



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106366376 B

(45)授权公告日 2018.11.13

(21)申请号 201610586199.X

(22)申请日 2016.07.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106366376 A

(43)申请公布日 2017.02.01

(30)优先权数据

2015-146099 2015.07.23 JP

(73)专利权人 东洋橡胶工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72)发明人 镰田晋作

(74)专利代理机构 北京旭知行专利代理事务所

(普通合伙) 11432

代理人 王轶 李伟

(51)Int.Cl.

C08L 9/06(2006.01)

C08L 91/06(2006.01)

C08K 13/02(2006.01)

C08K 5/098(2006.01)

C08K 5/20(2006.01)

C08K 5/13(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

B60C 1/00(2006.01)

B60C 15/06(2006.01)

审查员 周国营

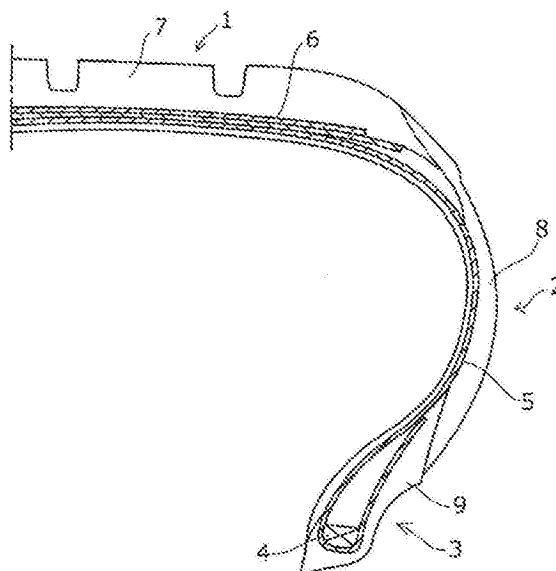
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

橡胶组合物及充气轮胎

(57)摘要

一种橡胶组合物,其含有二烯类橡胶、烃类蜡、腰果油、加工助剂,可在抑制橡胶表面白色化的同时,赋予黑色和光泽。加工助剂由选自脂肪酸金属盐、脂肪酸酰胺、脂肪酸酯及脂肪酸酯酰胺的至少1种组成,碳原子数为18~20的脂肪酸成分的比率为20质量%~60质量%。另外,具有由上述橡胶组合物形成的橡胶部分(例如,胎面橡胶、胎侧橡胶、垫带)的一种充气轮胎。



1. 一种橡胶组合物,其包含:

二烯类橡胶;

烃类蜡;

腰果油;

加工助剂,所述加工助剂由选自脂肪酸金属盐、脂肪酸酰胺、脂肪酸酯及脂肪酸酯酰胺的至少1种组成,且构成脂肪酸金属盐、脂肪酸酰胺、脂肪酸酯及脂肪酸酯酰胺的脂肪酸中碳原子数为18~20的脂肪酸的比率为20质量%~60质量%。

2. 权利要求1所述的橡胶组合物,其中,对所述腰果油而言,单体中强心酚的比率为10质量%~30质量%,且单体中腰果酚的比例为70质量%~90质量%。

3. 权利要求1所述的橡胶组合物,其中,相对于100质量份的所述二烯类橡胶,含有1质量份~40质量份的所述腰果油和1质量份~10质量份的所述加工助剂。

4. 权利要求1所述的橡胶组合物,其中,所述烃类蜡由选自石油蜡、石蜡类合成蜡及聚烯烃类蜡的至少1种组成。

5. 权利要求1所述的橡胶组合物,其中,所述腰果油为选自脱羧腰果壳液、腰果单体及腰果聚合物的至少1种,所述腰果单体为从脱羧腰果壳液除去灰分或聚合物而得到的物质,所述腰果聚合物为以脱羧腰果壳液为原料并使其部分单体高分子量化而得到的物质。

6. 权利要求1所述的橡胶组合物,其中,所述加工助剂为(D1)脂肪酸金属与选自(D2)脂肪酸酰胺、脂肪酸酯及脂肪酸酯酰胺的至少1种的混合物。

7. 一种充气轮胎,其具有由上述权利要求1~6中任一项所述的橡胶组合物形成的橡胶部分。

8. 权利要求7所述的充气轮胎,其中,所述橡胶部分为选自胎面橡胶、胎侧橡胶及垫带的至少1种。

橡胶组合物及充气轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶组合物及使用其的充气轮胎。

背景技术

[0002] 为了抑制由于空气中的臭氧或紫外线造成的劣化,在形成充气轮胎的胎面部、胎侧部、垫带的橡胶组合物中配合有蜡。蜡具有抑制老化效果,而另一方面,因使橡胶表面白色化,成为轮胎外观不良的原因。

