



(10)授权公告号 CN 105246708 B

(45)授权公告日 2017.04.05

(21)申请号 201480029910.0

(22)申请日 2014.05.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105246708 A

(43)申请公布日 2016.01.13

(30)优先权数据

1354831 2013.05.28 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.11.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/060690 2014.05.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/191319 FR 2014.12.04

(73)专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙-费朗

专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

(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.

B60C 1/00(2006.01)

C08K 5/3445(2006.01)

(56)对比文件

CN 1220722 C, 2005.09.28,

CN 101160353 A, 2008.04.09,

JP 特开2011-57797 A, 2011.03.24,

JP 特开2012-184442 A, 2012.09.27,

Myriam Pire等.Imidazole-promoted

acceleration of crosslinking in

epoxidized natural rubber/dicarboxylic

acid blends.《Polymer》.2011,第52卷(第23

期),第5243-5249页.

审查员 方凯

(72)发明人 B·施内尔 E·弗勒里

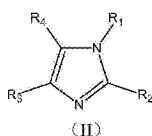
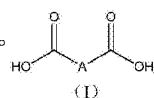
权利要求书3页 说明书15页

(54)发明名称

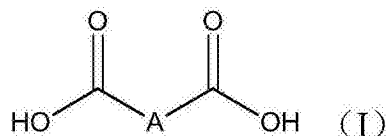
包含含有由多元羧酸交联的乙烯类环氧弹性体的橡胶组合物的轮胎

(57)摘要

本发明涉及一种包含橡胶组合物的轮胎,所述橡胶组合物基于作为主要弹性体的至少一种包含环氧官能团的乙烯类弹性体、至少一种增强填料和交联体系,所述交联体系包含通式(I)的多元羧酸以及通式(II)的咪唑,在通式(I)中,A表示共价键或包含至少1个碳原子的烃基,所述烃基任选地被取代和任选地被一个或多个杂原子中断,在通式(II)中,R₁表示烃基或氢原子,R₂表示烃基,R₃和R₄各自独立地表示氢原子或烃基,或者R₃和R₄与它们所连接至的咪唑环的碳原子一起形成环。

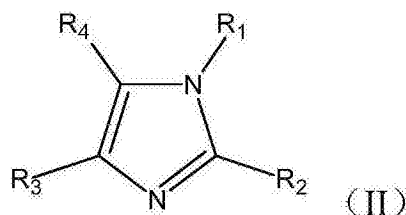


1. 一种包含橡胶组合物的轮胎,所述橡胶组合物基于作为主要弹性体的至少一种包含环氧官能团的乙烯类弹性体、至少一种增强填料和交联体系,所述交联体系包含通式(I)的多元羧酸:



其中A表示共价键或包含至少1个碳原子的烃基,所述烃基任选地被取代和任选地被一个或多个杂原子中断,

以及通式(II)的咪唑:



其中:

-R₁表示烃基或氢原子,

-R₂表示烃基,

-R₃和R₄各自独立地表示氢原子或烃基,

-或者R₃和R₄与它们所连接至的咪唑环的碳原子一起形成环。

2. 根据权利要求1所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中A表示共价键或二价烃基,所述二价烃基包含1至1800个碳原子。

3. 根据权利要求1和2中任一项所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中A表示二价烃基,所述二价烃基包含2至100个碳原子。

4. 根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中A表示二价烃基,所述二价烃基包含3至50个碳原子。

5. 根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中A表示二价烃基,所述二价烃基包含8至50个碳原子。

6. 根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中A为脂族或芳族类型的二价基团、或至少包含脂族部分和芳族部分的基团。

7. 根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中A为脂族类型的二价基团、或至少包含脂族部分和芳族部分的基团。

8. 根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中A为饱和或不饱和的脂族类型的二价基团。

9. 根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中A为亚烷基。

10. 根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中A被至少一个杂原子中断,所述杂原子选自氧、氮和硫。

11. 根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中A被至少一个选自烷基、环烷基、芳基、芳烷基、羟基、烷氧基、氨基和羰基的基团取代。

12. 根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中A被一个或多个羧酸官能团

取代和/或被一个或多个烃基取代;所述烃基选自烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基或芳烷基基团,所述烃基自身被一个或多个羧酸官能团取代。

13.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中A基团并不包含其他羧酸官能团。

14.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中多元羧酸的含量在0.2至100phr的范围内。

15.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中多元羧酸的含量在0.4至30phr的范围内。

16.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中:

-R₁表示氢原子或具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基、或具有7至25个碳原子的芳烷基,这些基团可任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代,

-R₂表示具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基、或具有7至25个碳原子的芳烷基,这些基团可任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代,

-R₃和R₄独立地表示相同或不同的基团,所述基团选自氢或具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基、或具有7至25个碳原子的芳烷基,这些基团可任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代;或者R₃和R₄与它们所连接至的咪唑环的碳原子一起形成环,所述环选自包含5至12个碳原子的芳族、杂芳族或脂族环。

17.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中R₁表示选自具有2至12个碳原子的烷基或具有7至13个碳原子的芳烷基的基团,这些基团能够任选地被取代。

18.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中R₁表示任选地被取代的具有7至13个碳原子的芳烷基,R₂表示具有1至12个碳原子的烷基。

19.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中R₁表示任选地被取代的具有7至9个碳原子的芳烷基,R₂表示具有1至4个碳原子的烷基。

20.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中R₃和R₄独立地表示相同或不同的基团,所述基团选自氢或具有1至12个碳原子的烷基、具有5至8个碳原子的环烷基、具有6至24个碳原子的芳基、或具有7至13个碳原子的芳烷基,这些基团能够任选地被取代。

21.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中R₃和R₄与它们所连接至的咪唑环的碳原子一起形成苯环、环己烯环或环戊烯环。

22.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中相对于存在于通式(I)的多元羧酸上的羧酸官能团,咪唑含量在0.5至4摩尔当量的范围内。

23.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中相对于存在于通式(I)的多元羧酸上的羧酸官能团,咪唑含量在0.5至2.5摩尔当量的范围内。

24.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中包含环氧官能团的乙烯类弹性体包括50至95%之间的乙烯。

25.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中包含环氧官能团的乙烯类弹性体占30至100phr;与0至70phr的一种或多种次要的非环氧化的弹性体共混。

26.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中包含环氧官能团的乙烯类

弹性体占弹性体的全部100phr。

27.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中所述增强填料包括炭黑、二氧化硅、或炭黑和二氧化硅的混合物。

