



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 115243906 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 19

(21) 申请号 202180020014.8

(22) 申请日 2021.03.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115243906 A

(43) 申请公布日 2022.10.25

(30) 优先权数据
2002369 2020.03.10 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.08

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2021/050370 2021.03.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/181032 FR 2021.09.16

(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 S·比才 F·博内特 E·朗德罗

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
专利代理师 程伟 唐瑞庭

(51) Int.Cl.
B60C 1/00 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 106687495 A, 2017.05.17
CN 109415540 A, 2019.03.01
US 5096978 A, 1992.03.17
CN 107250201 A, 2017.10.13

审查员 喻建波

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

基于环氧树脂和具有高延迟性的硬化剂的
橡胶组合物

(57) 摘要

本发明涉及橡胶组合物,所述橡胶组合物基
于至少一种二烯弹性体、增强填料、交联体系并
且包含环氧树脂和具有高延迟性的硬化剂。

1. 橡胶组合物,所述橡胶组合物基于至少一种二烯弹性体、增强填料、基于硫的交联体系、1至30重量份/百重量份弹性体phr的环氧树脂以及通式 $(R_1R_2)N-CO-N(R_3R_4)$ 的脲化合物,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 基团各自独立地选自氢原子、具有1至20个碳原子的烷基基团、具有5至24个碳原子的环烷基基团、具有6至30个碳原子的芳基基团和具有7至25个碳原子的芳烷基基团, R_2 和 R_3 基团能够一起形成环, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 基团各自任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代,其中, R_1 和 R_3 基团各自为氢原子。

2. 根据前一权利要求所述的橡胶组合物,其中,脲化合物为单脲,并且其中 R_2 和 R_4 基团各自独立地选自氢原子和烃化合物。

3. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中,至少一个 R_2 或 R_4 基团为具有6至8个碳原子的芳基基团。

4. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中,脲化合物不包含芳族核。

5. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中, R_1 至 R_4 基团不一起形成环。

6. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中, R_2 和 R_4 基团各自为氢原子。

7. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中,脲化合物选自化合物脲、N,N'-二甲基脲、亚乙基脲、N-苯基脲、1,3-二苯基脲。

8. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中,脲化合物的含量在1phr至15phr的范围内。

9. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中,环氧树脂选自芳族环氧树脂、脂环族环氧树脂和脂族环氧树脂。

10. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其不包含脲化合物或包含小于10phr的脲化合物。

11. 橡胶成品或橡胶半成品,其包含根据前述权利要求中任一项所述的橡胶组合物。

12. 充气轮胎或非充气轮胎,其包含根据权利要求1至10中任一项所述的橡胶组合物。

基于环氧树脂和具有高延迟性的硬化剂的橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及旨在特别地用于制造轮胎或轮胎半成品的橡胶组合物。本发明的另一个主题为包含根据本发明的橡胶组合物的橡胶成品或橡胶半成品,以及包含至少一种根据本发明的组合物的充气轮胎或非充气轮胎。

背景技术

[0002] 已知在充气轮胎的某些部分中使用在充气轮胎的小应变期间表现出高刚度的橡胶组合物,如申请W0 02/10269中所示出的。对小应变的抵抗性是充气轮胎必须具有的性质之一,以便对其所经受的应力做出响应。

[0003] 这种加强可以通过增加增强填料的含量或通过增加在充气轮胎部分的组成橡胶组合物中掺入某些增强树脂来获得。

[0004] 通常用于增加组合物刚度的增强树脂为基于亚甲基受体/给体体系的增强树脂。术语“亚甲基受体”和“亚甲基给体”是本领域技术人员公知的,并且广泛用于表示能够一起反应以通过缩合生成三维增强树脂的化合物,所述三维增强树脂一方面与增强填料/弹性体网状组织重叠并互相渗透,另一方面与弹性体/硫网状组织(如果交联剂为硫)重叠并互相渗透。通常,亚甲基受体为酚醛树脂。酚醛清漆树脂已在特别旨在用于充气轮胎或充气轮胎胎面的橡胶组合物中有所描述,用于抓地或增强等各种不同应用:例如,参考专利EP 0 649 446。

[0005] 上述亚甲基受体结合有能够使其交联或硬化的硬化剂,所述硬化剂通常也被称为“亚甲基给体”。然后在固化橡胶基质的过程中,通过在位于树脂的酚核的邻位和对位的碳与亚甲基给体之间形成亚甲基桥来实现树脂的交联,从而产生三维树脂网状组织。通常使用的亚甲基给体为六亚甲基四胺(缩写为HMT)或六甲氧基甲基三聚氰胺(缩写为HMMM或H3M)或六乙氧基甲基三聚氰胺。

