



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106967197 B

(45)授权公告日 2019.06.11

(21)申请号 201610485135.0	<i>C08F 212/12</i> (2006.01)
(22)申请日 2016.06.28	<i>C08L 9/06</i> (2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号	<i>C08L 9/00</i> (2006.01)
申请公布号 CN 106967197 A	<i>C08L 45/00</i> (2006.01)
(43)申请公布日 2017.07.21	<i>C08L 25/08</i> (2006.01)
(73)专利权人 彤程化学(中国)有限公司	(56)对比文件
地址 201507 上海市金山区化学工业园区	CN 101659733 A,2010.03.03,
北银河路66号	CN 103221466 A,2013.07.24,
(72)发明人 鲁代仁 张坤	CN 1132214 A,1996.10.02,
(74)专利代理机构 上海麦其知识产权代理事务	JP 昭63-178147 A,1988.07.22,
所(普通合伙) 31257	EP 1063246 A1,2000.12.27,
代理人 董红曼	CN 105330907 A,2016.02.17,
(51)Int.Cl.	审查员 朱爱玉
<i>C08F 232/08</i> (2006.01)	
<i>C08F 212/08</i> (2006.01)	

权利要求书1页 说明书7页

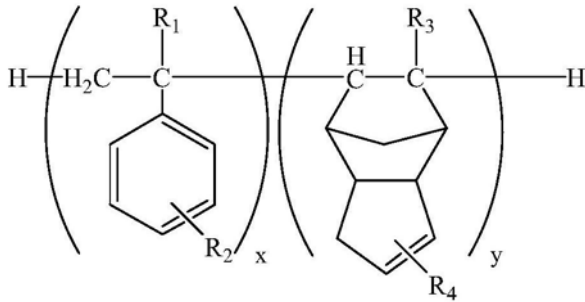
(54)发明名称

一种碳氢树脂在橡胶中的应用、橡胶组合物以及轮胎

(57)摘要

本发明属于橡胶轮胎领域,公开了一种式(I)所示的碳氢树脂在橡胶中的应用,所述碳氢树脂为双环戊二烯类(DCPD类)与苯乙烯类的共聚树脂,所述碳氢树脂可以有效地提高橡胶的抓地力和保持橡胶的滚动阻力不变甚至更低。本发明还公开了包含式(I)所示碳氢树脂的橡胶组合物、轮胎胎面、充气轮胎。本发明碳氢树脂的制备方法操作简单,不会产生废水、更加环保。

1. 一种碳氢树脂在橡胶中的应用,其特征在於,所述碳氢树脂的结构如式(I)所示,



式 (I),

式(I)中:

R₁选自H、C₁-C₆的烷基中的一种或两种;

R₂选自C₁-C₆的烷基中的一种或两种;

R₃选自H、C₁-C₆的烷基中的一种或两种;

R₄选自H、C₁-C₆的烷基中的一种或两种;

x、y分别为1-30的整数;

所述碳氢树脂的软化点为108℃,数均分子量为800,重均分子量为1300;或软化点为114℃,数均分子量为900,重均分子量为1600;或软化点为108℃,数均分子量为1000,重均分子量为1800;

其中,所述橡胶包括橡胶组合物、轮胎胎面和轮胎。

2. 如权利要求1所述的应用,其特征在於,所述碳氢树脂的质量为橡胶质量的1-30%。

3. 一种橡胶组合物,其特征在於,包含如下组分,其中所述组分以质量份表示:

100份天然橡胶、合成橡胶或其组合物;

30-100份白炭黑;

3-20份硅烷偶联剂;

1-10份炭黑;

1-30份如权利要求1中所述的碳氢树脂。

4. 如权利要求3所述的橡胶组合物,其特征在於,包含如下组分,其中所述组分以质量份表示:

100份天然橡胶、合成橡胶或其组合物;

60~90份白炭黑;

5~15份硅烷偶联剂;

1~5份炭黑;

