

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 9/00 (2006.01)

C08K 5/54 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510137579.7

[43] 公开日 2006年7月19日

[11] 公开号 CN 1803902A

[22] 申请日 2005.12.30

[21] 申请号 200510137579.7

[30] 优先权

[32] 2004.12.30 [33] US [31] 60/640788

[32] 2005.7.29 [33] US [31] 11/193514

[71] 申请人 固特异轮胎和橡胶公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 F·施米茨 F·G·科尔瓦斯

C·C·雅各比

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

胎冠组合物

[57] 摘要

按照本发明的原理，胎冠组合物可以是一种从下列成分的组合得到的组合物：共轭双烯系弹性体；增强填料；油软化剂；甲硅烷偶合剂；和超高分子量聚乙烯(“UHMWPE”)。

1. 一种轮胎胎冠组合物的制造方法，以每 100 重量份橡胶的重量份 (“phr”) 为基准，该方法包含下列步骤：

5 在约 135℃ ~ 约 180℃ 范围内的温度混合各组分，其特征在于这些组分包括：

100 重量份至少一种共轭双烯系弹性体；

约 30 phr ~ 约 130 phr 至少一种增强填料；

约 2 phr ~ 约 55 phr 至少一种选自下列一组的油软化剂：PCA 含量低于约 3 wt% 的矿物油，植物油，及其组合；和

10 约 4 phr ~ 约 20 phr 至少一种硅烷偶合剂，从而形成第一混合物；

随后在低于约 135℃ 的温度混合下列组分：

第一混合物；和

15 约 2 phr ~ 约 50 phr 超高分子量聚乙烯 (“UHMWPE”) ，从而形成一种轮胎胎冠组合物。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于该增强填料选自下列一组：二氧化硅，炭黑，及其组合。

3. 权利要求 1 的方法，其特征在于该增强填料不包括炭黑。

20 4. 权利要求 1 的方法，其特征在于该油软化剂选自下列一组：处理的馏出液芳香族萃取物 (“TDAE”) 油，中等萃取溶剂合物 (“MES”) 油，特殊残留芳香族萃取物 (“S-RAE”) ，及其组合。

5. 权利要求 1 的方法，其特征在于该硅烷偶合剂选自下列一组：二硫化二 (3-三乙氧基甲硅烷基丙基) (“TESPD”) ，四硫化二 (3-三乙氧基甲硅烷基丙基) (“TESPT”) ，封端巯基硅烷，及其组合。

25 6. 权利要求 1 的方法，其特征在于该随后混合步骤的 UHMWPE 是以约 5 phr ~ 约 50 phr 的数量存在的。

7. 权利要求 1 的方法，其特征在于该随后混合步骤的 UHMWPE 是以约 5 phr ~ 约 13 phr 的数量存在的。

30 8. 权利要求 1 的方法，其特征在于该随后混合步骤的 UHMWPE 是以约 2 phr ~ 约 3 phr 的数量存在的。

9. 权利要求 1 的方法，其特征在于该随后混合步骤的温度低于约 125℃。

10. 权利要求 1 的方法，其特征在于该随后混合步骤的温度在约 90℃ ~ 约 124℃ 范围内。

胎冠组合物

相关申请的交叉参照

- 5 [0001] 本专利文献要求 2004 年 12 月 30 日提交的、题为“Tread Cap Compositon”的美国临时专利申请 No. 60/640, 788 的申请日期权益。美国预备专利申请 No. 60/640, 788 的公开文书全文列为本专利文本的参考文献。

技术领域

- 10 [0002] 本发明涉及胎冠组合物和产品，更具体地说，涉及包括一种或多种宏填料的胎冠组合物和产品。

背景技术

[0003] 在开发能提供提高的性能特征的胎冠方面，已经提出了包括超高分子量聚乙烯宏填料和炭黑增强填料的胎冠配方。

- 15 [0004] 虽然这样的配方可以提供提高的性能特征，但这样做是以牺牲其它理想性能为代价的。例如，该组合物可能有所不希望的胶料刚度。此外，其它性能特征可能不太理想。因此，目前需要改进的胎冠配方。

发明内容

- 20 [0005] 按照本发明的原理，胎冠组合物可以是一种从下列各成分的组合得到的组合物：共轭双烯系弹性体；增强填料；矿物油或植物油软化剂；硅烷偶合剂；和超高分子量聚乙烯（“UHMWPE”）。

