



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109843942 B

(45) 授权公告日 2023.03.28

(21) 申请号 201780063184.8

(72) 发明人 W·皮勒-沃尔夫 J·G·皮克索

(22) 申请日 2017.10.16

H·H·P·范厄尔普

(65) 同一申请的已公布的文献号

J·R·温塞尔赛 B·B·威利斯

申请公布号 CN 109843942 A

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

(43) 申请公布日 2019.06.04

专利代理人 张钦

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

62/408,210 2016.10.14 US

C08F 12/34 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 81/02 (2006.01)

2019.04.12

C08F 12/08 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2017/056732 2017.10.16

US 2011144236 A1, 2011.06.16

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 103483636 A, 2014.01.01

W02018/071891 EN 2018.04.19

US 9441098 B1, 2016.09.13

(73) 专利权人 科腾化学品有限责任公司

审查员 王亦秋

地址 美国佛罗里达州

权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

含有改进的胎面补强添加剂的橡胶组合物

及其用途

(57) 摘要

本发明涉及用于包括轮胎在内的许多应用中的组合物。所述组合物包含橡胶组分、补强颗粒填充剂、和按100重量份(phr)的橡胶组分计约5-70phr的萜烯酚树脂的共混物，该萜烯酚树脂的软化点温度为约100-170°C，羟值为约5-30。在一个实施方案中，该萜烯酚树脂的数均分子量为约700-790Da，重均分子量为约930-1090Da，和多分散指数为约1.25-1.45。

1. 一种萜烯酚树脂，其软化点温度为100-170℃，羟值为6-15mg KOH/g，玻璃化转变温度为95-105℃，数均分子量为700-790Da，重均分子量为930-1030Da，和多分散度为1.25-1.45；其中所述萜烯酚树脂是通过使苯酚和至少一种选自下述的萜烯在萜烯与苯酚的比率95:5-60:40下聚合而得到： α -蒎烯， β -蒎烯，D-柠檬烯，双戊烯， δ -3蒈烯， β -水芹烯，和 α -蒎烯、 β -蒎烯、松节油及其组合的热解产物。

2. 根据权利要求1所述的萜烯酚树脂，其中所述软化点温度为130-160℃。

3. 一种组合物，其包含以下物质的共混物：

橡胶组分；

50-200phr的填充剂；

0-25phr的增塑剂；和

5-70phr的权利要求1-2任一项所述的萜烯酚树脂；

按100重量份橡胶组分计；

其中所述组合物用作轮胎胎面制剂。

4. 根据权利要求3所述的组合物，其中所述轮胎胎面制剂还包含选自下述的偶联剂：硫基偶联剂、有机过氧化物基偶联剂、无机偶联剂、多胺偶联剂、树脂偶联剂、硫化合物基偶联剂、肟-亚硝胺基偶联剂和硫磺。

5. 根据权利要求3-4中任一项所述的组合物，其中橡胶组分选自天然橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、合成聚异戊二烯橡胶、环氧化天然橡胶、腈-氢化丁二烯橡胶、氢化丁苯橡胶、乙烯丙烯二烯单体橡胶、乙丙橡胶、马来酸改性乙丙橡胶、丁基橡胶、异丁烯-芳乙烯基或二烯单体共聚物、溴化-天然橡胶、氯化-天然橡胶、溴化异丁烯对甲基苯乙烯共聚物、氯丁橡胶、环氧氯丙烷均聚物橡胶、环氧氯丙烷-环氧乙烷或烯丙基缩水甘油醚共聚物橡胶、环氧氯丙烷-环氧乙烷-烯丙基缩水甘油醚三聚物橡胶、氯磺化聚乙烯、氯化聚乙烯、马来酸改性的氯化聚乙烯、甲基乙烯基硅橡胶、二甲基硅橡胶、甲基苯基乙烯基硅橡胶、聚硫橡胶、偏二氟乙烯橡胶、四氟乙烯-丙烯橡胶、氟化硅橡胶、氟化磷橡胶、聚酯弹性体、聚氨酯弹性体、和聚酰胺弹性体。

6. 根据权利要求3-4中任一项所述的组合物，其中所述橡胶组分被至少硫化合物、硅烷醇基、硅烷基或环氧基偶联、星形化或官能化。

7. 根据权利要求3-4中任一项所述的组合物，其中增塑剂选自脂族酸酯、烃加工油、妥尔油沥青和改性的妥尔油沥青、及其组合。

8. 根据权利要求3-4中任一项所述的组合物，其中所述填充剂选自碳酸钙、粘土、云母、二氧化硅、硅酸盐、滑石、二氧化钛、氧化铝、氧化锌、淀粉、木粉、炭黑、超高分子量聚乙烯、粒状聚合物凝胶、增塑淀粉复合物、及其混合物。

9. 根据权利要求3-4中任一项所述的组合物，其中在加入组合物之前对填充剂进行表面处理。

10. 根据权利要求3-4中任一项所述的组合物，其中将所述组合物挤出、压塑、吹塑、注塑或层压到模塑橡胶部件中。

11. 根据权利要求3-4中任一项所述的组合物，其中将所述组合物挤出、压塑、吹塑、注塑或层压成纤维、薄膜、层压板、层合板、汽车零件、电器外壳和包装产品中任何一种。

12. 一种萜烯酚树脂，其软化点温度为130-160℃，羟值为5-15mg KOH/g，数均分子量为

700-790Da,重均分子量为930-1030Da,多分散指数为1.25-1.45;其中所述萜烯酚树脂是通过使苯酚和至少一种选自下述的萜烯在萜烯与苯酚的比率为95:5-60:40和在路易斯酸催化剂存在下聚合而得到: α -蒎烯, β -蒎烯,D-柠檬烯,双戊烯, δ -3蒈烯, β -水芹烯,和 α -蒎烯、 β -蒎烯、松节油及其组合的热解产物;其中所述路易斯酸催化剂选自三氟化硼的醚络合物和三氟化硼的有机酸络合物。

13.根据权利要求12所述的萜烯酚树脂,其中萜烯与苯酚的摩尔比为1:1-4:1。

含有改进的胎面补强添加剂的橡胶组合物及其用途

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求美国临时申请No.62/408,210的优先权，其申请日为2016年10月14日，出于所有目的其全部公开内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及萜烯酚树脂和包含萜烯酚树脂的橡胶组合物。更具体地，本发明涉及用于生产性能改进的轮胎的改进的萜烯酚树脂。

