚物单独使用或与上述的高度不饱和的二烯弹性体,特别是NR或IR、BR或SBR作为混合物使用。

[0047] 根据本发明的又一个具体实施方案,所述橡胶组合物包含(一种或多种) T_g 在 -70°C 至 0°C 之间的“高 T_g ”二烯弹性体和(一种或多种) T_g 在 -110°C 至 -80°C 之间,更优选在 -105°C 至 -90°C 之间的“低 T_g ”二烯弹性体的掺混物。所述高 T_g 弹性体优选选自:S-SBR、E-SBR、天然橡胶、合成聚异戊二烯(表现出顺-1,4结构的含量(摩尔%)优选大于95%)、BIR、SIR、SBIR及这些弹性体的混合物。低 T_g 弹性体优选包含的丁二烯单元的含量(摩尔%)至少为70%;它优选由顺-1,4结构的含量(摩尔%)大于90%的聚丁二烯(BR)组成。

[0048] 综上所述,本发明的橡胶组合物可包含一种或几种二烯弹性体,对于该二烯弹性体或这些二烯单体,可以与非二烯弹性体的任意类型的合成弹性体组合使用,甚至与非弹性体的聚合物如热塑性聚合物组合使用。

[0049] B) 补强填料

[0050] 本发明的组合物包含已知其能够增强可用于轮胎生产的橡胶组合物的任意类型“补强”填料,例如有机填料如炭黑、补强无机填料如二氧化硅,或是这两类填料的混合物,偶联剂以已知的方式与其组合。

[0051] 这样的补强填料通常由纳米颗粒构成,所述纳米颗粒的平均粒径(基于重量)小于微米,通常小于500nm,最通常在20-200nm之间,特别更优选在20-150nm之间。

[0052] 优选地,总补强填料(特别是二氧化硅或炭黑或二氧化硅与炭黑的混合物)的含量在30-150phr之间。在150phr以上存在滞后性增大,并因此轮胎的滚动阻力增大的风险。因此,总补强填料的含量更优选为40-120phr。

[0053] 作为特别优选的实例,特别对用于本发明的轮胎的内部橡胶组合物,使用30-100phr(特别是40-80phr)的炭黑、二氧化硅或二氧化硅与炭黑的混合物。

[0054] 作为另一个特别优选的实例,特别对用于本发明的轮胎的外部橡胶组合物,使用40-150phr(特别是50-120phr)的炭黑、二氧化硅或二氧化硅与炭黑的混合物。

[0055] 所有炭黑,特别是常规用于轮胎或轮胎胎面的HAF、ISAF或SAF型炭黑(“轮胎级”炭黑)适用作炭黑。其中,更特别地提及100、200、300、600、700系列(ASTM级)炭黑,如N115、N134、N234、N326、N330、N339、N347、N375、N550、N683或N772炭黑。所述炭黑可以例如已经掺入到母料形式的二烯弹性体,特别是异戊二烯弹性体中(参见如申请WO 97/36724

或 WO 99/16600)。

[0056] 对于除了炭黑之外的有机填料的实例,可提及在申请 WO-A-2006/069792、WO-A-2006/069793、WO-A-2008/003434 和 WO-A-2008/003435 中描述的官能化聚乙烯基有机填料。

[0057] 应理解术语“补强无机填料”在此表示任意的能够不借助除了中间偶联剂之外的其它方式而自身补强用于制造轮胎的橡胶组合物的无机或矿物填料,而无论其颜色和来源(天然或合成的),相对于炭黑,其亦被称为“白填料”或有时被称为“透明填料”,也就是说,其能够在补强作用上替代常规的轮胎级炭黑;这样的填料通常已知其特征为在它的表面上存在羟基(-OH)。

[0058] 含硅类型的无机填料,优选二氧化硅(SiO_2),特别适用作补强无机填料。所使用的二氧化硅可以是本领域技术人员已知的任意的补强二氧化硅,特别是任意的沉淀或热解二氧化硅,其 BET 面积和 CTAB 比表面积都小于 $450\text{m}^2/\text{g}$, 优选 $30\text{--}400\text{m}^2/\text{g}$, 特别地在 $60\text{--}300\text{m}^2/\text{g}$ 之间。对于可高度分散的沉淀二氧化硅(“HDS”),可提及如 Degussa 的 Ultrasil 7000 和 Ultrasil 7005 二氧化硅、Rhodia 的 Zeosil 1165MP、1135MP 和 1115MP 二氧化硅、PPG 的 Hi-Sil EZ150G 二氧化硅或 Huber 的 Zeopol 8715、8745 和 8755 二氧化硅。