- [0006] 本发明的一个方面涉及一种胎冠组合物制造方法。该方法包括下列步骤：在约 135℃ ~ 约 180℃ 范围内的温度混合下列组分：
- 25 100phr 至少一种共轭双烯系弹性体；约 30 ~ 约 130 phr 至少一种增强填料；约 2 ~ 约 55phr 至少一种油软化剂，该油软化剂选自 PCA 含量低于约 3wt% 的矿物油、植物油、及其组合组成的一组；和约 4 ~ 约 20 phr 至少一种硅烷偶合剂，从而形成第一混合物。该方法进一步包括随后在低于约 135℃ 的温度混合下列组分的步骤：第一混合物；和约 2 ~ 约
- 30 50 phr 超高分子量聚乙烯（“UHMWPE”），从而形成一种胎冠组合物。

[0007] 本发明的一个方面包括一种胎冠组合物、一种从该胎冠组合物制造的胎冠，和一种包括这样的胎冠的轮胎。

具体实施方式

[0008] 按照本发明的原理，胎冠组合物可以是一种从下列成分的组合得到的组合物：一种共轭双烯系弹性体；一种增强填料；一种矿物油软化剂；一种甲硅烷偶合剂；和一种超高分子量聚乙烯（“UHMWPE”）。本文中使用的“超高分子量”这一术语系指约 500,000 或更大的分子量。

[0009] 该共轭双烯系弹性体可以是任何一种适用的弹性体或弹性体组合。实例包括聚丁二烯橡胶（包括高顺式和高乙烯基）、聚异戊二烯、天然橡胶、异戊二烯-丁二烯共聚物、乳液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶、和溶液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶（包括低、中、和高乙烯基）。有利地，该共轭双烯系弹性体可以是一种含有烯键不饱和的可硫磺硫化弹性体。

[0010] 增强填料可以是任何一种适用增强填料或填料组合。例如，该填料可以包括二氧化硅和/或炭黑。当希望时，该增强填料可以以约 30~约 130 phr 的数量存在。

[0011] 油软化剂可以是任何一种适用的矿物油或植物油软化剂或此类油的组合。矿物油软化剂的实例包括处理的馏出液芳香族萃取物（“TDAE”）油、中等萃取溶剂合物（“MES”）油、和特殊残留芳香族萃取物（“S-RAE”）。有利地，该矿物油软化剂可以有低于约 3 wt% 的多环芳香族组合物（“PCA”）含量。当希望时，该软化剂或软化剂组合也可以以约 2~约 55 phr 的数量存在。市售 TDAE、MES、和 S-RAE 油的实例包括 Vivatec 500 油（H&R Wasag AG, TDAE 油）、Catenex SNR 油（壳牌公司，MES 油）、和 NC140 油（Japan Energy 公司，S-RAE 油）。

[0012] 硅烷偶合剂可以是任何一种适用硅烷偶合剂或硅烷偶合剂组合。实例包括二硫化二（3-三乙氧基甲硅烷基丙基）（“TESPD”）、四硫化二（3-三乙氧基甲硅烷基丙基）（“TESPT”）、和/或封端巯基硅烷。有利地，该封端巯基硅烷是 GE Silicones 公司的 NXT 或 NXT-LoV 中的一种或多种。当希望时，该硅烷偶合剂可以以约 4~约 20 phr 的数量存在。

[0013] 该 UHMWPE 可以是任何适用 UHMWPE。当希望时，该 UHMWPE 可以有约 10~约 200 μm 范围内的粒度、约 500,000~约 11,000,000

范围内的分子量、约 0.4 g/cm^3 或更大的标准堆积密度、和约 0.25 g/cm^3 或更小的低堆积密度。当希望时，该 UHMWPE 可以以约 2~约 50 phr、有利地约 5~约 13 phr 的数量存在。当希望时，该 UHMWPE 也可以以约 5~约 50 phr 的数量、或以约 2~约 3 phr 的数量存在。适用 UHMWPE 的一个实例是 Ticona 公司的 GUR[®]4120。当用 Margolies' 方程 ($M=5.37 \cdot 10^4 [\eta]^{1.49}$, 式中 η 以 dl/g 表示) 计算时, GUR[®]4120 的平均分子量为 5,000,000 g/mol.