[0003] 为了抑制因蜡造成的胎侧部的白色化,日本国特开2014-210830号公报中,提出将具有比蜡中所含最多的烃的碳原子数小16~20的碳原子数的脂肪酸金属盐与蜡一起配合。日本国特开2008-095028号公报中,提出为了较均衡地改良耐臭氧性和外观性,将平均分子量为320~420的芳族油与具有特定的碳原子数分布的烃类蜡一起配合。然而,尚不知晓通过将具有特定的碳原子数分布的加工助剂与腰果油一起配合,防止白色化的同时可赋予黑色和光泽。

[0004] 另外,日本国特开2010-053282号公报中公开了下述内容:为了改良滚动阻力性能和耐磨损性、耐龟裂性等,在轮胎用橡胶组合物中配合腰果油。但是,并未公开关于腰果油与具有特定碳原子数分布的加工助剂一起使用的内容。

[0005] 此外,日本国特开2005-206673号公报中公开了下述内容:在轮胎胎面用橡胶组合物中,为使配合了二氧化硅等具有羟基的无机填充剂时的加工性与轮胎性能高度平衡,将脂肪酸金属盐和脂肪酸酰胺及/或脂肪酸酯作为加工助剂,与硅烷偶联剂一起配合。但是,没有公开一起使用腰果油的内容,也没有任何关于通过具有特定碳原子数分布的加工助剂与腰果油一起使用而表现出优异效果的教导。

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 本实施方式的目的为提供一种在抑制橡胶表面白色化的同时可赋予黑色和光泽的橡胶组合物。

[0008] 解决课题的方法

[0009] 根据本实施方式,提供如下[1]~[8]的方案。

[0010] [1]一种橡胶组合物,其包含:二烯类橡胶;烃类蜡;腰果油;加工助剂,所述加工助剂由选自脂肪酸金属盐、脂肪酸酰胺、脂肪酸酯及脂肪酸酯酰胺的至少1种组成,且碳原子数为18~20的脂肪酸成分的比率为20质量%~60质量%。

[0011] [2]根据[1]所述的橡胶组合物,其中,对所述腰果油而言,单体中强心酚(カードル)的比率为10质量%~30质量%,且单体中腰果酚的比率为70质量%~90质量%。

[0012] [3]根据[1]或[2]所述的橡胶组合物,其中,相对于100质量份的所述二烯类橡胶,含有1质量份~40质量份的所述腰果油和1质量份~10质量份的所述加工助剂。

[0013] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述烃类蜡由选自石油蜡、

石蜡类合成蜡及聚烯烃类蜡的至少1种组成。

[0014] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述腰果油由选自脱羧腰果壳液、腰果单体及腰果聚合物的至少1种组成。

[0015] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述加工助剂为(D1)脂肪酸金属与选自(D2)脂肪酸酰胺、脂肪酸酯及脂肪酸酯酰胺的至少1种的混合物。

[0016] [7]充气轮胎,其具有由上述[1]~[6]中任一项所述的橡胶组合物形成的橡胶部分。

[0017] [8]根据[7]所述的充气轮胎,其中,所述橡胶部分为选自胎面橡胶、胎侧橡胶及垫带的至少1种。

[0018] 发明的效果

[0019] 通过将腰果油与这种具有特定碳原子数分布的加工助剂一起配合,可以抑制橡胶表面白色化,另外,可赋予橡胶表面黑色和光泽。

附图说明

[0020] [图1]为示出充气轮胎之一例的半剖面图。

具体实施方式

[0021] 以下,详细说明本实施方式的实施的相关事项。

[0022] 本实施方式的橡胶组合物含有(A)二烯类橡胶、(B)烃类蜡、(C)腰果油及(D)加工助剂。

[0023] (A)二烯类橡胶

[0024] 对于作为橡胶成分的二烯类橡胶,没有特别限定。作为可使用的二烯类橡胶,可列举例如:天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、苯乙烯-异戊二烯橡胶、丁二烯-异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯-异戊二烯橡胶及丁腈橡胶(NBR)等。这些橡胶可分别单独使用或者混合两种以上而使用。更优选为选自天然橡胶、异戊二烯橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶及丁二烯橡胶的至少1种。

