



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107207785 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(21)申请号 201680006029.8

(22)申请日 2016.01.20

(30)优先权数据

1550458 2015.01.21 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.07.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/051054 2016.01.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/116471 FR 2016.07.28

(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 D·杜瓦诺 A-L·蒂耶

O·加瓦尔-隆恰

(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 周玉梅

(51)Int.Cl.

*C08L 7/00*(2006.01)

*C08L 9/00*(2006.01)

*C08L 21/00*(2006.01)

*C08L 61/12*(2006.01)

*C08K 3/04*(2006.01)

*C08K 5/07*(2006.01)

*C08K 5/13*(2006.01)

*C08G 8/22*(2006.01)

*C08G 8/20*(2006.01)

*B60C 1/00*(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

高刚性的橡胶组合物

(57)摘要

本发明涉及橡胶组合物,其包含至少一种酚-醛树脂,所述酚-醛树脂由至少一种芳族多酚和至少一种芳族多醛制得,所述芳族多酚包含至少一个芳族环,所述芳族环在相对于彼此的间位上具有至少两个羟基官能团,羟基官能团中的至少一者的两个邻位未被取代;所述芳族多醛选自1,3-苯二甲醛、1,4-苯二甲醛以及所述化合物的混合物。

1. 一种橡胶组合物,其特征在於所述橡胶组合物包含至少一种酚/醛树脂,所述酚/醛树脂基于:

-至少一种芳族多酚,其包含至少一个芳族环,所述芳族环在相对于彼此的间位上带有至少两个羟基官能团,羟基官能团中的至少一者的两个邻位未被取代,以及

-至少一种芳族多醛,其选自1,3-苯二甲醛、1,4-苯二甲醛以及这些化合物的混合物。

2. 根据前述权利要求所述的橡胶组合物,其中芳族多酚的芳族环在相对于彼此的间位上带有三个羟基官能团。

3. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中每个羟基官能团的两个邻位未被取代。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的橡胶组合物,其中芳族多酚的芳族环的剩余部分未被取代。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的橡胶组合物,其中芳族多酚包含数个芳族环,这些芳族环中的至少两个各自在相对于彼此的间位上带有至少两个羟基官能团,至少一个芳族环的羟基官能团中的至少一者的两个邻位未被取代。

6. 根据前述权利要求所述的橡胶组合物,其中芳族多酚的至少一个芳族环在相对于彼此的间位上带有三个羟基官能团。

7. 根据权利要求5或6所述的橡胶组合物,其中至少一个芳族环中的每个羟基官能团的两个邻位未被取代。

8. 根据权利要求5至7中任一项所述的橡胶组合物,其中每个芳族环中的每个羟基官能团的两个邻位未被取代。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的橡胶组合物,其中芳族多酚的芳族环或每个芳族环为苯环。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的橡胶组合物,其中芳族多酚选自间苯二酚、间苯三酚、2,2',4,4'-四羟基二苯基硫化物、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、从这些酚的至少一种预缩合的树脂以及这些化合物的混合物。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的橡胶组合物,其中芳族多醛为1,4-苯二甲醛。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的橡胶组合物,其包含选自如下的二烯弹性体:聚丁二烯、合成聚异戊二烯、天然橡胶、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物。

13. 一种用于制备橡胶组合物的方法,其特征在於所述方法包括混合以下物质的步骤:

-至少一种弹性体,

-至少一种芳族多酚,其包含至少一个芳族环,所述芳族环在相对于彼此的间位上带有至少两个羟基官能团,羟基官能团中的至少一者的两个邻位未被取代,以及

-至少一种芳族多醛,其选自1,3-苯二甲醛、1,4-苯二甲醛以及这些化合物的混合物。

14. 根据前述权利要求所述的方法,其包括以下步骤:

-在第一步过程中,将增强填料引入二烯弹性体中,热机械捏合所有物质直至达到最大温度,所述最大温度在110°C和190°C之间;

-将组合的混合物冷却至小于100°C的温度;

-然后在第二步过程中,引入交联体系、芳族多酚和芳族多醛;

-捏合所有物质直至最大温度,所述最大温度小于110°C。

15. 一种橡胶复合物,其由嵌入橡胶组合物中的至少一个增强元件增强,其特征在于所述橡胶组合物为根据权利要求1至12中任一项所述的橡胶组合物。

16. 一种轮胎(1),其特征在于所述轮胎包括根据权利要求1至12中任一项所述的橡胶组合物或根据前述权利要求所述的橡胶复合物。

## 高刚性的橡胶组合物

[0001] 本发明涉及橡胶组合物、用于制备该组合物的方法、橡胶复合物以及轮胎。

[0002] 已知的是在一些轮胎部件中使用在轮胎的小应变过程中具有高刚度的橡胶组合物。抗小应变性为轮胎用以响应其所经受的应力而必须具有的性能之一。

[0003] 高刚度可通过使用被称作浓缩的硫化体系亦即特别地包含较高含量的硫和硫化促进剂的硫化体系来获得。

[0004] 然而,这种浓缩的硫化体系对未固化组合物的老化有不利的影晌。因此,当组合物为半成品如橡胶带的形式时,硫可迁移至半成品的表面。这种现象被称作风化,导致对半成品在其长期储存过程中的初步粘合的不利影响并因此导致在制备轮胎过程中半成品之间的粘合性下降。

[0005] 此外,包含浓缩的硫化体系的未固化组合物的储存易于导致组合物在其硫化过程中的相位延迟减小,亦即在开始硫化之前的时间减小。因此,组合物可在某些形成工具中开始过早地固化,而且易于改变硫化动力学并减小硫化效率。