[0004] 发明背景

[0005] 轮胎作为车辆与车道的唯一连结，在汽车安全中起着关键作用，并且还对燃油消耗以及许多其他特性产生间接影响。橡胶轮胎，例如用于运输的橡胶轮胎，通常用橡胶胎面制备。此橡胶胎面经常由特定的橡胶组合物组成。高性能轮胎的一些期望属性包括优异的湿抓地力（抗湿滑性）和优异的滚动阻力，例如当轮胎在表面上滚动时抵抗运动的力。虽然干抓地力通常由许多橡胶组合物保持，但湿抓地力不是。具有良好湿抓地力的橡胶组合物改善抗湿滑性，但损失滚动阻力，这有助于降低燃料燃烧效率。

[0006] 现持续需求能够提供适合制造高性能轮胎的性能的改进的橡胶组合物。

[0007] 发明概述

[0008] 在一个方面，公开了包含萜烯酚树脂的橡胶组合物。所述萜烯酚树脂包含(i)酚（例如衍生自与萜烯反应的邻-和对-C-及O-烷基化酚）和(ii)选自下述的萜烯：α-蒎烯，β-蒎烯，D-柠檬烯，双戊烯（外消旋柠檬烯），δ-3蒈烯，β-水芹烯，和α-蒎烯、β-蒎烯、δ-3蒈烯、松节油及其组合的热解产物，其中所述树脂具有(1)萜烯与酚的比率为约95:5-60:40；(2)软化点温度为约100-170°C，或者为约130-160°C，或者为约145-155°C；和(3)羟值为约5-30，或者为约6-20，或者为约7-15。在一个实施方案中，萜烯酚树脂的玻璃化转变温度为约95-105°C，或者为约97-103°C，或者为约98-102°C。在一个实施方案中，萜烯酚树脂的数均分子量为约700-790Da，或者为约730-770Da，或者为约740-760Da。在一个实施方案中，萜烯酚树脂的重均分子量为约930-1090Da，或者为约960-1060Da，或者为约990-1030Da。在另一个实施方案中，萜烯酚树脂的PDI为约1.25-1.45，或者为约1.3-1.4，或者为约1.32-1.38。

[0009] 在另一方面，本发明涉及一种组合物，其包含(a)橡胶和(b)萜烯酚树脂，所述萜烯酚树脂包含(i)苯酚和(ii)α-蒎烯，其中树脂的软化点为约100-170°C，或者为约130-160°C，或者为约145-155°C；羟值为约5-30，或者为约6-20，或者为约7-15。在一个实施方案中，橡胶组合物在0°C下的tanδ为约0.62-0.72，或者为约0.65-0.70，或者为约0.66-0.68。在另一个实施方案中，组合物在60°C下的tanδ为约0.14-0.20，或者为约0.15-0.19，或者为约0.16-0.18。在一个实施方案中，组合物在23°C下的回弹为约24-32%，或者为约26-30%，或者为约27-29%。在又一个实施方案中，组合物在60°C下的回弹为约40-65%，或者为约50-60%，或者为约54-58%。

附图说明

[0010] 图1为对比橡胶组合物和包含根据本发明制备的树脂E的橡胶组合物的tanδ随温度变化的图。

[0011] 图2为橡胶组合物的tanδ随温度变化的图。

[0012] 发明详述

[0013] 在整个说明书中使用的以下术语,除非另有说明,否则将具有以下含义:

[0014] “phr”是指每100份橡胶的份数,其是本领域常用的量度,其中组合物的组分是相对于全部所有弹性体(橡胶)组分测量的。

[0015] 当存在于给定制剂中时,所有橡胶组分(无论是一种、两种、三种或更多种不同的橡胶组分)的总phr或份数始终定义为100phr。如本文所用,所有其他非橡胶组分的量以相对于100份橡胶的phr表示。

[0016] “弹性体”可与术语“橡胶”互换使用。弹性体是指符合ASTM D1566定义的任何聚合物或聚合物组合。

[0017] “聚合物”和“互聚物”在本文中被广泛使用,并且可互换地表示数均分子量(M_n)等于或大于100的高级低聚物,以及满足按照经典ASTM定义的聚合物的分子量要求的化合物,该聚合物为通过至少两种不同单体的聚合或低聚反应制备,包括共聚物、三元共聚物、四元共聚物等。

[0018] T_{sp}(软化点)可按照ASTM E28、或环和球、或环和杯软化点测试、或ASTM D 6090杯和球法利用Mettler-Toledo的DP70测定。

[0019] T_g(玻璃态-液态转变或玻璃化转变)可按照ASTM D 6604(2013)利用TA Instruments的差示扫描量热仪SC Q2000测定。

[0020] 羟值(OH-)为化学物质中游离羟基含量的量度,通常以1g化学物质中的羟基所相当的氢氧化钾(KOH)的毫克数表示。羟值可按照ASTM E222测定。

[0021] 本发明公开包含橡胶和至少一种萜烯酚树脂的组合物,其也可称为胎面补强添加剂。本发明中,胎面补强添加剂是指用于配制轮胎胎面胶料的化合物,以改善其粘弹性,特别是湿抓地力和滚动阻力之间的平衡。

[0022] 树脂组分。本发明的树脂组分包括衍生自以下的取代或未取代单元:环戊二烯均聚物或共聚物树脂(称为CPD)、二环戊二烯均聚物或共聚物树脂(称为DCPD或(D)CPD)、萜烯均聚物或共聚物树脂、松香衍生树脂、松香/松香酯、蒎烯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、 α -甲基苯乙烯均聚物或共聚物树脂、及其组合。在一个实施方案中,树脂可进一步包括衍生自以下的单元:(D)CPD/乙烯基芳族共聚物树脂、(D)CPD/萜烯共聚物树脂、萜烯/酚共聚物树脂、(D)CPD/蒎烯烯共聚物树脂、蒎烯/酚共聚物树脂、(D)CPD/C5馏分共聚物树脂、(D)CPD/C9馏分共聚物树脂、萜烯/乙烯基芳族共聚物树脂、萜烯/酚共聚物树脂、蒎烯/乙烯基芳族共聚物树脂、蒎烯/酚树脂、C5馏分/乙烯基芳族共聚物树脂、及其组合。短语“衍生自二环戊二烯的单元”包括衍生自取代的DCPD(例如甲基DCPD或二甲基DCPD)的单元。

[0023] 在一个实施方案中,树脂用作橡胶组合物的增量剂。树脂可单独使用,也可以两种或多种结合使用,用量为约5-80phr,或者为10-50phr,或者为15-30phr。在一个实施方案中,橡胶组合物包括5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75中的任何一种,或在