28.根据权利要求1或2所述的包含橡胶组合物的轮胎,其中所述增强填料的含量在20至200phr之间。

包含含有由多元羧酸交联的乙烯类环氧弹性体的橡胶组合物的轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及具有橡胶组合物的轮胎,特别是具有基于包含环氧官能团的乙烯类弹性体的橡胶组合物的轮胎。

背景技术

[0002] 对于轮胎制造商而言,寻求用以改进轮胎耐久性的解决办法是一个持续的目标;具体而言,理想的是生产无论在轮胎的寿命期间机械和热应力如何重复,依然具有经时稳定的性质的橡胶混合物。特别地,对于参与轮胎组成的各种半成品(例如胎面等)的组合物重要的是,表现出随着轮胎的使用能够改性其性能的优良的抗热氧化性。

[0003] 此外,如今节约燃料和保护环境的需要已经变成优先事项,因此合意的是制备具有良好耐磨性质并同时具有尽可能低的滞后性的混合物,从而能够将它们加工成橡胶组合物的形式,所述橡胶组合物可用于制造参与组成轮胎(例如胎面)的各种半成品,进行该制备以获得具有改进耐磨性的轮胎而不不利地影响滚动阻力。

[0004] 理想的情况下,例如,轮胎胎面必须满足许多本质上通常相互矛盾的技术要求,包括高耐磨性而同时为轮胎提供低滚动阻力和在干燥地面和湿地面、雪地、或结冰地面上的高抓地力。

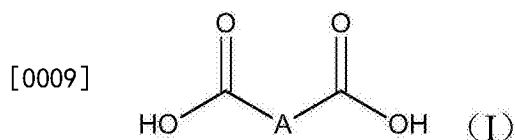
[0005] 公知的是,为了改进耐磨性,胎面的一定劲度是合意的,有可能例如通过如下方式获得胎面的这种加劲:通过增大增强填料的含量,或通过某些增强树脂掺入这些胎面的组分橡胶组合物中。不幸的是,胎面的这种加劲以已知的方式通过伴随着橡胶组合物的滞后损失的增加而不不利地影响滚动阻力性质。因为这个原因,轮胎设计者持续关注:改进劲度性能并因而改进耐磨并同时保持低的滚动阻力。

[0006] 此外,公知且多年以来习以为常的是在轮胎中使用具有用硫交联的二烯弹性体基质的橡胶组合物;这种交联则称为硫化。常规的硫化体系结合了硫和至少一种硫化促进剂。多年来,硫化体系以及用于制备橡胶组合物的方法均已经得到改进。因此,组合物通常是复杂的并且除了硫或给出硫的试剂以外还包含硫化促进剂、活化剂和任选的硫化延迟剂。因此,对于轮胎制造商有利的是寻求不表现出上面列出的缺点的新型交联体系。

发明内容

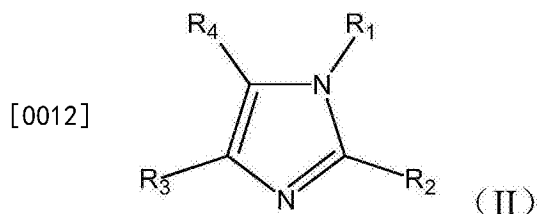
[0007] 在本申请人公司的持续研究中,本申请人公司现在已发现,相对于基于二烯弹性体的常规硫化的组合物,用于轮胎的特定组合物可以以简化的方式来制备,并且这些组合物可表现出在劲度和滞后性两者上的改进。

[0008] 因此,本发明的第一主题为包含橡胶组合物的轮胎,所述橡胶组合物基于作为主要弹性体的至少一种包含环氧官能团的乙烯类弹性体、至少一种增强填料和交联体系,所述交联体系包含通式(I)的多元羧酸:



[0010] 其中A表示共价键或包含至少1个碳原子的烃基,所述烃基任选地被取代和任选地被一个或多个杂原子中断,

[0011] 以及通式(II)的咪唑:



[0013] 其中:

[0014] -R₁表示烃基或氢原子,

[0015] -R₂表示烃基,

[0016] -R₃和R₄各自独立地表示氢原子或烃基,

[0017] -或者R₃和R₄与它们所连接至的咪唑环的碳原子一起形成环。

[0018] 优选地,本发明的一个主题为如上所定义的轮胎,其中A表示共价键或二价烃基,所述二价烃基包含1至1800个碳原子,优选2至300个碳原子。更优选地,A表示包含2至100个碳原子,优选2至50个碳原子的二价烃基。还更优选地,A表示包含3至50个碳原子,优选5至50个碳原子的二价烃基。还更优选地,A表示包含8至50个碳原子,优选10至40个碳原子的二价烃基。

[0019] 还优选地,本发明的一个主题为如上所定义的轮胎,其中A为脂族或芳族类型的二价基团、或至少包含脂族部分和芳族部分的基团。优选地,其中A为脂族类型的二价基团、或至少包含脂族部分和芳族部分的基团。还优选地,A为饱和或不饱和的脂族类型的二价基团。非常优选地,A为亚烷基。

[0020] 优选地,本发明的一个主题为如上所定义的轮胎,其中A被至少一个杂原子中断,所述杂原子选自氧、氮和硫,优选氧。

[0021] 还优选地,本发明的一个主题为如上所定义的轮胎,其中A被至少一个选自烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、羟基、烷氧基、氨基和羰基的基团取代。优选地,A被一个或多个羧酸官能团取代和/或被一个或多个烃基取代;所述烃基选自烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基或芳烷基基团,所述烃基自身被一个或多个羧酸官能团取代。可选地并还优选地,A并不包含其他羧酸官能团。

[0022] 优选地,本发明的一个主题为如上所定义的轮胎,其中多元酸的含量在0.2至100phr的范围内,优选为0.2至50phr。更优选地,多元酸的含量在0.4至30phr的范围内

[0023] 优选地,本发明的一个主题为如上所定义的轮胎,其中:

[0024] -R₁表示氢原子或具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基、或具有7至25个碳原子的芳烷基,这些基团可任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代,

[0025] -R₂表示具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个

碳原子的芳基、或具有7至25个碳原子的芳烷基,这些基团可任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代,