[0006] 这种浓缩的硫化体系还对在固化状态下的老化有不利的影晌。事实上,特别是在例如断裂伸长的极限值下,观察到固化组合物的机械性能变差。

[0007] 另外高刚度可通过增加增强填料的含量来获得。

[0008] 然而,以已知的方式,通过增加填料的含量来增加橡胶组合物的刚度可对滞后性质有不利的影晌并由此对轮胎的滚动阻力性质有不利的影晌。但是,降低轮胎的滚动阻力以减小燃料消耗并由此保护环境是一个持续的目标。

[0009] 最后,高刚度可通过引入某些增强树脂(如在W0 02/10269中所公开)来获得。

[0010] 通常,刚度的增加通过引入基于亚甲基受体/供体体系的增强树脂来获得。术语“亚甲基受体”和“亚甲基供体”为本领域技术人员所公知,广泛用于表示能够一起反应以通过缩合产生三维增强树脂的化合物,所述三维增强树脂将变得一方面与增强填料/弹性体网络互相重叠和贯穿,另一方面与弹性体/硫网络(如果交联剂为硫)互相重叠和贯穿。亚甲基受体与能够使其交联或固化的硬化剂(还通常被称为“亚甲基供体”)结合。这样的亚甲基受体和供体的例子在W0 02/10269中有描述。

[0011] 通常用在轮胎橡胶组合物中的亚甲基供体为六亚甲基四胺(缩写为HMT)或六甲氧甲基三聚氰胺(缩写为HMMM或H3M)或六乙氧甲基三聚氰胺。

[0012] 通常用在轮胎橡胶组合物中的亚甲基受体为预缩合的酚醛树脂。

[0013] 然而,通常用作亚甲基受体的酚醛树脂与作为亚甲基供体的HMT或H3M的结合在橡胶组合物的硫化过程中产生甲醛。但是,由于这些化合物的环境影响以及与该类化合物有关的规定(特别是欧洲规定)的最新进展,可取的是从橡胶组合物中减少或甚至最终除去甲醛。

[0014] 本发明的主题为通过具有低环境影响的化合物所硬化的橡胶组合物,其刚度在使用橡胶组合物的高温范围内(特别是对于范围直至150°C的温度而言)得以保持。

[0015] 为此目的,本发明的主题为包含至少一种酚/醛树脂的橡胶组合物,所述酚/醛树脂基于:

[0016] -至少一种芳族多酚,其包含至少一个芳族环,所述芳族环在相对于彼此的间位上带有至少两个羟基官能团,羟基官能团中的至少一者的两个邻位未被取代,以及

[0017] -至少一种芳族多醛,其选自1,3-苯二甲醛、1,4-苯二甲醛以及这些化合物的混合物。

[0018] 出乎意料地,申请人在其研究过程中发现不同于常规的亚甲基供体,根据本发明的组合物的芳族多醛能够避免产生甲醛。

[0019] 此外,相较于包含亚甲基供体HMT或H3M的常规橡胶组合物,根据本发明的组合物的芳族多醛与芳族多酚的特定结合能够获得在低应变下具有极大改进的刚度的橡胶组合物。

[0020] 最后,根据本发明的组合物的芳族多醛与芳族多酚的特定结合随着温度增加也能够保持高刚度。

[0021] 表述“树脂基于”当然应被理解为意指树脂包含用于该树脂的各个基本成分的混合物和/或反应产物,优选仅用于该树脂的各个基本成分的反应产物,一些基本成分有可能旨在或能够至少部分地在用于制造组合物、复合物或轮胎的方法的各个阶段过程中,特别是在固化阶段的过程中与彼此或与其最接近的周围化学物质反应。

[0022] “相对于彼此的间位”旨在意指芳族环中彼此被芳族环的单个其它的碳分开的碳带有羟基官能团。

[0023] “官能团的邻位”旨在意指由与芳族环中带有官能团的碳紧邻的芳族环的碳所占有的位置。

[0024] 橡胶组合物因此包含至少一种(亦即一种或多种)交联的增强树脂,该增强树脂由酚/醛树脂组成;该酚/醛树脂基于至少一种(亦即一种或多种)芳族多醛和至少一种(亦即一种或多种)芳族多酚,所述成分将在下文详细描述。

[0025] 本发明的另一主题为用于制备橡胶组合物的方法,所述方法包括混合以下物质的步骤:

[0026] -至少一种弹性体,

[0027] -至少一种芳族多酚,其包含至少一个芳族环,所述芳族环在相对于彼此的间位上带有至少两个羟基官能团,羟基官能团中的至少一者的两个邻位未被取代,以及

[0028] -至少一种芳族多醛,其选自1,3-苯二甲醛、1,4-苯二甲醛以及这些化合物的混合物。

[0029] 本发明的另一主题为用至少一个增强元件增强的橡胶复合物,所述增强元件嵌入如上所述的橡胶组合物中。

[0030] 本发明的另一主题为包括如上所述的橡胶组合物或如上所述的橡胶复合物的轮胎。

[0031] 橡胶组合物旨在意指组合物包含至少一种弹性体或橡胶(这两个术语是同义的)以及至少一种其它组分。橡胶组合物因此包含使至少所述其它组分分散在其中的弹性体基质或橡胶基质。橡胶组合物在未固化(非交联)状态下为塑性态而在固化(交联)状态下为弹性态,但从未为液态。橡胶组合物一定不能与弹性体胶乳相混淆,所述弹性体胶乳为液态的组合物,其包含液体溶剂(通常为水)以及在液体溶剂中分散以形成乳液的至少一种弹性体或橡胶。因此,橡胶组合物不是水性粘合组合物。

[0032] 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。缩写“phr”表示每100份弹性体的重量份。

[0033] 此外,通过表述“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(即不包括端点a和b),而通过表述“a至b”表示的任何数值范围意指从端点“a”延伸直至端点“b”的数值范围,即包括严格端点“a”和“b”。