[0006] 然而,酚醛树脂(亚甲基受体)与HMT或H3M(亚甲基给体)的组合会在橡胶组合物的交联过程中产生甲醛。事实上,由于这些化合物的潜在环境影响,因此从长远来看,希望减少甚至消除来自橡胶组合物的甲醛。

[0007] 为此,已经开发了包含甲醛/酚树脂对(亚甲基受体)和HMT或H3M硬化剂(亚甲基给体)的常规组合物的替代组合物。例如,申请W0 2011/045342描述了包含环氧树脂对和含胺硬化剂的组合物。除了具有不产生甲醛的优点之外,这些组合物还在交联之后表现出比常规组合物更大的刚度,同时保持可接受的滚动阻力。申请W0 2018/002538描述了包含环氧树脂和含胺硬化剂的组合物,所述含胺硬化剂包含至少两个位于至少一个六元芳环上的伯胺官能团,与已知的组合物相比,所述组合物旨在改善加工性(特别是焦烧时间)和刚度之间的折中。

[0008] 然而,仍然希望能够减少添加剂的用量,特别是硬化剂的用量,并改善未加工的橡胶组合物的加工性,同时在充气轮胎的所有工作温度下保持组合物一旦交联(或“固化”)的增强性质。

[0009] 出人意料地, 申请人公司在研究过程中发现, 环氧树脂和脲化合物的组合能够在充气轮胎的不同工作温度下保持增强性质的同时避免甲醛的形成, 同时改善未加工的组合物加工性。

发明内容

[0010] 本发明涉及以下实施方式中的至少一个:

[0011] 1. 橡胶组合物, 所述橡胶组合物基于至少一种二烯弹性体、增强填料、交联体系、1至30重量份/百重量份弹性体 (phr) 的环氧树脂以及通式 $(R_1R_2)N-CO-N(R_3R_4)$ 的脲化合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 基团各自独立地选自氢原子、具有1至20个碳原子的烷基基团、具有5至24个碳原子的环烷基基团、具有6至30个碳原子的芳基基团和具有7至25个碳原子的芳烷基基团, R_2 和 R_3 基团能够一起形成环, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 基团各自任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代。

[0012] 2. 根据前一实施方式所述的橡胶组合物, 其中, 脲化合物为单脲, 并且其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 基团各自独立地选自氢原子和烃化合物。

[0013] 3. 根据前述实施方式中任一个所述的橡胶组合物, 其中, R_1 和 R_3 基团各自为氢原子。

[0014] 4. 根据前述实施方式中任一个所述的橡胶组合物, 其中, 至少一个 R_2 或 R_4 基团为具有6至8个碳原子的芳基基团, 优选为苯基基团。

[0015] 5. 根据实施方式1至3中任一个所述的橡胶组合物, 其中, 脲化合物不包含芳族核。

[0016] 6. 根据前述实施方式中任一个所述的橡胶组合物, 其中, R_1 至 R_4 基团不一起形成环。

[0017] 7. 根据实施方式1所述的橡胶组合物, 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 基团各自为氢原子。

[0018] 8. 根据实施方式1所述的橡胶组合物, 其中, 脲化合物选自化合物脲、N,N'-二甲基脲、亚乙基脲、N-苯基脲、1,3-二苯基脲, 优选地选自化合物脲、N,N'-二甲基脲、N-苯基脲、1,3-二苯基脲, 非常优选地选自化合物脲和N,N'-二甲基脲。

[0019] 9. 根据前述实施方式中任一个所述的橡胶组合物, 其中, 脲化合物的含量在1phr至15phr、优选0.5phr至10phr、优选0.5phr至8phr并且以优选方式0.5phr至5phr的范围内。

[0020] 10. 根据前述实施方式中任一个所述的橡胶组合物, 其中, 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、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物, 优选为异戊二烯弹性体。

[0021] 11. 根据前述实施方式中任一个所述的橡胶组合物, 其中, 环氧树脂选自芳族环氧树脂、脂环族环氧树脂和脂族环氧树脂。

[0022] 12. 根据前述实施方式中任一个所述的橡胶组合物, 其中, 环氧树脂的含量在10phr至25phr之间, 优选在10phr至20phr之间。

[0023] 13. 根据前述实施方式中任一个所述的橡胶组合物, 其不包含脲化合物或包含小于10phr、优选小于5phr并且以优选方式小于2phr的脲化合物。

[0024] 14. 根据前述实施方式中任一个所述的橡胶组合物, 其中, 增强填料的含量在20phr至200phr, 优选30phr至150phr的范围内。

[0025] 15. 橡胶成品或橡胶半成品, 其包含根据前述实施方式中任一个所述的橡胶组合

物。

[0026] 16. 充气轮胎或非充气轮胎,其包含根据实施方式1至14中任一个所述的橡胶组合物。

[0027] 17. 根据前一实施方式所述的轮胎,其包括内层,所述内层包含根据实施方式1至14中任一个所述的橡胶组合物。

[0028] 定义

[0029] 在本发明的含义内,表述“重量份/百重量份弹性体”(或phr)应理解为意指重量份/百重量份弹性体或橡胶。

[0030] 在本文中,除非另外指明,否则示出的所有百分比(%)均为重量百分比(%)。

[0031] 此外,由表述“在a至b之间”表示的任何数值区间表示从大于a延伸至小于b的数值范围(即不包括极限a和b),而由表述“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(即包括严格极限a和b)。

