

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 9/06

C08L 9/02

C08L 9/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92103440.7

[45]授权公告日 2000年1月19日

[11]授权公告号 CN 1048510C

[22]申请日 1992.5.9 [24]颁证日 1999.10.30

[21]申请号 92103440.7

[30]优先权

[32]1991.5.10 [33]US[31]698,424

[73]专利权人 尤尼罗亚尔化学公司

地址 美国康涅狄格

[72]发明人 S·W·洪 G·T·莫肯兹

D·E·文格荣

[56]参考文献

JP59199735 1984.11.12 C08L9/00

US4585826 1986.4.29 C08K3/04

US4894420 1990.1.16 C08L9/00

审查员 仲惟兵

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 董嘉扬

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 轮胎胎面组合物

[57]摘要

公开报道一种轮胎胎面组合物,其中橡胶组分包括:

i)第1橡胶组分 丁腈橡胶(NBR),每百重量份橡胶含约5—15重量(Phr);

ii)第2橡胶组分 丁苯橡胶(S-SBR),含约43—95Phr;

iii)第3橡胶组分 高顺式聚丁二烯橡胶(CisBR),含约0—47Phr。

该组合物还可包含适量的其它组分,诸如炭黑,芳烃油,氧化锌,硬脂酸,硫,给硫化合物,硫磺硫化促进剂,蜡,抗臭氧剂等。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种轮胎胎面组合物，该组合物包括，

1) 第1橡胶组分 丁腈橡胶【NBR】，每百重量份橡胶含
5—15重量份【Phr】；

1.1) 第2橡胶组分 丁苯橡胶【SBR】，含 43—
95 Phr；

1.1.1) 第3橡胶组分 顺式聚丁二烯橡胶【CisBR】，含
0—47 Phr。

2. 权利要求1的组合物，该组合物还包括一种选自硫，给硫化合物，硫磺硫化促进剂，和它们的混合物的组合物。

3. 权利要求2的组合物，其中给硫化合物选自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，六硫化双亚戊基秋兰姆，和N，N'—二硫化己内酰胺。

4. 权利要求2的组合物，其中硫磺硫化促进剂选自硫脲，胍衍生物，黄原酸盐，二硫代氨基甲酸盐，硫化秋兰姆，杂环族化合物，亚磺酰胺和它们的混合物。

5. 权利要求1的组合物，该组合物还包括选自下列各类物料的添加剂：氧化锌，补强剂，填料，操作助剂，增量油，增塑剂，抗降解剂，和它们混合物。

6. 权利要求1的组合物，其中NBR的含量为 10 Phr，而SBR的含量为 90 Phr。

7. 权利要求 1 的组合物, 其中 NBR 的含量为 10 Phr, SBR 的含量为 50 Phr, 而 CisBR 的含量为 40 Phr。

8. 权利要求 1 的组合物, 其中 SBR 为溶液 SBR。

9. 装有胎面部分的轮胎, 该胎面由一种权利要求 1 的组合物组成。

10. 装有胎面部分的轮胎, 该胎面由 权利要求 6 的组合物组成。

11. 装有胎面部分的轮胎, 该胎面由 权利要求 7 的组合物组成。

说 明 书

轮胎胎面组合物

本发明涉及具有高耐磨性，高牵引力和低滚动阻力的轮胎胎面组合物。

新式轮胎的胎面必须满足性能标准要求的一整套所希望的性能。因此适用于轮胎胎面的橡胶组合物既应显示所希望的强度和伸长率，尤其在高温下，又应显示良好的抗碎裂性，良好的耐磨性，所希望的抗滑性和对所希望的滚动阻力在低频下的低的介质损耗角正切值。另外，还应具有对机动性和转向控制必要的高复合动态模量。

主要的轮胎制造商为改善燃料节约，降低滚动阻力，为更安全行驶，改善打滑/牵引力，已开发出多种胎面配方。大多数轻胎面配方或者含有溶液聚合丁苯橡胶【S-SBR】或者含有乳液聚合丁苯橡胶【E-SBR】，它们既可与高顺式聚丁二烯橡胶【CISBR】共混也可与高乙烯基含量聚丁二烯橡胶【HVBR】共混。在胎面配方中三种性能是重要的，即良好的耐磨性，良好的牵引力和低滚动阻力。因此，重要的是选择合适的SBR以开发有良好综合性能的轮胎胎面。