任何两个前述数字之间的任何范围内。

[0024] 在一个实施方案中,用氢化硅烷化剂(例如用具有与树脂主链催化反应的Si-H键的化合物,环状或非环状)对树脂进行官能化。官能化可为单一的或双重的。

[0025] 在一个实施方案中,所述组合物包含萜烯酚树脂。除非另有说明,否则如本文所用,术语“酚”包括取代和未取代的苯酚及其衍生物。因此,适用于本发明的酚包括但不限于衍生自与萜烯反应的邻-和对-C-及O-烷基化酚。

[0026] 本发明中,萜烯是指衍生自异戊二烯单元的分子。萜烯的基本分子式为(C₅H₈)_n的倍数,其中n为键联的异戊二烯单元的数目,其中n的最小值等于2。适用于本发明公开的萜烯酚树脂的萜烯的实例包括但不限于α-蒎烯,β-蒎烯,D-柠檬烯,双戊烯(外消旋柠檬烯),δ-3蒈烯,β-水芹烯,和α-蒎烯、β-蒎烯、δ-3蒈烯、δ-2蒈烯、松节油及其组合的热解产物。在一个实施方案中,萜烯包括α-蒎烯、β-蒎烯、D-柠檬烯、双戊烯(外消旋柠檬烯)、δ-3蒈烯。或者,萜烯为α-蒎烯。萜烯和酚可以萜烯与酚的比率为约95:5-60:40存在。

[0027] 萜烯酚树脂可通过任何合适的方法制备。例如,可首先将酚溶解于有机溶剂中,例如对反应呈惰性的极性或芳族溶剂(例如卤代芳烃或卤代烷烃)。酚和溶剂可在搅拌下以任何顺序或基本上同时加入反应容器中。一旦装入酚和溶剂并将酚溶解在溶剂中,可共沸蒸馏溶液以从溶液中除去任何水。蒸馏后,可在惰性气体气氛如氮气或氩气下将溶液冷却至室温,并将催化剂装入反应容器中。

[0028] 酚类化合物的实例包括苯酚、烷基酚、双酚A、甲酚、二甲苯酚等。烷基酚树脂的实例包括烷基酚-醛缩合树脂(其通过使用酸或碱催化剂将烷基苯酚与醛如甲醛、乙醛或糠醛反应得到);烷基酚-炔缩合树脂(其通过将烷基苯酚与炔如乙炔反应得到);和改性烷基酚树脂。乙烯基芳族化合物的实例包括但不限于苯乙烯和烷基取代的苯乙烯,例如α-甲基苯乙烯(“AMS”)。

[0029] 催化剂可选自各种路易斯酸催化剂,例如卤化铝、卤化钛、卤化硼、质子酸、粘土和改性粘土,以及硼、铝和钛卤化物的烷基和苯基衍生物。在一个实施方案中,催化剂包括AlC₁₃、AlBr₃、Me₃SiCl或其组合。在另一个实施方案中,催化剂体系另外包括卤化铝如AlC₁₃与路易斯酸催化剂(例如AlBr₃或Me₃SiCl)的组合。加完催化剂后,逐渐加入萜烯组分。当反应基本完成时,如反应物料中无放热或温升所示,可通过在碱性溶液(例如碳酸钠溶液)中搅拌使反应产物混合物骤冷而使催化剂失活。淬灭催化剂后,停止搅拌并加热反应产物以促进产物分离成水相和有机相。可分离水相和有机相,或者可通过萃取或干燥技术从反应产物中回收有机相。反应产物为萜烯酚树脂。

[0030] 在其中萜烯酚树脂被进一步官能化的一个实施方案中,将树脂、官能化剂和催化剂(例如在合适的溶剂中具有0.1-10wt%的含Pt络合物的铂(Pt)基材料)的混合物引入官能化产物的反应区。在通常用于氢化石油树脂的任何已知催化剂存在下,可在完成后或在反应条件期间进一步氢化官能化的树脂。在又一个实施方案中,在官能化/氢化后,可加入二氧化硅进一步处理官能化树脂,二氧化硅加入量为约5-50phr,以使得官能化树脂与预处理用的二氧化硅wt%的比率为1:2-1:5。

[0031] 官能化剂的实例包括但不限于氢化硅烷化剂,例如具有可与聚合物主链催化反应以产生官能化树脂的Si-H键的化合物(环状或非环状)。其他实例包括具有大基团和/或聚醚基团的有机巯基硅烷、烷氧基硅烷(例如氨基烷基三烷氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基烷基三

烷氧基硅烷、聚硫代烷基三烷氧基硅烷、和巯基烷基三烷氧基硅烷)。

[0032] 萜烯酚树脂的性能:在一个实施方案中,萜烯酚树脂的特征在于软化温度或T_{sp}为约100-170°C,或者为130-160°C,或者为145-155°C。

[0033] 在一个实施方案中,本发明的萜烯酚树脂的特征在于低羟值。在一个实施方案中,萜烯酚树脂的特征在于羟值为约5-30mg KOH/g,或者为6-20mg KOH/g,或者为7-15mg KOH/g。羟值可按照ASTM E222测定。

[0034] 在一个实施方案中,萜烯酚树脂的特征在于T_g为约95-105°C,或者为97-103°C,或者为98-102°C。

[0035] 在一个实施方案中,萜烯酚树脂的特征在于数均分子量(M_n)为约700-790道尔顿(Da),或者为约730-770Da,或者为约740-760Da,和重均分子量(M_w)为约930-1090Da,或者为约960-1060Da,或者为约990-1030Da。数均分子量M_n由等式1给出:

$$M_n = \sum N_x M_x \quad (1)$$

[0037] 其中N_x为重量为M_x的分子的摩尔分数(或数分数)。重均分子量M_w由等式2给出:

$$M_w = \sum w_x M_x \quad (2)$$

[0039] 其中w_x为重量为M_x的分子的重量分数。一种计算M_w的方法,如ASTM D5296 (2005)中所述,利用凝胶渗透/尺寸排阻色谱法(GPC-SEC)测定。