[0025] (B)烃类蜡

[0026] 作为烃类蜡,可列举由饱和烃、不饱和烃、脂环族烃、芳香烃等各种烃,或这些烃两种以上的组合组成的蜡。作为烃类蜡的具体实例,可列举石油蜡、石蜡类合成蜡及聚烯烃类蜡(聚乙烯类蜡等),这些可以组合使用。优选石油蜡,例如,可列举石蜡及/或微晶蜡。作为石油蜡,优选含有石蜡的石油蜡,即石蜡类石油蜡;更优选石蜡或者石蜡与微晶蜡的混合物。另外,这些烃类蜡一般含有碳原子数为20~50的烃。

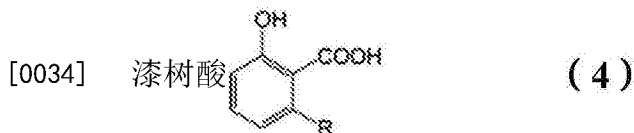
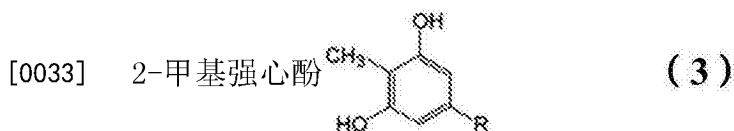
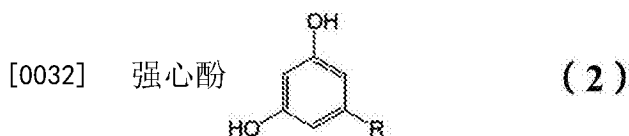
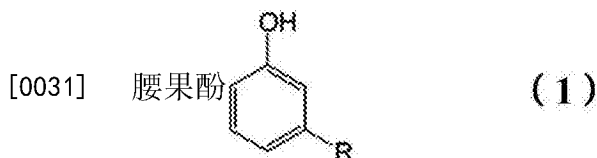
[0027] 烃类蜡的配合量没有特别限定。例如,从耐臭氧性等的观点出发,相对于100质量份的二烯类橡胶,可为0.1质量份~10质量份,也可为0.5质量份~5质量份,还可为1质量份~3质量份。

[0028] (C)腰果油

[0029] 腰果油是从腰果壳提取的油状液体,可赋予橡胶表面黑色和光泽。作为腰果油,可为以漆树酸为主要成分的天然腰果壳液(CNSL),也可为通过在榨油后实施热处理使漆树酸脱羧而得到的脱羧CNSL。对脱羧CNSL而言,作为单体成分,以腰果酚为主要成分,并含有强

心酚(又称腰果二酚)及2-甲基强心酚(又称2-甲基腰果二酚)。与这些单体一起,也可含有灰分或聚合物。另外,可使用通过蒸馏纯化从脱羧CNSL除去灰分或聚合物的腰果单体,此外,也可使用以脱羧CNSL为原料并使其部分单体(优选不使用黏合剂)高分子量化的腰果聚合物。优选为选自脱羧CNSL、腰果单体及腰果聚合物的至少1种。

[0030] 腰果油含有选自腰果酚、强心酚、2-甲基强心酚及漆树酸的至少1种单体。各成分如下式(1)~(4)所示。腰果油的单体比率(即,腰果油中所含单体的含有率)没有特别限定。例如,可为30质量%以上,也可为40质量%以上,还可为质量60%以上。



[0035] 在以上各式中,R为直链烷基,为下述表示的结构的一种:

[0036] — (CH₂)₁₄CH₃、

[0037] —(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₅CH₃、

[0038] —(CH₂)₇CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₂CH₃或

[0039] — $(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$,

[0040] 式(1)~(4)所示的各化合物包含R为1种或不同的2种以上化合物。

[0041] 腰果油优选单体中强心酚比率为10质量%~30质量%。强心酚为赋予橡胶表面黑色的成分。强心酚比率在10质量%以上,从而可提高黑色效果。另外,强心酚比例在30质量%以下,从而可抑制黑色以外的颜色增强而黑色效果反而下降的情况。此外,强心酚比例设定为30质量%以下,从而可提高腰果酚比率,提升光泽效果。优选强心酚比率为15质量%~30质量%,更优选为15质量%~25质量%。

[0042] 对腰果油而言,优选单体中腰果酚比率为70质量%~90质量%。腰果酚为类似于漆中含有的漆酚的成分,是赋予橡胶表面光泽的成分。腰果酚比率在70质量%以上,从而可提升光泽效果。另外,腰果酚比率在90质量%以下,从而可抑制橡胶表面状态变化而光泽效果反而降低的情况。另外,腰果酚比率在90质量%以下,从而可提高强心酚比率,提升黑色效果。优选腰果酚比率为70质量%~85质量%,更优选为75质量%~85质量%。