[0032] 表述“组合物基于”应理解为意指组合物包含所使用的各种组分的混合物和/或原位反应产物,这些组分中的一些能够(和/或旨在)在组合物的各个制备阶段的过程中至少部分地彼此反应;因此,组合物可以处于完全或部分交联状态或者处于未交联状态。

[0033] 当提及“主要的”化合物时,在本发明的含义内,其理解为意指其理解为意指在组合物的相同类型的化合物中,该化合物是主要的,即在相同类型的化合物中按重量占最大量的化合物。因此,例如,主要的弹性体为相对于组合物中弹性体的总重量占最大重量的弹性体。以相同的方式,“主要的”填料为在组合物的填料中占最大重量的填料。举例而言,在仅包含一种弹性体的体系中,所述弹性体在本发明的含义内是主要的,在包含两种弹性体的体系中,主要的弹性体占弹性体重量的一半以上。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。优选地,术语“主要的”理解为意指以大于50%,优选大于60%、70%、80%、90%存在,更优选地,“主要的”化合物占100%。

[0034] 说明书中提及的含碳化合物可以为化石来源的化合物或生物基化合物。在生物基化合物的情况下,其可以部分地或完全地源自生物质或通过源自生物质的可再生起始材料获得。特别涉及聚合物、增塑剂、填料等。

[0035] 二烯弹性体

[0036] 根据本发明的组合物包含至少一种二烯弹性体。因此,组合物可以仅包含一种二烯弹性体,或者包含多种二烯弹性体的混合物。

[0037] “二烯”弹性体(或无区别地橡胶)(无论天然的还是合成的)应当以已知方式理解为意指至少部分地(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。

[0038] 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”。术语“基本上不饱和的”通常理解为意指至少部分地由共轭二烯单体产生并且具有大于15%(摩尔%)的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体;因此例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在前述定义内,而是可以被特别描述为“基本上饱和的”二烯弹性体(低或极低的二烯源单元含量,始终小于15%)。包含在根据本发明的组合物中的二烯弹性体优选为基本上不饱和的。

[0039] 能够用于根据本发明的组合物的二烯弹性体特别地理解为意指:

- [0040] (a) 具有4至18个碳原子的共轭或非共轭二烯单体的任何均聚物;
- [0041] (b) 具有4至18个碳原子的共轭或非共轭二烯与至少一种其它单体的任何共聚物。
- [0042] 其它单体可以为乙烯、烯烃、或者共轭或非共轭二烯。
- [0043] 适合作为共轭二烯的为具有4至12个碳原子的共轭二烯,特别为1,3-二烯,例如特别为1,3-丁二烯和异戊二烯。
- [0044] 适合作为烯烃的为具有8至20个碳原子的乙烯基芳族化合物和具有3至12个碳原子的脂族 α -单烯烃。
- [0045] 适合作为乙烯基芳族化合物的为例如苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯或对-甲基苯乙烯、“乙烯基甲苯”商业混合物或对-(叔丁基)苯乙烯。
- [0046] 适合作为脂族 α -单烯烃的特别为具有3至18个碳原子的非环脂族 α -单烯烃。
- [0047] 优选地,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、异戊二烯共聚物以及这些弹性体的混合物。丁二烯共聚物特别地选自丁二烯/苯乙烯共聚物(SBR)。
- [0048] 优选地,二烯弹性体为异戊二烯弹性体。
- [0049] 术语“异戊二烯弹性体”以已知的方式理解为意指异戊二烯均聚物或共聚物,换言之,选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、各种异戊二烯共聚物以及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。该异戊二烯弹性体优选地选自天然橡胶、合成顺式-1,4-聚异戊二烯以及它们的混合物;在这些合成聚异戊二烯中,优选使用顺式-1,4-键含量(摩尔%)大于90%,还更优选大于98%的聚异戊二烯。优选地并且根据本文件的任一布置,二烯弹性体为天然橡胶。
- [0050] 优选地,二烯弹性体(优选为异戊二烯弹性体(优选为天然橡胶))的含量为50phr至100phr,更优选为60phr至100phr,以更优选的方式为70phr至100phr,还更优选为80phr至100phr,并且以非常优选的方式为90phr至100phr。特别地,二烯弹性体(优选为异戊二烯弹性体(更优选为天然橡胶))的含量非常优选地为100phr。
- [0051] 无论橡胶组合物仅包含一种二烯弹性体还是包含多种二烯弹性体的混合物,根据本发明的橡胶组合物还可以包含少量的除了二烯弹性体之外的任何类型的合成弹性体,甚至是除了弹性体之外的聚合物,例如热塑性聚合物。优选地,根据本发明的橡胶组合物不包含除了二烯弹性体之外的合成弹性体或除了弹性体之外的聚合物,或者包含小于10phr,优选小于5phr的除了二烯弹性体之外的合成弹性体或除了弹性体之外的聚合物。
- [0052] 环氧树脂
- [0053] 可以在本发明中使用的环氧树脂包括所有聚环氧化物化合物。其可涉及例如芳族环氧树脂、脂环族环氧树脂以及脂族环氧树脂。例如,芳族环氧树脂可以为胺-芳族环氧树脂。环氧树脂优选为环氧酚醛清漆树脂,即与通过碱性催化获得的甲阶酚醛树脂相比,其为通过酸性催化获得的环氧树脂。
- [0054] 特别在芳族环氧树脂中,优选的环氧树脂选自2,2-双[4-(缩水甘油基氧基)苯基]丙烷、聚[(邻-甲苯基缩水甘油基醚)-共-甲醛]、聚[(苯基缩水甘油基醚)-共-甲醛]、聚[(苯基缩水甘油基醚)-共-(羟基苯甲醛缩水甘油基醚)]、芳族胺环氧树脂以及这些化合物的混合物,优选地,环氧树脂选自聚[(邻-甲苯基缩水甘油基醚)-共-甲醛]和聚[(苯基缩水

