

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 25/00

B60C 11/18

A43B 13/22

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97102937.7

[45] 授权公告日 2001 年 12 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1076279C

[22] 申请日 1997.3.8
[21] 申请号 97102937.7
[30] 优先权
 [32] 1996.3.8 [33] US [31] 612646
[73] 专利权人 固特异轮胎和橡胶公司
 地址 美国俄亥俄州
[72] 发明人 R·J·雷利 R·M·克里希南
 G·S·塞缪尔-罗塞尔
[56] 参考文献
 CN2064995 1991. 7. 10 A43B13/22
 EP239719 1987. 10. 7 B60C11/18
 US5094788 1992. 3. 10 B60C11/18
审查员 张美静

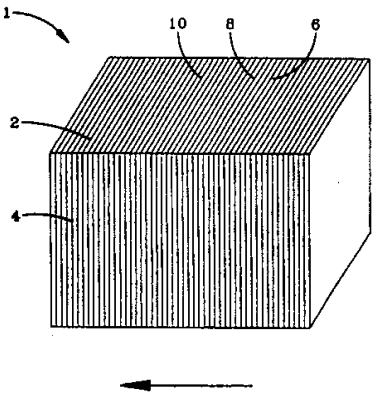
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 林长安

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 2 页

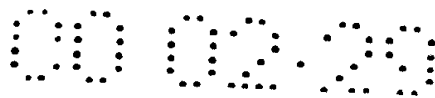
[54] 发明名称 设计成具有高抗磨性表面的橡胶制品

[57] 摘要

本发明涉及一种其一个表面区域设计成具有抗磨性的橡胶制品,其特征在于,所述表面区域由一系列彼此相互平行的橡胶层组成,在沿所述橡胶制品的所述表面区域并在垂直于所述橡胶层的方向上测量时,所述制品的各橡胶层的致密度(即厚度)为每 25.4 毫米至少有 200 层。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种其一个表面区域设计成具有抗磨性的橡胶制品, 其特征在于, 所述表面区域由一系列彼此相互平行的橡胶层组成, 在沿所述橡胶制品的所述表面区域并在垂直于所述橡胶层的方向上测量时, 所述制品的各橡胶层的致密度即厚度为每 25.4 毫米至少有 200 层。

2. 如权利要求 1 所述的橡胶制品, 其特征在于, 所述橡胶层的致密度的范围为每 25.4 毫米有约 200 层至约 20,000 层之间。

3. 如权利要求 1 所述的橡胶制品, 其特征在于, 沿所述表面区域的交替的橡胶层中的一层橡胶层的橡胶成分由不同于另一层迭更的橡胶层的橡胶成分制成。

4. 如权利要求 1 所述的橡胶制品, 其特征在于, 沿所述表面区域的交替的橡胶层中的各所述橡胶层均由相同的橡胶成分制成。

5. 如权利要求 1 所述的橡胶制品, 其特征在于, 在垂直于所述橡胶层的方向上测量时, 每个所述橡胶层的厚度均相同。

6. 如权利要求 1 所述的橡胶制品, 其特征在于, 沿所述橡胶制品的所述表面区域并在垂直于所述橡胶层的方向上测量时, 所述橡胶层的厚度相异。

7. 如权利要求 1 所述的橡胶制品, 其特征在于, 每个所述橡胶层的厚度在约 0.001 毫米至约 0.15 毫米范围之间。

8. 如权利要求 1 所述的橡胶制品, 其特征在于, 所述橡胶层定向在所述橡胶制品的表面区域而垂直于设计成抗磨损的平面的一个方向上。

9. 如权利要求 1 所述的橡胶制品, 其特征在于, 所述橡胶制品为轮胎的外胎花纹、鞋底、铁路交叉口、槽支撑面垫、密封件、传送带和软管。

10. 如权利要求 9 所述的橡胶制品, 其特征在于, 制成所述橡胶层的橡胶化合物在每 100 份橡胶中含有约 25 份至约 150 份选择一组包括滑石、黏土、云母及其混合物的片状填充物。

11. 如权利要求 3 所述的橡胶制品, 其特征在于, 所述交替的橡胶层中有一层橡胶层包含硫但不包含促进剂, 而另一层橡胶层则包含

促进剂但不包含硫。

说明书

设计成具有高抗磨性 表面的橡胶制品

5

10

本发明涉及一种设计成具有高抗磨性表面的橡胶制品。目前制造的多种橡胶制品均设计成具有高抗磨性。这类橡胶制品的实例包括充气轮胎外胎和鞋底的花纹。通常，选择性地将这类橡胶制品的不同成分混合起来，以便改善其抗磨性。例如包括选择各种类型的橡胶和填充物。另一方面，为改善橡胶制品的抗磨性而寻找各种成分的研究在不断的进行，意想不到地竟发现一种使用传统添加剂而能够改善橡胶制品表面的抗磨性的新方法。