[0043] 在此,可使用气相色谱法(GC)测定上述单体比率、强心酚比率及腰果酚比率。具体而言,可通过使用苯基柱(VF-5ms:Agilent Technologies制造),在载气:氦气、流量:4mL/分钟、升温速度:6℃/分钟的条件下,从40℃至300℃进行测定求出。

[0044] 腰果油的配合量没有特别限定,从提升赋予黑色及光泽的效果的观点来看,相对于100质量份的二烯类橡胶,优选为1质量份~40质量份,更优选3质量份~30质量份,进一步优选5质量份~25质量份。

[0045] (D) 加工助剂

[0046] 作为加工助剂可使用选自脂肪酸金属盐、脂肪酸酰胺、脂肪酸酯及脂肪酸酯酰胺的至少1种。通过使用这些加工助剂,可将橡胶表面平滑化,抑制由蜡造成的白色化,更加显著地发挥腰果油的效果。具体而言,橡胶表面起霜(ブルーム)时使加工助剂具有柔软性,可利用加工助剂平滑地覆盖烃类蜡的结晶或腰果油,实现橡胶表面的蜡和腰果油的均一化。因此,可认为能抑制因蜡导致的橡胶表面的白色化,还可有效发挥腰果油的效果而赋予黑色和光泽。

[0047] 在本实施方式中,作为加工助剂,可使用碳原子数为18~20的脂肪酸成分的比率(以下,称为C18-20比率)为20质量%~60质量%的加工助剂。此处的脂肪酸成分为构成上述脂肪酸金属盐、脂肪酸酰胺、脂肪酸酯及脂肪酸酯酰胺的脂肪酸。因而,脂肪酸成分的碳原子数中不包含例如构成脂肪酸酯的醇的碳原子数,或在脂肪酸酰胺中的仲酰胺或叔酰胺的情况下作为取代基的烃基等的碳原子数。此外,一个分子中含有多个脂肪酸残基(即脂肪酸成分)的情况下,为各脂肪酸残基的碳原子数。因此,C18-20比率为构成加工助剂的所有脂肪酸成分中,碳原子数为18~20的脂肪酸成分所占的比率(含有率)。C18-20比率为20质量%以上,从而可提升橡胶表面的平滑化效果,发挥白色化抑制效果。另外,C18-20比率为60质量%以下,从而可抑制因蜡导致的橡胶表面白色化。优选C18-20比率为20质量%~50质量%,更优选为20质量%~40质量%,也可为20质量%~30质量%。

[0048] 在此,可使用热解反应GCMS法求出加工助剂的碳原子数分布。测定下述实施例所述的C18-20比率时,使用FRONTIER LAB株式会社制造的热解装置(3030D),在350℃下进行热解,使用日本电子株式会社制造的GC/MS装置(Automass SUN)测定热解GC/MS(使用柱:UA-DX30(FRONTIER LAB株式会社制造),载气:氦气,流量:1mL/分钟,升温速度:10℃/分钟)。此时,在约200μg试样中加入2μL 25质量%的四甲基氢氧化铵/甲醇溶液,制备测定试样。从所得碳原子数分布计算出作为碳原子数为18~20的脂肪酸成分的含有率的C18-20比率。

[0049] 作为构成用作加工助剂的脂肪酸金属盐的脂肪酸,只要满足上述C18-20比率,即无特别限定,可列举例如,碳原子数为5~36的饱和脂肪酸及/或不饱和脂肪酸,更优选碳原子数为8~24的饱和脂肪酸及/或不饱和脂肪酸。脂肪酸的具体实例可列举:辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等。作为金属盐,可列举例如:钠盐、钾盐等碱金属盐,镁盐、钙盐等碱土金属盐,锌盐、钴盐、铜盐等过渡金属盐等。其中,优选碱金属盐及/或碱土金属盐,更优选钾盐及/或钙盐。

[0050] 作为构成脂肪酸酰胺的脂肪酸,只要满足上述C18-20比率,即无特别限定,与脂肪酸金属盐相同地,可列举碳原子数为5~36的饱和脂肪酸及/或不饱和脂肪酸,更优选碳原子数为8~24的饱和脂肪酸及/或不饱和脂肪酸。脂肪酸酰胺为分子内具有长链脂族基和酰胺基的脂肪酸酰胺,可为硬脂酸酰胺这样的伯酰胺,也可为脂肪酸化合物与伯胺或者仲胺反应生成的仲酰胺或叔酰胺,另外还可为羟甲基酰胺或乙醇酰胺,进一步地,还可为具有2个脂肪酸残基的亚烷基双脂肪酸酰胺。在此,作为亚烷基合适的为亚甲基或亚乙基。