甘油基醚)-共-(羟基苯甲醛缩水甘油基醚)]。

[0055] 还优选地,环氧树脂选自聚[(邻-甲基缩水甘油基醚)-共-甲醛]、聚[(苯基缩水甘油基醚)-共-甲醛]、芳族胺环氧树脂以及这些化合物的混合物。

[0056] 作为可以在本发明的上下文中使用的商业可得环氧树脂的例子,可提及例如来自Uniqema的环氧树脂DEN 439、来自Sigma-Aldrich的环氧树脂三(4-羟基苯基)甲烷三缩水甘油基醚、来自Huntsman的环氧甲酚酚醛清漆树脂Araldite ECN 1299或者来自Huntsman的环氧苯酚酚醛清漆树脂Araldite EPN 1138。

[0057] 根据本发明的组合物包含在1phr至30phr之间的环氧树脂。考虑到在本发明的上下文中使用的含胺硬化剂,低于示出的树脂最小含量时,目标技术效果不足,而高于示出的最大值时,存在过度增加刚度以及过度损害材料的滞后性和延伸性的风险。出于所有这些原因,环氧树脂的含量优选在10phr至25phr之间。更优选地,根据本发明的组合物中环氧树脂的含量在10phr至20phr之间。

[0058] 高延迟性硬化剂

[0059] 本发明的组合物的环氧树脂与能够使树脂交联的特定硬化剂(在这种情况下为脲化合物)组合。

[0060] 根据本发明,硬化剂为通式 $(R_1R_2)N-CO-N(R_3R_4)$ 的脲化合物,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 基团各自独立地选自:

[0061] • 氢原子,

[0062] • 具有1至20个碳原子的烷基基团,

[0063] • 具有5至24个碳原子的环烷基基团,

[0064] • 具有6至30个碳原子的芳基基团和

[0065] • 具有7至25个碳原子的芳烷基基团,

[0066] R_2 和 R_3 基团能够一起形成环, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 基团各自任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代。

[0067] 在通式 $(R_1R_2)N-CO-N(R_3R_4)$ 中,理解CO基团表示碳原子通过双键与氧原子键合, $(R_1R_2)N$ (相应地 $N(R_3R_4)$)基团表示氮原子通过共价键与 R_1 基团和 R_2 基团键合。

[0068] 其中 R_2 和 R_3 基团一起形成环的脲化合物的例子为2-咪唑啉酮或亚乙基脲。

[0069] 优选地,这些基团不一起形成环。

[0070] 优选地,脲化合物为单脲,并且 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 基团各自独立地选自氢原子和烃化合物。

[0071] 优选地, R_1 和 R_3 基团各自为氢原子。因此,脲为式 $R_2-HN-CO-NH-R_4$ 的化合物。

[0072] 在优选的布置中,至少一个 R_2 或 R_4 基团为具有6至8个碳原子的芳基基团,优选为苯基基团。优选地,在该优选的布置中,脲化合物可以为N-苯基脲或1,3-二苯基脲。

[0073] 优选地,脲化合物不包含芳族核。

[0074] 优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 基团各自为氢原子。则脲化合物为式 $H_2N-CO-NH_2$ 的化合物,通常以术语“脲”或“尿素”表示。

