



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108410029 A

(43)申请公布日 2018.08.17

(21)申请号 201810153968.6

C08K 3/04(2006.01)

(22)申请日 2011.12.09

C08K 3/36(2006.01)

(30)优先权数据

C08J 3/205(2006.01)

1060689 2010.12.17 FR

C08J 3/22(2006.01)

(62)分案原申请数据

201180067813.7 2011.12.09

(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·托马松

(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 唐瑞庭

(51)Int.Cl.

C08L 7/00(2006.01)

C08L 9/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

填料在弹性体基体中显示出极好分散性的  
弹性体组合物

(57)摘要

本发明涉及填料在弹性体基体中显示出极好分散性的弹性体组合物,其作为一种基于至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的橡胶组合物,所述填料包含至少炭黑和无机填料,所述无机填料的量小于或等于50重量份/100份弹性体,即50phr,所述橡胶组合物的特征在于所述填料在所述弹性体基体中的分散性具有大于或等于80的Z值;本发明还涉及这样的组合物的制备方法。

1. 一种用于制备包含至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的组合物的方法,所述填料包含至少一种炭黑和无机填料,所述无机填料的含量小于或等于50重量份/100份弹性体,所述方法包括如下步骤:

-制备包含所述二烯弹性体和所述炭黑的第一母料,此第一母料具有所述填料在所述弹性体中Z值大于或等于90的分散性,

-将除了交联体系之外的所述无机填料和组合物的其他组分掺入混合器中的所述第一母料,将所有物质热机械捏合直到到达在130℃和200℃之间的最大温度,

-将结合的混合物冷却至100℃以下的温度,

-随后引入:所述交联体系,

-捏合所有物质直至120℃以下的最高温度。

2. 根据权利要求1所述的用于制备包含至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的组合物的方法,其中在液相中从至少一种弹性体胶乳和炭黑的分散体生产所述母料。

3. 根据权利要求2所述的用于制备包含至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的组合物的方法,其中根据如下连续步骤生产所述母料:

-将二烯弹性体胶乳的连续流进料至凝结反应器的混合区,所述凝结反应器定义了混合区和出口孔口之间延伸的伸长的凝结区,

-将包含填料的流体的连续流在压力下进料至凝结反应器的所述混合区以形成经凝结的混合物,

-干燥以上所得的凝结物以回收所述第一母料。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的用于制备包含至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的组合物的方法,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、异戊二烯共聚物和这些弹性体的共混物。

5. 根据权利要求4所述的用于制备包含至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的组合物的方法,其中所述二烯弹性体为天然橡胶。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的用于制备包含至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的组合物的方法,其中所述无机填料为二氧化硅或二氧化硅覆盖的炭黑,优选为沉淀二氧化硅。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的用于制备包含至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的组合物的方法,其中炭黑的含量在30和80phr之间,优选在40和70phr之间,无机填料的含量在5和50phr之间,优选在10和30phr之间。

8. 根据权利要求1所述的用于制备包含至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的组合物的方法,其中同时引入无机填料和第一母料。

9. 根据权利要求1所述的用于制备包含至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的组合物的方法,其中相对于将第一母料引入混合器中,无机填料的引入在时间上相差几十秒至几分钟。

10. 一种用于制备基于至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的橡胶组合物的方法,所述填料包含至少炭黑和无机填料,所述无机填料的含量小于或等于50重量份/100份弹性体,所述方法的特征在于其包括如下阶段:

-二烯弹性体和炭黑的第一母料的制备,其根据如下步骤生产:

-将二烯弹性体胶乳的连续流进料至凝结反应器的混合区,所述凝结反应器定义了混合区和出口之间延伸的伸长的凝结区,

-将包含填料的流体的连续流在压力下进料至凝结反应器的所述混合区以形成经凝结的混合物,

-干燥以上所得的凝结物以回收所述第一母料,

-将除了交联体系之外的所述无机填料和组合物的其他组分掺入混合器中如上获得的所述第一母料,将所有物质热机械捏合直到到达在130℃和200℃之间的最大温度,

-将结合的混合物冷却至100℃以下的温度,

-随后引入:所述交联体系,

-捏合所有物质直至120℃以下的最高温度。

11. 根据权利要求10所述的用于制备基于至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的橡胶组合物的方法,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、异戊二烯共聚物和这些弹性体的共混物。

12. 根据权利要求11所述的用于制备基于至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的橡胶组合物的方法,其中所述二烯弹性体为天然橡胶。

13. 根据权利要求10至12中任一项所述的用于制备基于至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的橡胶组合物的方法,其中所述无机填料为二氧化硅或二氧化硅覆盖的炭黑,优选为沉淀二氧化硅。

14. 根据权利要求10至12中任一项所述的用于制备基于至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的橡胶组合物的方法,其中炭黑的含量在30和80phr之间,优选在40和70phr之间,无机填料的含量在5和50phr之间,优选在10和30phr之间。

15. 根据权利要求10所述的用于制备基于至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的橡胶组合物的方法,其中同时引入无机填料和第一母料。

16. 根据权利要求10所述的用于制备基于至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的橡胶组合物的方法,其中相对于将第一母料引入混合器中,无机填料的引入在时间上相差几十秒至几分钟。

17. 由根据权利要求1至9中任一项所述的用于制备包含至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的组合物的方法或根据权利要求10至16中任一项所述的用于制备基于至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的橡胶组合物的方法获得的橡胶组合物。

18. 一种用于制备包含至少一种二烯弹性体、填料的母料的方法,所述填料包含至少炭黑和无机填料,所述无机填料的含量小于或等于50重量份/100份弹性体,所述母料通过将所述无机填料添加至根据如下步骤生产的第一二烯弹性体和炭黑母料获得:

-将二烯弹性体胶乳的连续流进料至凝结反应器的混合区,所述凝结反应器限定伸长的凝结区,所述伸长的凝结区在所述混合区和出口之间延伸,

-将包含填料的流体的连续流在压力下进料至凝结反应器的所述混合区以形成经凝结的混合物,

-干燥以上所得的凝结物以回收第一母料。

## 填料在弹性体基体中显示出极好分散性的弹性体组合物

[0001] 本申请是申请号为201180067813.7,申请日为2011年12月9日,发明名称为“填料在弹性体基体中显示出极好分散性的弹性体组合物”的中国专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种基于至少一种二烯弹性体、填料的橡胶组合物,所述填料包含至少炭黑和无机填料(特别是二氧化硅),这种组合物具有填料在弹性体基体中非常好的分散性。更具体地,本发明涉及这种组合物的制备,所述组合物基于至少一种母料,所述母料包含所述二烯弹性体和所述炭黑,所述母料本身具有所述炭黑在所述弹性体基体中非常好的分散性。

[0003] 术语“母料”理解为意指:其中已引入了填料并任选地已引入了其他添加剂的基于弹性体的复合材料。

[0004] 特别地,本发明涉及使用这种母料用于制造用有机填料和无机填料的共混物增强的二烯橡胶组合物,所述二烯橡胶组合物旨在用于制造轮胎或轮胎半成品,特别是这些轮胎的胎面。