15

本发明涉及一种设计成具有高抗磨性表面的橡胶制品，所述表面包含一系列彼此相互平行的橡胶层，在沿所述橡胶制品的所述表面并在垂直于所述橡胶层的方向上测量时，所述制品的各橡胶层的致密度(即厚度)为每 25.4 毫米至少有 200 层。

图 1 示出本发明的多层次的橡胶制品的示意图。

图 2 示出制造本发明的多层次的橡胶制品的方法的示意图。

20

参照图 1，该图示出的本发明的橡胶制品 1，所述橡胶制品 1 具有至少一个表面区域 2、4，所述表面区域 2、4 设计成具有高的抗磨性。例如，一种设计成具有高抗磨性表面区域的橡胶制品可包括轮胎的外胎花纹、鞋底、铁路交叉口、槽支撑面垫、密封件、传送带和软管。

25

设计成具有高抗磨性的表面区域包含一系列橡胶层 6、8、10，所述橡胶层彼此相互平行。在沿所述表面表面区域并在垂直于所述橡胶层 6、8、10 的方向上测量时，所述橡胶层的致密度(即各橡胶层的厚度)须为每 25.4 毫米至少有 200 层。所述致密度范围为以每 25.4 毫米有约 200 到 20,000 层为好。所述致密度范围以每 25.4 毫米有约 5,000 到 15,000 层为更好。各所述橡胶层 6、8、10 可具有相同的厚度或可具有不同的厚度。一般说来，各所述橡胶层的厚度范围可为 0.001 至 0.15 毫米。所述橡胶层的厚度范围以约 0.0017 至 0.005 毫米

30

为最好。

所述平行的橡胶层 6、8、10 可沿所述橡胶制品的表面不同的方向上定向。例如，所述平行的橡胶层 6、8、10 可相对于所述表面区域 2、4 在垂直于必需具有抗磨性的平面的方向上定向。按照本发明的其他实施例，所述平行的橡胶层可相对于所述表面区域在平行于必需具有抗磨性的平面(未示出)的方向上定向。依赖于所需的抗磨的程度，可将所述平行的橡胶层 6、8、10 相对于具有所期望的抗磨性的所述平面以不同角度定向。

各橡胶层 6、8、10 由一种橡胶化合物组成。可用以制成所述橡胶制品的橡胶化合物的典型的橡胶包括：丙烯腈/二烯烃共聚物、天然橡胶、卤化丁基橡胶、丁基橡胶、顺-1,4-聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、顺-1,4-聚丁二烯、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚物及其混合物(还可提供当前设想已在使用的任意其他橡胶)。该橡胶最好为丙烯腈/二烯烃共聚物，特别是丙烯腈/丁二烯共聚物。各层橡胶层可由相同的橡胶配方组成或不同的橡胶层由不同的橡胶配方组成。

所述橡胶化合物最好包含一种片状填充物。片状填充物的典型实例为滑石、黏土、云母及其混合物。使用时，按重量计所述片状填充物的使用量的范围为在每 100 份的橡胶中含有约 25 份至约 150 份所述片状填充物。橡胶化合物中的片状填充物的使用量范围最好在每 100 份橡胶中含有约 30 份至约 75 份的片状填充物。

所述不同的橡胶配方可与传统的橡胶配合材料混合。常用的所述传统的配合材料中包括碳黑、增黏剂树脂、操作助剂、防老剂、防臭氧剂(防龟裂剂)、硬脂酸、活性剂、蜡、油、硫磺硫化剂和塑解剂。如本领域内的普通技术人员所知，依赖于所需的抗磨性的程度，上述特定的添加剂通常是按传统的添加量使用的。典型的碳黑的添加量，按重量计为在每 100 份的橡胶中含有约 10 份到 150 份的碳黑。典型的增黏剂树脂的添加量，按重量计为在每 100 份的橡胶中含有约 2 到 10 份的增黏剂树脂。典型的操作助剂的添加量，按重量计为在每 100 份的橡胶中含有约 1 份到 5 份的操作助剂剂。典型的防老剂的添加量，按重量计为在每 100 份的橡胶中含有约 1 份到 10 份的防老剂。典型的防臭氧剂的添加量，按重量计为在每 100 份的橡胶中含有约 1 份到 10