[0034] 橡胶组合物的芳族多酚

[0035] 在优选的实施方案中,芳族多酚的芳族环在相对于彼此的间位上带有三个羟基官能团。

[0036] 每个羟基官能团的两个邻位优选未被取代。这旨在意指位于羟基化碳原子(即,其带有羟基官能团)的任一侧(邻位)的两个碳原子仅带有氢原子。

[0037] 甚至更优选地,芳族多酚中芳族环的剩余部分未被取代。这旨在意指芳族环的剩余部分的其它碳原子(除了带有羟基官能团的碳原子之外的那些)仅带有氢原子。

[0038] 在一个实施方案中,芳族多酚包含数个芳族环,这些芳族环中的至少两个各自在相对于彼此的间位上带有至少两个羟基官能团,至少一个芳族环的羟基官能团中的至少一者的两个邻位未被取代。

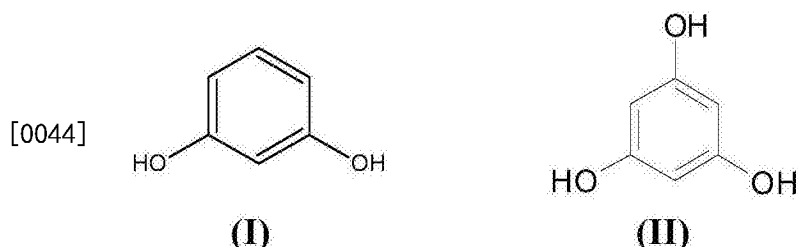
[0039] 在优选的实施方案中,芳族多酚的至少一个芳族环在相对于彼此的间位上带有三个羟基官能团。

[0040] 至少一个芳族环中的每个羟基官能团的两个邻位优选未被取代。

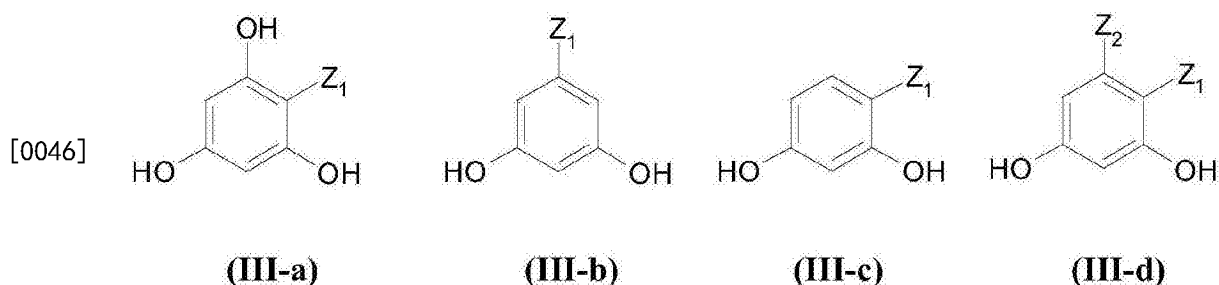
[0041] 甚至更优选地,每个芳族环中的每个羟基官能团的两个邻位未被取代。

[0042] 有利地,芳族多酚的芳族环或每个芳族环为苯环。

[0043] 作为包含仅一个芳族环的芳族多酚的例子,可以特别提及间苯二酚和间苯三酚,作为提示,其展开式为:

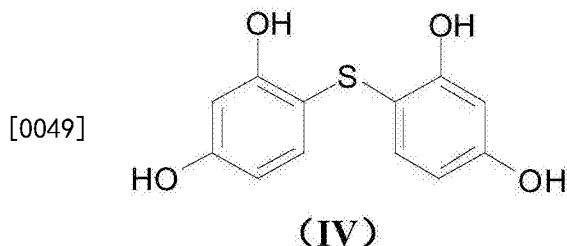


[0045] 举例而言,在芳族多酚包含数个芳族环的情况中,这些芳族环中的至少两个相同或不同,选自具有以下通式的那些:

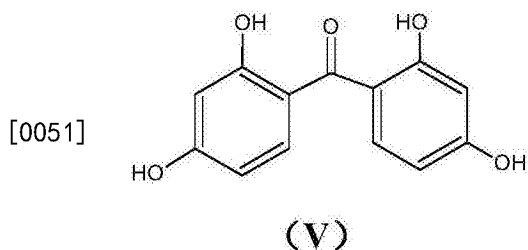


[0047] 其中,如果在相同的芳族环上存在数个符号 $Z_1$ 和 $Z_2$ ,符号 $Z_1$ 和 $Z_2$ 相同或不同,表示原子(例如碳、硫或氧)或连接基团,所述连接基团根据定义为至少二价的并且将至少这两个芳族环连接至芳族多酚分子的剩余部分。

[0048] 芳族多酚的另一例子为具有以下展开式的2,2',4,4'-四羟基二苯基硫化物:



[0050] 芳族多酚的另一例子为具有以下展开式的2,2',4,4'-四羟基二苯基二苯甲酮:



[0052] 应注意每种化合物IV和V为(式III-c的)包含两个芳族环的芳族多酚,其中每个芳族环在相对于彼此的间位上带有至少两个(在该情况中为两个)羟基官能团。

[0053] 应注意,在根据式III-b的包含至少一个芳族环的芳族多酚的情况中,至少一个芳族环中的每个羟基官能团的两个邻位未被取代。在根据式III-b的包含数个芳族环的芳族多酚的情况中,每个芳族环中的每个羟基官能团的两个邻位未被取代。