[0040] 在一个实施方案中,萜烯酚树脂的特征在于多分散指数(PDI)为约1.25-1.45,或者为约1.3-1.4,或者为约1.32-1.38。PDI由等式3给出:

$$PDI = M_w / M_n \quad (3)$$

[0042] 橡胶组分:组合物还包含橡胶。术语“橡胶”或“弹性体”包括天然橡胶及其各种原和再生形式、以及各种合成橡胶。

[0043] 在一个实施方案中,橡胶组分包括任何选自以下的不饱和二烯弹性体:聚丁二烯、天然橡胶、合成聚异戊二烯、丁二烯共聚物、异戊二烯共聚物和此弹性体的混合物。在一个实施方案中,橡胶选自丁基橡胶、卤化丁基橡胶和EPDM(乙烯丙烯二烯单体橡胶)及其混合物。在另一个实施方案中,橡胶组分选自天然橡胶(NR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)、合成聚异戊二烯橡胶、环氧化天然橡胶、聚丁二烯橡胶、腈-氢化丁二烯橡胶HNBR、氢化SBR、乙烯丙烯二烯单体橡胶、乙丙橡胶、马来酸改性乙丙橡胶、丁基橡胶、异丁烯-芳乙烯基或二烯单体共聚物、溴化-NR、氯化-NR、溴化异丁烯对甲基苯乙烯共聚物、氯丁橡胶、环氧氯丙烷均聚物橡胶、环氧氯丙烷-环氧乙烷-烯丙基缩水甘油醚共聚物橡胶、环氧氯丙烷-环氧乙烷或烯丙基缩水甘油醚三聚物橡胶、氯磺化聚乙烯、氯化聚乙烯、马来酸改性氯化聚乙烯、甲基乙烯基硅橡胶、二甲基硅橡胶、甲基苯基乙烯基硅橡胶、聚硫橡胶、偏二氟乙烯橡胶、四氟乙烯-丙烯橡胶、氟化硅橡胶、氟化磷橡胶、苯乙烯弹性体、热塑性烯烃弹性体、聚酯弹性体、聚氨酯弹性体和聚酰胺弹性体。示例性天然橡胶包括一种采自巴西橡胶树的乳胶,以及通过从天然乳胶中去除蛋白质而得到的“脱蛋白质天然橡胶胶乳”。

[0044] 可使用的SBR橡胶的实例包括乳液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(未改性E-SBR)、溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(未改性S-SBR)、和通过改性其末端得到的改性SBR(改性E-SBR和改性S-SBR)。在一个实施方案中,橡胶组分包含除SBR和BR之外的橡胶组分,例如天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、环氧化天然橡胶(ENR)、丁基橡胶、丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)、乙烯丙烯二烯橡胶(EPDM)、氯丁橡胶(CR)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR),其可根据

需要单独使用或组合使用。

[0045] 橡胶组分可以用偶联剂和/或星形文化剂或官能化剂偶联、星形文化、文化、和/或官能化。文化橡胶可为任何文化(“星形文化”)丁基橡胶、卤化星形文化丁基橡胶、聚(异丁烯-共-对甲基苯乙烯)、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、星形文化聚异丁烯橡胶、及其混合物。

[0046] 在一个实施方案中,橡胶经端基官能化,以改善其对填充剂(例如炭黑和/或二氧化硅)的亲和力。在一个实施方案中,将通过活性聚合技术制成的官能化橡胶与硫磺、促进剂、抗降解剂、填充剂(如炭黑、二氧化硅或淀粉)及其他合适的化学剂混炼。偶联和/或星形文化或官能化的实例包括与作为填充剂的炭黑偶联,例如与包含C-Sn键的官能团或具有胺化官能团如二苯甲酮的官能团偶联;与补强填充剂如二氧化硅偶联,例如硅烷醇官能团或具有硅烷醇末端的聚硅氧烷官能团,烷氧基硅烷基团,聚醚基团。

[0047] 在一个实施方案中,橡胶组分为高度不饱和橡胶,末端链以硅烷醇基团官能化。在另一个实施方案中,橡胶组分为带有至少一个SiOR官能团(R为氢或烃基)的官能化二烯橡胶。在又一个实施方案中,橡胶组分由SBR或SBR和BR组成,以改善湿抓地力性能。在另一个实施方案中,橡胶为环氧化物官能化的(或环氧化的),带有环氧化物官能团。环氧化弹性体可选自环氧化二烯弹性体、环氧化烯烃弹性体、及其混合物。

[0048] 填充剂:在一个实施方案中,所述组合物还包含50-200phr的填充剂。术语“填充剂”是指用于补强或改变物理性能、赋予某些加工性能、或降低弹性体组合物成本的任何材料。填充剂的实例包括但不限于碳酸钙、碳纳米管、粘土、云母、二氧化硅、硅酸盐、滑石、二氧化钛、氧化铝、氧化锌、淀粉、木粉、炭黑或其混合物。填充剂可为任何尺寸,且通常为0.0001-100 μm 。在一个实施方案中,填充剂经表面处理。

[0049] 术语“二氧化硅”是指表示通过溶液、热解等方法处理的任何类型或粒度的二氧化硅或其它硅酸衍生物或硅酸,包括未处理的、沉淀二氧化硅、结晶二氧化硅、胶体二氧化硅、硅酸铝或硅酸钙、气相二氧化硅等。沉淀二氧化硅可为常规二氧化硅、半高度可分散二氧化硅、或高度可分散二氧化硅。进一步的实例包括如利用氮气测量的BET表面积为40-600的二氧化硅。在一个实施方案中,二氧化硅的特征在于具有约100-400的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收值。在一个实施方案中,通过电子显微镜测量的二氧化硅的平均最终粒度例如为0.01-0.05 μm 。在一个实施方案中,二氧化硅的量为约100-180phr的二氧化硅。

[0050] 所述组合物可包含约5-50phr的炭黑。在一个实施方案中,炭黑填充剂的碘吸收为9-145g/kg和DBP值为34-150cm³/100g。

[0051] 可使用其他填充剂,包括但不限于颗粒填充剂,包括超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、粒状聚合物凝胶、和本领域已知的增塑淀粉复合填充剂。

[0052] 在一个实施方案中,填充剂经表面处理。在一个实施例中,填充剂为以萜烯衍生的硅烷涂布或与之反应的二氧化硅材料,萜烯衍生的硅烷为例如美国专利No.4738892中公开的烷氧基萜烯环氧硅烷,该公开内容通过引用整体并入本文。在另一个实施方案中,在官能基团(例如有机硅烷、有机钛酸盐或有机锆酸盐中的至少一种)存在下处理填充剂。在一个实施方案中,在混入橡胶组合物之前,首先以偶联剂如美国专利No.7579397(该专利通过引用并入本文)中所公开的氨基硅烷、六甲基二硅氮烷(HMDS)、和乙烯基三乙氧基硅烷对填充剂进行表面处理。

[0053] 偶联剂:在一个实施方案中,橡胶组合物还包含偶联剂。术语“偶联剂”是指表示能够促进两种不同的非相互作用的物质之间(例如填充剂如二氧化硅和弹性体之间)稳定的化学和/或物理相互作用的任何试剂。偶联剂使二氧化硅对橡胶具有补强作用。偶联剂可与填充剂颗粒预混炼或预反应,或在橡胶/二氧化硅加工或混炼阶段加入橡胶混合物中。在一个实施方案中,在橡胶/二氧化硅混炼或加工阶段,将偶联剂和填充剂如二氧化硅分别加入橡胶混合物中,然后偶联剂与填充剂原位结合。