[0075] 因此,非常优选地,脲化合物选自化合物脲、N,N'-二甲基脲、亚乙基脲、N-苯基脲、1,3-二苯基脲,优选地选自化合物脲、N,N'-二甲基脲、N-苯基脲、1,3-二苯基脲,非常优选地选自化合物脲和N,N'-二甲基脲。非常优选地,脲化合物为式 $H_2N-CO-NH_2$ 的脲。

[0076] 橡胶组合物中脲化合物的量在1phr至15phr的范围内。低于示出的最小值时,已证明目标技术效果不足,而高于示出的最大值时,存在不利于加工未加工状态的组合物的风险。优选地,脲含量在0.5phr至10phr,优选0.5phr至8phr并且以优选方式0.5phr至5phr的范围内。

[0077] 增强填料

[0078] 根据本发明的组合物优选包含增强填料。

[0079] 增强填料可以包括已知能够增强用于制造充气轮胎的橡胶组合物的任何类型的增强填料,例如有机填料(例如炭黑)、增强无机填料(例如二氧化硅)或者炭黑和增强无机填料的混合物。更优选地,增强填料主要包括(甚至仅包括)炭黑,特别是在组合物用于内层的情况下。增强填料还可以主要包括增强无机填料,特别是在组合物用于胎面的情况下。

[0080] 此类增强填料通常由颗粒组成,其(重量)平均尺寸小于一微米,通常小于500nm,最通常在20nm至200nm之间,特别且更优选在20nm至150nm之间。

[0081] 所有炭黑(特别是通常用于充气轮胎的HAF、ISAF或SAF型炭黑(“轮胎级”炭黑))均适合作为炭黑。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),或取决于目标应用的更高系列的炭黑(例如N660、N683或N772)。炭黑可以例如已经掺入母料形式的异戊二烯弹性体中(参见例如申请W0 97/36724或W0 99/16600)。根据标准D6556-10测量炭黑的BET比表面积[多点(至少5个点)法-气体:氮气-相对压力 p/p_0 范围:0.1至0.3]。

[0082] 在本专利申请中,根据定义,“增强无机填料”应理解为意指任何无机填料或矿物填料(无论其颜色及其来源,天然的或合成的),其相对于炭黑也被称作“白填料”、“透明填料”或甚至“非黑填料”,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方法,换言之,其在增强作用上能够代替常规轮胎级炭黑;已知此类填料通常的特征在于其表面上存在羟基(-OH)基团。

[0083] 硅质类型的矿物填料(特别是二氧化硅(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。所使用的二氧化硅可以为本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅,特别是BET表面积和CTAB比表面积均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。作为高度可分散的沉淀二氧化硅(“HDS”),将提及例如来自Degussa的Ultrasil 7000和Ultrasil 7005二氧化硅,来自Rhodia的Zeosil 1165MP、1135MP和1115MP二氧化硅,来自PPG的Hi-Sil EZ150G二氧化硅,来自Huber的Zeopol 8715、8745和8755二氧化硅或者如申请W0 03/16837中描述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0084] 使用“The Journal of the American Chemical Society”(第60卷,第309页,1938年2月)中描述的Brunauer-Emmett-Teller方法以已知的方式通过气体吸附测定二氧化硅的BET比表面积,更具体地根据1996年12月的法国标准NF ISO 9277(多点(5个点)体积法-气体:氮气-排气:160°C下1小时-相对压力 p/p_0 范围:0.05至0.17)测定。根据1987年11月的法国标准NF T 45-007(方法B)测定二氧化硅的CTAB比表面积。

[0085] 铝质类型的矿物填料(特别是氧化铝(Al_2O_3)或氢氧化铝(氧化物))或者增强氧化钛(例如在US 6610261和US 6747087中描述的)也适合作为增强无机填料。

[0086] 增强无机填料以何种物理状态提供并不重要,无论其为粉末、微珠、颗粒、珠粒形

式或者任何其它合适的致密形式。当然,术语“增强无机填料”也理解为意指不同增强无机填料的混合物,特别是高度可分散的硅质填料和/或铝质填料的混合物。

[0087] 本领域技术人员应理解,可使用另一性质(特别是有机性质)的增强填料作为等同于本部分描述的增强无机填料的填料,前提是该增强填料覆盖有无机层(例如二氧化硅),或者在其表面包含能够在存在或不存在覆盖剂或偶联剂的情况下在填料和弹性体之间建立结合的官能位点(特别是羟基位点)。