湿牵引力良好的配方应当具有在低温【0℃】下的高正切 δ 值【介质损耗角正切值】，而滚动阻力低的配方应当具有在高温【50—100℃】下的低正切 δ 值。这两种性能很难从一种E—

SBR/CisBR共混的轮胎配方获得，因为湿打滑/牵引力和低滚动阻力是相互矛盾的。例如，玻璃化转变温度低的高顺式丁二烯橡胶的湿打滑/牵引力很差，而其滚动阻力较低耐磨性良好。高苯乙烯含量的E-SBR的玻璃化转变温度，导致分别在0℃和50—100℃下的正切δ值高。这造成其滚动阻力较高，湿牵引力良好和耐磨。

业已报道，磨耗是与胎面配方SBR的苯乙烯含量有关的。在高性能胎面中往往用高苯乙烯SBR来改进打滑/牵引力并提供操纵改善和较安全的轮胎。这种性能是以滚动阻力和胎面磨耗性为代价的。

US4,894,420目的在于含顺式1,4-聚异戊二烯的轮胎面，至少一种含丙烯腈橡胶的共聚物，和一种基于聚丁二烯的橡胶。US4,791,178涉及一种至少30%共轭二烯-单乙烯基芳烃共聚物的轮胎胎面组合物。US4,866,131涉及一种用于高含量苯乙烯SBR轮胎的橡胶组合物。US4,616,685涉及的轮胎胎面含有一种增塑用的酯，苯乙烯>25重量%的丁苯橡胶和选自丁基橡胶，卤化丁基橡胶，丁二烯/丙烯腈共聚物，或它们的混合物的第二种橡胶组分。US4,433,094涉及的轮胎胎面含有一种特殊类型的炭黑，有特定结合苯乙烯含量的SBR，和随意添加的另一种二烯烃橡胶。US4,788,241涉及一种橡胶硫化体系，该体系由硫化剂，石蜡和季戊四醇四硬酯酸酯组成，据说能够硫化的橡胶有天然橡胶，顺式聚异戊二

烯，聚丁二烯，溶液和乳液聚【苯乙烯—丁二烯】，EPDM【三元乙丙橡胶】，聚【丙烯腈—丁二烯】，和它们的混合物。

现已发现，本发明的轮胎胎面组合物显示高耐磨性，高牵引力和低滚动阻力。该胎面组合物的橡胶部分包括：

1) 第一橡胶组分丁腈橡胶【NBR】，每百重量份橡胶含约5—15重量份【Phr】；

1.1) 第二橡胶组分丁苯橡胶【SBR】，含约43—95 Phr；

1.1.1) 第三橡胶组分高顺式聚丁二烯橡胶【CisBR】，含0—47 Phr。

该组合物中还可包含适量的其它组分，诸如炭黑，芳烃油，氧化锌，硬脂酸，硫，给硫化合物，硫黄硫化促进剂，蜡，抗臭氧剂等。

如上概述，该轮胎胎面的橡胶部分既可是以前述相对量含有SBR和NBR的双组分混合物，又可是含有SBR，CisBR和NBR的三组分混合物。当使用三组分混合物时，SBR和CisBR的相对量应能使SBR组分形成连续相。

本发明的橡胶组分全是已知的而且市场上可以买到的。一种特别合适的NBR材料，其丙烯腈含量为38.5—40.9%，商品名称是PARACRIL[®] CJLT【Uniroyal化学公司的商标】，下文叫作CJLT。另一种合适的NBR材料是PARACRIL[®] BJLT【Uniroyal化学公司的商标】

下文叫作BJLT。这种材料的丙烯腈含量是31.4—33.8%。虽然两种PARACRIL[®]丁腈橡胶都可在配料中使用并有两者的实施例，但在低用量下，丙烯腈含量高的CJLT更为有效。

在理论上，任何溶液或乳液SBR都可用于本发明。但溶液SBR是优选的。一种结合苯乙烯含量低的，例如不大于约24%的SBR也是优选的，因为在本发明中使用NBR，允许用比通用的商品结合苯乙烯含量更低的SBR。特别合适的是一种结合苯乙烯含量约18%的溶液SBR，和一种结合苯乙烯含量约23.5%的乳液SBR，两者在市场上都可以买到。