[0054] 在一个实施方案中,偶联剂为硫基偶联剂、有机过氧化物基偶联剂、无机偶联剂、多胺偶联剂、树脂偶联剂、硫化合物基偶联剂、肟-亚硝胺基偶联剂和硫磺。

[0055] 在另一个实施方案中,偶联剂至少为双官能的。双官能偶联剂的非限制性实例包括有机硅烷或聚有机硅氧烷。合适的偶联剂的其他实例包括硅烷多硫化物,根据其具体结构,称为“对称的”或“不对称的”。偶联剂也可为双官能POS(聚有机硅氧烷或羟基硅烷多硫化物)。偶联剂还可包括其他硅烷硫化物,例如,具有至少一个硫醇(-SH)官能团(称为巯基硅烷)和/或至少一个被掩蔽的硫醇官能团的硅烷。偶联剂还可包括本文所述的一种或多种偶联剂的组合。在一个实施方案中,偶联剂为烷氧基硅烷或多硫化烷氧基硅烷,例如多硫化烷氧基硅烷。

[0056] 硫化剂。组合物可进一步包含硫化剂。适用于本发明的硫化剂为硫磺或硫供体化合物,其可在反应的动力学改性剂(例如硫化促进剂和抗氧化剂)存在下使用。适用于本发明的硫供体化合物的非限制性实例为2-(4-吗啉基二硫代)-苯并噻唑、二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、六硫化双五亚甲基秋兰姆、N,N'-己内酰胺二硫醚等。

[0057] 适用于本发明的硫化促进剂的实例包括噻唑基硫化促进剂,例如2-巯基苯并噻唑、二硫化二苯并噻唑、和N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺;秋兰姆类硫化促进剂,例如一硫化四甲基秋兰姆和二硫化四甲基秋兰姆;亚磺酰胺类硫化促进剂,例如N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺、N-氧亚乙基-2-苯并噻唑亚磺酰胺、N-氧亚乙基-2-苯并噻唑亚磺酰胺和N,N'-二异丙基-2-苯并噻唑亚磺酰胺;和胍类硫化促进剂,例如二苯胍、二邻甲苯胍、和邻甲苯双胍。组合物可进一步包含抗氧化剂和抗降解剂,例如二苯基对苯二胺;脂肪酸,例如硬脂酸;和无机氧化物,例如氧化锌。

[0058] 增塑剂组分:“增塑剂”(也称为加工油)是指石油衍生的加工油和合成增塑剂,以软化弹性体并改善组合物的加工性。合适的增塑剂包括但不限于脂族酸酯、烃加工油、妥尔油沥青和改性妥尔油沥青、及其组合。在一个实施方案中,增塑剂的量为2-25phr,在第二实施方案中,增塑剂的量为5-15phr。在第三实施方案中,增塑剂的量为树脂与增塑剂的重量比大于1。在第二实施方案中,树脂与增塑剂的重量比大于3。在第三实施方案中,大于6。

[0059] 在一个实施方案中,增塑剂为改性妥尔油沥青,其选自沥青酯、脱羧妥尔油沥青、妥尔油沥青皂、热处理妥尔油沥青、热和催化处理的妥尔油沥青。

[0060] 在一个实施方案中,增塑剂包括存在于弹性体中的增量油和在配混过程中加入的加工油。合适的加工油包括芳香油、石蜡油、环烷油和低PCA油,例如MES、TDAE,和重环烷油,及植物油,例如葵花油、大豆油和红花油。低PCA油的实例包括多环芳烃含量小于3wt%的那些。合适的植物油包括例如大豆油、葵花油和菜籽油,其呈含有一定不饱和度的酯形式。

[0061] 交联剂:在一个实施方案中,且取决于所用的橡胶组分,组合物中的橡胶组分可通过加入硫化剂例如硫磺、金属、金属氧化物如氧化锌、过氧化物、有机金属化合物、自由基引

发剂、脂肪酸和本领域常见的其他试剂而交联。加入通常为5phr的氧化锌以形成卤化锌，然后卤化锌用作混炼胶硫化的催化剂。可使用其他已知的硫化方法，包括过氧化物硫化体系、树脂硫化体系、以及聚合物的热或辐射诱导交联。也可在硫化工艺中使用促进剂、活化剂和延迟剂。

[0062] 其他添加剂:所述组合物可以与本领域已知的其他组分配混，所述其他组分例如硫供体、硫化助剂(如促进剂、活化剂和延迟剂)、及加工添加剂、颜料、脂肪酸、氧化锌、蜡、抗氧化剂、抗臭氧剂和塑解剂。

[0063] 成型方法:橡胶组合物可通过橡胶混炼领域的技术人员已知的方法成型。例如，各组分通常分两个或两段混炼，例如，至少一个混炼段，然后是加促段。加促硫化剂(例如硫磺硫化剂)常常在通常称为“加促”段的最后段混炼，其中混炼通常在比之前的混炼段更低的混炼温度或极限温度下进行。

[0064] 橡胶组合物可经历热机械混炼步骤。热机械混炼步骤通常包括在混炼机或挤出机中进行适当时间的机械作业，以产生140-190°C之间的橡胶温度。热机械作业的适当持续时间随操作条件以及各组分的体积和性质而变化。例如，热机械作业可为1-20分钟。

[0065] 工业实用性:除轮胎应用外，组合物可被挤出、压塑、吹塑、注塑和层压成各种成型制品，包括纤维、薄膜、层压板、层合板、工业部件如汽车零件、电器外壳、消费品、包装等。

[0066] 在轮胎应用中，组合物可用于各种轮胎的部件，例如卡车轮胎、公共汽车轮胎、汽车轮胎、摩托车轮胎、越野轮胎、飞机轮胎等。所述组合物亦可制造成轮胎的部件，例如胎面、胎侧、防擦布条、轮胎胶层、强化帘线涂层材料、垫层等。

[0067] 所述组合物还可用于各种应用，特别为轮胎硫化气袋、内胎、气套、软管、皮带如传送带或汽车皮带、实心轮胎、鞋类部件、平面艺术用辊、振动隔离装置、制药装置、粘合剂、填缝剂、密封剂、上光化合物、保护涂层、气垫、气动弹簧、空气波纹管、蓄电池袋、以及用于液体保持和硫化工艺的各种气袋。其也可用作橡胶制剂中的增塑剂；用作制造拉伸包装膜的组合物的组分；用作润滑剂的分散剂；以及用于封装和电缆填充和电缆外壳材料。