[0026] $-R_3$ 和 R_4 独立地表示相同或不同的基团,所述基团选自氢或具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基、或具有7至25个碳原子的芳烷基,这些基团可任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代;或者 R_3 和 R_4 与它们所连接至的咪唑环的碳原子一起形成环,所述环选自包含5至12个碳原子,优选5或6个碳原子的芳族、杂芳族或脂族环。

[0027] 优选地,本发明的一个主题为如上所定义的轮胎,其中 R_1 表示选自具有2至12个碳原子的烷基或具有7至13个碳原子的芳烷基的基团,这些基团能够任选地被取代。

[0028] 还优选地,本发明的一个主题为如上所定义的轮胎,其中 R_1 表示任选地被取代的具有7至13个碳原子的芳烷基, R_2 表示具有1至12个碳原子的烷基。更优选地, R_1 表示任选地被取代的具有7至9个碳原子的芳烷基, R_2 表示具有1至4个碳原子的烷基。

[0029] 优选地,本发明的一个主题为如上所定义的轮胎,其中 R_3 和 R_4 独立地表示相同或不同的基团,所述基团选自氢或具有1至12个碳原子的烷基、具有5至8个碳原子的环烷基、具有6至24个碳原子的芳基、或具有7至13个碳原子的芳烷基,这些基团能够任选地被取代。

[0030] 还优选地,本发明的一个主题为如上所定义的轮胎,其中 R_3 和 R_4 与它们所连接至的咪唑环的碳原子一起形成苯环、环己烯环或环戊烯环。

[0031] 优选地,本发明的一个主题为如上所定义的轮胎,其中相对于存在于通式(I)的多元羧酸上的羧酸官能团,咪唑含量在0.5至4摩尔当量的范围内,优选0.5至3摩尔当量。更优选地,相对于存在于通式(I)的多元羧酸上的羧酸官能团,咪唑含量在0.5至2.5摩尔当量的范围内,优选0.5至2摩尔当量,还更优选0.5至1.5摩尔当量。

[0032] 优选地,本发明的一个主题为如上所定义的轮胎,其中包含环氧官能团的乙烯类弹性体包括50至95%之间(摩尔百分比),更优选65至85%之间(摩尔百分比)的乙烯。

[0033] 优选地,本发明的一个主题为如上所定义的轮胎,其中包含环氧官能团的乙烯类弹性体占30至100phr,优选50至100phr;与0至70phr,优选0至50phr的一种或多种次要的非环氧化的弹性体共混。更优选地,包含环氧官能团的乙烯类弹性体占弹性体的全部100phr。

[0034] 优选地,本发明的一个主题为如上所定义的轮胎,其中增强填料包括炭黑、二氧化硅、或炭黑和二氧化硅的混合物。优选地,本发明的一个主题为如上所定义的轮胎,其中所述增强填料的含量在20至200phr之间。

[0035] 根据本发明的轮胎旨在特别用于客用车辆,例如两轮车辆(摩托车、自行车)或用于选自货车、重型车辆,即地铁、公共汽车、重型道路运输车辆(卡车、拖拉机、拖车)、越野车辆、农业车辆、运土设备、航空器或其它运输或搬运车辆的工业车辆。

具体实施方式

[0036] 根据如下描述和实施例将易于理解本发明及其优点。

[0037] I. 测试

[0038] 固化后,所述橡胶组合物的特征在于它们的机械和动力学性质;它们的特征还在于它们的交联特性,如下所示。

[0039] I.1. 机械性质:拉伸测试

[0040] 这些拉伸试验有可能确定弹性应力和断裂性质。除非另外指出,否则根据1988年9月的法国标准NF T 46-002进行这些测试。进行拉伸记录也使得有可能绘制模量随伸长而变化的曲线,此处使用的模量为在首次伸长中测量的标称(或表观)割线模量,通过还原至试验样本的初始截面而计算。标称割线模量(或表观应力,以MPa计)在10%伸长(表示为ASM10)和50%伸长(表示为ASM50)下在第二次伸长中(即在为测量本身提供的延伸速率下的适应循环之后)测得。在标准湿度测定条件(50+/-5%相对湿度)下在23℃+/-2℃的温度下进行用于确定调节的割线模量的拉伸测量。这些数值是劲度的代表:模量的值越高,劲度越大。

[0041] 断裂应力(以MPa计)和断裂伸长(以%计)在23℃±2℃下根据标准NF T 46-002测量,并可以100为基数相对于对比值表示。

[0042] I.2.动力学性质

[0043] 根据标准ASTM D 5992-96,在粘度分析仪(Metravib VA4000)上测量动力学性质 G^* 和 $\tan(\delta)_{\max}$ 。根据标准ASTM D 1349-99在标准温度条件下(23℃)下,或根据具体情况在不同温度下,记录经受10Hz频率下的简单交流正弦剪切应力的交联的组合物样品(厚度为4mm,横截面为400mm²的圆柱形测试试样)的响应。从0.1%至100%(向外循环),然后从100%至0.1%(返回循环)进行应变振幅扫描。使用的结果为复数动力学剪切模量(G^*)和损耗因子 $\tan(\delta)$ 。对于返回周期,指出观察到的 $\tan(\delta)$ 的最大值,称为 $\tan(\delta)_{\max}$ 。此值是材料的滞后性的代表,且在本申请中是滚动阻力的代表, $\tan(\delta)_{\max}$ 的值越小,滚动阻力越低。在23℃下测得的 G^* 值是劲度的代表,亦即,是抗变形性的代表: G^* 的值越高,该材料的劲度越大并因此耐磨性越高。

[0044] I.3.交联特性:流变性

[0045] 该测量根据标准DIN 53529-第3部分(1983年6月)使用振荡盘流变仪在150℃下进行。流变转矩随时间的变化描绘了组合物的硬化随交联反应的变化。测量根据标准DIN 53529-第2部分(1983年3月)进行:

[0046] $-t_i$ 为诱导期,即交联反应开始所需的时间;

[0047] $-t_{\alpha}$ (例如 t_{90})为获得 $\alpha\%$ 的转化率,即最小转矩和最大转矩之间差异的 $\alpha\%$ (例如90%)所需的时间,

[0048] 所达到的最大转矩:以dN.m测得的组合物在测试过程中达到的最大转矩的值,对应于测试条件下的交联最优值。

[0049] I.4.热氧化性特性:抗热氧化性测试

[0050] 固化后,将对应于待评估其抗热氧化性性质的组合物的橡胶块在烘箱中在85℃的温度下在50%的相对湿度下老化4周。

[0051] 然后可重新评估上述的机械和动力学性质。对于每个组合物,所得到的新值可以以100为基数相对于老化之前的初始值表示,随着所得到的值接近100,抗热氧化性增大。