### 背景技术

[0005] 已知为了获得由填料赋予轮胎胎面的最优的增强性能和滞后性能,并由此获得高耐磨性和低滚动阻力,通常合理的是,这种填料在弹性体基体中以这样的最终形式存在:既尽可能地细碎,又尽可能地均匀分布。然而,这种情况仅当这种填料具有如下非常好的能力才能实现:一方面在与弹性体混合的过程中掺入基体中并解附聚,另一方面在此基体中均匀分散。

[0006] 因为燃料节约和保护环境的需求已成为了优先考虑的事情,已经证实必须生产具有减少的滚动阻力而没有不利地影响它们的耐磨性的轮胎。

[0007] 这已经成为可能,特别是通过在这些轮胎的胎面中使用至少部分地用无机填料增强的新型橡胶组合物,所述无机填料特别是特定的高度可分散型二氧化硅,其从增强的角度可以与常规的轮胎级炭黑相媲美,同时对这些组合物提供较低的滞后性,也就是对于含有它们的轮胎提供较低的滚动阻力,并还改进了在潮湿、积雪覆盖或结冰路面上的抓地力。

[0008] 然而,由于相互亲和性的原因,这些无机填料粒子具有在弹性体基体中一起成块的恼人的趋势。这些相互作用具有限制填料的分散性的有害结果并因此增强性能降至显著低于理论上可能达到的水平,所述理论上可能达到的水平即如果实际获得了在配混操作中能够产生的所有(无机填料/弹性体)键合的水平。此外,这些相互作用往往增加橡胶组合物的未固化态的粘度,并因此使其比在炭黑存在时更难以加工,即使对于高度可分散的二氧化硅也是如此。

[0009] 有各种方法用于获得二烯弹性体和增强填料的母料。特别地,为了改进弹性体基体中的填料的分散性,溶液的一种类型包括在“液”相中配混弹性体和填料。为此,方法涉及胶乳形式的弹性体和填料的水性分散体,所述胶乳形式的弹性体为水分散的弹性体粒子

的形式,所述填料的水性分散体也就是在水中分散的填料,通常被称为“浆料”。某些方法,特别是例如在文件US 6 048 923中所描述的那些,可以获得弹性体和填料的母料,所述母料具有填料在弹性体基体中非常好的分散性,相比于能在弹性体和增强填料的固相配合过程中获得的弹性体基体中的填料的分散性,大大地改进了分散性。特别地,此方法包括将包含弹性体胶乳的第一流体的连续流掺入凝结反应器的配混区,将包含填料的水性分散体的第二流体的第二连续流在压力下掺入配混区以与弹性体胶乳形成混合物,这两股流体的配混足够强劲,使其能够在凝结反应器的出口孔口前几乎完全凝结具有填料的弹性体胶乳,以及随后干燥获得的凝结物。

[0010] 此方法特别地适用于始于天然橡胶胶乳和炭黑而生产具有非常好的分散性的母料。事实上,此方法的应用由于必须同时一起凝结的天然橡胶胶乳和炭黑的能力变得特别有利。相反地,二氧化硅不与天然橡胶胶乳同时凝结,因为二氧化硅聚集体通常本质上是亲水性的,并且其与水比其与弹性体粒子本身具有更大的亲和力。

[0011] 此外,这种方法在存在于母料中的炭黑的含量方面具有限制,然而,随后掺入固体形式的炭黑以增加弹性体基体中总填料含量,并不能使其保留在前获得的填料在弹性体基体中的非常好的分散性性能,并因此不能使其保留所得的滞后性的优点。

[0012] 申请人意外地发现,与添加固体形式的炭黑的效果相反,与本领域技术人员关于在弹性体基体中难以分散和加工二氧化硅的知识相反,将二氧化硅掺入具有炭黑在二烯弹性体基体中非常好的分散性的二烯弹性体和炭黑母料,特别是根据上述方法制备的母料,使其在引入固体形式的二氧化硅之后,可以获得具有改进的滞后性同时保留全部填料在弹性体基体中非常好分散性的新型母料。

## 发明内容

[0013] 因此,本发明的一个主题为一种基于至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的橡胶组合物,所述填料包含至少炭黑和无机填料,所述无机填料的含量小于或等于50重量份/100份弹性体(phr),所述橡胶组合物的特征在于所述填料在所述弹性体基体中的分散性具有大于或等于80的Z值。

[0014] 优选地,这种组合物得自包含至少所述二烯弹性体和所述炭黑的第一母料,所述第一母料具有所述炭黑在所述弹性体基体中Z值大于或等于90的分散性,更优选地,所述第一母料通过始于二烯弹性体胶乳和炭黑的水性分散体的液相配混获得。

[0015] 根据一个有利的实施方案,这种第一母料根据如下方法步骤获得:

[0016] -将二烯弹性体胶乳的连续流进料至凝结反应器的混合区,所述凝结反应器定义了混合区和出口之间延伸的伸长的凝结区,

[0017] -将包含填料的流体的连续流在压力下进料至凝结反应器的所述混合区以形成经凝结的混合物,

[0018] -干燥以上所得的凝结物以回收所述第一母料。

[0019] 根据一个优选的实施方案,所述组合物的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、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物,更优选地,所述二烯弹性体为天然橡胶。

[0020] 根据另一优选的实施方案,所述组合物的所述无机填料为二氧化硅或二氧化硅覆

盖的炭黑。

[0021] 本发明的另一主题为一种用于制备包含至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的组合物的方法,所述填料包含至少一种炭黑和无机填料,所述无机填料的含量小于或等于50重量份/100份弹性体,所述方法包括如下步骤:

[0022] -制备包含所述二烯弹性体和所述炭黑的第一母料,此第一母料具有所述填料在所述弹性体基体中Z值大于或等于90的分散性,

[0023] -将除了交联体系之外的所述无机填料和组合物的其他组分掺入混合器中的所述第一母料,将所有物质热机械捏合直到到达在130℃和200℃之间的最大温度,

[0024] -将结合的混合物冷却至100℃以下的温度,

[0025] -随后引入:所述交联体系,

[0026] -捏合所有物质直至120℃以下的最高温度。

[0027] 有利地,在液相中从至少一种弹性体胶乳和炭黑的分散体生产所述母料,更有利地,根据如下连续步骤生产所述母料:

[0028] -将二烯弹性体胶乳的连续流进料至凝结反应器的混合区,所述凝结反应器定义了混合区和出口孔口之间延伸的伸长的凝结区,

[0029] -将包含填料的流体的连续流在压力下进料至凝结反应器的所述混合区以形成经凝结的混合物,

[0030] -干燥以上所得的凝结物以回收所述第一母料。

[0031] 根据所述方法一个优选的实施方案,所述二烯弹性体为天然橡胶,所述无机填料为二氧化硅,优选沉淀二氧化硅,或二氧化硅覆盖的炭黑。

[0032] 本发明还涉及一种用于制备基于至少一种二烯弹性体、填料和交联体系的橡胶组合物的方法,所述填料包含至少炭黑和无机填料,所述无机填料的含量小于或等于50重量份/100份弹性体,所述方法的特征在于其包括如下阶段:

[0033] -二烯弹性体和炭黑的第一母料的制备,其根据如下步骤生产:

[0034] -将二烯弹性体胶乳的连续流进料至凝结反应器的混合区,所述凝结反应器定义了混合区和出口之间延伸的伸长的凝结区,

[0035] -将包含填料的流体的连续流在压力下进料至凝结反应器的所述混合区以形成经凝结的混合物,

[0036] -干燥以上所得的凝结物以回收所述第一母料,

[0037] -将除了交联体系之外的所述无机填料和组合物的其他组分掺入混合器中如上获得的所述第一母料,将所有物质热机械捏合直到到达在130℃和200℃之间的最大温度,

[0038] -将结合的混合物冷却至100℃以下的温度,

[0039] -随后引入:所述交联体系,

[0040] -捏合所有物质直至120℃以下的最高温度。

[0041] 本发明还涉及二烯弹性体和填料的母料,所述母料包含至少一种二烯弹性体和填料,所述填料包含至少炭黑和无机填料,所述无机填料的含量小于或等于50重量份/100份弹性体,所述母料的特征在于所述填料在所述弹性体基体中的分散性具有大于或等于80的Z值,特别地母料通过将无机填料添加至包含至少所述二烯弹性体和所述炭黑的第一母料所获得,其具有所述炭黑在所述弹性体基体中Z值大于或等于90的分散性。

[0042] 优选地,通过始于二烯弹性体胶乳和炭黑的水性分散体的液相配混获得所述第一母料,更优选地,其根据如下方法步骤获得:

[0043] -将二烯弹性体胶乳的连续流进料至凝结反应器的混合区,所述凝结反应器定义了混合区和出口之间延伸的伸长的凝结区,

[0044] -将包含填料的流体的连续流在压力下进料至凝结反应器的所述混合区以形成经凝结的混合物,

[0045] -干燥以上所得的凝结物以回收所述第一母料。

[0046] 本发明还涉及一种用于制备包含至少一种二烯弹性体、填料的母料的方法,所述填料包含至少炭黑和无机填料,所述无机填料的含量小于或等于50重量份/100份弹性体,所述母料通过将所述无机填料添加至根据如下步骤生产的第一二烯弹性体和炭黑母料获得:

[0047] -将二烯弹性体胶乳的连续流进料至凝结反应器的混合区,所述凝结反应器定义了混合区和出口之间延伸的伸长的凝结区,

[0048] -将包含填料的流体的连续流在压力下进料至凝结反应器的所述混合区以形成经凝结的混合物,

[0049] -干燥以上所得的凝结物以回收所述第一母料,本发明还涉及通过此方法获得的所述母料。

[0050] 本发明的最后主题为包含上述组合物或上述母料的成品或半成品、轮胎胎面、轮胎或半成品。

## 具体实施方式

### [0051] I. 测量和测试

[0052] 如下文所述,在固化前后表征橡胶组合物。

### [0053] 门尼塑性

[0054] 使用如法国标准NF T 43-005 (1991) 中描述的振动稠度计。根据如下原理进行门尼塑性测量:将未固化态(即固化之前)的组合物在加热至100℃的圆柱形室中模塑。在预热1分钟之后,(小尺寸)转子以2rpm在试样内旋转,在旋转4分钟之后测量用于维持该运动的工作扭矩。门尼塑性(MS 1+4)以“门尼单位”(MU,1MU=0.83牛顿·米)表示。

### [0055] 分散性

[0056] 如公知的,填料在弹性体基体中的分散性可用Z值表示,所述Z值在交联之后根据S.Otto等在Kautschuk Gummi Kunststoffe,第58版,NR 7-8/2005(与ISO 11345标准一致)中所述的方法测量。

[0057] Z值的计算基于其中填料并未被分散的表面积的分分数(“未被分散的表面积%”),如Dynisco公司的装备有其操作方法和其“disperDATA”操作软件的“disperGRADER+”机器根据下述方程所测得的:

[0058]  $Z = 100 - (\text{未被分散的表面积}\%) / 0.35$

[0059] 未被分散的表面积的分分数,其本身通过在入射光下在30°观察样品的表面积的相机测得。亮点与填料和附聚物相关,而暗点与橡胶基体有关;数字处理将图像转化为黑白图像,并使得能够确定未被分散的表面积的分分数,如S.Otto在上述文献中所述。

[0060] Z值越高,填料在弹性体基体中的分散性越好(为100的Z值对应于完美的分散性,为0的Z值对应于普通的分散性)。大于或等于80的Z值将被认为是对应于具有非常好的填料在橡胶基体中的分散性的表面积。

[0061] 拉伸试验:

[0062] 这些拉伸试验有可能确定弹性应力和断裂性质。除非另有说明,根据法国标准NF T 46-002(1988年9月)进行这些试验。在第二次伸长(即在一个至测量本身所需的伸展率的调节循环之后)以100%伸长(标记为MA100)下测量公称割线模量(或表观应力,以MPa计)。用于测定调节的割线模量的拉伸测量在温度为 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 和标准测湿法条件( $50 \pm 5\%$ 相对湿度)下进行。

[0063] 也测量断裂应力(以MPa计)和断裂伸长(以%计)。所有这些拉伸测量都在温度为 $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 和标准测湿法条件( $50 \pm 5\%$ 相对湿度)下根据法国标准NF T 40-101(1979年12月)进行。

[0064] 可撕裂性

[0065] 可撕裂性指数在 $100^{\circ}\text{C}$ 下测量。特别地,在尺寸为 $10 \times 105 \times 2.5\text{mm}$ 的试样上测定为了获得断裂而施加的力(FRD,以MPa计),并测量断裂应变(DRD,以%计),所述试样在其长度的中心刻有深度为5mm的刻痕以引起试样的断裂。

[0066] 动力学性质

[0067] 动力学性质,特别是代表滞后的 $\tan(\delta)_{\max}$ ,根据标准ASTM D 5992-96在粘度分析仪(Metravib VA4000)上进行测量。在根据标准ASTM D 1349-99的标准温度条件( $23^{\circ}\text{C}$ )下,或取决于情况在不同的温度下(特别在引用的实施例中测量温度为 $60^{\circ}\text{C}$ ),记录经受在10Hz频率下简单的交流正弦剪切应力的硫化组合物的样品(厚度为4mm,横截面积为 $400\text{mm}^2$ 的柱状试样)的响应。由0.1%至50%(向前循环),然后由50%至0.1%(返回循环)进行波峰至波峰的应变振幅扫描。利用的结果为复杂动态剪切模量( $G^*$ )和损失因子 $\tan(\delta)$ 。对于返回循环,显示了观察到的 $\tan(\delta)$ 的最大值,以 $\tan(\delta)_{\max}$ 表示。