[0068] 所述组合物还可用于模塑橡胶部件，例如汽车悬架缓冲器、汽车排气管吊架和车身安装件。在其他应用中，所述组合物还可用于医学应用，例如药物塞子和封闭物以及医疗器件的涂层。

[0069] 在一个实施方案中，根据合适的制造技术将胎面橡胶组合物(TRC)加工成车辆轮胎或其部件(例如，表面胎面部件)。此类部件可用于客车轮胎胎面，尤其用于低滚动阻力轮胎。此类部件也可用于其他轮胎类型，例如冬季轮胎、夏季轮胎、全天候轮胎、高性能(HP)和超高性能轮胎(UHP)。TRC也可用于制造轻型卡车、卡车、公共汽车、越野(OTR)轮胎、飞机轮胎和摩托车、踏板车、自行车等两轮车的轮胎。

[0070] 在一个实施方案中，与包含参考树脂的其他类似组合物相比，由TRC制造的轮胎部件显示抗湿滑性指标(也称为湿抓地力)增加约9%并且滚动阻力指标改善约10-15%，或者约6%。或者，与包含羟值大于10mg/g KOH和软化点温度低于155°C的萜烯酚树脂的其他类似组合物相比，由TRC制造的轮胎部件显示抗湿滑性指标增加约9%并且滚动阻力指标改善约6%。抗湿滑性和滚动阻力指标可如实施例部分中所述利用动态机械分析确定。

[0071] 表征粘弹性聚合物材料的一种方法为通过测量其复数模数 $E^*=E'-E''$ ，其中 E' 和 E'' 通常分别称为储能模数和损耗模数。复数模数的量级 $|E^*|$ 定义为 $[(E')^2 + (E'')^2]^{\frac{1}{2}}$ ，并且还

表示最大应力与最大应变的比率 ($\sigma^{\circ}/\epsilon^{\circ}$)。储能模数和损耗模数的测量可将材料返回能量的能力与其损失能量的能力进行比较。储能模数E' 和损耗模数E" 可通过动态机械分析 (DMA) 测量。

[0072] 储能模数E' 与周期性变形期间的能量储存和释放相关。损耗模数E" 与能量耗散及其转化为热量有关。此类效应的比率 (E" / E') 为 $\tan\delta$, 其中 δ 为施加的力与材料对该力的响应之间的相位角。参数 $\tan\delta$ 广泛用作粘弹性材料的阻尼容量的量度。当从弹性体去除应力并恢复其原始形状时, 运动为放热的, 导致能量损失, 从而抑制回弹。具有较大 $\tan\delta$ 的材料具有较大的损耗模数并因此抑制回弹率。

[0073] 在一个实施方案中, TRC 在 0°C 的 $\tan\delta$ 为约 0.62-0.72, 或者为约 0.65-0.70, 或者为约 0.66-0.68。在 0°C 的 $\tan\delta$ 为抗湿滑性指标。在另一个实施方案中, TRC 在 60°C 的 $\tan\delta$ 为约 0.14-0.20, 或者为约 0.15-0.19, 或者为约 0.16-0.18。在 60°C 的 $\tan\delta$ 为滚动阻力指标。在又一个实施方案中, TRC 具有高回弹, 其特征在于在 23°C 下的回弹为约 24-32%, 或者为约 26-30%, 或者为约 27-29%。可按照 Zwick/Roell 5109 的 EN 1417+A1 确定回弹。

[0074] 在一个实施方案中, TRC 具有高回弹, 其特征在于在 60°C 下的回弹为约 40-65%, 或者为约 50-60%, 或者为约 54-58%。

[0075] 在一个实施方案中, 本发明公开类型的组合物包含萜烯酚树脂, 混炼胶, 和以下的一种或多种: 填充剂、偶联剂、增量油、硫化剂、硫化促进剂和抗氧化剂; 本发明公开了所有类型。在此类实施方案中, 萜烯酚树脂在组合物中的量可为约 5-70phr, 或者为约 8-30phr, 或者为约 10-25phr。

[0076] 实施例:以下实施例旨在为非限制性的。在这些实施例中, 本发明中使用的测试方法如下:

[0077] Tsp: 按照 ASTM D 6090 杯和球法利用 Mettler-Toledo 的 DP70

[0078] Tg: 按照 ASTM D 6604 利用 TA Instruments 的 DSC Q2000

[0079] 羟值或 OH 值: 按照 ASTM E 222 利用 Metrohm 的 848Titrino Plus

[0080] $\tan\delta$: 利用 Metravib+450N, 在 -60°C 至 +100°C 的双剪切模式下的温度扫描/模式下的动态机械分析 (DMA), 在 10Hz 的加热速率为 1°C/min, 动态应变为 0.1% (-60°C 至 -5°C) 和动态应变为 3% (-5°C 至 100°C)。在此测量中, 通常使用的湿抓地力指标为在 0°C 的 $\tan\delta$ ($\tan\delta_{0°C}$), 和常用的滚动阻力指标为在 60°C 的 $\tan\delta$ ($\tan\delta_{60°C}$)

[0081] 橡胶硬度: ASTM D 2240-97 用 Wallace 的 Shore A 硬度计

[0082] 回弹: Zwick/Roell 5109 的 EN 1417+A1。

[0083] 示例性三段混炼方案:

[0084] 1段

[0085]	步骤#	动作	时间 (min)	速度 (rpm)
	1	加入聚合物	0.5	60
	2	塑炼	1	60
	3	第1批投料	0.5	60
	4	塑炼	1	60
	5	第2批投料	0.5	60
	6	塑炼	1	60

7	第3批投料	0.5	60
8	塑炼	0.5	60

[0086] 2段

步骤#	动作	时间 (min)	速度 (rpm)	温度 (°C)
1	加入NP1	0.5	90	75
2	至温度		120	145
3	盐化	4	可变	145-150

[0088] 3段

步骤#	动作	时间 (min)	速度 (rpm)	温度 (°C)
1	加入再炼胶	0.5	55	75
2	塑炼	0.3	55	
3	加入硫化剂	0.3	55	
4	至温度		55	100

[0090] 实施例1-表1:在一个实施方案中,本发明所公开类型的轮胎胎面组合物具有与表1中所示的胶料4类似的组成。可使用任何合适的方法配制本发明所公开的组合物。

[0091] 实施例2-表2:表2中示出另一种组合物,其表示如上所示三段混炼方案的第一段。第二段为第一段混炼产物的回炼,最后段为第二段所得胶料与剩余硫化剂的混炼。