实施例

[0014] 下列实施例进一步说明本发明的若干方面。然而, 本发明不受实施例限制。

[0015] 在本实施例中, 比较了包括某一数量的 UHMWPE 和在一些情况下另外数量的矿物油软化剂的胎冠组合物与不包括这些组分的胎冠组合物。此外, 还比较了在第一非生产性混合阶段期间添加 UHMWPE 的胎冠组合物与在随后的冷回炼阶段添加 UHMWPE 的胎冠组合物。

[0016] 参照表 1, 样品 A 是对照样品, 而且不包括任何 UHMWPE 或另外的矿物油软化剂。在第一非生产性混合阶段, 各组分以表 1 中所示数量添加到二台实验室本伯里氏密炼机中, 混合约 4.5 分钟达到约 160°C 的温度。在第二非生产性混合阶段, 将从第一非生产性混合阶段得到的混合物混合约 4.5 分钟达到约 160°C 的温度。

[0017] 然后, 将该密炼机的内容物用约 600 分钟的时间冷却到约 23°C 。然后, 将生产性混合阶段组分以表 1 中所示数量添加到该混合物中; 并将这些组分混合约 2 分钟达到约 110°C 的温度。

[0018] 参照表 I, 使用与样品相同的加工程序制备样品 B 和 D。使用那些相同加工程序以及第三非生产性混合阶段, 制备样品 C 和 E。这个第三混合阶段是第二混合阶段的冷回炼, 将这些组分混合约 2 分钟达到约 110°C 的温度。在样品 B 和 D 中, 该 UHMWPE 是在第一非生产性混合阶段期间添加的, 而在样品 C 和 E 中, 该 UHMWPE 是在第三非生产性混合阶段期间添加的。样品 D 和 E 也包括另外数量 (5 phr) 的矿物油软化剂。

表 I

	样品				
	A	B	C	D	E
第一非生产性混合阶段					
BR 橡胶 ¹	45	45	45	45	45
S-SBR (55phr) 填充了 TDAE 油 ² (20.63 phr)	75.63	75.63	75.63	75.63	75.63
抗氧化剂/抗臭氧剂 ³	4	4	4	4	4
TDAE 油 ⁴	19.38	19.38	19.38	24.38	24.38
脂肪酸 ⁵	3	3	3	3	3
TESPD 硅烷偶合剂 ⁶	13.13	13.13	13.13	13.13	13.13
UHMWPE ⁷		5		5	
二氧化硅 ⁸	105	105	105	105	105
第二非生产性混合阶段					
第三非生产性混合阶段	第二非生产性混合阶段的回炼				
UHMWPE ⁷			5		5
生产性混合阶段					
抗氧化剂/抗臭氧剂 ⁹	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
氧化锌 ¹⁰	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硫(元素)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
次磷酸酰胺类促进剂 ¹¹	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
共促进剂 DPG ¹²	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4

¹ Budene 1207² SLR 4630³ 6-PPD (2.5 phr), 精制石蜡 (0.5 phr), 和微晶蜡 (1 phr)⁴ Vivatex 500⁵ 硬脂酸⁶ X-266S⁷ GUR 4120⁸ Degussa VN-2 型 (125 m²/g)⁹ DTPD (混合芳基对苯二胺)¹⁰ 未处理 French 法¹¹ CBS¹² 二苯胍

表 II

		A	B	C	D	E
比重	23°C	100	100	100	99	99
门尼粘度	MS (1+1.5, 100°C)	100	112	98	108	88
流变计 160C	数量	100	99	106	91	93
	T90	100	95	95	104	95
RPA (550), 1HZ, 100C	G' 1%	100	102	103	90	90
	tan d 10%	100	98	93	97	94
硬度	Shore A 23°C	100	114	104	105	103
环形试片定伸强度 23C	伸长率	100	96	89	104	99
	Mod 100%	100	171	129	134	115
	Mod 300%	100	129	126	108	110
	拉伸强度	100	110	100	104	103
Zwick 回弹性	回弹性 23°C	100	97	98	97	99
磨蚀	DIN 磨蚀	100	113	92	115	99
Matravib, 1.5%, 7.8Hz	G' -30°C	100	105	106	100	98
	tan δ -20°C	100	100	102	101	104

5 [0019] 参照表 II, 实验结果显示, 与对照组 (样品 A) 相比, 样品 B-E 表现相当出色。例如, 这些样品 (B-E) 的 $G' - 30^\circ\text{C}$ 和 $\tan \delta - 20^\circ\text{C}$ 数据与对照组不相上下, 表明这样的胎冠在潮湿和/或冬季路况下会有良好表现。同时, 样品 C-E 的硬度值和样品 C 与 E 的门尼粘度值仍然相对地低。

10 [0020] 虽然通过实施方案的描述说明了本发明, 且虽然相当详细地描述了这些说明性实施方案, 但本发明者的意图并非限制所附权利要求书的范围或以任何方式将其局限于这样的细节。对于业内技术人员来说, 另外的优点和修饰将是显而易见的。因此, 在其更广阔的方面, 本发明并不局限于所显示和描述的具体细节、代表性装置和方法、以及说明性实例。因此, 只要不背离本发明者们的总体发明概念的精神或范围, 就可以离开这样的细节。