[0068] II. 本发明的详细描述

[0069] 本发明涉及一种基于二烯弹性体和增强填料的母料的组合物,所述母料包含至少一种二烯弹性体和填料,所述填料包含至少炭黑和无机填料,所述无机填料的含量小于或等于50重量份/100份弹性体,所述母料具有所述填料在所述弹性体基体中Z值大于或等于80的分散性,更优选地,Z值大于或等于90。

[0070] 根据本发明的一个实施方案,这种组合物通过将无机填料添加至第一母料获得,所述第一母料包含至少所述二烯弹性体和所述炭黑,并具有所述炭黑在所述弹性体基体中Z值大于或等于90的分散性。

[0071] 除非另外明确指出,在本说明书中显示的所有百分数(%)均为重量%。此外,由表述“在和b之间”表示的任何范围的值代表值的范围为大于a至小于b(即排除了端值a和b),而由表述“从a至b”表示的任何范围的值代表值的范围为从a开始直至b(即包括严格端值a和b)。

[0072] II-1. 二烯弹性体

[0073] 作为惯例,可互换的术语“弹性体”和“橡胶”在文中无差别地使用。

[0074] “二烯”弹性体或橡胶应以已知的方式理解为意指至少部分(即均聚物或共聚物)

源自二烯单体(带有可共轭或可不共轭的两个碳-碳双键的单体)的弹性体。

[0075] 这些二烯弹性体可分为两类:“基本上不饱和的”或“基本上饱和的”。通常,表述“基本上不饱和的”应理解为意指至少部分地由共轭二烯单体生产的二烯弹性体,所述共轭二烯单体具有大于15%(摩尔%)的二烯源(共轭二烯)单元含量;因此例如丁基橡胶或EPDM型二烯/ $\alpha$ -烯烃的共聚物的二烯弹性体不落入在前述定义中,而可以特别地描述为“基本上饱和的”二烯弹性体(二烯源单元的含量低或非常低,始终小于15%)。在“基本上不饱和的”二烯弹性体的类别中,表述“高度不饱和的”二烯弹性体理解为具体意指具有大于50%的二烯源(共轭二烯)单元含量的二烯弹性体。

[0076] 在这些二烯弹性体中,进一步区别天然橡胶和合成弹性体。

[0077] 通过能够根据本发明使用的合成二烯弹性体,表述“二烯弹性体”更特别地理解为意指:

[0078] (a)-通过聚合具有4至12个碳原子的共轭二烯单体而得到的任何均聚物;

[0079] (b)-通过将一种或多种共轭二烯彼此共聚,或者通过将一种或多种共轭二烯与一种或多种具有8至20个碳原子的乙烯基芳族化合物共聚而得到的任何共聚物;

[0080] (c)-通过乙烯、具有3至6个碳原子的 $\alpha$ -烯烃与具有6至12个碳原子的非共轭二烯单体的共聚而获得的三元共聚物,例如由乙烯、丙烯和前述类型的非共轭二烯单体(如具体地,1,4-己二烯、亚乙基降冰片烯或二环戊二烯)而获得的弹性体;和

[0081] (d)-异丁烯与异戊二烯的共聚物(丁基橡胶),以及这种类型的共聚物的卤化物,特别是氯化或溴化物。

[0082] 如下特别适合作为共轭二烯:1,3-丁二烯,2-甲基-1,3-丁二烯,2,3-二(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基)-1,3-丁二烯,例如2,3-二甲基-1,3-丁二烯,2,3-二乙基-1,3-丁二烯,2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯或2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯,芳基-1,3-丁二烯,1,3-戊二烯或2,4-己二烯。例如如下适合作为乙烯基芳族化合物:苯乙烯,邻-甲基苯乙烯,间-甲基苯乙烯或对-甲基苯乙烯,商用“乙烯基甲苯”混合物,对-(叔丁基)苯乙烯,甲氧基苯乙烯,氯苯乙烯,乙烯基均三甲苯,二乙烯基苯或乙烯基萘。

[0083] 所述共聚物可包含在99重量%和20重量%之间的二烯单元和在1重量%和80重量%之间的乙烯基芳族单元。所述弹性体可具有任何微结构,这取决于所用聚合条件,特别是改性剂和/或无规化试剂的存在或不存在以及所用改性剂和/或无规化试剂的量。弹性体可为,例如嵌段、统计、序列或微序列弹性体,并可在分散体中或在溶液中制得;它们可为偶联的和/或星形支化的,或也可用偶联剂和/或星形支化试剂或官能化试剂官能化。对于偶联至炭黑,可以提及的是例如包括C-Sn键的官能团或者胺化官能团,例如氨基二苯甲酮;对于偶联至无机填料如二氧化硅,可以提及的是例如硅烷醇官能团或具有硅烷醇封端的聚硅氧烷官能团(例如在FR 2 740 778或US 6 013 718和WO 2008/141702中所述的),烷氧基硅烷基团(例如在FR 2 765 882或US 5 977 238中所述),羧基基团(例如在WO 01/92402或US 6 815 473,WO 2004/096865或US 2006/0089445中所述)或者聚醚基团(例如在EP 1 127 909、US 6 503 973、WO 2009/000750和WO 2009/000752中所述)。也可提及环氧化型的弹性体(如SBR、BR、NR或IR)作为官能化弹性体的其它实例。

[0084] 如下是合适的:聚丁二烯,特别是1,2-单元含量(摩尔%) 在4%和80%之间的那些或顺式-1,4-单元的含量(摩尔%) 大于80%的那些;聚异戊二烯;丁二烯/苯乙烯共聚物,特

别是T<sub>g</sub>(玻璃化转变温度,T<sub>g</sub>,根据ASTM D3418测得)在0℃和-70℃之间且更特别地在-10℃和-60℃之间,苯乙烯含量在5重量%和60重量%之间且更特别地在20重量%和50重量%之间,丁二烯部分的1,2-键的含量(摩尔%) 在4%和75%之间且反式-1,4-键的含量(摩尔%) 在10%和80%之间的那些;丁二烯/异戊二烯共聚物,特别是异戊二烯含量在5重量%和90重量%之间且T<sub>g</sub>为-40℃至-80℃的那些;或者异戊二烯/苯乙烯共聚物,特别是苯乙烯含量在5重量%和50重量%之间且T<sub>g</sub>在-5℃和-50℃之间的那些。在丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物的情况中,苯乙烯含量在5重量%和50重量%之间且更特别地在10重量%和40重量%之间,异戊二烯含量在15重量%和60重量%之间且更特别地在20重量%和50重量%之间,丁二烯含量在5重量%和50重量%之间且更特别地在20重量%和40重量%之间,丁二烯部分的1,2-单元含量(摩尔%) 在4%和85%之间,丁二烯部分的反式-1,4-单元含量(摩尔%) 在6%和80%之间,异戊二烯部分的1,2-加上3,4-单元含量(摩尔%) 在5%和70%之间且异戊二烯部分的反式-1,4-单元含量(摩尔%) 在10%和50%之间的那些,且更通常地T<sub>g</sub>在-5℃和-70℃之间的任何丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物是特别合适的。