[0088] 为了将增强无机填料偶联至二烯弹性体,可以以已知的方式使用旨在在无机填料(其颗粒表面)和二烯弹性体之间提供令人满意的化学和/或物理性质的结合的至少双官能的偶联剂(或结合剂)。特别地使用至少双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。“双官能的”理解为意指化合物具有能够与无机填料相互作用的第一官能团和能够与二烯弹性体相互作用的第二官能团。例如,这种双官能的化合物可以包括含有硅原子的第一官能团和含有硫原子的第二官能团,所述第一官能团能够与无机填料的羟基相互作用,所述第二官能团能够与二烯弹性体相互作用。

[0089] 优选地,有机硅烷选自有机硅烷多硫化物(对称的或不对称的)(例如由Evonik以名称Si69出售的缩写为TESPT的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物,或者由Evonik以名称Si75出售的缩写为TESPD的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物)、聚有机硅氧烷、巯基硅烷、封端巯基硅烷(例如,由Momentive以名称NXT Silane出售的S-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)辛烷硫代酸酯)。更优选地,有机硅烷为有机硅烷多硫化物。

[0090] 偶联剂的含量优选小于12phr,应理解通常希望使用尽可能少的偶联剂。通常,当存在增强无机填料时,相对于无机填料的量,偶联剂的含量占0.5重量%至15重量%。偶联剂的含量优选在0.5phr至15phr的范围内。本领域技术人员根据组合物中使用的无机填料的含量可以容易地调节该含量。

[0091] 根据本发明,当存在增强填料时,增强填料(增强填料优选地主要包括(甚至仅包括)炭黑)的含量可以在20phr至200phr,优选30phr至150phr,优选40phr至100phr,优选50phr至80phr的范围内。

[0092] 交联体系

[0093] 交联体系可以为充气轮胎橡胶组合物的领域的技术人员已知的任何类型的体系。交联体系可特别地基于硫和/或过氧化物和/或双马来酰亚胺。

[0094] 优选地,交联体系基于硫;则交联体系被称为硫化体系。硫可以以任何形式提供,特别是以分子硫或给硫剂的形式提供。还优选存在至少一种硫化促进剂,并且任选地,还优选使用各种已知的硫化活化剂或已知的硫化延迟剂,所述硫化活化剂例如为氧化锌、硬脂酸或等效化合物(例如硬脂酸盐和过渡金属盐)、胍衍生物(特别是二苯胍)。

[0095] 硫以在0.5phr至12phr之间,特别是在1phr至10phr之间的优选含量使用。硫化促进剂以在0.5phr至10phr之间,更优选0.5phr至8.0phr之间的优选含量使用。

[0096] 作为促进剂,可使用能够在硫的存在下充当二烯弹性体的硫化促进剂的任何化合物,特别是噻唑型促进剂及其衍生物,或者次磺酰胺、秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐、二硫代磷酸盐、硫脲和黄原酸盐型的促进剂。作为这样的促进剂的例子,可特别地提及以下化合物:2-巯基苯并噻唑二硫化物(缩写为“MBTS”)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(“CBS”)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(“DCBS”)、N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰胺(“TBBS”)、N-

(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰亚胺(“TBSI”)、四苄基秋兰姆二硫化物(“TBZTD”)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(“ZBEC”)以及这些化合物的混合物。

[0097] 各种添加剂

[0098] 根据本发明的橡胶组合物还可以包含本领域技术人员已知并通常用于充气轮胎橡胶组合物中的全部或部分常见添加剂和加工助剂,如例如,增塑剂(例如增塑油和/或增塑树脂)、颜料、保护剂(例如,抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂或抗氧化剂)或抗疲劳剂。

[0099] 优选地,根据本发明的组合物不包含腈化合物或包含小于10phr,优选小于5phr,以优选方式小于2phr,非常优选小于1phr,还更优选小于0.5phr的腈化合物。

[0100] 组合物可以处于未加工状态(交联或硫化之前)或固化状态(交联或硫化之后)。

[0101] 橡胶成品或橡胶半成品以及充气轮胎

[0102] 本发明的另一个主题为橡胶成品或橡胶半成品,其包含根据本发明的组合物。

[0103] 本发明的另一个主题为充气轮胎,其包含根据本发明的组合物。

[0104] 可以在充气轮胎内限定三种区域:

[0105] • 与环境空气接触的径向外层区域,其包括被称作“外层”的层,这些层基本上包括充气轮胎的胎面和外胎侧。外胎侧为相对于充气轮胎的内腔位于胎体增强件的外侧并且位于胎冠和胎圈之间的弹性体层,从而完全或部分地覆盖胎体增强件的从胎冠延伸至胎圈的区域。

[0106] • 与充气气体接触的径向内部区域,该区域通常由对充气气体具有气密性的层(有时被称为内部气密层或内衬)组成。

[0107] • 充气轮胎的内在区域,即在外层区域和内部区域之间的区域。该区域包括在此被称作充气轮胎内层的层或帘布层。这些层例如为胎体帘布层、胎面底层、充气轮胎带束帘布层或者不与环境空气或充气轮胎的充气气体接触的任何其它层。

