

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 9/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

B60C 9/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510053945.0

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1323108C

[22] 申请日 2005.3.10

[21] 申请号 200510053945.0

[30] 优先权

[32] 2004.3.17 [33] JP [31] 2004-075804

[73] 专利权人 住友橡胶工业株式会社

地址 日本国兵库县

[72] 发明人 保地和郎

[56] 参考文献

JP2001-354807A 2001.12.25

JP7-109384A 1995.4.25

JP2002-155169A 2002.5.28

审查员 曹敏芳

[74] 专利代理机构 上海市华诚律师事务所

代理人 徐申民 董红曼

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

轮胎用橡胶组合物以及使用该橡胶组合物的漏气保用轮胎

[57] 摘要

本发明提供了一种轮胎用橡胶组合物，可以满足低发热性和高强度，并且提高漏气保用轮胎的耐久性，及使用该橡胶组合物制得的漏气保用轮胎。具体说，本发明提供了一种轮胎用橡胶组合物，其包括：以 100 重量份的含有 10 ~ 50wt% 的星状溶液聚合丁二烯橡胶的橡胶组分为基准，含有 10 到 100 重量份的炭黑和至少 2 重量份的硫化剂；其中炭黑的氮吸附比表面积为 30 ~ 100m²/g，以及邻苯二甲酸二丁酯吸油量至少为 50 ~ 100ml/100g。并使用该橡胶组合物作为加强轮胎胎壁的加强橡胶层的漏气保用轮胎。

1. 一种漏气保用轮胎，它使用具有如下特征的轮胎用橡胶组合物作为轮胎胎壁的加强橡胶层，所述轮胎用橡胶组合物包括：

以 100 重量份的含有 10~50wt%的星状溶液聚合丁二烯橡胶的橡胶组分为基准，还含有 10 到 100 重量份的炭黑，其氮吸附比表面积为 30~100 m²/g，其邻苯二甲酸二丁酯吸油量至少为 50ml/100 g；和

至少 2 重量份的硫化剂；

其中，所述星状溶液聚合丁二烯橡胶中含有 5~20wt%的乙烯基键，用四氯化锡的偶合率至少为 25%，其分子量分布为 1.2~3。

2. 如权利要求 1 所述的漏气保用轮胎，其特征在于，所述轮胎用橡胶组合物进一步包含至少一种选自高岭石、绢云母、金云母和白云母中的云母。

轮胎用橡胶组合物以及使用该橡胶组合物的漏气保用轮胎

技术领域

本发明涉及轮胎用橡胶组合物以及使用该橡胶组合物作为加强轮胎胎壁橡胶层的漏气保用轮胎。

背景技术

如今，在胎壁内侧使用高硬度加强橡胶层的漏气保用轮胎已被认可，这种轮胎即便在被刺破而漏气时也能行驶相当一段距离。因此，车辆就不必一直携带备用轮胎并且减轻了车辆总重。尽管如此，当这种漏气保用轮胎被刺破时车辆的行驶速度和距离是有限的，因此需要一种耐久性更进一步提高的漏气保用轮胎。

一个有效地提高漏气保用轮胎耐久性方法的例子是通过加厚加强橡胶层来抑制形变，这样可以防止形变造成的损害。但是，由于轮胎的重量增加，这种方法与漏气保用轮胎的初衷（即减轻重量）相悖了。

另一个有效地提高漏气保用轮胎耐久性方法的例子是通过增加加入的增强填充物如炭黑的量来提高加强橡胶的硬度，从而防止形变。但是，漏气保用轮胎耐久性的提高不令人满意，因为生产过程诸如捏合及压模中的负荷很大，并且硫化后的发热量变高。

此外，一个抑止形变和发热量方法的例子是通过使用大量硫化剂和硫化促进剂来提高硫化强度（vulcanization density）的方法，而不提高炭黑的量（例如，见 JP-A-2002-155169）。然而，这种橡胶的延伸率和断裂强度都有所降低。

发明内容

本发明的目的在于提供一种轮胎用橡胶组合物，可以满足低发热性和高强度，并且提高漏气保用轮胎的耐久性，及使用该橡胶组合物制得的漏气保用轮胎。

本发明涉及一种轮胎用橡胶组合物，其包括：以 100 重量份的含有 10~50wt% 的星状溶液聚合丁二烯橡胶（star-shaped solution polymerization butadiene rubber）的橡胶组分为基准，含有 10 到 100 重量份的炭黑和至少 2 重量份的硫化剂；其中炭黑的氮吸附比表面积为 30~100 m²/g，邻苯二甲酸二丁酯吸油量至少为 50 ml/100 g；星状溶液聚合丁二烯橡胶中含有 5~20wt% 的乙烯基键，用四氯化锡的偶合率至少为 25%，以及其分子量分布为 1.2~3。