[0052] II.本发明的轮胎的组合物

[0053] 根据本发明的轮胎包含橡胶组合物,所述橡胶组合物基于作为主要弹性体的至少一种包含环氧官能团的乙烯类弹性体、至少一种增强填料和交联体系,所述交联体系包含通式(I)的多元羧酸以及通式(II)的咪唑。

[0054] 表述组合物“基于”应理解为意指组合物包含所用的各种组分的混合物和/或反应

产物,这些基本组分中的一些能够或旨在在制造组合物的各个阶段过程中,特别是在其交联或硫化过程中至少部分地彼此进行反应。

[0055] 本领域技术人员公知的表述“摩尔当量”,应理解为意指所考虑的化合物的摩尔数/参比化合物的摩尔数的商。因此,相对于化合物A为2当量的化合物B表示,使用1摩尔的化合物A时,使用2摩尔的化合物B。

[0056] 当提及“主要”化合物,在本发明的含义范围内这理解为意指,在组合物内同样类型的化合物中,该化合物是主要的,亦即,在同样类型的化合物中该化合物占最大量(以重量计)。因此,例如,相对于在组合物中弹性体的总重量,主要弹性体为占最大重量的弹性体。以同样的方式,“主要”填料为在组合物的填料中占最大重量的填料。例如,在仅仅包含一种弹性体的体系中,在本发明的含义范围内该弹性体是主要的,以及,在包含两种弹性体的体系中,主要弹性体占弹性体的重量的一半以上。

[0057] 与此相反,“次要”化合物为在同一类型的化合物中不占最大重量分数的化合物。

[0058] 在本说明书中,除非另外明确指明,所示的所有百分比(%)均为重量百分比(%)。此外,由表述“a至b之间”表示的任何值的区间代表由大于a至小于b的值的范围(即不包括极限a和b),而由表述“a至b”表示的任何值的区间意指由a直至b的值的范围(即包括严格极限a和b)。

[0059] II.1. 包含环氧官能团的乙烯类弹性体(或环氧化的乙烯类弹性体)

[0060] 应当记住的是,环氧化的乙烯类类型的弹性体或橡胶(这两个术语以已知方式同义且可互换)应理解为意指环氧-官能化的弹性体,亦即,其带有环氧官能团,且其弹性体链为主要包含表示为E的乙烯 $[-CH_2-CH_2-]$ 单体单元(摩尔含量大于50%)的碳链。更优选地,E的摩尔含量在50至95%之间,还更优选在65至85%之间。因此,该乙烯类弹性体为也包含5至50摩尔%的非乙烯类单元(亦即,不同于 $[-CH_2-CH_2-]$,即,不同于E)的共聚物。为了本发明的要求所必须的是,这些非乙烯类单元部分或完全地由带有环氧官能团的单元(表示为R)组成。在其中不是所有的非乙烯类单元都是R单元的情况下,其它单元(表示为A')以使得R+A'的摩尔比严格小于50%的方式存在于碳链中。

[0061] 为满足本发明的要求所用的环氧化的乙烯类弹性体的一个基本特点是其为官能化的,带有环氧官能团。

[0062] 环氧官能团可直接由碳骨架带有,并因而主要得自共聚后最初存在的碳-碳双键的环氧化。不饱和聚合物的此环氧化是本领域技术人员公知的,并可例如通过基于氯醇或溴醇的方法、直接氧化方法、或基于氢过氧化物,基于烷基氢过氧化物或基于过酸(如过乙酸或过甲酸)的方法进行。

[0063] 环氧官能团也可为侧基,并因而或者已经存在于参与和乙烯共聚的单体(该单体可例如为甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油基醚或乙烯基缩水甘油基醚)中,或者可得自侧基官能团的共聚后改性。

[0064] 上述环氧化的乙烯类弹性体的R单元含量(摩尔%)可以根据本发明的具体实施方案大幅变化,优选在0.1%至50%的范围内,优选在2%至50%的范围内,更优选在2%至20%的范围内。当R单元的含量小于0.1%时,存在目标技术效果不充分的风险,而超过50%时,弹性体将不再主要是乙烯类。

[0065] 当非乙烯类单元不完全由带有环氧官能团的R单元组成时,其它非乙烯类单元A'

存在于链中,使得由单体E、R和A'所占的总摩尔含量等于100%。在环氧化的乙烯类弹性体的制备中使用的非乙烯类单体可选自一旦聚合不会导致在弹性体链中的不饱和的单体,但也可以为二烯单体。

[0066] 不导致不饱和的非乙烯类单体基本上是烯属(乙烯除外)、乙烯基和丙烯酸/甲基丙烯酸单体。例如,这些单体可以选自丙烯、丁烯、异丁烯、苯乙烯、醋酸乙烯酯、乙烯醇、丙烯腈、丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯,这些单体任选地被烷基或芳基或其他官能团取代。

[0067] 再例如,在通过共聚制备乙烯类类型的弹性体中使用的二烯单体可为本领域技术人员公知用以形成不饱和弹性体的所有那些,如选自异戊二烯、丁二烯、1,3-戊二烯或2,4-己二烯的那些,这些单体任选地被取代。

[0068] 上述环氧化的乙烯类弹性体以已知的方式在环境温度(20℃)下为固体;术语“固体”应被理解为意指仅在重力作用下和环境温度(20℃)下,最迟在24小时之后不能最终呈现容纳其的容器的形状的任何物质。

[0069] 环氧化的乙烯类弹性体表现出在绝大多数情况下是负值(换言之,小于0℃)的T_g。上述弹性体的T_g以已知的方式通过DSC(差示扫描量热法)测得,在本专利申请中除非另有声明,例如根据1999年的标准ASTM D3418测得。

[0070] 环氧化的乙烯类弹性体显示出至少20000克/摩尔,至多1500000克/摩尔的数均摩尔质量(M_n)。等于M_w/M_n(M_w为重均摩尔质量)的多分散性指数PDI在1.05与9.00之间。