5-20份如式(I)所示的碳氢树脂。

5. 一种轮胎胎面,其特征在於,包括如权利要求1中所述的碳氢树脂;或包括如权利要求3或4所述的橡胶组合物。

6. 一种轮胎,其特征在於,包括如权利要求1中所述的碳氢树脂;或包括如权利要求3或4所述的橡胶组合物;或包括如权利要求5所述的轮胎胎面。

一种碳氢树脂在橡胶中的应用、橡胶组合物以及轮胎

技术领域

[0001] 本发明属于橡胶轮胎领域,具体涉及一种用于轮胎胎面的碳氢树脂,以及使用该碳氢树脂的橡胶组合物制备的轮胎胎面和由该轮胎胎面制备的充气轮胎。

背景技术

[0002] 随着经济的发展和社会的进步,人们对轮胎的安全性、节油性、耐用性要求越来越高。衡量这三个性能的指标主要是抓地力、滚动阻力、磨耗,但是提高一个性能指标往往会导导致其他性能指标的下降,即所谓的轮胎魔鬼三角。已知可以通过溶聚丁苯橡胶和白炭黑替代乳聚丁苯和炭黑,来同时提高抓地力和降低滚动阻力,溶聚丁苯橡胶和白炭黑是实现绿色轮胎的基础材料。通常用动态力学分析数据损耗因子 $\text{Tan}\delta$ 来表征橡胶的抓地力和滚动阻力, $\text{Tan}\delta$ 等于剪切损耗模量与剪切储存模量的比值,实际上是表征机械能转化为热能的相对比值。 $\text{Tan}\delta$ 越大,表明机械能越容易转为热能,即抓地力越高; $\text{Tan}\delta$ 越低,表明橡胶的弹性越好,机械能不容易转化为热能,表明滚动阻力越低。通常采用低温如 0°C 的 $\text{Tan}\delta$ 值来表征抓地力,此温度下 $\text{Tan}\delta$ 越大,抓地力越高;高温如 60°C 的 $\text{Tan}\delta$ 值来表征滚动阻力,此温度下 $\text{Tan}\delta$ 越小,滚动阻力越低。

[0003] 在橡胶配方中添加一些功能性树脂可以进一步提高橡胶的某些性能。常用的树脂包括C5/C9共聚树脂,苯乙烯/甲基苯乙烯共聚树脂、萘烯树脂,双环戊二烯(DCPD)树脂。例如专利US5887249、US6469101公开了在橡胶配方中添加苯乙烯/甲基苯乙烯共聚树脂,可以提高轮胎的抓地力和降低滚动阻力。专利US20100179247公开了在胎面配方中使用DCPD树脂可以有效降低磨耗、提高湿抓,但是滚动阻力增加。专利US20070037908公开了一种萘烯酚树脂,当树脂软化点在 $105-115^{\circ}\text{C}$ 之间、羟值在40-50时,橡胶中添加该树脂可以提高抓地力而保持滚动阻力不变。另外,现有技术中制备萘烯酚树脂、苯乙烯甲基苯乙稀共聚树脂的方法采用三氟化硼乙醚为催化剂,需要碱中和、再水洗,会产生大量废水。

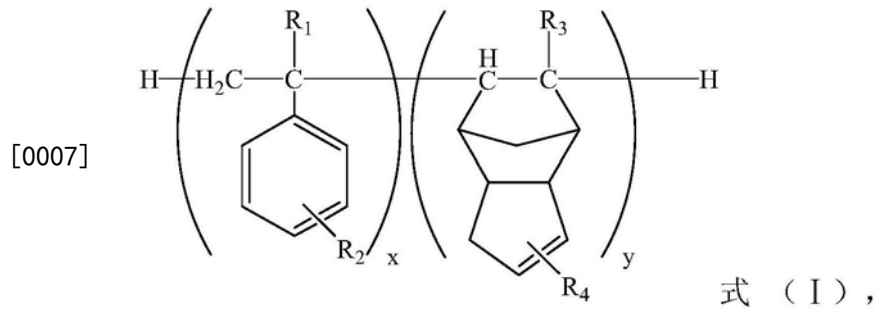
[0004] 树脂与橡胶的相容性对其应用起到关键作用。树脂与橡胶的相容性好, $\text{Tan}\delta$ 曲线向高温方向移动, 0°C 的 $\text{Tan}\delta$ 值增加,抓地力变好;如果树脂与橡胶的相容性差,树脂在橡胶中分相, $\text{Tan}\delta$ 曲线向高温方向移动变小,以及在高温区域形成第二个峰,有可能会导导致 60°C 的 $\text{Tan}\delta$ 值增加。芳香基团含有大 π 键,可以与丁苯橡胶中的苯环有较强的 $\pi-\pi$ 相互作用,含有芳香基团的树脂可通过 $\pi-\pi$ 相互作用与丁苯橡胶有较好的相容性;脂环基团的刚性较大,树脂中引入脂环基团,可以降低树脂的分子量,而树脂的分子量越小,树脂在橡胶中的分散性越好,有利于提高树脂在橡胶中的相容性。本发明人发现,将具有芳香基团的苯乙烯类单体与具有脂环结构的DCPD类单体按照一定比例制备成的树脂,所得树脂可以有效地提高橡胶的抓地力、降低滚动阻力。