[0059] 为了将补强无机填料与二烯弹性体偶联,以熟知的方法使用至少二官能的偶联剂(或键合键),以在所述无机填料(其颗粒表面)和所述二烯弹性体之间提供满意的化学和/或物理性质的连接。特别是使用至少二官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0060] 特别使用多硫化硅烷,根据它们的具体结构其被称为“对称的”或“不对称的”,如在申请 WO 03/002648(或 US 2005/016651) 和 WO 03/002649(或 US 2005/016650) 中所述。

[0061] 对应以下的通式(I)的多硫化硅烷是特别适用的:

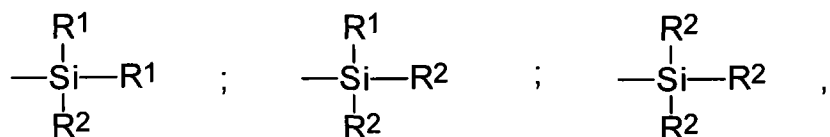
[0062] (I) $\text{Z-A-S}_x\text{-A-Z}$, 其中:

[0063] $-x$ 是 2-8 的整数(优选 2-5);

[0064] $-A$, 是相同或不同的,表示二价烃基(优选 $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ 亚烷基或 $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ 亚芳基,更特别地是 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 亚烷基,特别是 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 亚烷基,尤其是亚丙基);

[0065] $-Z$, 是相同或不同的,对应以下三式中的一个:

[0066]



[0067] 其中:

[0068] $-\text{R}^1$ 基,是未取代或取代的,并且彼此相同或不同,表示 $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_5\text{--C}_{18}$ 环烷基或 $\text{C}_6\text{--C}_{18}$ 芳基(优选 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 烷基、环己基或苯基,特别是 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基,更特别地是甲基和/或乙基),

[0069] $-\text{R}^2$ 基,是未取代或取代的,并且彼此相同或不同,表示 $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ 烷氧基或 $\text{C}_5\text{--C}_{18}$ 环烷氧基(优选是选自 $\text{C}_1\text{--C}_8$ 烷氧基和 $\text{C}_5\text{--C}_8$ 环烷氧基的基团,更特别地是选自 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷氧基的基团,特别是甲氧基和乙氧基),

[0070] 以上定义不是限制性的。

[0071] 在对应上式(I)的多硫化烷氧基硅烷的混合物,特别是常规市售混合物的情况

下,“x”的平均值是分数,优选在 2-5 之间,更优选约为 4。但是,本发明还可有利地使用如二硫化烷氧基硅烷($x = 2$)。

[0072] 对于多硫化硅烷的实例,更特别提及双((C_1-C_4) 烷氧基(C_1-C_4) 烷基甲硅烷基(C_1-C_4) 烷基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),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,特别使用双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,其缩写为 TESPT,式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$;或双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物,其缩写为 TESP,式为 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ 。作为优选实例,还特别提及双(单(C_1-C_4) 烷氧基二(C_1-C_4) 烷基甲硅烷基丙基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),更特别地是双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物,如在上述专利申请 WO 02/083782(或 US 7 217 751)中所述的。

[0073] 对于除了多硫化烷氧基硅烷之外的其它偶联剂实例,特别提及二官能 POS(聚有机硅氧烷)或多硫化羟基硅烷(上式 I 中的 $R^2 = OH$),如在专利申请 WO 02/30939(或 US 6 774 255)、WO 02/31041(或 US 2004/051210)和 WO 2007/061550 中所述的,或具有偶氮二羰基官能团的硅烷或 POS,如在专利申请 WO 2006/125532、WO 2006/125533 和 WO 2006/125534 中所述的。

[0074] 对于其它的多硫化硅烷的实例,提及具有至少一个硫醇($-SH$)官能团(“巯基硅烷”)多硫化硅烷和/或至少一个掩蔽的硫醇官能团的多硫化硅烷,如在专利或专利申请 US 6 849 754、WO 99/09036、WO 2006/023815 和 WO 2007/098080 中所述的。