[0071] 优选并总结地,包含环氧官能团的乙烯类弹性体因而为具有至少50%(以摩尔计)的乙烯[-CH₂-CH₂-]单体单元并具有多种(大于或等于2种,优选2至5种,更优选2或3种)不同单体单元的共聚物。该共聚物可以通过共聚或通过弹性体的聚合后改性而获得。通过共聚或通过聚合后改性而得到的存在于乙烯类共聚物中的环氧官能团,或者由链的骨架直接带有或者将由侧基带有,这取决于制备的方法,例如通过环氧化制备,或通过在共聚后存在于共聚后的弹性体链中的二烯官能团的任意其他改性制备。

[0072] 环氧化的乙烯类弹性体及其制备方法是本领域技术人员公知的并且是市售可得。带有环氧基团的乙烯类弹性体已描述于例如文献EP0 247 580和US 5 576 080中。此外,Arkema以商品名Lotader AX8840和Lotader AX8900市售提供环氧化的聚乙烯。

[0073] 本发明的轮胎的组合物可包含仅仅一种环氧化的乙烯类弹性体或包含多种环氧化的乙烯类弹性体的混合物(其随后以单数形式被称为“环氧化的乙烯类弹性体”以表示组合物的环氧化的弹性体的总和),环氧化的乙烯类弹性体能够与任意类型的非环氧化的弹性体,例如二烯弹性体,实际甚至不同于二烯弹性体的弹性体一起使用。

[0074] 在本发明的轮胎的橡胶组合物中环氧化的乙烯类弹性体是主要的,亦即,其或者为唯一的弹性体,或者在该组合物的弹性体中为占最大重量的弹性体。

[0075] 根据本发明的一个优选实施方案,橡胶组合物包含例如30至100phr,特别是50至100phr,优选70至100phr的主要的环氧化的乙烯类弹性体,其与0至70phr,特别是0至50phr,优选0to 30phr的一种或多种其他次要弹性体共混。

[0076] 根据本发明的另一优选实施方案,对于整个100phr弹性体,组合物包含一种或多种环氧化的乙烯类弹性体。

[0077] II.2. 增强填料

[0078] 可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。

[0079] 所有炭黑,特别是常规用于轮胎中的HAF、ISAF或SAF型炭黑(“轮胎级”炭黑)适合用作炭黑。在“轮胎级”炭黑中,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,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W0 97/36724或W0 99/16600)。

[0080] 作为除了炭黑之外的有机填料的粒子,可提及如申请W0-A-2006/069792、W0-A-2006/069793、W0-A-2008/003434和W0-A-2008/003435中所述的经官能化的聚乙烯基有机填料。

[0081] 通过定义,在本专利申请中,“无机增强填料”应被理解为意指任何无机或矿物填料,无论其颜色及其来源(天然或合成),其相对于炭黑也称作“白填料”、“透明填料”或甚至“非黑填料”,其能够单独增强旨在制造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;这种填料通常以已知的方式特征在于其表面上羟基(-OH)基团的存在。

[0082] 增强无机填料所提供的物理状态并不重要,无论其为粉末、微珠、颗粒、珠粒的形式或任何其他适当的致密化形式。当然,增强无机填料也被理解为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性硅质和/或铝质填料的混合物。

[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。所用的二氧化硅可为本领域技术人员已知的任何增强二氧化硅,特别是BET比表面积和CTAB比表面积均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$,优选为30至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的任何沉淀二氧化硅或热解法二氧化硅。作为高分散性沉淀二氧化硅(“HDS”),可提及例如来自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中所述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0084] 所用的增强无机填料,特别是如果其为二氧化硅,优选具有45至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 之间,更优选60至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之间的BET比表面积。

[0085] 优选地,总增强填料(炭黑和/或诸如二氧化硅的增强无机填料)的含量为20至200phr之间,更优选为30至150phr之间,最佳值取决于具体的目标应用以已知的方式而不同:例如,对于自行车轮胎的预期的增强水平显然低于能够以持续方式在高速下运行的轮胎(例如摩托车轮胎、客车轮胎或多用途车辆(如重型车辆)的轮胎)所需的增强水平。

[0086] 根据本发明的一个优选的具体实施方案,使用的增强填料包含在30至150phr之间,更优选在50至120phr之间的有机填料,特别是炭黑,和任选的二氧化硅;当存在二氧化硅时,其优选的使用含量为小于20phr,更优选小于10phr(例如在0.1和10phr之间)。

[0087] 可选地,根据本发明的另一优选的具体实施方案,使用的增强填料包含在30至150phr之间,更优选在50至120phr之间的无机填料,特别是二氧化硅,和任选的炭黑;当存在炭黑时,其优选的使用含量为小于20phr,更优选小于10phr(例如在0.1和10phr之间)。

[0088] 能够通过存在于两个实体之间的化学和/或物理性质的相互作用,部分地提供无机填料与烯键式弹性体之间的偶联。

[0089] 然而,为了强化增强无机填料与弹性体之间的偶联,以已知的方式使用旨在提供无机填料(其粒子表面)与弹性体之间的化学和/或物理性质的满意连接的例如双官能的偶联剂(或结合剂),特别是双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0090] 在根据本发明的橡胶组合物中,偶联剂的含量优选为0至12phr之间,更优选为0至8phr之间。

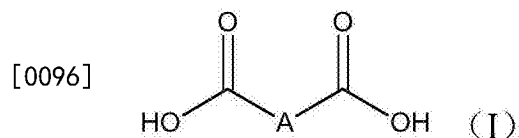
[0091] 本领域技术人员将理解,可使用另一性质(特别是有机性质)的增强填料作为相当于本部分所述的增强无机填料的填料,前提是该增强填料由无机层(如二氧化硅)覆盖,或者该增强填料在其表面包含可能需要使用偶联剂以形成填料与弹性体之间的结合的官能位点,特别是羟基位点。

[0092] II.3. 交联体系

[0093] 将环氧化的乙烯类弹性体和上述的增强填料与能够使其交联或固化根据本发明的轮胎的组合物的交联体系结合。该交联体系包含一种(亦即,至少一种)通式(I)的多元羧酸和包含一种(亦即,至少一种)通式(II)的咪唑。

[0094] II.3.a. 多元酸

[0095] 为满足本发明的要求所使用的多元酸是通式(I)的多元羧酸:



[0097] 其中A表示共价键或包含至少1个碳原子的烃基,所述烃基任选地被取代和任选地被一个或多个杂原子中断。

[0098] 优选在通式(I)的多元酸中,A表示共价键或包含1至1800个碳原子,优选2至300个碳原子,更优选2至100个碳原子,非常优选2至50个碳原子的二价烃基。超过1800个碳原子,则多元酸为不太有效的交联剂。因此,A优选表示包含3至50个碳原子,优选5至50个碳原子,更优选8至50个碳原子,还更优选10至40个碳原子的二价烃基。