[0108] 本说明书中限定的组合物特别适合于充气轮胎的内层和外层,并且对于外层,特别适合于胎面组合物。

[0109] 根据本发明,内层可以选自胎体帘布层、胎冠帘布层、胎圈线填充物、胎冠底部、脱离联接层、边缘橡胶、填充橡胶、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、胎圈线填充物、胎冠底部、脱离联接层以及这些内层的组合。

[0110] 根据本发明的组合物还可适用于非充气轮胎的内层和外层,特别是非充气轮胎的胎面。应记住,非充气轮胎是一种通过加压充气气体以外的方式支撑车辆负载的轮胎。

[0111] 本发明特别地涉及旨在装配乘用车、SUV(运动型多用途车辆)或两轮车辆(特别是摩托车)类型的机动车辆、或者航空器、或者选自货车、重型车辆(即地铁、大客车、重型道路运输车辆(卡车、拖拉机、拖车)或越野车辆(例如重型农业车辆或工程车辆))的工业车辆等的充气轮胎。

[0112] 本发明涉及包含根据本发明的未加工状态(即固化之前)和固化状态(即交联或硫化之后)的橡胶组合物的制品。

[0113] 橡胶组合物的制备

[0114] 根据本发明的橡胶组合物可以在适当的混合器中使用本领域技术人员公知的两个连续的制备阶段制造:

[0115] -热机械加工或捏合的第一阶段(“非生产”阶段),其可以在单个热机械步骤中进

行,在此过程中,将所有必需组分(特别是弹性体基质、填料以及除了交联体系之外的任选的其它各种添加剂)引入到合适的混合器(例如标准密闭式混合器(例如“班伯里”型))中。可以通过热机械捏合一次性或分批次将填料掺入到弹性体中。在填料已全部或部分地掺入到母料形式的弹性体(例如,如申请W0 97/36724和W0 99/16600中所描述的)中的情况下,还掺入直接捏合的母料、未以母料形式存在于组合物中的其它弹性体或填料(如果存在)以及除了交联体系之外的任选的其它各种添加剂。

[0116] 在高温下进行非生产阶段,其最高温度在110°C至190°C之间,优选在130°C至180°C之间,持续时间通常在2分钟至10分钟之间。

[0117] -在将在第一非生产阶段的过程中获得的混合物冷却至较低温度(通常小于110°C,例如在40°C至100°C之间)之后,在开放式混合器(例如,开炼机)中进行机械加工的第二阶段(“生产”阶段)。然后掺入交联体系,并混合所有物质数分钟,例如在2分钟至15分钟之间。

[0118] 用于制备这种组合物的方法包括例如以下步骤:

[0119] a) 在第一阶段(“非生产”阶段)的过程中将增强填料掺入到二烯弹性体中,热机械捏合(例如,一次性或分批次)所有物质,直到达到在110°C至190°C之间的最高温度;

[0120] b) 将结合的混合物冷却至小于100°C的温度;

[0121] c) 随后在第二阶段(“生产”阶段)的过程中掺入交联体系;

[0122] d) 捏合所有物质直至小于110°C的最高温度。

[0123] 可以在非生产阶段(a)或生产阶段(c)的过程中彼此独立地引入在1phr至30phr之间的环氧树脂和在1phr至15phr之间的脲化合物。优选地,在非生产阶段(a)的过程中引入环氧树脂,而在生产阶段(c)的过程中引入高延迟性硬化剂。

[0124] 然后将由此获得的最终组合物例如以片材或板材的形式压延(特别用于实验室表征),或者以用于制造充气轮胎的橡胶半成品(或成型元件)的形式挤出。

[0125] 可以以本领域技术人员已知的方式例如在130°C至200°C之间的温度和压力下进行组合物的交联。

具体实施方式

[0126] 实施例

[0127] 所用的测量和测试

[0128] 焦烧时间

[0129] 根据法国标准NF T 43-005,在130°C下进行测量。稠度指数随时间的变化使得能够通过以分钟表示的参数T5(大转子的情况)而确定橡胶组合物的焦烧时间(根据上述标准进行评估),所述参数T5定义为获得稠度指数(以MU表示)的增加(该增加为在该指数的最低测量值以上5个单位)所需的时间。

[0130] 应记住,以本领域技术人员公知的方式,随时间变化的稠度指数越大,在固化之前材料的交联将被延迟得越多。

[0131] 门尼塑性

[0132] 使用如法国标准NF T 43-005(1991年)中描述的振动稠度计。根据如下原理进行门尼塑性测量:处于未加工状态(即,固化之前)的组合物在加热至100°C的圆柱形腔室中模

制。预热一分钟后,转子以2转/分钟在试样内旋转,旋转4分钟后测量保持该移动的工作转矩。门尼塑性 (ML 1+4) 以“门尼单位” (MU, 1MU=0.83牛顿·米) 表示。