该橡胶组合物优选至少包含高岭石、绢云母、金云母和白云母中的一种云母。

并且, 本发明涉及使用该橡胶组合物作为加强轮胎胎壁橡胶层的漏气保用轮胎。

具体实施方式

本发明的轮胎用橡胶组合物包含有: 橡胶组分、炭黑和硫化剂。

橡胶组分包含星状溶液聚合丁二烯橡胶。这里, 星状溶液聚合丁二烯橡胶指的是: 由于使用例如四氯化锡聚合后被偶合, 而在分子量分布(Mw/Mn)中有两个峰的丁二烯橡胶。

星状溶液聚合丁二烯橡胶中乙烯基键的量是5~20wt%。当乙烯基键的量低于5wt%时, 橡胶组合物的制备有困难; 而且, 当乙烯基键的量高于20wt%时, 漏气保用耐久性下降。

星状溶液聚合丁二烯橡胶被四氯化锡偶合, 偶合率至少为25%, 优选至少为30%。当偶合率低于25%时, 橡胶的储存稳定性降低并且更易于变形。并且, 偶合率优选至多为60%。当偶合率高于60%时, 聚合物的粘性增加并且橡胶组合物的制备会变得困难。

星状溶液聚合丁二烯橡胶的分子量分布(Mw/Mn)至少为1.2, 优选至少为1.5。当Mw/Mn低于1.2时, 橡胶组合物制备时的加工性能下降。并且, Mw/Mn至多为3, 优选至多为2.5。当Mw/Mn高于3时, 发热性很大并且漏气保用耐久性降低。

在该橡胶组分中, 星状溶液聚合丁二烯橡胶的含量至少为10wt%, 优选至少为15wt%。当含量低于10wt%时, 掺入星状溶液聚合丁二烯橡胶的效果不充分。并且, 缺气压下行驶时形变产生的发热量增大, 并且促进橡胶的热降解, 导致轮胎损坏。并且, 该橡胶的含量至多为50wt%, 优选至多为40wt%。当含量高于50wt%时, 爆裂强度(strength at break)和漏气保用耐久性会降低。

橡胶组分的例子除星状溶液聚合丁二烯橡胶外, 还有其他一些二烯基橡胶, 例如: 天然橡胶(NR)、丁二烯橡胶(BR)、间同立构1,2-聚丁二烯橡胶(1,2-BR)、丁苯橡胶(SBR)、异戊橡胶(IR)、丁腈橡胶(NBR)、氯丁二烯橡胶(CR)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚橡胶(SIBR)、苯乙烯-异戊二烯共聚橡胶和异戊二烯-丁二烯共聚橡胶。这些橡胶组分可单独使用, 也可两种或两种以上任意组合使用。从低发热性来看, 特别优选将NR和BR与星状溶液聚合丁二烯橡胶一起使用。

本发明使用的炭黑的氮吸附比表面积(N₂SA)为至少30 m²/g, 优选至少为35 m²/g。当炭黑的N₂SA小于30 m²/g时, 增强性和耐久性不充分。并且, 炭黑的N₂SA至多为100 m²/g, 优选至多为60 m²/g。当炭黑的N₂SA大于100 m²/g时, 发热性增大。

炭黑的邻苯二甲酸二丁酯吸油量(DBP吸油量)至少为50 ml/100 g, 优选至少为80 ml/100 g。当DBP吸油量小于50 ml/100 g时, 难以得到充分的增强性。

以 100 重量份的橡胶组分为基准，炭黑的含量至少为 10 重量份，优选至少为 20 重量份，进一步优选至少为 30 重量份。当炭黑的含量低于 10 重量份时，橡胶组合物的强度不足。并且，炭黑的量至多为 100 重量份，优选至多为 70 重量份，进一步优选至多为 60 重量份。当炭黑的量大于 100 重量份时，制备橡胶组合物时橡胶组分的捏合及压模困难。

本发明使用的硫化剂例子是硫及硫的化合物。其中，从防止硫在表面沉淀的观点来看，优选使用不溶性硫作为硫化剂。

不溶性硫的平均分子量优选至少为 10,000，进一步优选至少为 100,000。当平均分子量低于 10,000 时，低温时会出现分解并且会出现表面沉积。并且，不溶性硫的平均分子量优选至多为 500,000，进一步优选至多为 300,000。当平均分子量高于 500,000 时，在橡胶中的分散性有所下降。