[0085] 总之,根据本发明的一种或多种合成二烯弹性体优选自由聚丁二烯(缩写为“BR”)、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共混物形成的高度不饱和的二烯弹性体组。这种共聚物更优选选自丁二烯/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)和异戊二烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBIR)。

[0086] 如上所述,优选使用液相配混方法以使得能够获得具有炭黑在弹性体中非常好的分散性的基于二烯弹性体和炭黑的母料。因此,特别是对于二烯弹性体和炭黑的第一母料的生产,将更特别地使用二烯弹性体胶乳,所述二烯弹性体胶乳为弹性体的特定形式,即以水分散的弹性体粒子的形式。

[0087] 因此,本发明优选涉及二烯弹性体的胶乳,所述二烯弹性体为以上限定的那些。

[0088] 更特别地,对于特别合适于本发明的天然橡胶(NR),这种天然橡胶以各种形式存在,如K.F.Gaseley、A.D.T.Gordon和T.D.Pendle在“Natural Rubber Science and Technology”,A.D.Roberts,Oxford University Press-1988的第3章“Latex concentrates:properties and composition”中详细解释。

[0089] 特别地,售出多种形式的天然橡胶胶乳:称为“鲜胶乳”的天然橡胶胶乳、称为“浓缩的天然橡胶胶乳”的天然橡胶胶乳、环氧化的胶乳(ENR)、脱除蛋白质的胶乳、或预硫化的胶乳。天然橡胶鲜胶乳为已经加氨以阻止过早凝结的胶乳,浓缩的天然橡胶胶乳对应于已经受对应于洗涤然后进一步浓缩的处理的鲜胶乳。浓缩的天然橡胶胶乳的各种种类特别根据标准ASTM D 1076-06列出。在这些浓缩的天然橡胶胶乳中,在称为“HA”(高氨)质量的浓缩的天然橡胶胶乳和称为“LA”质量的浓缩的天然橡胶胶乳之间特别进行区分,对本发明可有利地使用HA质量的浓缩的天然橡胶胶乳。

[0090] NR胶乳可以预先经物理改性或化学改性(离心、酶处理、化学改性剂等)。

[0091] 可以直接使用胶乳或可以首先将其在水中稀释以促进其加工。

[0092] 因此,作为合成弹性体胶乳,该胶乳可特别地由已经以乳液形式提供的合成二烯弹性体(例如,丁二烯/苯乙烯共聚物,SBR,在乳液中制备)或起初在溶液中的合成二烯弹性体(例如,在溶液中制备的SBR)组成,所述起初在溶液中的合成二烯弹性体在有机溶剂和水

的混合物中乳化,通常使用表面活性剂。

[0093] 特别适合本发明的是SBR胶乳,所述SBR特别是在乳液中制备的SBR(“ESBR”)或溶液中制备的SBR(“SSBR”),更特别是在乳液中制备的SBR。

[0094] 苯乙烯和丁二烯的乳液共聚存在两种主要类型的方法,一种,或者,热法(在接近50℃的温度进行)适合用于制备高度支化的SBR,而另一种,或者,冷法(在可为15℃至40℃的温度进行),能够得到更线性的SBR。

[0095] 对可用于所述热法的数种乳化剂的有效性的详细描述(作为所述乳化剂的含量的函数),可参考例如如下两篇文献:C.W.Carr,I.M.Kolthoff和E.J.Meehan,University of Minnesota,Minneapolis,Minnesota,其登载于Journal of Polymer Science,1950年第V卷,第2期,第201-206页,以及1951年第VI卷,第1期,第73-81页。

[0096] 关于实施所述冷法的对比实施例,可参考例如文献,1/2Industrial and Engineering Chemistry,1948,第40卷,第5期,第932-937页,E.J.Vandenberg,G.E.Hulse,Hercules Powder Company,Wilmington,Delaware+,以及文献,1/2Industrial and Engineering Chemistry,1954,第46卷,第5期,第1065-1073页,J.R.Miller,H.E.Diem,B.F.Goodrich Chemical Co.,Akron,Ohio+。

[0097] 在SBR弹性体(ESBR或SSBR)的情况下,特别地使用的SBR具有中等苯乙烯含量,例如在20重量%和35重量%之间,或者高的苯乙烯含量,例如35至45%,丁二烯部分的乙烯基键的含量在15%至70%之间,反式-1,4键的含量(摩尔%) 在15%至75%之间, $T_g$ 在-10℃至-55℃之间;这样的SBR可以有利地用作与优选地具有大于90%(摩尔%)的顺式-1,4-键的BR的共混物。

[0098] 应当注意到能够想象作为共混物使用一种或多种天然橡胶胶乳,作为共混物使用一种或多种合成橡胶胶乳,或作为共混物使用一种或多种天然橡胶胶乳以及一种或多种合成橡胶胶乳。

#### [0099] II-2) 填料

[0100] 所有炭黑,特别是通常用于轮胎的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N400、N660、N683、N772或N990)。

[0101] 作为炭黑还合适的是通过后处理用二氧化硅部分地或完全地覆盖的炭黑,或通过二氧化硅原位改性的炭黑,例如但不限于,由Cabot Corporation公司以商品名Ecoblack™ “CRX 2000”或“CRX 4000”销售的填料。

[0102] 公知本文中表述“无机填料”应被理解为是意指任何无机或矿物填料,而不论其颜色和其来源(天然或合成),又相比于炭黑称作“白色填料”,“透明填料”或甚至“非黑色填料”,该无机填料自身能够增强(除了中间偶联剂外无需其它方式)旨在用于制造轮胎的胎面的橡胶组合物,换句话说,能够以其增强作用替代常规用于胎面的轮胎级炭黑。通常,这样的填料的特征在于在其表面存在官能团,特别是羟基(-OH)基团,为了用作增强填料,需要使用旨在在异戊二烯弹性体与所述填料之间提供稳定的化学键的偶联剂或体系。

[0103] 因此,这样的无机填料可以与偶联剂使用以使包含无机填料的橡胶组合物增强。除了与偶联剂使用或不与偶联剂使用(在此情况下无机填料不起增强作用)之外,无机填料

也可以与遮盖剂(其不提供在填料和弹性体基体之间的键)使用。

[0104] 无机填料以何种物理态提供并不重要,无论其为粉末、微珠、颗粒、球的形式或任何其他适当的致密化形式。当然,表述“无机填料”也理解为意指不同无机填料的混合物,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。

[0105] 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( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),特别适合作为无机填料。所用的二氧化硅可以为本领域技术人员公知的任何二氧化硅,特别是任何沉淀或热解二氧化硅,其具有的BET表面积和CTAB比表面积均小于 $450\text{m}^2/\text{g}$ ,优选30至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 。作为高度可分散的沉淀二氧化硅(“HDS”),可以提及的例如来自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8755二氧化硅或者如申请W0 03/16837中所述的具有高比表面积的二氧化硅。