[0075] 当然,还可使用上述偶联剂的混合物,特别地如在上述申请 WO 2006/125534 中所述的。

[0076] 在本发明的橡胶组合物中,当它们通过无机填料如二氧化硅补强时,偶联剂含量优选在 2-15phr 之间,更优选在 3-12phr 之间。

[0077] 本领域技术人员将理解可将具有另一性质,特别是有机性质的补强填充剂如炭黑用作相当于此部分所述的补强无机填料的填料,只要该补强填料包覆有无机层如二氧化硅或在其表面包括功能性位点,特别是羟基,其需要使用偶联剂以在所述填料和所述弹性体之间形成连接。例如,可提及轮胎用炭黑,如在专利文献 WO 96/37547 和 WO 99/28380 中所述的。

[0078] C) 交联体系

[0079] 所述交联体系优选是硫化体系,即基于硫(或基于供硫剂)和基于主硫化促进剂的体系。除了该基础硫化体系之外,在随后描述的第一非制备阶段过程中和/或在制备阶段过程中加入各种已知的硫化活化剂或助促进剂,如氧化锌、硬脂酸或相当的化合物、或胍衍生物(特别是二苯胍)。

[0080] 所使用的硫的优选含量在 0.5-12phr 之间,特别地在 1-10phr 之间。所使用的主硫化促进剂的优选含量在 0.5-10phr 之间,更优选地在 0.5-5.0phr 之间。

[0081] 可使用能够在硫存在下用作硫化二烯弹性体的促进剂的任意化合物作为促进剂,特别是噻唑及它们的衍生物类型的促进剂,或是二硫代氨基甲酸锌或秋兰姆类型的促进剂。这些主促进剂更优选地选自二硫化 2-巯基苯并噻唑(简称为“MBTS”)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(简称为“CBS”)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(简称为“DCBS”)、N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰胺(简称为“TBBS”)、N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰亚

胺（简称为“TBSI”）及这些化合物的混合物。

[0082] D) 抗氧化剂

[0083] 本发明组合物的特征在于包含在 0.2-10phr 之间,优选在 0.3-6phr 之间,更优选在 0.5-4phr 之间的抗氧化剂。

[0084] 用于本发明组合物中的抗氧化剂是任何能够以已知方式延缓因氧气的作用而导致的硫化橡胶老化的抗氧化剂。

[0085] 特别可提及对苯二胺（简称为“PPD”或“PPDA”）的衍生物,已知其也被称为取代对苯二胺,例如 N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺（更多以简称“6-PPD”为人所知）、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺（简称为“I-PPD”）、苯基-环己基-对苯二胺、N,N'-二(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-二芳基-对苯二胺(DTPD)、二芳基-对苯二胺(DAPD)、2,4,6-三[N-(1,4-二甲基戊基)-对苯二氨基]-1,3,5-三嗪及这些二胺的混合物。

[0086] 还可提及喹啉衍生物（“TMQ”），如 1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉和 6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉。

[0087] 还可提及如在申请 WO 2007/121936 和 WO 2008/055683 中所述的取代二苯胺或取代三苯胺,特别是 4,4'-双(异丙基氨基)三苯胺、4,4'-双(1,3-二甲基丁基氨基)三苯胺或 4,4'-双(1,4-二甲基戊基氨基)三苯胺。

[0088] 还可提及硫代二丙酸二烷基酯或酚类抗氧化剂,特别是在上述的申请 WO 99/02590 中所述的 2,2'-亚甲基双[4-(C₁-C₁₀)烷基-6-(C₁-C₁₀)烷基苯酚]类。

[0089] 当然,在本说明书中,术语“抗氧化剂”可以指一种抗氧化剂化合物或几种抗氧化剂化合物的混合物。

[0090] 优选地,所述抗氧化剂选自取代对苯二胺、取代二苯胺、取代三苯胺、喹啉衍生物及这些化合物的混合物;更优选地,所述抗氧化剂选自取代对苯二胺及该二胺的混合物。

[0091] F) 乙酰丙酮盐

[0092] 本发明组合物的必要特征是它包含在 0.2-10phr 之间的乙酰丙酮铬(III)。

[0093] 在 0.2phr 以下存在目标技术效果不充分的风险,而在 10phr 以下,成本提高,并且存在初始状态和老化后所述组合物的某些机械性能下降的风险。出于这些不同的原因,所述乙酰丙酮铬(III)的含量优选在 0.3-6phr 之间,更优选在 0.5-2.5phr 之间。