[0099] 优选,在通式(I)的多元酸中,A可为脂族或芳族类型的二价基团,或至少包含脂族部分和芳族部分的基团。优选地,A可为脂族类型的二价基团、或至少包含脂族部分和芳族部分的基团。可选地并还优选地,A可为饱和或不饱和的脂族类型的二价基团,例如亚烷基。

[0100] 通式(I)的多元酸的A基团可被至少一个杂原子中断,所述杂原子选自氧、氮和硫,优选氧。

[0101] 此外,通式(I)的多元酸的A基团可被至少一个选自烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、羟基、烷氧基、氨基和羰基的基团取代。

[0102] 通式(I)的多元酸可包含超过两个羧酸官能团,在这种情况下,A基团被一个或多个羧酸官能团取代和/或被一个或多个烃基取代;所述烃基选自烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基或芳烷基基团,所述烃基自身被一个或多个羧酸官能团取代。

[0103] 根据一个优选的形式,A基团并不包含其他羧酸官能团;多羧酸因而为二酸。

[0104] 多元酸的含量优选在0.2至100phr的范围内,优选0.2至50phr,更优选0.4至30phr。低于0.2phr多元酸,交联的效果并不显着,然而,超过100phr多元酸,则相对于弹性体基质,多元酸(交联剂)以重量计变为主要的。

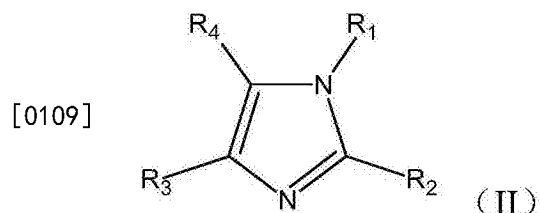
[0105] 为满足本发明的要求所使用的多元酸或者是可商购得到的,或是本领域技术人员

根据公知的技术(如描述于例如文献US7 534 917及其引用文献中的化学途径,或如描述于文献US 3 843 466中的发酵的生物途径)容易制备的。

[0106] 例如,作为可商购得到并为满足本发明的要求所使用的多元酸,可以提及:草酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、十二烷二酸、对苯二甲酸,或多元酸,例如均苯三酸或3,4-双(羧甲基)环戊烷羧酸。

[0107] II.3.b.咪唑

[0108] 用于本发明的轮胎的交联体系的咪唑为通式(II)的咪唑:



[0110] 其中:

[0111] -R₁表示烃基或氢原子,

[0112] -R₂表示烃基,

[0113] -R₃和R₄各自独立地表示氢原子或烃基,

[0114] -或者R₃和R₄与它们所连接至的咪唑环的碳原子一起形成环。

[0115] 优选地,所述通式(II)的咪唑具有如下基团以使得:

[0116] -R₁表示氢原子或具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基、或具有7至25个碳原子的芳烷基,这些基团可任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代,

[0117] -R₂表示具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基、或具有7至25个碳原子的芳烷基,这些基团可任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代,

[0118] -R₃和R₄独立地表示相同或不同的基团,所述基团选自氢或具有1至20个碳原子的烷基、具有5至24个碳原子的环烷基、具有6至30个碳原子的芳基、或具有7至25个碳原子的芳烷基,这些基团可任选地被一个或多个杂原子中断和/或取代;或者R₃和R₄与它们所连接至的咪唑环的碳原子一起形成环,所述环选自包含5至12个碳原子,优选5或6个碳原子的芳族、杂芳族或脂族环。

[0119] 优选地,R₁表示选自具有2至12个碳原子的烷基或具有7至13个碳原子的芳烷基的基团,这些基团能够任选地被取代。更优选地,R₁表示任选地被取代的具有7至13个碳原子的芳烷基,R₂表示具有1至12个碳原子的烷基。还更优选地,R₁表示任选地被取代的具有7至9个碳原子的芳烷基,R₂表示具有1至4个碳原子的烷基。

[0120] 优选地,R₃和R₄独立地表示相同或不同的基团,所述基团选自氢或具有1至12个碳原子的烷基、具有5至8个碳原子的环烷基、具有6至24个碳原子的芳基、或具有7至13个碳原子的芳烷基,这些基团能够任选地被取代。可选地并还优选地,R₃和R₄与它们所连接至的咪唑环的碳原子一起形成苯环、环己烯环或环戊烯环。

[0121] 为了本发明的良好操作,相对于存在于通式(I)的多元羧酸上的羧酸官能团,优选咪唑含量在0.5至4摩尔当量的范围内,优选0.5至3摩尔当量。低于0.5摩尔当量,与单独使

用多元酸的情况相比,未观察到咪唑助剂的作用,而高于4摩尔当量的值,与较低含量相比未观察到额外的益处。因此,相对于存在于通式(I)的多元羧酸上的羧酸官能团,咪唑含量更优选地在0.5至2.5摩尔当量的范围内,优选0.5至2摩尔当量,还更优选0.5至1.5摩尔当量。

[0122] 为满足本发明的要求所使用的咪唑或者是可商购得到的,或是本领域技术人员根据公知的技术(如描述于例如文献JP2012211122及JP2007269658或Science of Synthesis,2002,12,325-528中)容易制备的。

[0123] 例如,作为可商购得到并为满足本发明的要求所使用的咪唑,可以提及1,2-二甲基咪唑、1-癸基-2-甲基咪唑、或1-苄基-2-甲基咪唑。

[0124] II.3.c. 多元酸和咪唑

[0125] 明显地并根据本发明对表述“基于”的定义,以上提出的基于通式(I)的多元酸和通式的咪唑(II)的组合物可为这样的组合物:其中所述多元酸和所述咪唑已事先一起反应,以在多元酸的一个或多个酸官能团与分别的一个或多个咪唑核之间形成盐。

[0126] II.4. 各种添加剂

[0127] 根据本发明的轮胎的橡胶组合物也可包含通常用于旨在制造胎面的弹性体组合物中的全部或部分常用添加剂,例如颜料、保护剂(如抗臭氧蜡、化学抗臭氧剂或抗氧化剂)、抗疲劳剂、与上面提到的那些不同的交联剂、增强树脂或增塑剂。优选地,所述增塑剂为固体烃类树脂(或增塑树脂)、增量油(或增塑油)或两者的混合物。