[0092] 表2

		橡胶	第 1 批投料 填充剂	第 2 批投料 填充剂	第 3 批投料
	phr	克	克	克	克
SSBR1 (BUNA® 4526-2)	48.1	59.7			
BR (Buna® CB24)	30.0	37.2			
SSBR (Sprintan® SLR 4602)	35.0	43.4			
Silica Ultrasil® 7000 GR (SA 165)	80.0		39.7	34.7	24.8
炭黑 N234	5.0				6.2
硅烷 Si-69®	8.0			9.9	
氧化锌 RS®	3.0				3.7
硬脂酸	2.0		2.5		
Vulkanox® 4010 (iPPD/抗降 解剂)	1.0				1.2
Vulkanox® 4020 (6PPD/抗降 解剂)	2.0				2.5
Vulkanox® HS (TMQ/抗氧化 剂)	0.5				0.6
Antilux® 654 (蜡)	1.0				1.2
树脂	20.00		9.9	8.7	6.2

[0094] 参见表2,所述组合物可通过以所列顺序使各组分接触并使用合适的混炼机混炼物料来制备。混炼操作通常为批操作,每批在不到3-5分钟内产生超过200千克的混炼胶。混炼机为一种复杂的重型设备,带有一个内部有转子的混合室(密炼机,密闭式混炼机)。其主要官能为分解橡胶包、填充剂和化学试剂,并与其他成分混炼。通常在混炼的最后段加入硫化剂包。混炼完成后,将批料从混炼机中倾倒出来并通过一系列机器将其成型为称为“胶

片”的连续片材。然后将胶片传输到其他区域进行胎圈钢丝装配预备、内衬层压延、钢和/或布带束层/帘布层帘线压延、轮胎胎侧部位挤出和轮胎胎面挤出。实施例中提供了示例性混炼方案。

[0095] 表3提供了最初在表2中描述的不同制剂的树脂性能，而表4提供了本发明和对比树脂的物理性能的比较。图1和图2显示作为温度函数的tanδ图的归一化数据。

[0096] 表1

组分	制造商		胶料 1	胶料 2	胶料 3	胶料 4	胶料 5
SSBR1 (BUNA® 4526-2)	Lanxess		48.12	48.12	48.12	48.12	48.12
BR (Buna® CB24)	Lanxess		30	30	30	30	30
SSBR (Sprintan® SLR 4602)	Trinseo		35	35	35	35	35
Silica Ultrasil® 7000 GR (SA 165)	Evonik		80	80	80	80	80
碳黑 N234			5	5	5	5	5
硅烷 Si-69®	Evonik		8	8	8	8	8
氧化锌 RS®	Grillo		3	3	3	3	3
硬脂酸			2	2	2	2	2
Vulkanox® 4010 (iPPD/抗降解剂)	Lanxess		1	1	1	1	1
Vulkanox® 4020 (6PPD/抗降解剂)	Lanxess		2	2	2	2	2
Vulkanox® HS (TMO/抗氧化剂)	Lanxess		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Antilux® 654 (wax)	Rheinchemie		1	1	1	1	1
SYLVATRAXX™ 4202	Arizona Chemical LLC	对比例, 参考	20	0	0	0	0
SYLVARES™ TP 2019	Arizona Chemical LLC	对比例	0	20	0	0	0
SYLVARES™ TP 2040	Arizona Chemical LLC	对比例	0	0	20	0	0
SYLVATRAXX™ 5216	Arizona Chemical LLC	实施例 1	0	0	0	20	0
YS Polyester™ T160	Yasuhara Chemical Co., LTD	对比例	0	0	0	0	20
硫化剂:							
Rhenogram® CBS-80	Rheinchemie		1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Rhenogram® DPG-80	Rheinchemie		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Rhenogram® IS- 90-65	Rheinchemie		2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
总计			242.32	242.32	242.32	242.32	242.32

[0097]

表3

树脂性能		参考	树脂 C	树脂 D	树脂 E	树脂 F
树脂性能	Dim.	SYLVATRAXX™ 4202	SYLVARES™ TP 2019	SYLVARES™ TP 2040	SYLVATRAXX™ 5216	YS Polyester™ T160
SP	[℃]	115	125	118	150	160
Tg	[℃]	62	78	71	95.2	105
Mn	Da	590	625	590	746	770
Mw	Da	800	869	740	1014	1090
多分散性		1.35	1.4	1.3	1.35	1.4
羟值	mgKOH/g	26	35	140	10	45

[0099]

表4

[0101]

胶料性能		参考	树脂 C	树脂 D	树脂 E	树脂 F
	Dim	SYLVATRAXX™ 4202	SYLVARES™ TP 2019	SYLVARES™ TP 2040	SYLVATRAXX™ 5216	YS Polyester™ T160
硬度	Shore A	66	66	70	64	64
$\tan \delta @ 0^\circ\text{C}$		0.623	0.621	0.552	0.677	0.628
$\tan \delta @ 60^\circ\text{C}$		0.174	0.204	0.321	0.163	0.196
归一化 $\tan \delta @ 0^\circ\text{C}$	%	100	100	89	109	101
归一化 $\tan \delta @ 60^\circ\text{C}$	%	100	85	54	106	89
回弹 $@ 23^\circ\text{C}$		29.41	28.24	24.55	28.75	25.76
回弹 $@ 60^\circ\text{C}$		54.85	52.96	47.48	56.76	52.47
回弹, 归一化 $@ 23^\circ\text{C}$	%	100	104	120	102	114
回弹, 归一化 $@ 60^\circ\text{C}$	%	100	97	87	103	96