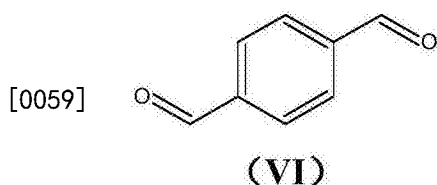
[0054] 根据本发明的一个实施方案,芳族多酚选自间苯二酚(I)、间苯三酚(II)、2,2',4,4'-四羟基二苯基硫化物(IV)、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮(V)、从这些酚的至少一种预缩合的树脂以及这些化合物的混合物。在特别有利的实施方案中,芳族多酚为间苯三酚。

[0055] 在芳族多酚为从这些酚的至少一种预缩合的树脂的实施方案中,该树脂优选包含重复的单元,该单元包含在相对于彼此的间位上带有至少两个羟基官能团的芳族环。在该树脂未包含重复的单元的情况中,该树脂包含至少一个在相对于彼此的间位上带有至少两个羟基官能团的芳族环。

[0056] 橡胶组合物的芳族多醛

[0057] 根据本发明,芳族多醛选自1,3-苯二甲醛、1,4-苯二甲醛以及这些化合物的混合物。

[0058] 在特别有利的实施方案中,芳族多醛为1,4-苯二甲醛,作为提示,其具有以下展开化学式:



[0060] 组合物优选不具有甲醛。

[0061] 当酚/醛树脂基于其中至少一种为根据本发明的芳族多醛的数种醛时,除了根据本发明的芳族多醛之外的每种醛优选不同于甲醛。组合物则还优选不具有甲醛。

[0062] 换言之并且优选地,酚/醛树脂的醛或每种醛不同于甲醛。

[0063] “不具有甲醛”旨在意指以一种或多种醛的总重量计,甲醛的重量含量严格小于

1%。

[0064] 在一些实施方案中,组合物能够包含甲醛。优选地,组合物则包含以一种或多种醛的总重量计的小于或等于10%,优选小于或等于5%,更优选小于或等于2%的甲醛重量含量。

#### [0065] 橡胶组合物

[0066] 在一些实施方案中,使用的芳族多醛的量为0.1至14phr。同样地,使用的芳族多酚的量为0.1至14phr。

[0067] 在这些实施方案中,在固化状态下,橡胶组合物根据1998年的标准ASTM D 412(测试试样C)测得的在10%伸长下的标称割线模量即MA10为5至39MPa,优选10至39MPa,更优选20至39MPa,甚至更优选30至39MPa。

[0068] 橡胶组合物优选包含二烯弹性体。

[0069] “二烯”类型的弹性体或橡胶(这两个术语是同义的)旨在通常意指至少部分(即均聚物或共聚物)得自二烯单体(带有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)的弹性体。

[0070] 特别优选地,橡胶组合物的二烯弹性体选自聚丁二烯(BR)、合成聚异戊二烯(IR)、天然橡胶(NR)、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物以及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)、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)以及这些共聚物的混合物。

[0071] 橡胶组合物可以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有可能与除了二烯弹性体之外的任何类型的合成弹性体,或者甚至与除了弹性体之外的聚合物(例如热塑性聚合物)组合使用。

[0072] 橡胶组合物优选包含增强填料。

[0073] 当使用增强填料时,可以使用已知能够增强可用于制造轮胎的橡胶组合物的任何类型的增强填料,例如有机填料如炭黑,增强无机填料如二氧化硅,或这两类填料的共混物,特别是炭黑和二氧化硅的共混物。

[0074] 所有常规用于轮胎的炭黑(“轮胎级”炭黑)都适合作为炭黑。将更特别地提及例如100、200或300系列的增强炭黑(ASTM级)。

[0075] 在使用炭黑和异戊二烯弹性体的情况中,炭黑可以例如已经以母料的形式被引入异戊二烯弹性体中(参见例如申请WO 97/36724或WO 99/16600)。

[0076] 作为除了炭黑之外的有机填料的例子,可以提及如在申请WO-A-2006/069792和WO-A-2006/069793中所描述的官能化聚乙烯基芳族有机填料。

[0077] 在本申请中根据定义,“增强无机填料”应被理解为意指任何无机或矿物填料,不论其颜色和其来源(天然或合成),其相较于炭黑也被称作“白填料”、“透明填料”甚或“非黑填料”,该增强无机填料能够单独增强旨在用于制造轮胎的橡胶组合物而无需除了中间偶联剂之外的手段,换言之,该增强无机填料在增强作用上能够代替常规轮胎级炭黑。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。

[0078] 以何种物理状态提供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,增强无机填料也旨在意指不同的增强无机填料的混合物,特别是如下所述的高度可分散的硅质和/或铝质填料的混合物。

[0079] 硅质类型的矿物填料,特别是二氧化硅( $\text{SiO}_2$ ),或者铝质类型的矿物填料,特别是

氧化铝 ( $Al_2O_3$ ) 特别适合作为增强无机填料。所用的二氧化硅可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 $450m^2/g$ ,优选为30至 $400m^2/g$ 的任何沉淀二氧化硅或热解二氧化硅。作为高度可分散的沉淀二氧化硅(“HDS”),将提及例如来自Evonik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8755二氧化硅或者如在申请WO 03/16837中所述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0080] 最后,本领域技术人员将理解可以使用具有另一性质(特别是有有机性质)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以在填料与弹性体之间形成结合的官能位点,特别是羟基位点。

[0081] 总增强填料(炭黑和/或增强无机填料例如二氧化硅)的含量优选在5至120phr,更优选5至100phr,甚至更优选5至90phr的范围内。

[0082] 总增强填料的含量优选在10至120phr,更优选10至100phr,甚至更优选10至90phr的范围内。

[0083] 总增强填料的含量更优选在20至120phr,更优选20至100phr,甚至更优选20至90phr的范围内。

[0084] 总增强填料的含量甚至更优选在30至120phr,更优选30至100phr,甚至更优选30至90phr的范围内。

[0085] 炭黑能够有利地构成唯一的增强填料或主要的增强填料。当然,有可能使用仅一种炭黑或者具有不同ASTM级的数种炭黑的共混物。炭黑也能够与其它增强填料,特别是如上所述的增强无机填料(特别是二氧化硅)共混使用。