[0128] 除了偶联剂之外,这些组合物也可包含偶联活化剂,其为覆盖无机填料的试剂或更通常的加工助剂,其能够以已知的方式通过改进填料在橡胶基质中的分散并降低组合物的粘度而改进组合物在未加工态下被加工的能力,这些试剂例如可水解的硅烷(如烷基烷氧基硅烷),多元醇,聚醚,伯胺、仲胺或叔胺,或羟基化的或可水解的聚有机硅氧烷。

[0129] 优选地,本发明的轮胎的组合物不含与上面描述的不同的交联体系,并包含至少一种多元酸和至少一种咪唑。换言之,基于至少一种多元酸和至少一种咪唑的交联体系优选为本发明的轮胎的组合物中唯一的交联体系。优选地,本发明的轮胎的组合物不含硫化体系,或包含小于1phr,优选小于0.5phr,更优选小于0.2phr的硫化体系。因此,根据本发明的轮胎的组合物优选不含分子硫,或包含小于1phr,优选小于0.5phr,更优选小于0.2phr的分子硫。同样地,该组合物优选不含本领域技术人员公知的任何硫化促进剂,或包含小于1phr,优选小于0.5phr,更优选小于0.2phr的硫化促进剂。

[0130] II.5. 橡胶组合物的制备

[0131] 可使用本领域技术人员公知的两个连续制备阶段,在适当的混合器中制造用于本发明的轮胎中的组合物:在高温(高达在100℃和190℃之间,优选在120℃和180℃之间的最大温度)下的热机械加工或捏合的第一阶段(“非制备”阶段),然后是在较低温度(通常小于100℃,例如在40℃和100℃之间)下的机械加工的第二阶段(“制备”阶段),可在所述精制阶段的过程中引入交联体系。本领域技术人员将知晓如何根据环氧化的乙烯类弹性体的性质调节混合器中的温度。

[0132] 视情况而定,对于本发明的实施,或者将交联体系与组合物的所有其他组分一起引入密闭式混合器,或者将交联体系在上述“制备”阶段引入。

[0133] 随后将由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,例如以形成用于制造本发明的轮胎的橡胶成型件。

[0134] II.6.本发明的轮胎

[0135] 根据本发明的轮胎的橡胶组合物可用于所述轮胎的不同部分,特别是用于胎冠、胎圈的区域、侧壁的区域和胎面中(特别是在胎面的下层中)。

[0136] 根据本发明的一个优选实施方案,上述的橡胶组合物可用在轮胎中作为轮胎的至少一个部分中的弹性体层。

[0137] 弹性体“层”应理解是指由橡胶(或“弹性体”,二者被视为同义词)组合物制成、具有任何形状和厚度的任何三维部件,特别是片材、带材或其他具有任何横截面(例如矩形或三角形)的部件。

[0138] 首先,弹性体层可用作位于轮胎胎冠中的胎面下层,在一方面的胎面(即旨在运行期间与道路接触的部分)与另一方面的增强所述胎冠的带束之间。该弹性体层的厚度优选在0.5至10毫米的范围内,特别是在1至5毫米的范围内。

[0139] 根据本发明的另一个优选实施方案,根据本发明的橡胶组合物可用于形成位于轮胎的胎圈区域范围内的弹性体层,径向地在胎体帘布层、胎圈线和胎体帘布层卷边之间。

[0140] 同样,根据本发明的组合物可用于胎冠(轮胎带束)的帘布层中,或用于在胎冠的帘布层的端部与胎体帘布层之间的区域中。

[0141] 本发明的另一优选实施方案可为根据本发明的组合物用以形成位于轮胎的侧壁区域中的弹性体层的用途。

[0142] 可选地,本发明的组合物可有利地用于轮胎的胎面中。

[0143] III.实施本发明的实施例

[0144] III.1组合物的制备

[0145] 如下测试以如下方式进行:环氧化的乙烯类弹性体、增强填料、多元酸,咪唑和其它添加剂被连续引入密闭式混合器(最终填充度:大约70体积%),所述密闭式混合器的初始容器温度为大约80℃。然后在一个阶段中进行热机械操作(非制备阶段),其持续总共大约2至4min,直至达到135℃至165℃(取决于组合物)的最大“出料”温度。存在于并未依照本发明的某些组合物中的常规的含硫的硫化体系的引入在机械加工的第二阶段在80℃进行。

[0146] 将由此获得的混合物回收并冷却,随后将由此获得的组合物以板材(厚度为2至3mm)的形式或者橡胶的薄片材的形式进行压延,以用于测量它们的物理或机械性质,或者将由此获得的组合物以型材的形式挤出。

[0147] III.2实施例1

[0148] 该试验说明可特别用作本发明的轮胎的胎面的橡胶组合物。这些组合物表现出优于常规的橡胶组合物(使用硫硫化的)的易于制备和简化,并与使用硫硫化的组合物相比,同时也改进组合物的劲度与滞后之间的折衷。

[0149] 为此,如上所示制备橡胶组合物,其中一些根据本发明(C4),一些不根据本发明(对照C1至C3),如表1所示。

[0150] 组合物C1至C3为硫化的组合物(亦即,由常规用于轮胎固化的基于硫的硫化体系交联),其弹性体性质不同,填料含量也不同,而组合物C4由根据本发明的多元酸和咪唑交联。

[0151] 表1

[0152]

	C1	C2	C3	C4
SBR(1)	100	100		
h-SBR(2)			100	
EPOXPE(3)				100
二氧化硅(4)	90	110	90	60
硅烷(5)	7.2	9.8	7.2	
6PPD(6)	2.4	2.65	2.4	
油(7)	7	13	7	
树脂(8)	40	45	40	

[0153]

多元酸(9)				2.3
咪唑(10)				3.45
硫	1	1	1	
促进剂(11)	2.3	2.3	2.3	
DPG(12)	1.8	1.8	1.8	
ZnO(13)	1.2	1.2	1.2	
硬脂酸(14)	2	2	2	

[0154] (1)SBR,15%的苯乙烯单元,20%的1,2-丁二烯单元和65%的1,4-丁二烯单元;

[0155] (2)氢化的SBR(1):之前的SBR的65%的双键被氢化;