[0106] 当本发明的组合物旨在用于具有低滚动阻力的轮胎胎面时,所用的无机填料,特别是如果其为二氧化硅时,优选具有在45和 $400\text{m}^2/\text{g}$ 之间,更优选在60和 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之间的BET表面积。

[0107] 优选,平均尺寸(以重量计)在20和300nm之间,更优选在20和150nm之间的无机填料是特别适用于本发明。该平均尺寸通常在通过将在水中或含有表面活性剂的水性溶液中待分析的填料超声解附聚分散之后测量。对于无机填料如二氧化硅,测量使用Brookhaven Instruments售出的“XDC”(“x射线盘式离心机”)型X射线检测离心沉降速度计根据下述程序进行。通过1500W超声探头(Bioblock售出的3/4英寸Vibracell超声发生器)在60%功率(在“输出控制”的最大位置的60%处)作用8分钟,制备3.2g待分析的无机填料样品在40ml水中的悬浮体;超声之后,将15ml悬浮体引入在3000和6000rpm之间的速度(该速度随着填料的平均尺寸而变化:尺寸越小,速度越大)下旋转的盘;沉降120分钟后,粒径的重量分布和颗粒的以重量计的平均尺寸 $d_w$ 通过“XDC”沉降速度计的软件计算( $d_w = \sum (n_i d_i^5) / \sum (n_i d_i^4)$ ),其中 $n_i$ 为尺寸等级或直径 $d_i$ 的目标数目)。

[0108] 优选地,填料(炭黑和如二氧化硅的无机填料)的总含量在20和200phr之间,更优选地在30和150phr之间,还优选地在30和100phr之间,已知最佳值取决于特定的目标应用而不同:例如,自行车轮胎上的预期的增强水平显然低于对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)的轮胎所要求的增强水平。

[0109] 根据本发明的一个优选的实施方案,使用含量为30至80phr的炭黑和含量为5至50phr的无机填料(特别是二氧化硅),更特别地组合物的总填料包含含量为35至70phr的炭黑和含量为5至35phr的无机填料(特别是二氧化硅),还更优选地所述总填料包含含量为40至65phr的炭黑和含量为10至30phr的无机填料(特别是二氧化硅)。

#### [0110] II-3) 母料-橡胶组合物

[0111] 有利地,由此生产的母料和组合物能够使用于轮胎应用中。

[0112] 根据本发明的用于轮胎的基于母料和无机填料的橡胶组合物也可以以已知的方式包含偶联剂和/或遮盖剂和硫化体系。

[0113] 为了将增强无机填料偶联至二烯弹性体,以已知的方式使用旨在提供无机填料(其粒子表面)和二烯弹性体之间的化学和/或物理性质的满意连接的至少双官能的偶联剂

(或粘合剂),特别是双官能的有机硅烷或聚有机硅氧烷。

[0114] 特别使用硅烷多硫化物,取决于它们的特定结构称为“对称的”或“不对称的”,如例如申请WO 03/002648(或US 2005/016651)和WO 03/002649(或US 2005/016650)中所述。

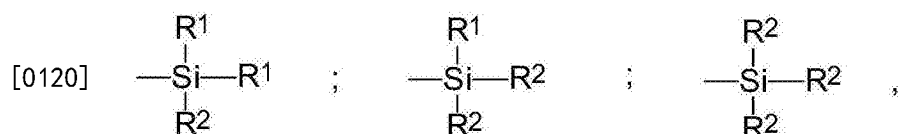
[0115] 对应于如下通式(III)的称作“对称的”硅烷多硫化物特别合适,但并不局限于如下定义:

[0116] (III) Z-A-S<sub>x</sub>-A-Z,其中:

[0117] -x为2至8(优选2至5)的整数;

[0118] -A为二价烃基基团(优选为C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>亚烷基或C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>亚芳基,更特别为C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>,尤其是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>亚烷基,特别是亚丙基);

[0119] -Z对应于下式之一:



[0121] 其中:

[0122] -R<sup>1</sup>基团为取代的或未取代的,且彼此相同或不同,表示C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>环烷基或C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>芳基(优选为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、环己基或苯基,特别为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,更特别为甲基和/或乙基);

[0123] -R<sup>2</sup>基团为取代的或未取代的并且彼此相同或不同,表示C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷氧基或C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>环烷氧基(优选为选自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷氧基和C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>环烷氧基的基团,更优选为选自C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基,特别是甲氧基或乙氧基的基团)。

[0124] 在对应于上式(III)的烷氧基硅烷多硫化物的混合物,特别是标准可商购得到的混合物的情况中,“x”下标的平均值为优选在2和5之间的分数,更优选为接近4的分数。但是,本发明也可有利地用例如烷氧基硅烷二硫化物(x=2)来完成。

[0125] 作为硅烷多硫化物的例子,将更特别地提及双((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷氧基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基甲硅烷基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基)多硫化物(特别是二硫化物、三硫化物或四硫化物),例如双(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,特别地使用具有式[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>]<sub>2</sub>的缩写为TESPT的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物或具有式[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S]<sub>2</sub>的缩写为TESPD的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物。作为优选的例子,也提及双(单(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷氧基二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)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),更特别是双(单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物,如上述专利申请WO 02/083782(或US 2004/132880)中所述。

[0126] 作为除了烷氧基硅烷多硫化物之外的偶联剂,可特别提及双官能POS(聚有机硅氧烷)或羟基硅烷多硫化物(在上式III中R<sup>2</sup>=OH),如专利申请WO 02/30939(或US 6 774 255)和WO 02/31041(或US 2004/051210)中所述,或者带有偶氮二甲酰基官能团的硅烷或POS,例如在专利申请WO 2006/125532、WO 2006/125533和WO 2006/125534中所述。

[0127] 通常考虑加工助剂作为遮盖剂,所述加工助剂能以已知的方式通过改进无机填料在橡胶基体中的分散和降低组合物的粘度并改进它们在未固化态的易加工性,这些加工助剂例如可水解的硅烷,如烷基烷氧基硅烷(特别是烷基三乙氧基硅烷)、多元醇、聚醚(例如聚乙二醇)、伯胺、仲胺或叔胺(例如三烷醇胺),羟基化的或可水解的POS,例如α, ω-二羟

基聚有机硅氧烷(特别是 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷), 脂肪酸, 例如硬脂酸。

[0128] 在根据本发明的橡胶组合物中, 对CTAB表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ , 优选偶联剂的含量在无机填料的0.1重量%和12重量%之间; 更优选对CTAB表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ , 偶联剂的含量在无机填料的4重量%和10重量%之间; 和/或对CTAB表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ , 优选遮盖剂的含量在无机填料的0.1重量%和20重量%之间; 更优选对CTAB表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ , 遮盖剂的含量在无机填料的5重量%和20重量%之间。可以调节偶联剂的含量以适应填料的比表面积。