[0086] 当无机填料(例如二氧化硅)在橡胶组合物中单独或与炭黑共混使用时,其含量在0至70phr,优选0至50phr,还特别是5至70phr的范围内,并且该比例甚至更优选地为5至50phr,特别是5至40phr。

[0087] 橡胶组合物优选包含各种添加剂。

[0088] 橡胶组合物还可以包含在旨在用于制造轮胎的弹性体组合物中常规使用的所有或一些标准添加剂,例如增塑剂或增量油(无论增量油为芳族或非芳族性质)、颜料、保护剂(例如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂、抗氧化剂)、抗疲劳剂或助粘剂。

[0089] 橡胶组合物优选包含交联体系,更优选硫化体系。

[0090] 硫化体系包含供硫剂,例如硫。

[0091] 硫化体系优选包含硫化活化剂,例如氧化锌和硬脂酸。

[0092] 硫化体系优选包含硫化促进剂和/或硫化阻滞剂。

[0093] 以在0.5至10phr的范围内,更优选在0.5至8.0phr的范围内的优选含量使用硫或供硫剂。以在0.5至15phr的范围内的优选含量使用组合的硫化促进剂、阻滞剂和活化剂。以在0.5至12phr的范围内的优选含量使用一种硫化活化剂或数种硫化活化剂。

[0094] 合适的交联体系优选基于硫和主硫化促进剂,特别是基于次磺酰胺型促进剂。除了该硫化体系之外,还有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、胍衍生物(特别是二苯胍)等。

[0095] 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。这些促进剂更优选地选自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(缩写为“CBS”)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“DCBS”)、N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰胺(缩写为“TBBS”)、N-(叔丁基)-2-苯并噻唑磺酰亚胺(缩写为“TBSI”)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(缩写为“ZBEC”)以及这些化合物的混合物。优选使用次磺酰胺型主促进剂。

[0096] 橡胶组合物可以为未固化形式,换言之未经硫化的。橡胶组合物可以为固化形式,换言之经硫化的。

[0097] 橡胶组合物可以优选以层的形式在轮胎中使用。层旨在意指具有任何形状和任何厚度的三维元件,尤其是片材、带材或其它具有任何横截面(例如矩形或三角形)的元件。

[0098] 根据本发明的橡胶复合物

[0099] 橡胶复合物用至少一个增强元件来增强,所述增强元件嵌入根据本发明的橡胶组合物中。

[0100] 该橡胶复合物能够根据包括至少如下步骤的方法制得:

[0101] -在第一步骤的过程中,使至少一个增强元件与橡胶组合物(或弹性体;这两个术语是同义的)结合从而形成用增强元件增强的橡胶复合物;

[0102] -然后,在第二步骤的过程中,通过固化如通过硫化并优选在压力下进行交联,以这种方式形成复合物。

[0103] 在增强元件中,可以提及织物增强元件、金属增强元件或织物-金属混合增强元件。

[0104] “织物”以本领域技术人员公知的方式旨在意指由非金属物质的物质(无论其为天然的还是合成的)制成的任何材料,其能够通过任何合适的转换方法转换成丝线或纤维。例如可以提及而限于以下的例子:聚合物纺丝方法,例如熔融纺丝、溶液纺丝或凝胶纺丝。

[0105] 该织物材料可以由丝线或纤维组成,或者由从丝线或纤维制成的织品(例如具有经线和纬线的机织品,或者具有交叉线的斜纹织品)组成。

[0106] 本发明的该织物材料优选地选自单丝(或单独丝线)、多丝纤维、这些丝线或纤维的组件以及这些材料的混合物。其更特别地为单丝、多丝纤维或合股纱线。

[0107] 术语丝线或纤维通常旨在意指具有相对于其横截面更大长度的任何细长元件,无论该横截面的形状如何,例如圆形、椭圆形、矩形、方形或甚至扁平,该丝线有可能笔直或不笔直,例如扭曲或波状。其横截面的最大直径优选小于5mm,更优选小于3mm。

[0108] 该丝线或纤维可以呈现任何已知的形状。例如,其可以是较大直径(例如且优选等于或大于50 $\mu\text{m}$ )的独立单丝,多丝纤维(由多个较小直径(通常小于30 $\mu\text{m}$ )的独立长丝组成),由数个捻合或缆合在一起的织物纤维或单丝形成的织物合股纱线或帘线,或者丝线或纤维的组件、群组或排列,例如包括如沿着主要方向(无论是否笔直)对齐组合在一起的数个这些单丝、纤维、合股纱线或帘线的带或条。

[0109] 织物材料可以由有机物质、聚合物物质或无机物质制得。

[0110] 作为无机物质的例子,将提及玻璃或碳。

[0111] 本发明优选由热塑性和非热塑性类型的聚合物物质制成的材料来实施。

[0112] 作为非热塑性类型的聚合物物质的例子,将提及例如芳纶(芳族聚酰胺)以及天然

和人造的纤维素,例如棉、人造丝、亚麻或大麻。

[0113] 作为热塑性类型的聚合物物质的例子,将优选提及脂族聚酰胺和聚酯。在脂族聚酰胺中,可以特别地提及聚酰胺4-6、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)。

[0114] 根据定义,金属丝线旨在意指主要(即大于50重量%)或完全(100重量%)由金属材料制成的一种或多种丝状元件。金属材料优选为钢,更优选为有利地包含在0.4重量%和1.2重量%之间的碳的珠光体(或铁素体-珠光体)碳钢。