5 份的防臭氧剂。典型的硬脂酸的添加量，按重量计为在每 100 份的橡胶中含有约 0.50 份到 3 份的防老剂。典型的氧化锌的添加量，按重量计为在每 100 份的橡胶中含有约 1 份到 5 份的氧化锌。典型的蜡的添加量，按重量计为在每 100 份的橡胶中含有约 1 份到 5 份的蜡。典型的油的添加量，按重量计为在每 100 份的橡胶中含有约 2 份到 30 份的油。典型的硫磺硫化剂包括：元素硫、二硫化胺、聚合多硫化物、硫链烯烃加合物及其混合物，其使用量在每 100 份的橡胶中含有 0.2 到 8 份的硫磺硫化剂。典型的塑解剂的添加量，按重量计为在每 100 份的橡胶中含有约 0.1 份到 1 份的塑解剂。存在于上述添加剂的相对含量的问题并不属于本发明所考虑的方面。

按照本发明的一个优选实施例，在相邻的平行的橡胶层中共活化的硫化剂是分隔开的。例如，当制备所述橡胶层时，往往将之加热，以便于流动，而通过所述橡胶制品的机械性工作也可能产生热量。对于包含着硫化剂的橡胶而言，与这种操作相关的热量可诱导硫化作用或至少使硫化过程开始发生。为了降低这种可能性，需在相邻的平行的橡胶层中最好将共活化的硫化剂分隔开。例如，可将硫混合在橡胶层 A 中，但没有促进剂；然而，在和橡胶层 A 平行的橡胶层 B 中，将只包含促进剂，而不包含硫。跟着又是橡胶层 A。达到硫化温度后，所述硫和促进剂将迁移到相邻的橡胶层中，按照本发明制造的橡胶制品便完全硫化。其他的硫化剂也可以分隔开，例如一橡胶层中包含氧化锌或锌，而另一橡胶层中包含硫和促进剂。

在阅读本申请文件之后，应当会注意到，本领域的普通技术人员将能体会到制造本发明的橡胶制品的各种方法。例如，可以将不同的橡胶层放置在一个模具中，其放置方式则使所述橡胶层的定向按照本发明的要求而实施。

本发明的一个主要方面在于，所述橡胶层具有所需厚度。制备具有所需厚度橡胶层的方法采用了一种多层橡胶层挤压机和模具。所述橡胶层可用多种方法制成。例如，在一种方法中，包括参采用两个分离的挤压机，所述挤压机通常向一个汇集点馈送两层由不同的橡胶化合物制成的橡胶层，于所述汇集点处将所述两层橡胶层靠贴在一起，以便形成一种双层橡胶层，但两层所述橡胶层并非必需采用不同橡胶

化合物制成。然后，将所述双层橡胶层馈送通过一系列模具，每个模具将所述挤压机中的橡胶层的层数加倍。于是，所述原始的两种成分的橡胶层(AB)在通过所述模具的第一模具件之后，便变成四层橡胶层(ABAB)，并在通过所述模具的第二模具件之后，变成八层橡胶层(ABABABAB)。图 2 示出所述制造倍加层的模具的原理。

在美国专利 US3,557,165 中叙述了另一种共挤压多层橡胶层的叠层制品的方法。

虽然挤压机是制备具有大量非常薄的薄层(例如每 25.5 毫米具有 10,000 或以上的薄片)的复合制品的优选装置，也可能采用其他不太复杂的装置来制备这种薄的多层制品。一种压延机可用以制备聚合物材料的薄层制品，其后，可将所述多层制品折叠成反复的多层制品，然后，再通过施加压力而进一步将之压薄。通过重复折叠和压薄，便可制成每 25.4 毫米具有数百层薄层的复合制品。

实例 1

制备多个模制的橡胶块，所述橡胶块具有一个由一系列薄的、相互平行的橡胶层构成的表面区域，所述橡胶块中的橡胶层的致密度为沿所述表面区域在垂直于所述橡胶层的方向上测量时，每 25.4 毫米含有 11,000 层橡胶层。所述叠层的橡胶块按图 2 所示的工序制备。所使用的多层挤压机包含两个分离的 19 毫米(直径) 24/1 L/D(长径比)高温塑料挤压机，所述挤压机购自新泽西小松林的基里奥恩公司(Killion Co., Cedar Grove, New Jersey)。所述挤压机将由两种橡胶化合物制成的橡胶层馈送到一个汇集点，于所述汇集点处将所述两层橡胶层靠贴在一起，以便形成一种双层橡胶层。所述双层橡胶层馈送通过一系列模具，所述模具由荷兰艾恩德荷芬的荷兰学校矿业/科技大学(Dutch School Mines/technical University Eindhoven, Netherlands)。每个模具加倍所述挤压机中橡胶层的层数。于是，原始的两层橡胶层在通过第一模具件之后，便变成四层橡胶层，而在通过第二模具件之后便变成八层橡胶层。总共使用七个模具件以制成 256 层叠复合制品(每 25.4 毫米含有 11,000 层橡胶层)。