本发明橡胶部分中使用的硫化体系是任何技术上已知的合适的体系，可以包含硫和/或给硫化合物，和至少一种硫磺硫化促进剂。

如果使用硫磺，则其用量最好是每百重量份橡胶约1.0—3.0重量份。

能够与硫磺一道或者替代硫磺使用的给硫化合物是橡胶配料行业的人熟知的。作为例证的这种给硫化合物是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，六硫化双亚戊基秋兰姆，N，N'—二硫化己内酰胺等等。

可以使用的硫磺硫化促进剂包括硫脲，诸如N，N'—二丁基硫脲，2—巯基咪唑啉，四甲基硫脲等等；胍衍生物，诸如N'，N'—二苯基胍等等；黄原酸盐，诸如二丁基黄原酸锌等等；二硫

代氨基甲酸盐，诸如二丁基二硫代氨基甲酸锌，二乙基二硫代氨基甲酸钠，等；硫化秋兰姆，诸如二硫化双亚戊基秋兰姆，六硫化双亚戊基秋兰姆，一硫化四丁基秋兰姆，一硫化四甲基秋兰姆，二硫化四乙基秋兰姆等等；杂环族化合物，诸如巯基苯并咪唑，巯基苯并噻唑，二硫化2,2-二苯并噻唑基，巯基苯并噻唑锌盐等等；和亚磺酰胺，诸如N-氧联二亚乙基-2-苯并噻唑亚磺酰胺，N-叔丁基苯并噻唑亚磺酰胺，N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺，N,N'-二异丙基-2-苯并噻唑亚磺酰胺等等。此外，可以在本发明的硫化剂中使用两种或多种硫磺硫化促进剂。优选的促进剂是噻唑类和亚磺酰胺类，特别优选的是亚磺酰胺类。

硫磺硫化促进剂的一般用量为每百重量份橡胶约0.1—约5重量份，优选的为约0.3—约3.0重量份，最好每百重量份橡胶使用0.3—1.5重量份的促进剂。

除上述橡胶组分和硫化剂之外，本发明的轮胎胎面组合物还可包含氧化锌，补强剂，填料，操作助剂，增量油，增塑剂，抗降解剂等等，所有附加组分都是橡胶行业的人熟知的。

优选的氧化锌的用量为每百重量份橡胶约2—约10重量份，虽然多于10重量份也可使用。最好的用量是每百重量份橡胶含约3—约5重量份的氧化锌。

实施例

下列的实施例是用来进一步具体说明本发明的，而不是以任何方式来限制本发明的范围。

实施例 1—6 和对照实施例 A

在表 I—II 中指出各组分的用量（每百重量份橡胶中组分的重量份），几种橡胶组合物是用下列方法进行配合的：把聚合物添加到密炼机中，经约 1 分钟的可塑性化之后，再添加炭黑，活化剂，防老剂和油类。将批料混炼直到物料被混合并充分分散为止，然后从密炼机中卸出。典型的卸料温度为约 125—150°C。使批料冷却，并与硫化剂一道重新加到密炼机中。这个第二次轧制较短，卸料温度一般为 110—120°C。把配合好的原料加工成片，切成试样以供硫化。试样的硫化时间和温度见表 III 和 IV，然后测定它们的物理活性。测试结果列于下面表 III 和 IV 中。注意表 III 和 IV 中的 PICO 磨耗是按照 ASTM D—2228 法测量的；抗张强度，断裂伸长率和模量是按照 ASTM D412 法测量的。抗张强度与模量的单位在表 III 和表 IV 中都是 MPa(10⁶ 帕)。另外，撕裂，DieC 值的单位在表 III 和表 IV 中都是 KN/m（千牛顿/米）。实施例 1—4 具体说明本发明的双组分橡胶组合物。实施例 5—6 具体说明本发明的三组分橡胶组合物。实施例 A 代表一个为了对照目的所包含的对照试样。

实施例 3 和 4 与实施例 1 和 2 相类似，只是在配料中使用不同类型的丁腈橡胶，即 Paracril[®] BJLT（丙烯腈含量为 31.4—33.8%）。实施例 5 和 6 是本发明三组分共混物的实例。