[0051] 作为构成脂肪酸酯的脂肪酸,只要满足上述C18-20比率,即无特别限定,与脂肪酸金属盐相同地,可列举碳原子数为5~36的饱和脂肪酸及/或不饱和脂肪酸,更优选碳原子数为8~24的饱和脂肪酸及/或不饱和脂肪酸。作为构成脂肪酸酯的醇,没有特别限定,例如,不仅可为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等一元醇,也可为乙二醇、丙三醇、赤藓糖醇、山梨糖醇等二元以上的醇。还可为使用二元以上的醇制得的具有2个以上脂肪酸残基的脂肪酸酯。

[0052] 作为构成脂肪酸酯酰胺的脂肪酸,只要满足上述C18-20比率,即无特别限定,与脂肪酸金属盐相同地,可列举碳原子数为5~36的饱和脂肪酸及/或不饱和脂肪酸,更优选碳原子数为8~24的饱和脂肪酸及/或不饱和脂肪酸。脂肪酸酯酰胺(也称为酰胺酯)为长链脂族酰基取代的长链脂肪酸单酰胺,可列举例如N-(酰氧基-烷基)烷羧酸单酰胺。

[0053] 作为加工助剂,优选使用(D1)脂肪酸金属盐与选自(D2)脂肪酸酰胺、脂肪酸酯及脂肪酸酯酰胺的至少1种的混合物。作为(D1)成分,优选除锌盐之外的金属盐,更优选钙盐及/或钾盐等碱土金属盐及/或碱金属盐。作为(D2)成分,更优选使用脂肪酸酰胺。(D1)成分与(D2)成分的比率没有特别限定,优选质量比为D1/D2=2/8~8/2。

[0054] 加工助剂的配合量没有特别限定,但从抑制由蜡造成的白色化,同时提升腰果油效果的观点出发,相对于100质量份的二烯类橡胶,加工助剂优选为1质量份~10质量份,更优选2质量份~8质量份。

[0055] (E) 其他成分

[0056] 除了上述成分之外,在本实施方式的橡胶组合物中,也可配合填充剂、抗老化剂、氧化锌、硬脂酸、加工油、硫化剂、硫化促进剂等通常用于橡胶组合物中的各种添加剂。

[0057] 作为填充剂,可配合炭黑及/或二氧化硅。作为炭黑没有特殊限制,可使用用作橡胶增强剂的SAF级(N100系列)、ISAF级(N200系列)、HAF级(N300系列)、FEF级(N500系列)(同为ASTM等级)等各种等级的炉法炭黑。作为二氧化硅没有特别限定,优选湿式二氧化硅(含水硅酸)。填充剂的配合量没有特别限定,相对于100质量份的二烯类橡胶,填充剂优选为10质量份~150质量份,更优选为20质量份~120质量份,进一步优选为30质量份~100质量份。作为一种实施方式,相对于100质量份的二烯类橡胶,炭黑的配合量可为10质量份~120质量份,也可为20质量份~100质量份。另外,相对于100质量份的二烯类橡胶,二氧化硅的配合量可为10质量份~120质量份,也可为20质量份~100质量份。

[0058] 另外,二氧化硅作为填充剂配合时,为了进一步提高二氧化硅的分散性,可混合硫化硅烷(スルフィドシラン)或巯基硅烷等硅烷偶联剂。硅烷偶联剂的配合量没有特别限定,相对于二氧化硅的配合量优选为2质量%~20质量%。

[0059] 作为抗老化剂,可列举N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)对苯二胺(6PPD)、N-异丙基-N'-苯基对苯二胺(IPPD)等胺类抗老化剂,2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(DTBMP)等酚类抗老化剂。其中,优选使用胺类抗老化剂,更优选使用芳族仲胺,特别优选使用对苯二胺类抗老化剂。抗老化剂的配合量没有特别限定,相对于100质量份的二烯类橡胶,抗老化剂的配合量优选为1质量份~10质量份,更优选为1质量份~5质量份。

[0060] 作为硫化剂,可列举粉末硫、沉淀硫、胶态硫、不溶性硫、高分散性硫等硫。硫化剂的配合量没有特别限定,相对于100质量份的二烯类橡胶,硫化剂的配合量可为0.1质量份~10质量份,也可为0.5质量份~5质量份。