[0133] 应记住,以本领域技术人员公知的方式,门尼塑性越低,材料越易于加工。当然,超过一定值(例如,20MU),材料变得太液体而不能使用,特别是用于制造内层。

[0134] 拉伸测试

[0135] 根据1988年9月的法国标准NF T 46-002进行测试。根据法国标准NF T 40-101 (1979年12月),在代表轮胎中组合物工作温度的温度($100 \pm 2^\circ\text{C}$)下和标准湿度测定条件($50 \pm 5\%$ 相对湿度)下进行所有拉伸测量。

[0136] 在第二次伸长(即调节之后)中,在100%伸长(表示为MA100)下和在300%伸长(表示为MA300)下在 150°C 下固化60分钟的样品中测量标称割线模量(或表观应力,以MPa计),其通过减小到试样的初始横截面而算出。

[0137] 表中给出了代表增强的MA300/MA100比值。

[0138] 组合物的制备

[0139] 以如下方式进行下列测试:将二烯弹性体、增强填料、在1phr至30phr之间的环氧树脂以及除了交联体系之外的各种其它成分连续引入到初始容器温度为约 60°C 的密闭式混合器(最终填充度:约70体积%)中。然后在一个步骤中进行热机械加工(非生产阶段),共持续约3至4分钟,直至达到 165°C 的最大“出料”温度。

[0140] 回收并冷却由此获得的混合物,然后将硫、次磺酰胺型促进剂、高延迟性硬化剂掺入到 30°C 的混合器(均质精整机)中,混合所有物质(生产阶段)适当的时间(例如在5分钟至12分钟之间)。

[0141] 随后将由由此获得的组合物以橡胶板材(厚度为2mm至3mm)或橡胶薄片的形式压延(用于测量其物理性质或机械性质),或以成型元件的形式挤出。

[0142] 组合物的交联在 150°C 的温度下在压力下进行60分钟。

[0143] 对橡胶组合物的测试

[0144] 如上所述制备五种橡胶组合物,符合本发明的四种橡胶组合物(下文表示为C-2至C-5),不符合本发明的一种橡胶组合物(对照组合物,下文表示为C-1)。它们的配方(以phr计)及其性能汇总在下表1中。

[0145] 除对照组合物C-1外,该表1中所示的组合物在固化过程中不会导致甲醛的形成。

[0146] 组合物C-2至C-5含有环氧树脂和脲化合物,作为常规对照组合物C-1中存在的酚/甲醛树脂-HMT硬化剂对的替代物。

[0147] 所有结果均以采用对照组合物C-1作为参考的基数100表示。小于100的值意指该值低于对照组合物的值,大于100的值意指大于对照组合物的值。

[0148] [表1]

[0149]

组分	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
NR (1)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
炭黑 (2)	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00
ZnO (3)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
6PPD (4)	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
硬脂酸 (5)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
硫	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
CBS (6)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
苯酚/甲醛树脂 (7)	12.00				
HMT (8)	4.00				
环氧树脂 (9)		12.00	12.00	12.00	12.00
脲化合物 1 (10)		2.00			
脲化合物 3 (11)			2.00		
脲化合物 4 (12)				2.00	
脲化合物 5 (13)					2.00
在未加工状态下的性质					
130℃下的焦烧时间	100	152	187	160	187
门尼塑性	100	80	83	82	83
在固化状态下的性质					
100℃下的 MA300/MA100	100	101	99	103	101

- [0150] (1) 天然橡胶
- [0151] (2) 炭黑N326 (根据标准ASTM D-1765命名)
- [0152] (3) 氧化锌 (工业级-Umicore)
- [0153] (4) N- (1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对-苯二胺 (来自Flexsys的Santoflex 6-PPD)
- [0154] (5) 硬脂精 (来自Uniqema的Pristerene 4931)
- [0155] (6) N-环己基苯并噻唑次磺酰胺 (来自Flexsys的Santocure CBS)
- [0156] (7) 苯酚/甲醛酚醛清漆树脂 (来自Perstorp的Peracit 4536K)
- [0157] (8) 六亚甲基四胺 (来自Degussa)
- [0158] (9) 环氧苯酚酚醛清漆树脂 (来自Huntsman的EPN1138)
- [0159] (10) 来自Sigma-Aldrich的脲
- [0160] (11) 来自Sigma-Aldrich的化合物N-苯基脲
- [0161] (12) 来自Sigma-Aldrich的化合物N,N'-二甲基脲

[0162] (13) 来自Sigma-Aldrich的化合物1,3-二苯基脲

[0163] 注意到根据本发明的组合物使得能够用较少量的硬化剂获得与对照组合物相似的增强效果,同时表现出延长的焦烧时间和较低的门尼粘度,因此改善了加工性。