[0094] 上述的乙酰丙酮铬(III)或三(乙酰丙酮)铬是熟知的,并且目前以与各种其它的乙酰丙酮金属盐一样的方式主要用作聚合物聚合的催化剂(参见如 US 3 247 175、US 3 313 796、FR 2 087 786 或 GB 1 338 133)。

[0095] F) 其它组分

[0096] 本发明的橡胶组合物还可包含用于轮胎制造的橡胶组合物中常用的全部或部分添加剂,例如增塑剂或增量油,无论增量油本身是芳族或非芳族的,特别是非常轻微的芳族或非芳族油(如石蜡油或氢化的环烷基油、MES 油或 TDAE 油);植物油、醚增塑剂、酯增塑剂(如三油酸甘油酯)、非上述那些的填料如薄片状填料;表现出优选大于 30℃ 的高 T_g 的增塑性烃树脂,如在申请 WO 2005/087859、WO 2006/061064 和 WO 2007/017060 中所述;及这些化合物的混合物;其它抗降解剂或抗老化剂,如抗臭氧剂、硫化促进剂、活化剂或延迟剂、抗返原剂如六亚甲基硫代硫酸钠或 N,N'-间亚苯基-双柠康酰亚胺、亚甲基受体和供体

(如间苯二酚、HMT 或 H3M) 或其它补强树脂、双马来酰亚胺,或用于提高对金属补强部件,特别是黄铜补强部件的粘着的其它体系,例如金属盐如有机钴盐或有机镍盐。本领域技术人员将知道如何按照他的具体需要调节所述组合物的配方。

[0097] 当使用偶联剂时,本发明的橡胶组合物还可包含偶联活化剂,当使用无机填料时还可包含无机填料的遮盖剂,或更通常而言包含加工助剂,其能够以已知的方式通过改善填料在橡胶基质中的分散和降低组合物的粘度而改善它们在原始状态下的加工性能。这些遮盖剂是熟知的(参见如专利申请 WO 2006/125533、WO 2007/017060 和 WO 2007/003408);可提及如羟基硅烷或可水解硅烷,如羟基硅烷或烷基烷氧基硅烷,特别是烷基三乙氧基硅烷,如(1-辛基)三乙氧基硅烷;多元醇(如二醇和三元醇);聚醚(如聚乙二醇);伯胺、仲胺或叔胺(如三烷醇胺);或羟基化的或可水解的聚有机硅氧烷(如 α , ω -二羟基聚有机硅氧烷,特别是 α , ω -二羟基聚二甲基硅氧烷)。

[0098] 根据本发明的一个优选实施方案,特别是在本发明的组合物用于构成金属补强元件的压延基质时,所述组合物还包含至少一种钴化合物与上述乙酰丙酮盐组合,所述钴化合物的含量优选在 0.1-10phr 之间,更优选在 0.3-6phr 之间,特别是在 0.5-4phr 之间。这是因为已发现在这两种化合物之间可存在一定的协同作用,这额外地反映在湿热老化条件下粘合性能的改善。

[0099] 所述钴化合物优选是有机钴化合物,其更优选地选自松香酸盐、乙酸盐、乙酰丙酮盐、苯甲酸盐、丁酸盐、甲酸盐、亚油酸盐、马来酸盐、油酸盐、丙酸盐、妥尔油中脂肪酸盐、环烷酸盐、树脂酸盐、硬脂酸盐及它们的混合物(即盐、络合物或其它混合衍生物),特别是选自松香酸盐、乙酰丙酮盐、妥尔油中脂肪酸盐、环烷酸盐、树脂酸盐及这些化合物的混合物。大多数情况下优选乙酰丙酮钴、妥尔油中脂肪酸钴和环烷酸钴。

[0100] 在此应理解术语“金属补强部件”是指能够补强橡胶基质的任何补强部件,无论它是否完全是金属的,至少其与橡胶接触的表面或外部由金属构成。该补强部件可设置为多种形式,优选独立线(单线)形式、膜(如条或带)形式或线组合的形式,无论这些线相互缠绕(如以电缆形式)、或基本彼此平行(如以线束、连续纤维或短纤维集合体的形式)。

[0101] 在本发明的复合物和轮胎中,该补强部件更优选地设置为单线或线组合的形式,如用本领域技术人员已知的制备电缆或制备绞线的装置和方法制备的电缆或绞线,在此不对其进行描述以保持说明简要。