[0115] 金属增强元件可以为单丝、包括数个金属单丝的帘线或包括数个帘线的多线股绳(则被称作线股)。

[0116] 在增强元件包括数个金属单丝或数个线股的优选情况中,金属单丝或线股通过捻合或绞合进行组装。要回顾的是,存在两种用于组装的可能技术:

[0117] -或者通过捻合:金属单丝或线股经受围绕其自身轴线的集体捻合和单独捻合,从而在每个单丝或线股上产生解捻转矩:

[0118] -或者通过绞合:金属单丝或线股仅经受围绕其自身轴线的集体捻合而未经受单独捻合。

[0119] 增强元件任选地包括数个单丝并且为原位橡胶化的类型,即增强元件在其实际制备过程中从内侧通过填充橡胶来橡胶化。这样的金属丝状元件是本领域技术人员已知的。填充橡胶的组合物可以与将增强元件嵌入其中的橡胶组合物相同或不同。

[0120] 每个增强元件在其为织物时则优选涂布有粘合组合物或粘合剂的层。所使用的粘合剂为例如RFL(间苯二酚-甲醛-乳胶)类型或者例如如在公开W02013017421、W02013017422、W02013017423或W02015007642中所描述的。因此,根据本发明的橡胶组合物与粘合组合物直接接触。粘合组合物插置于根据本发明的橡胶组合物与增强元件之间。

[0121] 根据本发明的轮胎

[0122] 这样的轮胎例如为旨在装配在如下车辆上的那些轮胎:客运型机动车辆、SUV(“运动型多用途车”)、两轮车辆(尤其是自行车和摩托车)、航空器,或选自货车、“重型负荷”车辆(即地铁、大客车、重型道路运输车辆(卡车、牵引车、拖车)、越野车辆(如农业或土木工程机械))及其它运输或搬运车辆的工业车辆。

[0123] 举例而言,单幅附图非常示意性地(不以特定比例观察)显示了根据本发明的用于重型负荷类型车辆的轮胎的径向截面。

[0124] 该轮胎1包括由胎冠增强件或带束层6增强的胎冠2、两个胎侧3和两个胎圈4,这些胎圈4中的每一个由胎圈线5增强。胎冠2被胎面覆盖,胎面在该示意图中未示出。胎体增强件7在每个胎圈4中围绕两根胎圈线5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在此处显示为装配至其轮辋9上。胎体增强件7以本身已知的方式由至少一个帘布层组成,所述帘布层由“径向”帘线(例如由金属制得)增强,即这些帘线几乎彼此平行地设置,并从一个胎圈延伸至另一胎圈,从而与圆周中平面(垂直于轮胎旋转轴线的平面,其位于离两个胎圈4的中间距离处,并经过胎冠增强件6的中央)形成在80°和90°之间的角度。

[0125] 本发明的该轮胎1例如具有的特征在于,至少一个胎冠增强件6和/或其胎体增强件7包括根据本发明的橡胶组合物或复合物。当然,本发明涉及上述主题,即在未固化态(在

固化或硫化之前)和固化态(在固化之后)下的橡胶复合物和轮胎。

[0126] 根据本发明的方法

[0127] 以上和以下所述的制备方法能够制得根据本发明的组合物。

[0128] 橡胶组合物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得：

[0129] -在高温(高达在110°C和190°C之间,优选在130°C和180°C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),

[0130] -接着是在下至通常小于110°C,例如在40°C和100°C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。

[0131] 在一个实施方案中,该方法包括如下步骤:

[0132] -在第一(“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°C和190°C之间的最大温度;

[0133] -将组合的混合物冷却至小于100°C的温度;

[0134] -然后在第二(“制备”)步骤过程中,引入交联体系、芳族多醛和芳族多酚;

[0135] -捏合所有物质直至小于110°C的最大温度。

[0136] 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,首先将所有需要的基本成分(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,然后其次例如在捏合一至两分钟之后,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。在该非制备阶段中的总捏合时间优选在1和15分钟之间。

[0137] 在冷却由此获得的混合物之后,然后将交联体系、芳族多醛和芳族多酚引入保持在低温(例如在40°C和100°C之间)下的开放式混合器(例如开炼机)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。

[0138] 随后能够将由此获得的最终组合物例如以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例如以形成用在制造轮胎中的橡胶成型件。

[0139] 类似于根据本发明的复合物,用于制备轮胎的方法包括:

[0140] -以上所述的制备组合物的步骤,以及

[0141] -例如通过硫化并优选在压力下使该组合物交联的步骤,从而形成根据本发明的轮胎。

[0142] 本发明及其优点将容易根据如下示例性实施方案加以理解。

[0143] 本发明的示例性实施方案以及对比测试

[0144] 这些测试证明:

[0145] -相较于使用基于亚甲基受体和作为亚甲基供体的HMT或H3M的常规增强树脂的橡胶组合物,本橡胶组合物的刚度得以极大地改进,以及

[0146] -本橡胶组合物的刚度在高温(特别是对于范围直至150°C的温度而言)下得以保持。

[0147] 此外,根据本发明的组合物的酚/醛树脂不具有甲醛并且在其形成过程中不产生任何甲醛。

[0148] 基于该目的,在下文表示为T0至T7以及8至14的数种橡胶组合物如以上所述来制得,并汇总在以下附表1中。

[0149] 所有组合物T0至T7以及8至14在其配方中都具有以下共有部分(以phr即每100份弹性体的重量份表示):100phr的天然橡胶,75phr的炭黑N326,1.5phr的N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对苯二胺,1.5phr的硬脂酸,5phr的ZnO,1phr的N-(叔丁基)-2-苯并噻唑硫酰胺以及2.5phr的不溶性硫20H。