发明内容

[0005] 本发明克服现有技术的上述缺陷,提出了一种式(I)所示的碳氢树脂在橡胶中的应用,所述碳氢树脂可以有效地提高橡胶的抓地力和保持橡胶的滚动阻力不变甚至更低。

本发明还公开了包含式 (I) 所示碳氢树脂的橡胶组合物、轮胎胎面、充气轮胎；本发明还公开了所述碳氢树脂的制备方法，本发明的制备方法操作简单，不会产生废水、更加环保。

[0006] 本发明提出了一种碳氢树脂在橡胶中的应用，所述碳氢树脂结构如式 (I) 所示，



[0008] 式 (I) 中：

[0009] R_1 选自 H、C₁-C₆ 的烷基中的一种或两种，优选 H、CH₃、C₂H₅；

[0010] R_2 选自 H、C₁-C₆ 的烷基中的一种或两种，优选 H、CH₃、C₂H₅；

[0011] R_3 选自 H、C₁-C₆ 的烷基中的一种或两种，优选 H、CH₃、C₂H₅；

[0012] R_4 选自 H、C₁-C₆ 的烷基中的一种或两种，优选 H、CH₃、C₂H₅；

[0013] x 为 1-30 的整数，优选地，为 3-10 的整数。

[0014] y 为 1-30 的整数，优选地，为 3-10 的整数。

[0015] 所述橡胶包括橡胶组合物、轮胎胎面、充气轮胎。

[0016] 本发明还提供了一种橡胶组合物，其中，包括如下组分 (以质量份表示)：

[0017] 100 份天然橡胶、合成橡胶或其组合物；

[0018] 30-100 份白炭黑；

[0019] 3-20 份硅烷偶联剂；

[0020] 1-10 份炭黑；

[0021] 1-30 份如式 (I) 所示的碳氢树脂。

[0022] 优选地，所述橡胶组合物，包括如下组分 (以质量份表示)：

[0023] 100 份天然橡胶、合成橡胶或其组合物；

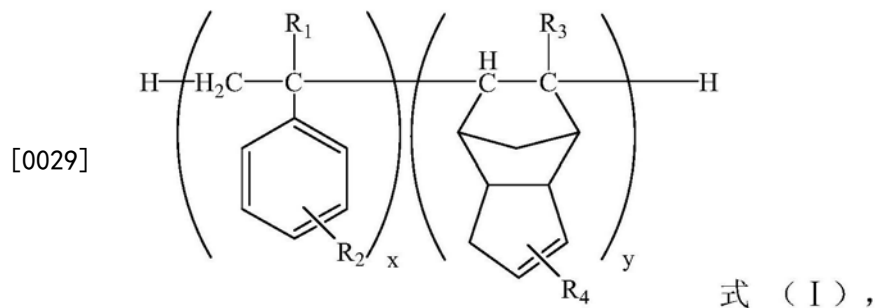
[0024] 60~90 份白炭黑；

[0025] 5~15 份硅烷偶联剂；

[0026] 1~5 份炭黑；

[0027] 5-20 份如式 (I) 所示的碳氢树脂。

[0028] 所述碳氢树脂的结构如下式 (I) 所示：



[0030] 式 (I) 中：

[0031] R₁选自H、C₁-C₆的烷基中的一种或两种,优选H、CH₃、C₂H₅;

[0032] R₂选自H、C₁-C₆的烷基中的一种或两种,优选H、CH₃、C₂H₅;

[0033] R₃选自H、C₁-C₆的烷基中的一种或两种,优选H、CH₃、C₂H₅;

[0034] R₄选自H、C₁-C₆的烷基中的一种或两种,优选H、CH₃、C₂H₅;