表 I

实 施 例	A	1	2
S-SBR (Shell Cariflex 1210) (18% 结合苯乙烯)	70.0	90.0	85.0
HVBR*	30.0	---	---
NBR ¹	---	10.0	15.0
炭黑 (N-234)	55.0	55.0	55.0
芳烃油 (Sundex 790)	20.0	20.0	20.0
氧化锌 (Kadox 911C)	3.0	3.0	3.0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂 ²	1.0	1.0	1.0
Sunproof Improved Wax	0.5	0.5	0.5
DPG (N,N ¹ -二苯基胍)	0.4	0.4	0.4
促进剂 ³	0.5	0.5	0.5
延迟作用促进剂 ⁴	1.0	1.0	1.0
轮胎硫	1.5	1.5	1.5

注: * Duradene 712, 商标 , Firestone 轮胎橡胶公司产的高乙烯基聚丁二烯

- (1) Uniroyal 化学公司 Paracrill[®] CJLT (38.5-40.9% ACN)
- (2) Uniroyal 化学公司 Flexzone[®] 7 F
- (3) Uniroyal 化学公司 Naugex[®] S D - 1
(4, 4' - 二硫代二吗啉)
- (4) Uniroyal 化学公司 Delac NS
(N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺)

表 II

实 施 例	3	4	5	6
S-SBR (Shell Cariflex 1210)	90.0	85.0	50.0	50.0
cis BR**	---	---	40.0	40.0
NBR (CJLT)	---	---	---	10.0
NBR (BJLT)	10.0	15.0	10.0	---
炭黑 (N-234)	55.0	55.0	55.0	55.0
芳烃油 (Sundex 790)	20.0	20.0	20.0	20.0
氧化锌 (Kadox 911C)	3.0	3.0	3.0	3.0
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0
抗臭氧剂 ²	1.0	1.0	1.0	1.0
耐晒改良蜡	0.5	0.5	0.5	0.5
DPG (N,N ¹ -二苯基胍)	0.4	0.4	---	---
促进剂 ³	0.5	0.5	---	---
延迟作用促进剂 ⁴	1.0	1.0	1.1	1.1
轮胎硫	1.5	1.5	1.8	1.8

注: ** PBD 1203 (美国合成橡胶公司)

2-4 as 见表 1

硫化后的物理性能

实施例或对照例	A	1	2	3	4
门尼粘度	72	76	78	78	79
(ML 1+4, 100 ℃)					
门尼烧焦(MS, 135 ℃)	19' 45"	13' 0"	12' 0"	12' 15"	11' 0"
三点上升时间					
经 150 ℃ 硫化(18')					
室温抗张强度	19.1	22.8	22.7	24.4	23.2
断裂伸长率%	580	580	580	580	580
300% 模量	7.52	9.17	8.96	9.38	9.03
硬度(邵氏 A)	64	65	65	66	64
撕裂 Die C,	66.5	77.0	75.3	77.0	75.3
121 ℃ 抗张强度	8.77	9.31	10.0	9.58	10.4
断裂伸长率%	310	320	340	310	320
300% 模量	8.00	8.96	9.10	8.76	9.31
撕裂 Die C,	35.0	42.0	40.3	40.3	45.5
经 176 ℃ 硫化(10')					
室温抗张强度	21.4	24.1	23.9	24.0	23.6
断裂伸长率%	550	670	620	606	610
300% 模量	8.83	8.48	8.76	8.83	8.27
硬度(邵氏 A)	64	64	65	64	66
撕裂 Die C,	64.8	68.3	70.0	71.8	70.0
121 ℃ 抗张强度	7.58	9.03	9.24	10.0	8.34
断裂伸长率%	340	370	390	410	370
300% 模量	6.34	6.07	5.31	5.52	5.79
撕裂 Die c,	29.8	42.0	40.3	35.0	43.8
经 70 ℃ 热空气老化 2 周					
(10')					

表 III (续)