[0129] 本领域技术人员应理解可使用具有另一性质(特别是有机性质)的填料作为等同于本部分描述的无机填料的填料, 前提是该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来形成填料与弹性体之间的连接的官能位点, 特别是羟基位点。

[0130] 根据本发明的这些橡胶组合物还可以包含通常在旨在制造轮胎特别是胎面的弹性体组合物中使用的全部或部分标准添加剂, 例如增塑剂或增量油, 不论增量油是芳族还是非芳族类型增量油, 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, 增强树脂, 例如在申请W0 02/10269中所述的亚甲基受体(例如酚醛树脂)或亚甲基给体(例如HMT或H3M), 基于硫或硫给体和/或基于过氧化物和/或基于双马来酰亚胺的交联体系, 以及硫化促进剂。

[0131] 优选地, 这些组合物包含至少一种选自如下的化合物作为优选的非芳族或极弱芳族的增塑剂: 环烷油、石蜡油、MES油、TDAE油、甘油酯(特别是三油酸酯)、显示优选 $30^\circ\text{C}$ 以上的高 $T_g$ 的烃类增塑树脂, 和这些化合物的混合物。

[0132] 应当注意, 还可以设想通过特别是在液相中在生产母料的干燥阶段之前在其中掺入如上所述的添加剂——油、抗氧化剂、偶联剂、遮盖剂等来生产根据本发明的母料。

#### [0133] II-4) 橡胶组合物和母料的制造

[0134] 本发明的橡胶组合物根据本领域技术人员公知的通常程序使用两个连续阶段的制备在适当的混合器中制得: 在直至 $130^\circ\text{C}$ 和 $200^\circ\text{C}$ 之间, 优选在 $145^\circ\text{C}$ 和 $185^\circ\text{C}$ 之间的最大温度的高温下进行热机械操作或捏合的第一阶段(有时称为“非制备”阶段), 接着在通常在 $120^\circ\text{C}$ 以下, 例如在 $60^\circ\text{C}$ 和 $100^\circ\text{C}$ 之间的较低温度下进行机械操作的第二阶段(有时称为“制备”阶段), 在此精加工阶段过程中掺入交联或硫化体系。

[0135] 根据本发明的一个优选的实施方案, 在所谓的非制备第一阶段中, 通过捏合将除了硫化体系之外的本发明的组合物的所有基本组分, 特别是包含炭黑和无机填料的母料和视情况而定的偶联剂紧密地掺入至二烯弹性体中, 亦即, 将至少这些各种基本组分在一个或多个步骤中引入混合器并热机械捏合直到达到在 $130^\circ\text{C}$ 和 $200^\circ\text{C}$ 之间(优选在 $145^\circ\text{C}$ 和 $185^\circ\text{C}$ 之间)的最大温度。

[0136] 根据本发明的一个优选的实施方案, 将无机填料掺入在前以第一母料形式制备的二烯弹性体和炭黑中。

[0137] 优选地, 该第一母料在“液”相中生产。为此, 方法包括以胶乳形式的二烯弹性体和炭黑的水性分散体, 所述二烯弹性体为水分散的弹性体粒子的形式, 所述炭黑的水性分散体亦即在水中分散的填料, 通常称为“浆料”。还更优选地, 遵照文件US 6 048 923中所述的方法步骤, 该方法特别地包括将包含弹性体胶乳的第一流体的连续流掺入凝结反应器的配混区, 将包含炭黑的水性分散体的第二流体的第二连续流在压力下掺入配混区以与弹性体胶乳形成混合物, 这两股流体的配混足够强劲, 使其可以在凝结反应器的出口孔口前几乎

完全凝结具有炭黑的弹性体胶乳,并随后干燥所得的凝结物。

[0138] 应特别注意,可以在其他组分(特别是单独的二烯弹性体或以第一母料的形式二烯弹性体)引入混合器的同时进行无机填料的掺入,但也有利地,此掺入可以晚几十秒至几分钟的时间。

[0139] 举例而言,(非制备)第一阶段在单个热机械阶段中进行,在该过程中将除了硫化体系之外的所有必要组分(视情况而定以如上所述的母料的形式),任选的补充的遮盖剂或加工助剂和各种其他添加剂引入适当的混合器,如标准密闭式混合器。在该非制备阶段中的总捏合时间优选在1分钟和15分钟之间。将在所述非制备第一阶段过程中由此获得的混合物冷却之后,随后在低温下将硫化体系通常掺入外部混合器(例如开炼机)中;随后混合全部组分(制备阶段)数分钟,例如在2和15分钟之间。

[0140] 交联体系优选为硫化体系,即基于硫(或基于硫给体)和基于主硫化促进剂的体系。加入该基本硫化体系的是各种已知的次硫化促进剂或硫化活化剂,如氧化锌、硬脂酸或等效化合物,或胍衍生物(特别是二苯胍),在非制备第一阶段过程中和/或在制备阶段过程中掺入,如随后所述。

[0141] 所用的硫优选含量在0.5和12phr之间,特别是在1和10phr之间。所用的主硫化促进剂优选含量在0.5和10phr之间,更优选在0.5和5.0phr之间。

[0142] 可以使用能够在硫存在下用作二烯弹性体的硫化促进剂的任何化合物作为(主或次)促进剂,特别是噻唑型促进剂和它们的衍生物、秋兰姆和二硫代氨基甲酸锌型促进剂。例如,这些促进剂选自2-巯基苯并噻唑基二硫化物(缩写为“MBTS”)、四苄基秋兰姆二硫化物(“TBZTD”)、N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(“CBS”)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(“DCBS”)、N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(“TBBS”)、N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰亚胺(“TBSI”)、二苄基二硫代氨基甲酸锌(“ZBEC”)和这些化合物的混合物。

[0143] 然后将由此获得的最终组合物压延为例如片材或板材的形式,特别地用于实验室表征,或者挤压为能用作客运车辆、重型车辆等的轮胎胎面的橡胶成型件的形式。

[0144] III本发明的示例性实施方案

[0145] III.1天然橡胶和炭黑的母料的制备

[0146] 具有大于或等于90的填料在弹性体基体中的分散值的二烯弹性体和炭黑的第一母料根据在美国专利号6,048,923中所述的方法在液相中生产。

[0147] 由此,根据在上述专利中详细解释的方案从由Cabot Corporation销售的炭黑N234和源自马来西亚并具有28%橡胶固体含量和0.3%氮含量的天然橡胶鲜胶乳制备母料。

[0148] 由此获得天然橡胶和炭黑N234的母料A,其中炭黑含量为50phr,母料A具有炭黑在天然橡胶胶乳中Z值为90的分散性。

[0149] III-2. 橡胶组合物的制备

[0150] 根据以固体形式配混的常规方法生产对比组合物TM,其中弹性体(由此在这些实施例中为天然橡胶)和增强填料(包含由Cabot Corporation销售的炭黑N234和视情况而定的由Evonik销售的沉淀二氧化硅Ultrasil 7000)以固体形式引入。