[0035] x为1-30的整数,优选地,为3-10的整数。

[0036] Y为1-30的整数,优选地,为3-10的整数。

[0037] 其中,所述的合成橡胶包括但不限于合成的顺式-1,4-聚异戊二烯(IR)、聚丁二烯、异戊二烯与丁二烯的共聚物、苯乙烯与丁二烯及异戊二烯的共聚物、苯乙烯与丁二烯的共聚物中的一种或多种。

[0038] 其中,所述的白炭黑没有特别地限定,可以使用现有技术中用于轮胎或其他任意应用的任何白炭黑;所述的白炭黑氮气吸附比表面积小于等于450m²/g;优选地,白炭黑氮气吸附比表面积为30m²/g-300m²/g。

[0039] 其中,所述的硅烷偶联剂没有特别地限定,可以使用现有技术中用于轮胎或其他任意应用的任何硅烷偶联剂。

[0040] 其中,所述的炭黑没有特别地限定,可以使用现有技术中用于轮胎或其他任意应用的任何炭黑;所述炭黑的氮气吸附比表面积大于等于30m²/g;优选地,所述炭黑的氮气吸附比表面积为30m²/g-150m²/g。

[0041] 本发明的橡胶组合物中还可以进一步包括各种添加剂,如硫化剂、硬脂酸、氧化锌、抗氧化剂、软化剂等组分。其中,硫磺为常用的硫化剂,用量为本领域技术人员所熟知,每100重量份橡胶中添加0.5-10重量份的硫磺。

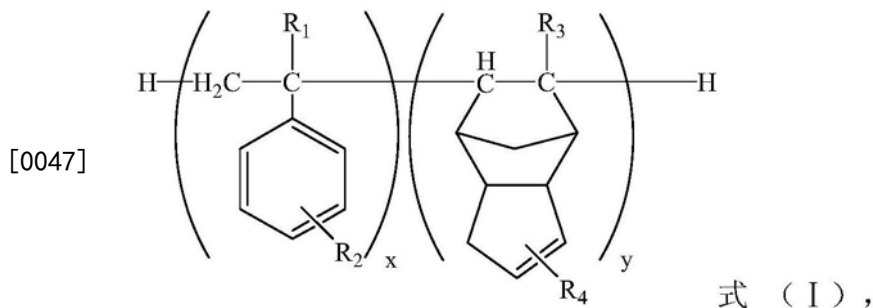
[0042] 本发明还提供了所述橡胶组合物的制备方法,包括:(1)将橡胶、所述的碳氢树脂和除硫化剂、促进剂以外的添加剂组分混合形成混合物;(2)将硫化剂、促进剂混入第一步形成的混合物中。

[0043] 其中,所述步骤(1)中,使用密炼机混合,如Banbury密炼机;混合温度为150~155℃。

[0044] 其中,所述步骤(2)中,操作的温度为90~150℃。

[0045] 其中,所述橡胶组合物的制备方法还可以包括进一步定型和硫化的步骤。

[0046] 本发明还提出了一种轮胎胎面,其中,包括如所式(I)所示的碳氢树脂或所述的橡胶组合物;



[0048] 式(I)中:

[0049] R₁选自H、C₁-C₆的烷基中的一种或两种,优选H、CH₃、C₂H₅;

[0050] R₂选自H、C₁-C₆的烷基中的一种或两种,优选H、CH₃、C₂H₅;

- [0051] R₃选自H、C₁-C₆的烷基中的一种或两种,优选H、CH₃、C₂H₅;
- [0052] R₄选自H、C₁-C₆的烷基中的一种或两种,优选H、CH₃、C₂H₅;
- [0053] x为1-30的整数,优选地,为3-10的整数。
- [0054] Y为1-30的整数,优选地,为3-10的整数。
- [0055] 本发明还提出了一种轮胎,包括如式(I)所示的碳氢树脂或所述橡胶组合物或所述轮胎胎面。
- [0056] 其中,所述轮胎为充气轮胎。
- [0057] 本发明的有益效果在于,与现有技术相比,本发明使用的双环戊二烯类(DCPD类)与苯乙烯类共聚树脂为DCPD类与苯乙烯、甲基苯乙烯共聚树脂,即式(I)所示的碳氢树脂,可以有效地提高轮胎胎面的抓地力和保持轮胎胎面的滚动阻力不变甚至更低;而且,本发明碳氢树脂的制备方法操作简单,不会产生废水、更加环保。