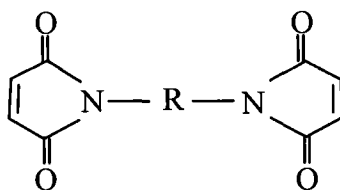
[0102] 如在专利申请 EP-A-648 891 和 WO 98/41682 中所述,优选使用由钢,特别是已知被称为“碳钢”的珠光体(或铁素体-珠光体)碳钢、或不锈钢构成的补强部件。但是,当然可使用其它钢或其它合金。当使用碳钢时,其碳含量优选在 0.1%-1.2%之间(钢的重量%),特别在 0.5%-1.1%之间;更优选在 0.6%-1.0%之间,该含量体现出轮胎所需要的机械性能和线的可行性之间的良好妥协。

[0103] 在专利申请 WO 2005/113666 中已经更详细地描述了可优选使用的所述金属补强部件和钴盐。

[0104] 为了进一步改善本发明组合物的性能,特别是当本发明组合物构成金属补强部件的压延基质时,一个具体实施方案是使用双马来酰亚胺化合物。可在无固化剂的情况下使用的该化合物类型具有很好地适合轮胎的固化动力学,它能够提高其粘合动力学,并且在本发明的组合物中还能够改善在湿老化条件下的粘合界面的耐久性。

[0105] 已知双马来酰亚胺对应下式：

[0106]



[0107] 其中 R 是取代或未取代的、环状或非环的、芳族或脂族烃基，这样的基团可包含选自 O、N 和 S 的杂原子；该基团 R 优选包含 2-24 个碳原子。

[0108] 更优选使用选自以下组中的双马来酰亚胺：N, N' - 亚乙基 - 双马来酰亚胺、N, N' - 亚己基 - 双马来酰亚胺、N, N' - (间亚苯基) - 双马来酰亚胺、N, N' - (对亚苯基) - 双马来酰亚胺、N, N' - (对亚甲苯基) - 双马来酰亚胺、N, N' - (亚甲基二对亚苯基) - 双马来酰亚胺、N, N' - (氧基二对亚苯基) - 双马来酰亚胺及这些化合物的混合物。这样的双马来酰亚胺是本领域技术人员熟知的。

[0109] 在使用补强树脂或双马来酰亚胺的情况下，双马来酰亚胺在本发明组合物中的含量基于橡胶组合物的重量优选为在 0.1-20% 之间，更优选在 1-8% 之间。对于大于所述最大值的含量，存在组合物过硬，并由此减弱组合物的风险；对于低于所述最小值的含量，存在目标技术效果不充分的风险。

[0110] G) 橡胶组合物的制备

[0111] 使用本领域技术人员所熟知的两个连续制备阶段，在合适的混合器中制备所述组合物：最高温度在 110°C -190°C 之间，优选在 130°C -180°C 之间的高温下的热机械加工或捏合的第一阶段（“非制备性”阶段），其后在较低温度下，通常低于 110°C 下的机械加工的第二阶段（“制备性”阶段），其间加入交联体系的成品阶段。

[0112] 例如，所述非制备性阶段在单独的热机械步骤中进行数分钟（如在 2-10 分钟之间），其间将除了交联或硫化体系之外的所有必需的基础组分和其它添加剂加入到合适的混合器，如常规的内部混合器中。在将由此得到的混合物冷却之后，将硫化体系加入到外部混合器如开炼机中，保持在低温下（如在 30°C -100°C 之间）。然后将混合物混合（制备性阶段）数分钟（如在 5-15 分钟之间）。

[0113] 优选地，在非制备性阶段中加入乙酰丙酮铬，同时作为抗氧化剂。但是，本发明还应用于在制备性阶段中加入所有或仅部分该乙酰丙酮盐的情况。

[0114] 随后将由此所得的最终组合物压延成如片的形式，或将其挤出例如形成用于制造半成品或复合物的橡胶型材部件，如胎层、带、底层或其它橡胶块，其可用或可不用金属补强部件加强，以形成例如轮胎结构的一部分。

[0115] 随后可以已知的方式在一般在 130°C -200°C 之间的温度下，优选在压力下进行硫化（或固化）充足的时间，所述时间可在 5-90 分钟之间，这特别取决于固化温度、所采用的硫化体系和所考虑的组合物硫化动力学。