[0156] (3)EPOXPE:环氧化的聚乙烯,得自Arkema的Lotader AX8900,包括8%的甲基丙烯酸缩水甘油酯、24%的丙烯酸甲酯、和68%的乙烯;

[0157] (4)二氧化硅,来自Rhodia的160MP、Zeosil 1165MP;

[0158] (5)TESPT,得自Degussa的Si69;

[0159] (6)N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对-苯二胺(得自Flexsys的Santoflex 6-PPD);

[0160] (7)油酸向日葵油

[0161] (8)聚柠檬烯树脂

[0162] (9)十二烷二酸,CAS 693-23-2,得自Sigma-Aldrich;

[0163] (10)1-苄基-2-甲基咪唑,CAS=13750-62-4,得自Sigma-Aldrich;

[0164] (11)N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(得自Flexsys的Santocure CBS);

[0165] (12)二苯胍

[0166] (13)氧化锌(工业级,Umicore);

[0167] (14)硬脂精(Pristerene 4931,得自Uniqema)。

[0168] 如上所示测定组合物C1至C4的性质,结果示于表2中。

[0169] 在本发明中注意到该混合物的更简化版,与硫化的对照组合物相比具有更少的成分。此外,可注意到,如为本发明所规定的,使用多元酸和咪唑交联体系替换常规硫化体系,使得能够得到劲度的增加并同时改进混合物的滞后,即,经硫化的二烯混合物的相对于正常劲度的偏差/滞后折衷。

[0170] 表2

	<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>C3</i>	<i>C4</i>
<i>ASM10 (MPa)</i>	4.3	5.1	7.3	8.3
<i>G* (MPa), 在 23°C, 10 Hz, 10%</i>	2.4	2.8	3.6	4.0
<i>G* (MPa), 在 23°C, 10 Hz, 50%</i>	1.8	2.1	2.6	2.8
<i>tan(δ)max, 23°C, 返回</i>	0.39	0.43	0.37	0.10

[0172] III.2. 实施例2

[0173] 该试验也说明可特别用作本发明的轮胎的胎面的橡胶组合物。这些组合物表现出优于常规的橡胶组合物(使用硫磺化的)的易于制备和简化,并与使用硫磺化的组合物相比,同时改进组合物的滞后。

[0174] 为此,如上所示制备橡胶组合物,其中一些根据本发明(C7),一些不根据本发明(对比C5和C6),如表3中所示。

[0175] 组合物C5和C6为基于带有环氧官能团但主要是二烯烃的弹性体的组合物,其使用硫交联(常规用于轮胎固化)或使用本发明中提出的多元酸/咪唑交联体系,而组合物C7基于由根据本发明的多元酸和咪唑交联的环氧化的烯属基质。

[0176] 表3

[0177]

	C5	C6	C7
ENR25(1)	100	100	
EPOXPE(2)			100
二氧化硅(3)	45	45	60
硅烷(4)	4.5	4.5	
6PPD(5)	3	3	
多元酸(6)		1.1	1.1
咪唑(7)		1.7	1.7
硫	1.3		
促进剂(8)	1.56		

[0178]

ZnO(9)	2.7		
硬脂酸(10)	2.5		

[0179] (1)环氧化的天然橡胶,得自Guthrie Polymer的ENR25;

[0180] (2)EPOXPE:环氧化的聚乙烯,得自Arkema的Lotader AX8900,包括8%的甲基丙烯酸缩水甘油酯、24%的丙烯酸甲酯、和68%的乙烯;

[0181] (3)二氧化硅,来自Rhodia的160MP、Zeosil 1165MP;

[0182] (4)Dynasylan Octeo,来自Degussa;

- [0183] (5)N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对-苯二胺(得自Flexsys的Santoflex 6-PPD);
 [0184] (6)十二烷二酸,CAS 693-23-2,得自Sigma-Aldrich;
 [0185] (7)1-苄基-2-甲基咪唑,CAS=13750-62-4,得自Sigma-Aldrich;
 [0186] (8)N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(得自Flexsys的Santocure CBS);
 [0187] (9)氧化锌(工业级,Umicore);
 [0188] (10)硬脂精(Pristerene 4931,得自Uniqema)。

[0189] 如上所示测定组合物C5至C7的性质,结果示于表4中。

[0190] 在本发明中注意到该混合物的更简化版,与硫化的对照组合物相比具有更少的成分。此外,可注意到,使用多元酸和咪唑交联体系替换常规硫化体系,得到混合物的滞后的改进,并伴随轻微的加劲。在使用根据本发明交联的环氧化的聚烯烃基质替换环氧化的二烯基质的情况下,伴随着劲度的增加的这种滞后的降低得以强化。

[0191] 表4

	C5	C6	C7
<i>ASM50 (MPa)</i>	2.24	2.45	7.88
<i>G* (MPa), 在 23°C, 10 Hz, 10%</i>	2.0	2.5	3.3
<i>tan(δ)max, 23°C, 返回</i>	0.224	0.210	0.158

[0192] III.3.实施例3

[0194] 该测试表明,与使用和本发明不同的另一体系交联的橡胶组合物相比,组合物C10显示出更有效的交联。

[0195] 为此,如表5中所示制备了橡胶组合物。组合物C8至C10为或者根据本发明由多元酸和咪唑交联(C10),或者仅仅由多元酸交联(C8),或者仅仅由咪唑交联(C9)的组合物。

[0196] 表5

[0197]

	C8	C9	C10
EPOXPE(1)	100	100	100
多元酸(2)	3.8	3.8	
咪唑(3)	5.7		5.7

[0198] (1)EPOXPE:环氧化的聚乙烯,来自Arkema的Lotader AX8840,包含92%的聚乙烯和8%的甲基丙烯酸缩水甘油酯;

[0199] (2)十二烷二酸,CAS 693-23-2,得自Sigma-Aldrich;

[0200] (3)1-苄基-2-甲基咪唑,CAS=13750-62-4,得自Sigma-Aldrich;

[0201] 如上所示测定组合物C8至C10的性质,结果示于表6中。

[0202] 表6

[0203]

	<i>C8</i>	<i>C9</i>	<i>C10</i>
所 达 到 的 最 大 转 矩 (<i>dN.m</i>)	7.4	5.3	8.2
<i>T50 (min)</i>	3.9	8.9	25.7
<i>T99 (min)</i>	40	45	120

[0204] 注意到,与对比组合物C8和C9相比,多元酸和咪唑的结合使用使得能够对组合物C10实现更快、更有效的交联。