以 100 重量份的橡胶组分为基准，硫化剂的量至少为 2 重量份。当硫化剂的量低于 2 重量份时，所得的橡胶组合物的硬度不足。并且，硫化剂的量优选至多为 12 重量份，进一步优选至多为 8 重量份，更进一步优选至多为 6 重量份。当硫化剂的量大于 12 重量份时，未硫化的橡胶的储存稳定性将会丧失。

本发明的轮胎用橡胶组合物中优选还至少包含高岭石、绢云母、金云母和白云母中的一种云母。从硬度和爆裂强度的平衡来看，优选使用绢云母。

云母的长厚比（最大直径和厚度之比）优选至少为 3，进一步优选至少为 5，更进一步优选至少为 10。当长厚比小于 3 时，橡胶硬度会不足。并且，云母的长厚比优选至多为 30，进一步优选至多为 20。当长厚比大于 30 时，在橡胶中的分散性和爆裂强度下降。云母的长厚比是通过测量电子显微镜下的随机的 50 个云母颗粒的长轴平均长度和短轴平均长度，然后由长轴平均长度 a 和短轴平均长度 b 计算 a/b 所得。

云母颗粒的平均尺寸优选至少为 $2\mu\text{m}$ ，进一步优选至少为 $5\mu\text{m}$ ，更进一步优选至少为 $10\mu\text{m}$ 。当平均颗粒尺寸小于 $2\mu\text{m}$ 时，粉碎的成本太高，并且橡胶硬度不足。并且，云母颗粒的平均尺寸优选至多为 $30\mu\text{m}$ ，进一步优选至多为 $20\mu\text{m}$ 。当平均颗粒尺寸大于 $30\mu\text{m}$ 时，云母成为了破裂点（site for destruction），并且抗挠曲疲劳性下降。平均颗粒尺寸指的是云母长轴的平均长度。

以 100 重量份的橡胶组分为基准，云母的量优选至少为 5 重量份，进一步优选至少为 10 重量份。当云母的量低于 5 重量份时，加入云母的效果不充分。并且，云母的量优选至多为 120 重量份，进一步优选至多为 80 重量份。当云母的量大于 120 重量份时，使云母在橡胶中分散变得困难，并会产生热量。

此外，在本发明的轮胎用橡胶组合物中，硅烷偶联剂优选和云母一同加入。

这里硅烷偶联剂的例子包括：二（3-三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫化物，二（3-三甲氧基甲硅烷基丙基）四硫化物，二（2-三乙氧基甲硅烷基丙基）四硫化物，3-巯基丙基三乙氧基硅烷和2-巯基乙基三甲氧基硅烷。这些硅烷偶联剂可单独使用，也可任意组合使用。

以100重量份的云母为基准，硅烷偶联剂的量优选至少为2重量份，进一步优选至少为4重量份。当硅烷偶联剂的量少于2重量份时，加入硅烷偶联剂的效果不能充分体现。并且，硅烷偶联剂的量优选至多为20重量份，进一步优选至多为15重量份。当硅烷偶联剂的量多于20重量份时，虽然成本高，加入硅烷偶联剂的效果也不能充分体现。

此外，本发明的轮胎用橡胶组合物中，在不失去本发明效果的范围内，还可以包含很多其他在橡胶组合物中常用的物质，例如：氧化锌、蜡、硬脂酸、油、抗氧剂以及硫化促进剂。

很多物质都可以作为硫化促进剂使用，而亚磺酰胺促进剂是最常用的缓发（delayed）硫化促进剂，理由是其在制备过程中几乎不会烧焦，并且硫化性能出色。并且，从硫化后的橡胶特性看，使用亚磺酰胺促进剂制备的橡胶组合物在受到外力变形时具有低发热性，这对于本发明最主要的目的，即提高漏气保用轮胎的耐久性，有极大的作用。

亚磺酰胺促进剂的例子包括：TBBS（N-叔丁基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺），CBS（N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺）和DZ（N,N'-二环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺）。其他硫化促进剂还有MBT（巯基苯并噻唑），MBTS（二苯并噻唑基二硫化物）和DPG（二苯胍）可以使用。

本发明的轮胎用橡胶组合物的损耗模量(E'')和复数模量(E^*)优选为满足以下公式：

$$E''/(E^*)^2 \leq 7.0 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$$

当 $E''/(E^*)^2$ 大于 $7.0 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ 时，缺气压下行驶时的形变造成的发热性很大，促进了橡胶的热降解，导致轮胎损坏。