[0116] 本发明涉及在“原始”状态（即固化前）和“固化”或硫化状态（即硫化后）下的橡胶组合物和复合物。

实施例

[0117] A) 本发明的组合物在轮胎中的用途

[0118] 上述本发明的橡胶组合物可用于制造任何由橡胶构成的半成品或成品,特别是用于汽车轮胎,无论该组合物是在轮胎结构的外部或内部。

[0119] 在此应理解“外部”组合物(或混合物)是指面向轮胎外侧的任何由橡胶构成的轮胎部件,也就是说与空气或充气气体接触;作为优选实例特别提及轮胎的胎面、轮胎侧壁或气密层。

[0120] 反之,应理解“内部组合物”(或混合物)表示不面向轮胎外侧的任何由橡胶构成的轮胎部件,也就是说不与空气或充气气体接触,因此实际位于轮胎结构的内部;作为实例特别提及存在于轮胎的胎圈区域的压延混合物、胎体补强件或胎冠补强件。

[0121] 本发明的橡胶组合物还可用于制造金属/橡胶复合物,无论该复合物是否加入到轮胎中。该复合物可以多种形式提供,如加入金属补强部件的层形式、带或条形式、橡胶块形式、或包围金属补强部件的橡胶护套,所述金属补强部件直接与橡胶组合物接触。在包括所述复合物的成品固化结束时在金属和橡胶组合物之间可实现最终粘合;优选该固化在压力下进行。根据本发明的复合物优选用于轮胎,特别是子午线轮胎,以形成该轮胎的胎冠补强件、胎体补强件、或胎圈区域的补强件的全部或部分。

[0122] 例如,附图充分图示了根据本发明具有子午线胎体补强的轮胎1的径向截面,在该一般表示中,所述轮胎例如用于重型汽车或用于客运汽车。

[0123] 轮胎1包括胎冠2、两个轮胎侧壁3、两个胎圈4和从一个胎圈延伸到另一胎圈的胎体补强件7。被胎面包围(出于简要而未在该图中显示)的胎冠2本身以已知的方式由胎冠补强件6补强,胎冠补强件6由例如至少两个叠加的交叉的胎冠层(“工作”胎冠层),其任选地在0角度上包覆有至少一个保护层或一个圈环层。胎体补强件7在各胎圈4上包围有两个胎圈线5,补强件7的弯卷部8的位置如朝向轮胎1的外侧,在此表示为匹配轮毂9。胎体补强件7由至少一个通过“子午”绞线补强的层构成,也就是说这些绞线基本上彼此相互平行,并从一个胎圈延伸到另一胎圈,从而与中线圆周平面(垂直于轮胎转轴的平面,其位于两个胎圈4的中间,并穿过胎冠补强件6的中间)形成在 80° – 90° 之间的角度。

[0124] 当然,轮胎1还以已知的方式包括橡胶或弹性体层10,其通常被称为气密橡胶或气密层,其限定了轮胎的子午向内表面,并且用于保护胎体层不扩散轮胎内部空间的空气。有利地是,特别在重型汽车用轮胎的情况下,它还可包括中间补强弹性体层(未在图中显示),其位于胎体层和气密层之间。

[0125] 根据本发明的轮胎的必要特征是在其结构中包括至少一种本发明的组合物。在“内部”组合物的情况下,该组合物可以是例如包括胎圈线5的胎圈区域4的部分、胎冠补强件6的交错的胎冠层或保护层、形成全部或部分胎体补强件7的层。在“外部”组合物的情况下,该组合物可以例如出现在轮胎的胎面、轮胎侧壁3或气密层10中。

[0126] 根据本发明的一个具体实施方案,本发明的橡胶组合物可有利地用作所有轮胎类型中胎冠补强件6中的压延组合物(由此作为内部混合物),所述轮胎是例如用于客车、厢式货车或重型汽车的轮胎。优选地,在该情况下,本发明的橡胶组合物在硫化状态下(即在固化后)表现出大于4MPa,更优选在6–20MPa之间,例如在6–15MPa之间的E10模量。

[0127] 但是,还可将它有利地用于工业汽车轮胎例如重型汽车轮胎的胎体补强件7中;优选地,在该情况下,本发明的橡胶组合物在硫化状态下表现出小于9MPa,更优选在

4-9MPa 之间的 E10 模量。

[0128] B) 老化测试

[0129] 出于该测试的需要,制备两种橡胶组合物(以下定义为 C-1 和 C-2),表 1 中给出其配方,各种产物的含量以 phr(重量份每 100 份总弹性体,在该实例,所述总弹性体由 100phr 的 NR 构成)表示。