本发明的第一种橡胶制品(样品 1)具有两种橡胶化合物制成的交替的橡胶层。所述第一种橡胶制品的第一橡胶化合物按重量计包含：

43 份聚丁二烯; 4 份天然橡胶; 96.25 份油充丁苯橡胶(PLF 1712C);
95 份碳黑和按常规重量的硬脂酸、蜡、操作油、抗降阶剂、初级和次
级促进剂、氧化锌和硫。所述第一种橡胶制品的第二橡胶化合物按重
量计包含 100 份丁腈橡胶(Chemigum® N300), 每 100 份橡胶含有 50
份滑石和按常规重量的抗降阶剂、硬脂酸、氧化锌、促进剂和硫。

为对照目的, 制备一块模制的非叠层橡胶块(样品 3), 所述橡胶块
包含一种 50/50 上述含聚丁二烯橡胶化合物和含丁腈橡胶的化合物。

此外, 还制备一块模制的非叠层橡胶块(样品 4), 所述(样品 4)橡
胶块只含聚丁二烯橡胶化合物, 以及制备另一块模制的非叠层橡胶块
(样品 5), 所述(样品 5)橡胶块只含丁腈橡胶化合物。

按照美国标准试验手册(ASTM)中的试验方法 ISO 4649-1895(E)
的要求, 对上述各样品进行德国工业标准(DIN)规定的磨损试验(在室
温和热的情况下进行)。

对样品 1 的试验是在对着本发明的所述橡胶层边缘的方向上进行
所述磨损试验。

对样品 2(对照试验)的试验是在对着本发明的所述橡胶层的表面
的突缘平面内进行所述磨损试验, 即对着只有一层覆盖所述样品的整
个侧边的橡胶层进行所述磨损试验。

对样品 3(对照试验)是对所述包含两种橡胶化合物的混合物的非
叠层橡胶块进行所述磨损试验。

对样品 4(对照试验) 是对所述包含聚丁二烯天然橡胶、丁苯橡胶
化合物的非叠层橡胶块进行所述磨损试验。

对样品 5(对照试验) 是对所述包含丁腈橡胶化合物的非叠层橡胶
块进行所述磨损试验。

下述表-1 列出样品 1 至 5 的相应的 DIN 磨损值。

表 - 1

		对照试验	对照试验	对照试验	对照试验
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
热条件下 DIN 磨损	97	937	286	174	135
室温下 DIN 磨损	84	940	316	160	125