具体实施方式

[0058] 结合以下具体实施例,对本发明作进一步的详细说明。实施本发明的过程、条件、实验方法等,除以下专门提及的内容之外,均为本领域的普遍知识和公知常识,本发明没有特别限制内容。

[0059] 实施例1式(I)所示的碳氢树脂的制备

[0060] 在装有配有搅拌器、温度计的2L耐压反应容器中,加入500g苯乙烯、50g α -甲基苯乙烯、500gDCPD、300g异丙苯,通氮气置换10分钟,升温至180℃反应4小时,压力为0.2MPa。反应结束后将反应物倒出三口烧瓶中进行常压蒸馏,除去溶剂和部分未反应的单体,温度设定180℃,当达到180℃时不再有液体被蒸出,在此温度下继续减压蒸馏60分钟(真空度-95KPa),得到树脂1,软化点108℃,GPC测试数均分子量800,重均分子量1300,其结构如式(I)所示,其中,R₁为H或CH₃,R₂、R₃、R₄为H。

[0061] 实施例2式(I)所示的碳氢树脂的制备

[0062] 在装有配有搅拌器、温度计的2L耐压反应容器中,加入550g乙烯基甲苯、500gDCPD、300g异丙苯,通氮气置换10分钟,升温至180℃反应4小时,压力为0.2MPa。反应结束后将反应物倒出三口烧瓶中进行常压蒸馏,除去溶剂和部分未反应的单体,温度设定180℃,当达到180℃时不再有液体被蒸出,在此温度下继续减压蒸馏60分钟(真空度-95KPa),得到树脂2,软化点114℃,GPC测试数均分子量900,重均分子量1600,,其结构如式(I)所示,其中,R₂为CH₃,R₁、R₃、R₄为H。

[0063] 实施例3式(I)所示的碳氢树脂的制备

[0064] 在装有配有搅拌器、温度计的2L耐压反应容器中,加入500g苯乙烯、50g乙烯基乙苯、500gDCPD、300g异丙苯,通氮气置换10分钟,升温至180℃反应4小时,压力为0.2MPa。反应结束后将反应物倒出三口烧瓶中进行常压蒸馏,除去溶剂和部分未反应的单体,温度设定180℃,当达到180℃时不再有液体被蒸出,在此温度下继续减压蒸馏60分钟(真空度-95KPa),得到树脂3,软化点108℃,GPC测试数均分子量1000,重均分子量1800,其结构如式(I)所示,其中,R₂为H或C₂H₃,R₁、R₃、R₄为H。

[0065] 实施例4式(I)所示的碳氢树脂的制备

[0066] 在装有配有搅拌器、温度计的2L耐压反应容器中,加入300g苯乙烯、50g乙烯基乙

苯、700g甲基DCPD、300g异丙苯,通氮气置换10分钟,升温至180℃反应4小时,压力为0.2MPa。反应结束后将反应物倒出三口烧瓶中进行常压蒸馏,除去溶剂和部分未反应的单体,温度设定180℃,当达到180℃时不再有液体被蒸出,在此温度下继续减压蒸馏60分钟(真空度-95KPa),得到树脂4,软化点111℃,GPC测试数均分子量700,重均分子量1200,其结构如式(I)所示,其中, R_1 为H, R_2 为H或 C_2H_3 , R_3 、 R_4 均为 CH_3 。

[0067] 对比实施例1

[0068] 在装有搅拌器、温度计、回流冷凝器和滴液漏斗的2L四口圆底反应烧瓶中,加入1000g苯乙烯、100g甲基苯乙烯,通氮气置换10分钟,然后加热至80~85℃,在4个小时内滴加30g过氧化苯甲酰和300g异丙苯的混合物,滴加完毕后在10分钟内补加3g过氧化苯甲酰和30g异丙苯的混合物,并升温至90~95℃继续反应1小时,此时改回流装置为蒸馏装置,升温并蒸馏出溶剂和部分未反应的单体,温度设定180℃,当达到180℃时不再有液体被蒸出,在此温度下继续减压蒸馏60分钟(真空度-95KPa),得到树脂5,软化点113℃,GPC测试数均分子量900,重均分子量2800。