[0130] 对照组合物(C-1)除了弹性体和补强填料(炭黑)之外还主要包含抗氧化剂、氧化锌、硬脂酸、硫和次磺酰胺促进剂、补强树脂(酚醛树脂和亚甲基供体)和作为对于金属补强部件促粘剂的钴盐(环烷酸钴;包含 10 重量%的钴盐当量的 Fluka 产品)。这些组合物用于例如构成轮胎的胎冠补强件的压延橡胶。

[0131] 本发明的组合物 C-2 的差异仅在于还存在 1.6phr 的乙酰丙酮铬(III)化合物。

[0132] 这些组合物以以下方法制备:将除了硫化体系之外的补强填料(炭黑)、二烯弹性体(NR)、抗氧化剂和(若合适)所述乙酰丙酮盐以及各种其它成分连续加入到内混合器中,初始容器温度为约 60℃;由此该混合器大约充满 70%(体积%)。然后在约 2-4 分钟的步骤中进行热机械加工(非制备阶段),直至达到 165℃的最大“滴下”温度(“dropping”temperature)。回收由此所得的混合物并冷却,然后在 30℃下将硫和次磺酸酰胺型促进剂加入外混合器(homofinisher),将混合物混合(制备阶段)数分钟。

[0133] 然后将由此所得的组合物压延成片形式(2-3mm 厚度),一方面用于测试它们的物理或机械性能,另一方面用于进行老化测试。

[0134] 随附的表 2 中列出了这些组合物的机械性能。应注意除了在所述的乙酰丙酮铬(根据本发明的组合物 C-2)的存在下断裂伸长率有利地更高之外,这两个组合物都具有基本相当的性质。

[0135] 在固化(25min, 150℃下)组合物之后,将橡胶块放置在 55℃温度和 60%的相对湿度下的烘箱中一周至数周,以对比在该加速老化过程中组合物的抗氧化剂含量的下降动力学。通过已知的 HPLC(高性能液相色谱)技术测试抗氧化剂的含量,一方面在初始状态下,在未老化即在固化后直接得到的测试样品上进行,另一方面在老化 1-6 周后进行。

[0136] 在表 3 中给出所得结果。组合物中的抗氧化剂含量以相对单位表示,选择初始状态(即在固化后)下的对照组合物作为基准 100。

[0137] 从表 3 中,首先发现出人意料地是乙酰丙酮铬的存在能够在固化后立即(初始状态)显著减少(约 5%)组合物中抗氧化剂的损失。

[0138] 此外,在加速热老化之后,应注意无论老化时间,与对照组合物相比,乙酰丙酮铬的存在可显著减少抗氧化剂随时间的消耗。

[0139] 综上所述,以上热老化测试清楚地证实了加入乙酰丙酮铬作为抗降解剂可显著减少橡胶组合物中抗氧化剂的消耗,由此使得硫化橡胶,并因此使包含它们的轮胎由于受到更好的抗氧化老化保护而具有潜在改善的寿命。

[0140] 表 1

[0141]

橡胶组合物的配方(phr):	C-1	C-2
二烯弹性体(1)	100	100

炭黑 (2)	55	55
抗氧化剂 (3)	2.3	2.3
氧化锌	8	8
硬脂酸	0.2	0.2
亚甲基受体 (4)	0.7	0.7
亚甲基供体 (5)	2.0	2.0
钴化合物 (6)	1.8	1.8
乙酰丙酮铬 (7)	—	1.6
抗返原剂 (8)	1.8	1.8
硫	5	5
次磺酰胺促进剂 (9)	0.7	0.7

[0142] (1) 天然橡胶；

[0143] (2) N326 (根据标准 ASTM D-1765 的名称)；

[0144] (3) N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺；

[0145] (“Santoflex 6PPD”, 购自 Flexsys)；

[0146] (4) 间苯二酚 (Sumitomo)；

[0147] (5) HMT (六亚甲基四胺 -Degussa)；

[0148] (6) 环烷酸钴 (Fluka- 产品号 60830)；

[0149] (7) $C_{15}H_{21}CrO_6 \cdot xH_2O$ (Aldrich- 产品号 21679-31-2)；

[0150] (8) 六亚甲基硫代硫酸钠 (“Duralink HTS”, 购自 Flexsys)；

[0151] (9) N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰胺；

[0152] (“Santocure TBBS”, 购自 Flexsys)。

[0153] 表 2

[0154]