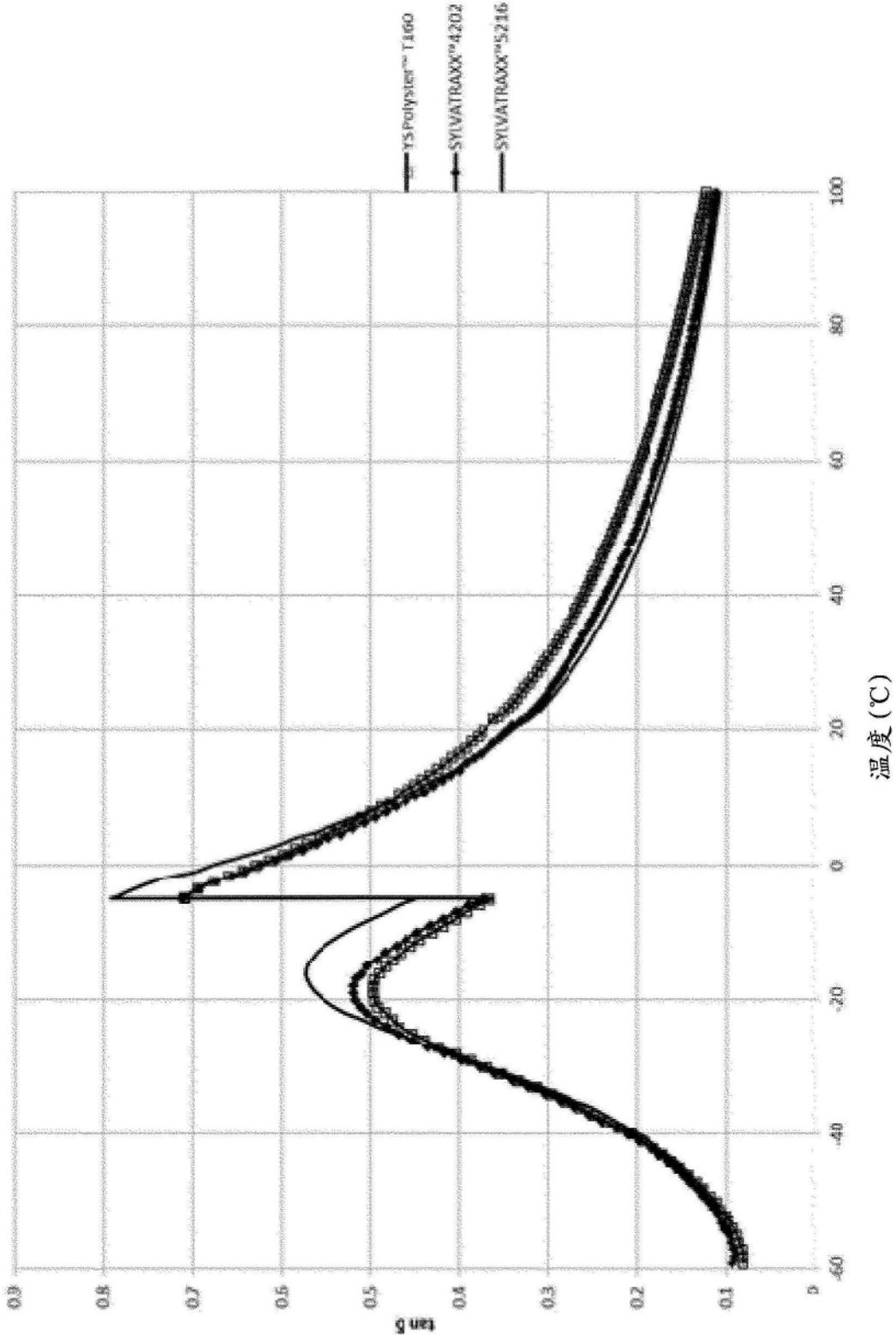


图1

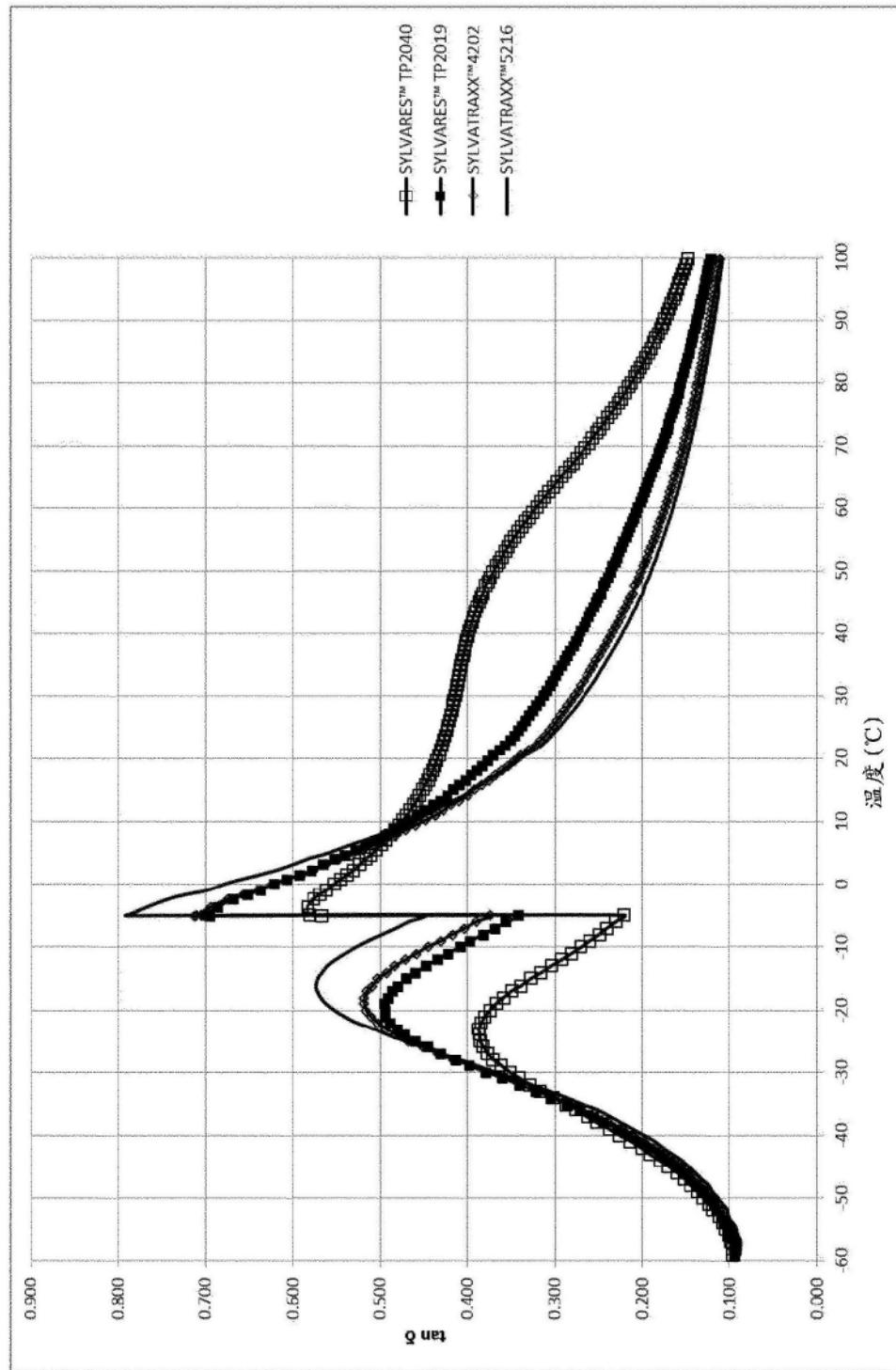


图2