实施例	A	1	2	3	4
经 176 °C 硫化, 室温抗张强度	20.5	24.9	23.6	24.3	22.3
断裂伸长率 %	460	530	510	500	480
300 % 模量	11.2	11.9	11.5	12.1	12.0
硬度 (邵氏 A)	70	70	71	69	70
撕裂 Die C,	68.3	71.8	75.3	71.8	71.8
经 176 °C 硫化 (10')					
室温抗张强度	20.5	24.9	23.6	24.3	22.3
断裂伸长率 %	460	530	510	500	480
300 % 模量	11.2	11.9	11.5	12.1	12.0
硬度 (邵氏 A)	70	70	71	69	70
撕裂 Die C,	68.3	71.8	75.3	71.8	71.8
经 176 °C 硫化 (10')					
121 °C 抗张强度	7.72	9.38	8.83	8.89	11.0
断裂伸长率 %	240	280	300	270	310
300 % 模量	-	4.69	8.83	-	10.1
撕裂 Die C,	29.8	38.5	35.0	36.8	36.8
PICO 磨耗, 平均指数	101	118	116	124	112
正切 δ (10 赫芝)					
2 °	0.203	0.220	0.239	0.214	0.240
27 °	0.171	0.183	0.178	0.178	0.183
50 °	0.162	0.175	0.171	0.162	0.174
75 °	0.153	0.160	0.160	0.152	0.159
100 °	0.148	0.149	0.149	0.143	0.153
动态 模量					
$G^* \times 10^7$ (达因/厘米 ²)					
2 °C	9.8	12.3	13.3	12.4	14.7
27 °	7.2	8.5	8.4	7.6	9.3
50 °	5.7	6.6	6.4	5.9	6.9
75 °	4.9	5.5	5.3	4.9	5.7
100 °	4.5	5.0	4.6	4.4	5.0

表 N
硫化后的物理性能

实 施 例	5	6
门尼粘度 (ML 1+4 100°C)	74	74
门尼烧焦 (MS 135°C) 三点上升时间 经 177°C 硫化 (10')	23'	22'
室温抗张强度 (MPa)	21.6	21.1
断裂伸长率%	670	620
300% 模量 (MPa)	6.4	7.2
硬度 (邵氏 A)	63	65
撕裂 Die C, KN/m	42	45.5
121°C 抗张强度 (MPa)	8.4	9.3
断裂伸长率%	370	390
300% 模量 (MPa)	6.4	6.4
撕裂 Die C, KN/m	31.5	31.5
经 70°C 热空气老化 2 周		
室温抗张强度	19.1	18.4
断裂伸长率%	430	410
300% 模量	12.0	12.8

表 IV (续)

实 施 例	5	6
硬度 (邵氏 A)	73	72
撕裂 Die C, KN/m	45.5	43.7
121°C 抗张强度	8.3	8.7
断裂伸长率 %	280	260
300% 模量	-	-
撕裂, Die C, KN/m	28.0	29.8
PICO 磨损, 平均指数	154	160
正切 δ °C (10 赫芝)		
0°	0.21	0.25
27°	0.18	0.18
50°	0.17	0.16
75°	0.16	0.16
100°	0.15	0.15
动态模量		
$G \times 10^7$ (达周/厘米 ²)		
0°C	10.5	12.2
27°	7.2	7.7
50°	5.8	5.8
75°	4.9	4.9
100°	4.4	4.4

从上列数据可见含有丁腈橡胶的各实施例与标准的 δ -SBR / HVBR (实例A)相比,具有优越的性能。实施例1—4的动态模量值在全部测试温度下不是高于就是几乎等于实例A的值。还值得注意的是100°C正切 δ 值,由于NBR含量从10增加到15 phr的结果(从实施例3到实施例4),上升到高于对照物的值。这具体说明明显高于15 phr的NBR含量是不合乎需要的。同样,如表Ⅲ所示,PICO磨耗指数随NBR含量的增高而降低。

在研究PICO磨耗指数的状况下,进一步证明,含丁腈橡胶的配方比对照实例A的平均指数更高。另一个含丁腈橡胶的实施例的优越性证明是其经老化后和未经老化的物理性能。

上述数据表明,用于本发明轮胎胎面的组合物其断裂伸长率,热撕裂强度,邵氏A硬度,热抗张强度和复合动态模量均有明显增强。断裂伸长率较高有助于解决当硫化胎面脱模时的胎面撕裂问题。伸长率较低的胎面配方当轮胎四季脱模时有胎面撕裂问题。

从上列数据还可以得出结论,含38.5—40.9%ACN(丙烯腈)的丁腈橡胶试样是本发明的优选实施方案,实例说明了这种硫化橡胶所要求的最佳品质。