[0151] 对比橡胶组合物TA不根据本发明由母料A产生,根据以固体形式配混的常规方法向所述母料A中添加由Cabot Corporation销售的炭黑N234。

[0152] 根据本发明的橡胶组合物CA由第一母料A生产,根据以固体形式(粉末或颗粒)配混的常规方法向所述第一母料A中添加由Evonik销售的沉淀二氧化硅Ultrasil 7000。

[0153] 各种组合物以如下方式生产:

[0154] 如下试验以如下方式进行:将用于组合物TA和CA的第一母料A(或者用于组合物TM的以固体形式的天然橡胶和N234炭黑)、第二填料、偶联剂和/或视情况而定的遮盖剂引入密闭式混合器(所述密闭式混合器填充至70%且其初始容器温度为约90℃),在捏合一至两分钟后,接着引入除了硫化体系外的各种其他添加剂。然后在一个阶段中(捏合的总持续时间等于约5min)进行热机械操作(非制备阶段)直至达到约165℃的最大“滴落”温度。

[0155] 回收并冷却由此获得的混合物,然后在70℃下通过配混所有物质(制备阶段)约5至6min将硫化体系(硫和次磺酰胺促进剂)添加至外部混合器。当存在遮盖剂时,也可以将该遮盖剂引入外部混合器而不是引入密闭式混合器。

[0156] 随后,将由此获得的组合物压延成板材(厚度为2至3mm)的形式或橡胶的薄片材的形式用于测量它们的物理或机械性能,或者压延成在切割和/或组装成所需的尺寸后能够直接使用的成型件形式,例如作为轮胎半成品,特别是作为轮胎胎面。

[0157] III-3实施例

[0158] 此实施例的目的在于说明根据本发明的橡胶组合物的性能,这些性能相对于因增强填料的性质或制备方法而并非依照本发明的对比组合物而言得以改进。

[0159] 如III-2部分所详述,从天然橡胶和炭黑,以及视情况而定的二氧化硅,以固体形式“本体”制备橡胶组合物TM1至TM4。对比组合物TA1和TA2和根据本发明的组合物CA3和CA4根据部分III-2中详细描述的方法分别从第一母料A制备,其中将第二填料添加至第一母料A。

[0160] 不考虑制造方法,所有组合物具有如下的基本配方(以phr计):

|              |     |
|--------------|-----|
| - 天然橡胶       | 100 |
| - 6PPD (a)   | 1.5 |
| - 增塑剂 (b)    | 1   |
| [0161] - 硬脂酸 | 2   |
| - 氧化锌 (c)    | 3   |
| - 促进剂 (d)    | 1.1 |
| - 硫          | 1.1 |

[0162] (a) N-1,3-二甲基丁基-N-苯基-对苯二胺(来自Flexsys的“Santoflex 6-PPD”);

[0163] (b) MES油(来自Shell的“Catenex SNR”);

[0164] (c) 氧化锌(工业级-Umicore);

[0165] (d) N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(来自Flexsys的“Santocure CBS”)。

[0166] 除了这些组分之外,组合物TM1至TM4、TA1、TA2、CA3和CA4因它们包含的第二增强填料的性质和含量(以phr计)而相互不同,在下表1中详细给出。

[0167] 表1

[0168]

| 组合物      | TM1 | TM2 | TM3 | TM4 | TA1 | TA2 | CA3 | CA4 |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| N234 (1) | —   | —   | —   | —   | 50  | 50  | 50  | 50  |
| N234 (2) | 57  | 65  | 50  | 50  | 7   | 15  |     |     |
| 二氧化硅     | —   | —   | 7   | 15  | —   | —   | 7   | 15  |
| 硅烷 (3)   | —   | —   | 0.7 | 1.5 | —   | —   | 0.7 | 1.5 |

[0169] (1) 源自母料A的炭黑；

[0170] (2) 通过以固体形式标准配混添加至NR或添加至母料A的炭黑；

[0171] (3) TESPT (获自Evonik的“SI69”)。

[0172] 在150℃固化40分钟之前和之后测量的性能在下表2中给出。

[0173] 表2

[0174]

| 组合物                             | TM1   | TM2   | TM3   | TM4   | TA1   | TA2   | CA3   | CA4   |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 固化之前的性能                         |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 门尼                              | 61    | 76    | 60    | 73    | 50    | 61    | 45    | 56    |
| 固化之后的性能                         |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Z值                              | 83    | 87    | 75    | 66    | 93    | 93    | 94    | 94    |
| MA100                           | 2.4   | 2.9   | 2.3   | 2.3   | 2.4   | 3.0   | 2.2   | 2.3   |
| MA300/MA100                     | 1.29  | 1.28  | 1.24  | 1.22  | 1.39  | 1.33  | 1.39  | 1.30  |
| 断裂应变                            | 537   | 479   | 563   | 539   | 512   | 506   | 552   | 540   |
| 断裂应力                            | 25.9  | 24.4  | 25.7  | 24.7  | 25.1  | 25.9  | 25.6  | 24.6  |
| DRD                             | 278   | 206   | 324   | 256   | 261   | 193   | 356   | 276   |
| Tan ( $\delta$ ) <sub>max</sub> | 0.213 | 0.233 | 0.184 | 0.201 | 0.208 | 0.255 | 0.164 | 0.190 |

[0175] 将仅含有炭黑 (分别为57phr和65phr) 的对比组合物TM1和TM2与含有50phr炭黑和二氧化硅 (分别为7phr和15phr) 的组合物TM3和TM4进行比较, 可以观察到二氧化硅的引入可以预期地改进滞后性 ( $\tan(\delta)_{\max}$  下降), 但以增强填料的分散性 (Z值) 的显著恶化为代价。

[0176] 对于自根据本发明的具有非常好的分散性的母料A生产的组合物CA3和CA4, 分别与组合物TM3和TM4比较, 观察到将二氧化硅添加至母料使其可以降低滞后性并以与母料A所得的相同的方式意想不到地保留非常好的分散性, 而没有其他性能的恶化。也意想不到地观察到分别相比于组合物TM3和TM4, 根据本发明的组合物CA3和CA4的可撕裂性的显著改进 (DRD值的升高) 和滞后性的减少 (6%至12%), 这与通过将组合物TA1和TA2分别与组合物TM1和TM2比较来观察将炭黑添加至母料相反。这些比较在下表3中显示。表3显示了对于可撕裂性和滞后性而言, 具有相同配方 (特别是相同填料和这些填料的相同含量) 但其制备方法不同的组合物以百分比计获得的增益 (应理解, 正百分数表示这些性能的改进, 即可撕裂性的增加和滞后性的减少), 这可以表明与分散性品质和所添加填料的性质相关的协同作用。

[0177] 表3

[0178]

| 比较的组合物 | CA3vs TM3 | CA4vs TM4 | TA1vs TM1 | TA2vs TM2 |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|

|             |    |   |    |    |
|-------------|----|---|----|----|
| 可撕裂性的增益 (%) | 10 | 8 | -6 | -6 |
| 滞后性的增益 (%)  | 12 | 6 | -3 | -9 |