[0061] 实施方式的橡胶组合物可使用通常使用的班伯里混炼机、捏合机、辊轧机等混合

机,按照常用方法混炼制备。即,可以在第一混合阶段,将除了硫化剂及硫化促进剂的其他添加剂与烃类蜡、腰果油及加工助剂共同添加混合至二烯类橡胶,之后,在最终混合阶段,将硫化剂及硫化促进剂添加混合至所得混合物而制备橡胶组合物。

[0062] 如此制得的橡胶组合物可应用于轮胎用、防震橡胶用、传送带用等各类橡胶部件中。优选应用于轮胎中,可应用于客车、卡车、公共汽车的重负荷用等各种用途、各种尺寸的充气轮胎的胎面橡胶或胎侧橡胶、垫带等轮胎各部位。

[0063] 图1示出了充气轮胎的一个例子。充气轮胎包括胎面部1、从其两端向半径方向内侧延伸的左右一对的胎侧部2及设置在胎侧部2的半径方向内侧的左右一对的胎圈部3。在充气轮胎中,埋设于一对胎圈部3中的一对胎圈芯4之间埋设有呈环状延伸的帘布层5。带束层6配置于胎面部1中的帘布层5的半径方向外周侧。

[0064] 充气轮胎具有:胎面橡胶7,其配置于胎面部1中的带束层6的半径方向外周侧而形成接地面;胎侧橡胶8,其配置于胎侧部2中的帘布层5的轮胎外侧而形成胎侧部2的轮胎外表面;垫带9,其形成胎圈部3中以覆盖与轮缘接触的区域的方式配置的胎圈部3的轮胎外表面。垫带9为连接于胎侧橡胶8的下端部而配置于胎圈部3的外侧的橡胶层。

[0065] 由于上述胎面橡胶7、胎侧橡胶8及垫带9形成充气轮胎的外表面,因此需要抑制橡胶表面的变色,因此上述实施方式的橡胶组合物可适用。

[0066] 使用上述实施方式的橡胶组合物,根据常用方法,例如,通过挤出加工成形为给定的形状,从而制得未硫化的胎面橡胶部件、胎侧橡胶部件及/或垫带橡胶部件,将这些部件与其他部件组合,制造生胎后,例如在140℃~180℃下硫化成形,从而可制得充气轮胎。对本实施方式的充气轮胎而言,胎面橡胶和胎侧橡胶和垫带中的任1种或2种以上由上述实施方式的橡胶组合物形成。

[0067] 实施例

[0068] 以下为本发明的实施例,但本发明不限于下述实施例。

[0069] 使用班伯里混炼机,依据下述表1所示的配合(质量份),首先,在第一混合阶段,对二烯类橡胶添加除硫及硫化促进剂之外的其他配合剂并进行混炼(排出温度=160℃);然后,在最终混合阶段,对所得混炼物添加硫和硫化促进剂并进行混炼(排出温度=90℃),制备橡胶组合物。表1中各成分的详细如下所述。

- [0070] • SBR1:苯乙烯丁二烯橡胶、朗盛公司制造“VSL5025”
- [0071] • SBR2:苯乙烯丁二烯橡胶、JSR株式会社制造“SBR1502”
- [0072] • 炭黑:N339、东海炭素株式会社制造“SEAST KH”
- [0073] • 二氧化硅:东曹Silica株式会社制造“Nipsil AQ”
- [0074] • 硅烷偶联剂:赢创德国赛公司制造“Si 75”
- [0075] • 石蜡油:JX日矿日石能源株式会社制造“PROCESS NC140”
- [0076] • 硬脂酸:花王株式会社制造“LUNAC S-20”
- [0077] • 氧化锌:三井金属矿业株式会社制造“氧化锌1种”
- [0078] • 抗老化剂:住友化学株式会社制造“Antigen 6C”
- [0079] • 蜡:石蜡类石油蜡、日本精蜡株式会社制造“OZOACE0355”
- [0080] • 硫化促进剂:住友化学株式会社制造“SOXINOL CZ”
- [0081] • 硫:鹤见化学工业株式会社制造“粉末硫”

[0082] • 加工助剂1: Rhein Chemie公司制造“Aflux16”(脂肪酸钙盐与脂肪酸酰胺的混合物, C18-20比率=24质量%)

[0083] • 加工助剂2: PERFORMANCE ADDITIVE公司制造“ULTRA FLOW160”(脂肪酸钙盐与脂肪酸酰胺的混合物, C18-20比率=35质量%)