[0150] 组合物T0不含任何被添加至该共有部分的增强树脂。

[0151] 除了共有部分之外,组合物T1还包含基于六亚甲基四胺(1.6phr)和预缩合的酚醛树脂(4phr)的增强树脂。组合物T1表示现有技术的常规组合物,其具有比组合物T0大的刚度。

[0152] 除了共有部分之外,每种组合物T2至T7还包含14phr的酚和14phr的醛,如在表1中所示。

[0153] 除了共有部分之外,每种组合物8至14还包含14phr的芳族多酚和14phr的芳族多醛,如在表1中所示。

[0154] 不同于根据本发明的组合物8至14,组合物T0至T7未根据本发明。

[0155] 根据本发明的每种橡胶组合物8至14包含酚/醛树脂,所述酚/醛树脂基于:

[0156] -至少一种芳族多酚,其包含至少一个芳族环,所述芳族环在相对于彼此的间位上带有至少两个羟基官能团,羟基官能团中的至少一者的两个邻位未被取代,以及

[0157] -至少一种芳族多醛,其选自1,3-苯二甲醛、1,4-苯二甲醛以及这些化合物的混合物。

[0158] 根据本发明的每种组合物8至14中的树脂的每个芳族多酚选自间苯二酚、间苯三酚、2,2',4,4'-四羟基二苯基硫化物、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、从这些酚预缩合的树脂以及这些化合物的混合物。

[0159] 根据本发明的每种组合物8和9中的每个芳族多酚包含单个芳族环即在该情况中的苯环,所述芳族环在相对于彼此的间位上带有两个也仅两个羟基官能团。在恰当情况下,此为间苯二酚。

[0160] 根据本发明的每种组合物10和11中的每个多酚包含单个芳族环即在该情况中的苯环,所述芳族环在相对于彼此的间位上带有三个也仅三个羟基官能团。在恰当情况下,此为间苯三酚。

[0161] 对于根据本发明的每种组合物8至11中的芳族多酚,芳族多酚中芳族环的剩余部分未被取代。特别地,每个羟基官能团的两个邻位未被取代。

[0162] 根据本发明的每种组合物12至14中的每个芳族多酚包含数个芳族环即在该情况中的苯环,这些芳族环中的至少两个各自在相对于彼此的间位上带有至少两个羟基官能团。每个芳族环的羟基官能团中的至少一者的两个邻位未被取代。

[0163] 组合物14的芳族多酚为从间苯二酚和甲醛预缩合的树脂。

[0164] 根据本发明的每种组合物8至14中的每个芳族多醛为1,3-苯二甲醛或1,4-苯二甲醛。作为变体形式,此可为1,3-苯二甲醛和1,4-苯二甲醛的混合物。

[0165] 组合物T1至T7以及8至14根据以上所述的方法制得,然后这些组合物通过以下所述的数个表征测试来表征。

[0166] 首先,通过将混合物加热至150℃直至获得最大的流变转矩来表征在高温下的刚度。

[0167] 一经硫化,在拉伸测试过程中表征组合物的在23℃下的刚度。

[0168] 在高温下的刚度的表征-最大的流变转矩

[0169] 根据标准DIN 53529-第3部分(1983年6月),在150℃下用振荡盘流变仪进行测量。流变转矩随时间的变化描绘了组合物的硬化随酚/醛树脂的硫化和交联的变化。从流变转矩的变化中,确定最大的流变转矩 $C_{max}$ ,并将其记录在表1中。最大的流变转矩 $C_{max}$ 越高,组合物的可在高温下保持的刚度越大。

[0170] 在23℃下的刚度的表征-拉伸测试

[0171] 这些测试能够确定弹性应力和断裂性质。除非另有说明,它们根据1998年的标准ASTM D 412(测试试样C)来进行。“标称”割线模量(或表观应力,以MPa计)在10%伸长(表示为“MA10”)下在第二次伸长(即在调节循环之后)中进行测量。所有这些拉伸测量根据1999年的标准ASTM D 1349在标准温度和相对湿度条件下进行,并被记录在表1中。

[0172] 首先,表1中的结果显示使用现有技术的增强树脂(T1)能够获得在23℃下的刚度,并在更高温度下保持该刚度,所述刚度比不具有增强树脂的组合物(T0)要好。然而,尽管比在组合物T2至T7中要更好地在高温下保持刚度,组合物T1的在23℃下的刚度却要远低于根据本发明的每种组合物8至14。

[0173] 此外,表1中的结果显示不同于根据本发明的组合物(8至14)的芳族多酚,使用芳族单酚(T2)并不能获得在23℃下的充足刚度,也不能在更高温度下保持该刚度。

[0174] 另外,表1中的结果显示不同于组合物8至14的芳族多醛,使用包含带有单个甲醛官能团的苯环的芳族甲醛(T3和T4)并不能获得相较于组合物T1而言的在23℃下更好的刚度,并对于该刚度而言也不能在更高温度下保持。考虑到在先认知的事实,即组合物9和11的芳族多醛但最重要的是组合物8和10的芳族多醛具有比组合物T3和T4的芳族单醛要低的反应性,所以这些结果对于本领域技术人员来说是比较出乎预料的。

[0175] 表1中的结果还显示虽然使用1,2-苯二甲醛(T5)能够获得相较于组合物T1而言的在23℃下改进的刚度,但不同于1,3-苯二甲醛(8)和1,4-苯二甲醛(9),其并不能在高温下保持该刚度。

[0176] 使用两个羟基官能团在相对于彼此的对位上(T6)的芳族多酚并不能获得相较于组合物T1而言的在23℃下改进的刚度。此外,这样的多酚还不能在更高温度下保持该刚度。