由于这些试验测量重量耗损，故，其值越低表示其抗磨性越好。如可从表中看到的那样，磨损值随所述橡胶层的定向方向剧烈的变化。

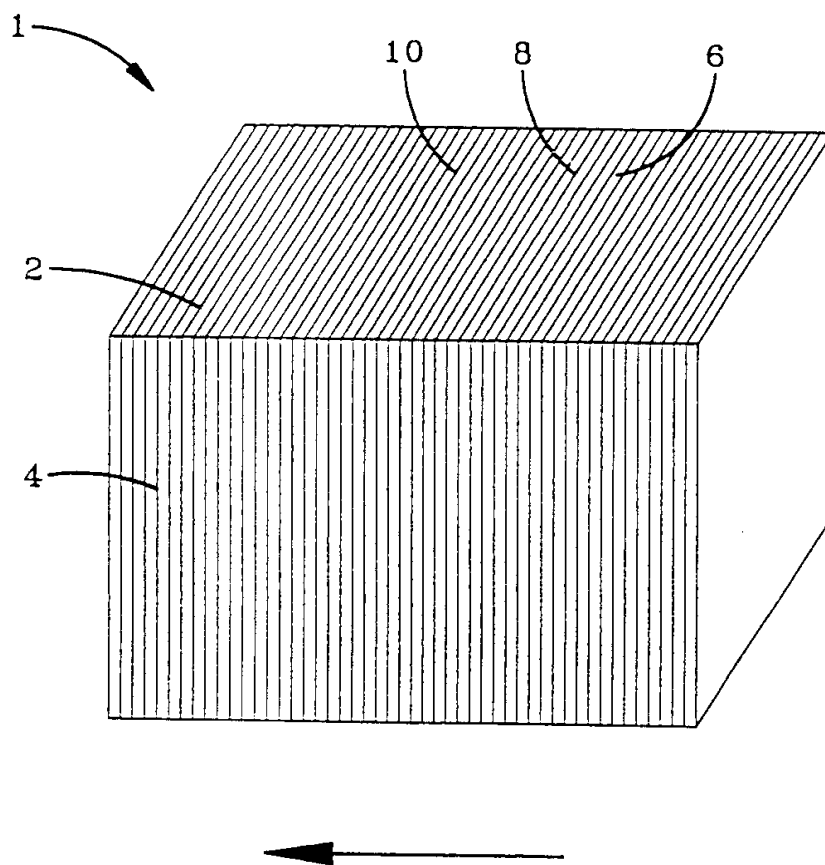
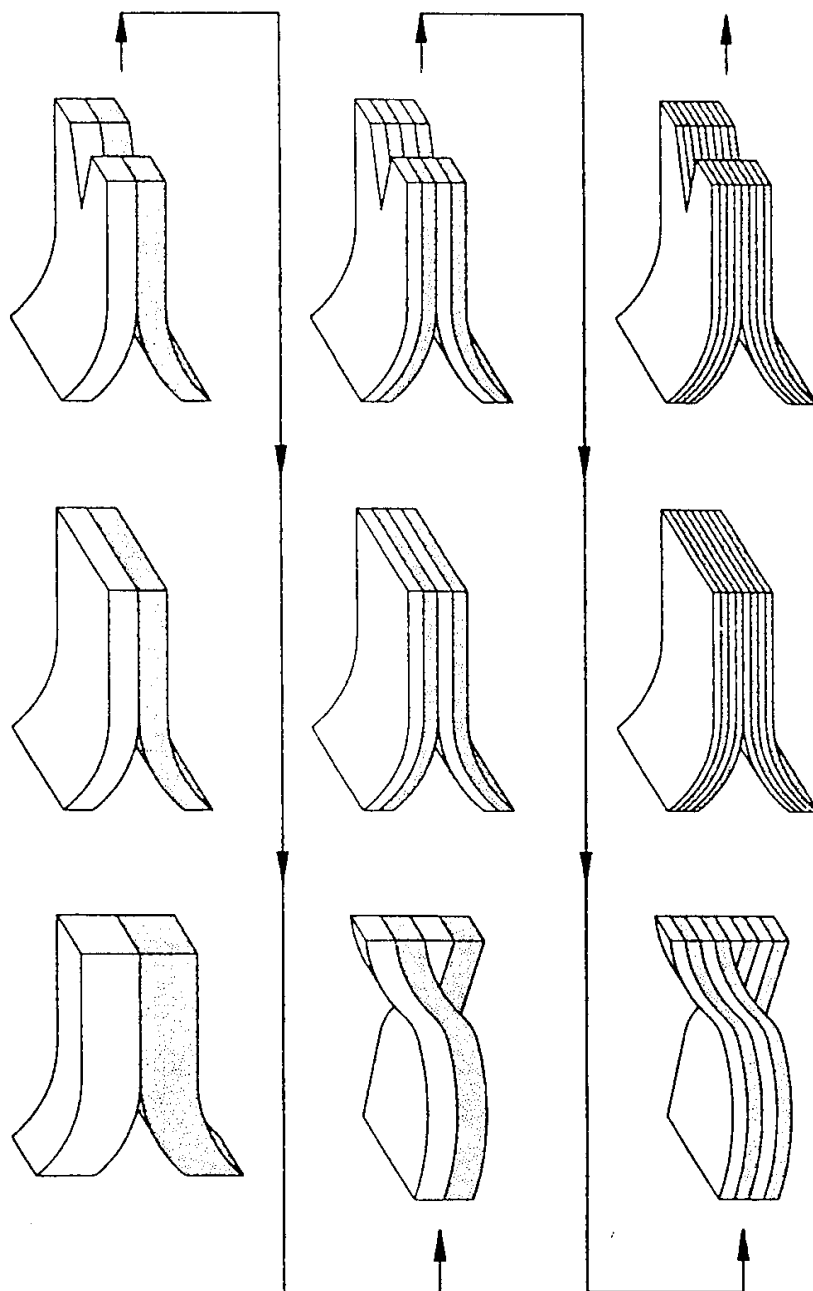


图 1



2
图