本发明的轮胎用橡胶组合物的爆裂强度(T_B)优选至少为10 MPa，进一步优选至少为12 MPa。当 T_B 小于10 MPa时，加强橡胶层会因为在缺气压下行驶时车辆负重造成的弯曲而损坏，并且漏气保用性能会变得极度不足。

本发明的轮胎用橡胶组合物是用于漏气保用轮胎的加强橡胶层。这里，加强橡胶层指的是漏气保用轮胎胎壁内侧上的内衬层。当漏气保用轮胎配置了加强橡胶层后，胎内气压失去时车辆也能被支撑，并且提供了出色的漏气保用耐久性。

在下文中，将通过实施例对本发明进行详细介绍，但本发明不限于这些。

在各实施例和对比实施例中所使用的各种化学物品详见以下内容。

NR: RSS #3

BR 1: VCR 412, Ube 工业有限公司

BR 2: BR1250H (四氯化锡的偶合率: 30~40%, 分子量分布(Mw/Mn): 1.6~1.7, 乙烯基键的量: 17wt%, 低顺式型 (Low-Cis type)), Zeon 公司

炭黑 FEF: DIABLACK E (N₂SA: 41 m²/g 时, DBP 吸油量: 115 ml/100 g), Mitsubishi 化学公司

绢云母: KM-8 (长厚比: 15, 颗粒的平均尺寸: 17 μm), Nippon Forum 有限公司

硬脂酸: Tsubaki, NOF 公司

氧化锌: 2 型氧化锌, Mitsui 矿业及冶炼有限公司

抗氧化剂: Antigen 6C, Sumitomo 化学有限公司

硅烷偶联剂: Si-75, Degussa Hules 公司

不溶性硫: Mu-cron OT, Shikoku 公司

硫化促进剂: Nocceler NS (N-叔丁基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺), Ohuchi Shinko 化学工业有限公司

实施例 1、2 和对比实施例 1、2

根据表 1 所示的组成物,除不溶性硫和硫化促进剂以外的组分在 150 °C 下捏合 4 分钟,然后在捏合后的橡胶内加入不溶性硫和硫化促进剂,并且在 80 °C 下捏合 3 分钟,从而得到橡胶组合物。

制备 17 英寸的 215/45ZR 漏气保用轮胎,其中作为加强橡胶层的漏气保用轮胎胎壁内侧上的内衬层,由实施例及对比实施例的橡胶组合物组成。然后进行以下测试。

爆裂压强(T_B)

将 2 毫米厚的薄片从漏气保用轮胎的内衬层上切下, T_B(MPa)根据 JIS K6251 进行测试。

$E''/(E^*)^2$

损耗模量(E'')和复数模量(E*)的测定是使用 Iwamoto 公司制造的粘弹性分光计,在 70 °C,初始应变为 10%,动态应变为 ±1%,以及频率为 10 Hz 的条件下进行,并计算得出 $E''/(E^*)^2$ 。

漏气保用性能

使用胎内压力为 0 kPa 的轮胎,在跑道 (drum) 上以 80 km/h 的速度行驶,直到轮胎损坏,并比较行驶的距离。以对比实施例 1 的距离系数 100 为基准,将测得的距离以系数

的方式表示。距离系数越大，漏气保用耐久性越好。

测试结果见表 1。

表 1

	实施例		对比实施例	
	1	2	1	2
组成 (重量份)				
NR	60	40	80	25
BR1	20	20	20	20
BR2	20	40	5	55
炭黑 FEF	50	50	50	50
绢云母	30	30	30	30
硬脂酸	2	2	2	2
氧化锌	3	3	3	3
抗氧化剂	1	1	1	1
硅烷偶联剂	3	3	3	3
不溶性硫	5	5	5	5
硫化促进剂	2	2	2	2
测试结果				
T _B (MPa)	13.8	11.2	14.1	9.4
E''/(E*) ² (10 ⁻⁹ Pa ⁻¹)	6.5	6.1	7.1	5.9
漏气保用性能	138	142	208	93

根据本发明，通过加入用四氯化锡耦合的星状溶液聚合丁二烯橡胶、特定的炭黑和硫化剂而制备的轮胎用橡胶组合物，可以满足低发热性和高强度。并且，使用该橡胶组合物作为漏气保用轮胎胎壁的加强橡胶层，制得的漏气保用轮胎的漏气保用耐久性有所提高。