[0177] 最后,表1中的结果显示使用两个羟基官能团在相对于彼此的邻位上(T7)的芳族多酚确实能够获得相较于组合物T1而言的在23℃下改进的刚度,但不同于根据本发明的芳族多酚(8至14),其并不能在高温下令人满意地保持该刚度。

[0178] 本发明并不限制于以上所述的实施方案。

[0179]

表 1

组合物	亚甲基供体	酚	MA10(MPa)	Cmax (dN.m)
T0	/	/	7.2	16
T1	六亚甲基四胺 (1)	SRF 树脂 (2)	16.5	43
组合物	醛	酚	MA10 (MPa)	Cmax (dN.m)
T2	1,4-苯二甲醛 (5)	3-叔丁基苯酚 (7)	4.7	7
T3	苯甲醛 (6)	间苯三酚 (11)	14.7	14
T4	苯甲醛 (6)	间苯二酚 (9)	12.1	7
T5	1,2-苯二甲醛 (3)	间苯二酚 (9)	21.5	20
T6	1,4-苯二甲醛 (5)	对苯二酚 (10)	13.6	7
T7	1,4-苯二甲醛 (5)	1,2-苯二酚 (8)	36.2	25
组合物	芳族多醛	芳族多醛	MA10(MPa)	Cmax (dN.m)
8	1,3-苯二甲醛 (4)	间苯二酚 (9)	28.7	30
9	1,4-苯二甲醛 (5)	间苯二酚 (9)	32	73
10	1,3-苯二甲醛 (4)	间苯三酚 (11)	39	35
11	1,4-苯二甲醛 (5)	间苯三酚 (11)	33	30
12	1,4-苯二甲醛 (5)	2,2',4,4'-四羟基二苯基硫化物 (12)	32	45
13	1,4-苯二甲醛 (5)	2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮 (13)	36.1	50
14	1,4-苯二甲醛 (5)	SRF 树脂 (2)	35.1	50

- (1) 六亚甲基四胺 (来自 Sigma-Aldrich; 纯度≥99%);
- (2) 预缩合树脂 SRF 1524 (来自 Schenectady; 稀释至 75%);
- (3) 1,2-苯二甲醛 (来自 ABCR; 纯度 98%);
- (4) 1,3-苯二甲醛 (来自 ABCR; 纯度 98%);
- (5) 1,4-苯二甲醛 (来自 ABCR; 纯度 98%);
- (6) 苯甲醛 (来自 Sigma-Aldrich; 纯度≥99.5%);
- (7) 3-叔丁基苯酚 (来自 Sigma-Aldrich; 纯度 99%);
- (8) 1,2-苯二酚 (来自 Sigma-Aldrich; 纯度 99%);
- (9) 间苯二酚 (来自 Sumitomo; 纯度 99.5%);
- (10) 对苯二酚 (来自 Sigma-Aldrich; 纯度 99%);
- (11) 间苯三酚 (来自 Alfa Aesar; 纯度 99%);
- (12) 2,2',4,4'-四羟基二苯基硫化物 (来自 Alfa Aesar, 纯度 98%);
- (13) 2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮 (来自 Sigma-Aldrich; 纯度 97%)。

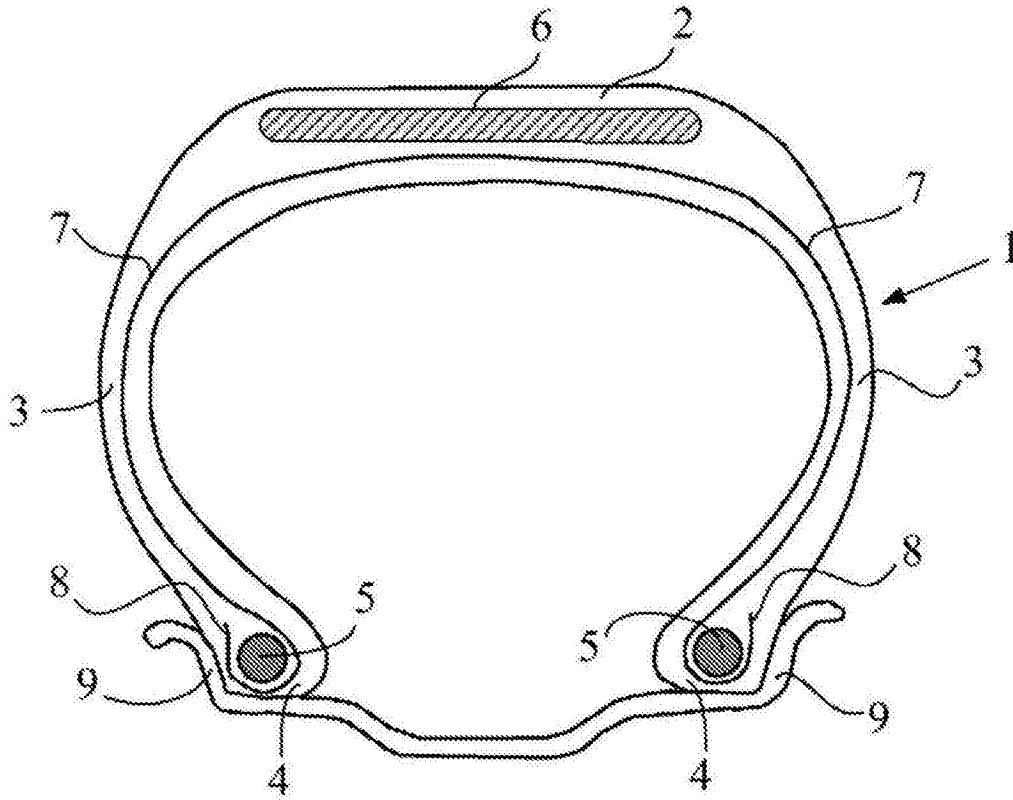


图1