[0084] • 加工助剂3: Schill+Seilacher公司制造“STRUKTOL WB16”(脂肪酸钙盐与脂肪酸酰胺的混合物, C18-20比率=62质量%)

[0085] • 加工助剂4: PERFORMANCE ADDITIVE公司制造“ULTRA FLOW500”(脂肪酸锌盐, C18-20比率=16质量%)

[0086] • 腰果油1: 东北化工株式会社制造“CNSL”(脱羧CNSL, 单体比率=80质量%, 单体中的腰果酚比率=82质量%, 单体中的强心酚比率=18质量%)

[0087] • 腰果油2: 东北化工株式会社制造“LB7000”(腰果单体, 单体比率=100质量%, 单体中的腰果酚比率=90质量%, 单体中的强心酚比率=10质量%)

[0088] • 腰果油3: 东北化工株式会社制造“LB7250”(腰果单体, 单体比率=100质量%, 单体中的腰果酚比率=95质量%, 单体中的强心酚比率=5质量%)

[0089] • 腰果油4: 东北化工株式会社制造“CD-5L”(腰果聚合物, 不使用黏合剂而将CNSL高分子量化后所得, 单体比率=45质量%, 单体中的腰果酚比率=70质量%, 单体中的强心酚比率=30质量%)

[0090] 针对各橡胶组合物, 在 $160^{\circ}\text{C} \times 20$ 分钟条件下硫化而制作试验片, 评价外观性(黑色度)、外观性(光泽度)、外观性(白色化)及耐臭氧性。各评价方法如下所述。

[0091] • 外观性(黑色度): 将硫化橡胶片放入温度调节至 40°C 的烘箱中, 放置3周。之后, 使用色彩色差计(柯尼卡美能达株式会社制造“CR-200”)测定硫化橡胶片表面的亮度, 得到其结果, 对将黑色作为亮度0%时的比(%)的倒数, 以将比较例1的值设为100时的指数来表示。指数越大黑色度越高。

[0092] • 外观性(光泽度): 将硫化橡胶片放入温度调节至 40°C 的烘箱中, 放置3周。之后, 使用光泽度仪(柯尼卡美能达株式会社制造“Uni-Gloss 60”)测定硫化橡胶片表面的光泽度, 得到其结果, 对将玻璃表面作为光泽度100%时的比(%), 以将比较例1的值设为100时的指数来表示。指数越大光泽度越高。

[0093] • 外观性(白色化): 将硫化橡胶片放入温度调节至 40°C 的烘箱中, 放置3周。之后, 目视观察硫化橡胶片的表面, 按照下述标准评价外观性(白色化)。

[0094] A: 表面黑色, 基本无变色

[0095] B: 表面仅略微变为白色

[0096] C: 表面有些变为白色

[0097] D: 表面变为白色

[0098] • 耐臭氧性: 依据JIS K6259, 在温度 25°C 、25%拉伸、臭氧浓度50pphm的条件下放置24小时后, 目视观察龟裂的产生状态。无龟裂的用“A”表示, 有龟裂的用“B”表示。

[0099]

【表1】

配合（质量份）	比较 例1	比较 例2	比较 例3	比较 例4	比较 例5	实施 例1	实施 例2	实施 例3	实施 例4	实施 例5	实施 例6	实施 例7	实施 例8	实施 例9	实施 例10
SBR1	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
SBR2	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
加工助剂 1		5				5		5							
加工助剂 2															
加工助剂 3					5										
加工助剂 4															
腰果油 1			20	20	20	20	20				40	20	20	5	10
腰果油 2								20							
腰果油 3									20						
腰果油 4										20					
炭黑	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
二氧化硅	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
硅烷偶联剂	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
石蜡油	40	40	20	20	20	20	20	20	20	20		20	20	35	30
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
氧化锌	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
抗老化剂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
蜡	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫化促进剂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
评价															
外观性（黑色度）	100	95	103	105	84	113	112	107	102	124	107	101	110	103	106
外观性（光泽度）	100	97	103	107	88	129	118	118	103	110	105	108	125	106	115
外观性（白色化）	C	A	C	C	D	A	B	A	A	A	A	B	B	A	A
耐氧化性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A

[0100] 结果如表1所示。相对于作为对照的比较例1，在仅配合了加工助剂的比较例2中，虽可抑制由蜡造成的白色化，但由于未添加腰果油，黑色度和光泽度较差。在比较例3中，虽

然配合了腰果油,但是由于未配合加工助剂,得不到白色化抑制效果。在比较例4中,虽然与腰果油同时配合了加工助剂,但是由于加工助剂的C18-20比率较小,得不到白色化抑制效果。在比较例5中,虽然与腰果油同时配合了加工助剂,但是由于加工助剂的C18-20比率较大,石蜡与加工助剂析出,可见对所有外观性的不良影响。