组合物序号	C-1	C-2
<u>固化前的性能:</u>		
门尼(MU)	73	74
T5 (min)	7	7
T ₉₅ (min)	15	14
<u>固化后的性能</u>		
E10 (MPa)	7.2	6.3
E100 (MPa)	1.78	1.4
E300 (MPa)	0.9	0.7
断裂应力(MPa)	27	27
断裂伸长率(%)	360	400

[0155] 表 3

[0156]

橡胶组合物中抗氧化剂 的重量%(相对单位)	C-1	C-2
初始状态(固化后)	100	105
老化 1 周后	77	84
老化 2 周后	67	78
老化 4 周后	40	50
老化 6 周后	25	33

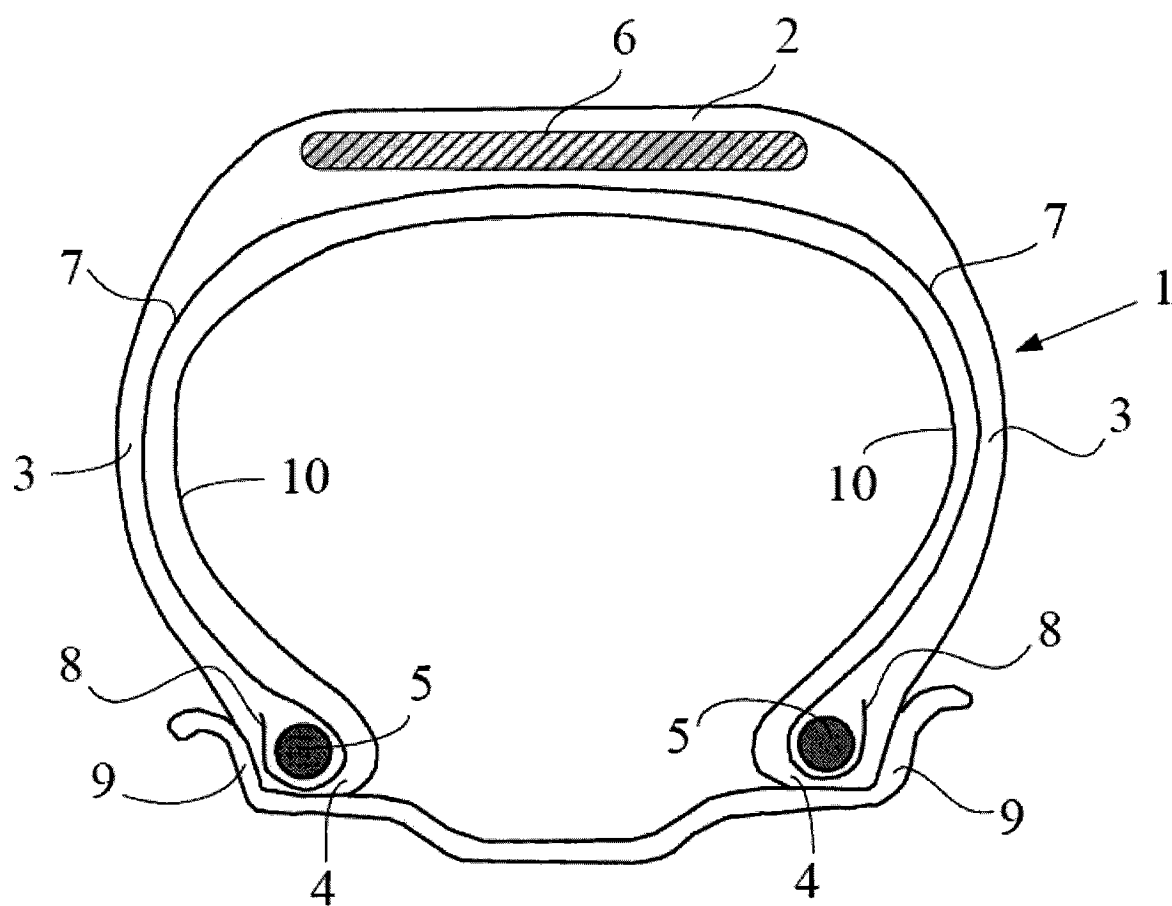


图 1