[0101] 与之相对地,实施例1~10由于配合了腰果油与具有特定碳原子数分布的加工助剂,得到两者的协同效果,既可发挥由蜡产生的耐臭氧性,又可防止橡胶表面的白色化,赋予黑色和光泽。

[0102] 另外,实施例2为由实施例1变更了加工助剂的实施例,与实施例1相比其抑制白色化效果略差。由此,作为与腰果油一起使用的加工助剂,可考虑优选C18-20比率为在20质量%~60质量%的范围内尽可能小的加工助剂,例如为20质量%~30质量%。

[0103] 相对于实施例1,实施例3~5改变了腰果油的种类。在实施例3中,腰果油的强心酚比率较实施例1低,因此黑色度和光泽度较实施例1稍差。在实施例4中,腰果油的强心酚比率较实施例3低,黑色度和光泽度的改善效果较实施例3差。由此,可考虑优选腰果油的强心酚比率较高,例如10质量%以上,更优选15质量%以上。另外,在实施例5中,腰果油的腰果酚比率较实施例1低,因此,光泽度较实施例1差。由此,可考虑优选腰果油的腰果酚比率较高,例如70质量%以上,更优选75质量%以上。

[0104] 附图标记说明

[0105] 7 胎面橡胶

[0106] 8 胎侧橡胶

[0107] 9 垫带

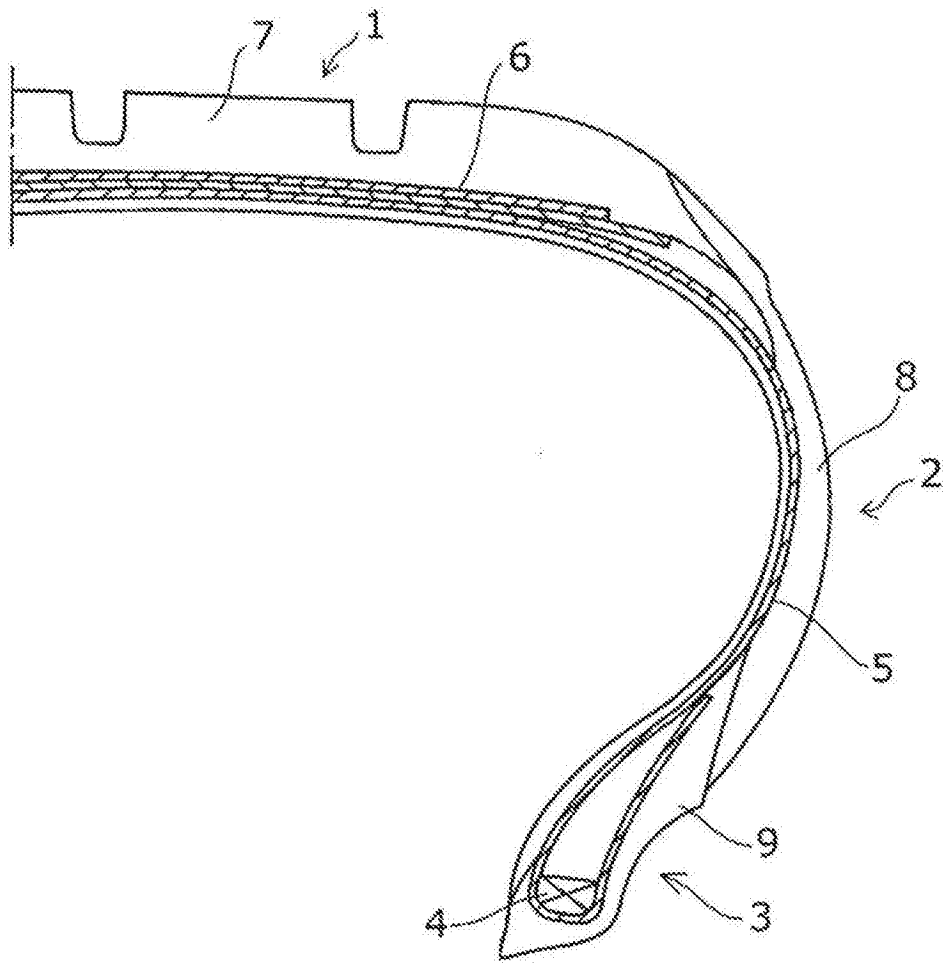


图1