[0069] 对比实施例2

[0070] 在装有配有搅拌器、温度计的2L耐压反应容器中,加入1000gDCPD、300g异丙苯,通氮气置换10分钟,升温至250℃反应4小时,压力为1.0MPa。反应结束后将反应物倒出三口烧瓶中进行常压蒸馏,除去溶剂和部分未反应的单体,温度设定180℃,当达到180℃时不再有液体被蒸出,在此温度下继续减压蒸馏60分钟(真空度-95KPa),得到树脂6,软化点102℃,GPC测试数均分子量500,重均分子量1100。

[0071] 从以上实施例1-4,可以看出树脂结构中引入脂环结构可以降低树脂的分子量,而树脂分子量低更有利于其在橡胶中的分散。对比实施例1制备的树脂不含有脂环结构,分子量较大。对比实施例2制备的树脂不含有芳香基团,而芳香基团含有大 π 键,可以与丁苯橡胶中的苯环有较强的 π - π 相互作用,含有芳香基团的树脂可通过 π - π 相互作用与丁苯橡胶有良好的相容性。

[0072] 实施例5橡胶组合物的制备

[0073] 将实施例1、实施例2、对比实施例1、对比实施例2所制备的四种式(I)所示的碳氢树脂在橡胶配方中进行测试验证,并与市售TP115树脂(萘烯酚树脂)、SA85树脂(苯乙烯甲基苯乙烯共聚树脂)进行对比。其中橡胶的配方按照表1所示的配方进行炼制,其中每个组分的配合量以每100重量份数的橡胶为基准(phr)。

[0074] 表1橡胶组合物的配方

		配合量/phr
	溶聚丁苯橡胶 (SSBR)	100.00
	顺丁橡胶 (BR)	20.00
	白炭黑	75.00
[0075]	炭黑 (N236)	2.00
	硅烷偶联剂	10.00
	氧化锌	3.50
	硬脂酸	2.50
	硫磺 (80%, OT20)	2.00
	CJ-44	3.00
	防老剂 (RD)	1.0
[0076]	N, N-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (DZ)	1.20
	N- (1, 3-二甲基丁基) -N' -苯基对苯二胺 (4020)	2.00
	实施例 1 或 2 或对比实施例 1 或 2 制备的树脂或 M115 或 SA85 (六种胎面树脂)	5.00

[0077] 胶料的混合过程如下: 第一步, 将橡胶、白炭黑、氧化锌、硬脂酸、实施例1或2或3制备的树脂或TP115或SA85等组分在温度为150~155℃的Banbury密炼机中混合。第二步, 将硫磺、促进剂在90~100℃混合进入橡胶复合物中。此橡胶复合物在23℃恒定温度和50%恒定湿度的环境中放置过夜。然后在150℃下测试其硫化性能, 并进行硫化之后的机械性能测试。其中, 拉伸性能采用GB/T 528-2009进行测试; 硬度采用GB/T 531.1-2008进行测试; 硫化性能采用Alpha Technologies MRD硫变仪, 参照GB/T 16584-1996和GB/T 1233-2008进行测试; 动态力学性能按照TS-0411进行测试。

[0078] 空白样实施例

[0079] 按照表1的配方和实施例5的过程制备橡胶组合物, 按照实施例5的测试方法测试该橡胶组合物的性能, 区别是不加任何胎面树脂。

[0080] 表2为不同橡胶胶料的物理应用测试性能, 与对比实施例不加胎面树脂相比, 所有树脂都可以提高橡胶0℃损耗因子, 表明这些树脂可以提高橡胶的抓地力。与对比实施1、对比实施例2相比, 实施例1、实施例2制备的同时含有苯环和脂环结构的树脂对用的橡胶组合物不仅具有更高的0℃损耗因子值, 而且保持60℃损耗因子也更低。这是因为实施例1、实施例2制备的树脂同时含有苯环和脂环结构, 苯环可以和丁苯橡胶具有 π - π 键的相互作用, 脂环基团的引入可以降低树脂的分子量, 有利于树脂在橡胶中的分散, 提高其相容性。因此, 实施例1、实施例2制备的树脂用于橡胶可以使橡胶具有更好的性能, 即抓地力高和滚动阻力低。而且, 与市售样品TP115、SA85相比, 实施例1、实施例2制备的树脂也提供更高的0℃损

耗因子和更低的60℃损耗因子,这表明本发明使用的树脂在轮胎胎面中使用能够提供更高的湿地抓地力、更低的滚动阻力。

[0081] 表2橡胶胶料性能

[0082]

检测项目		实施例1	实施例2	对比实施 例1	对比实 施例2	TP115	SA85	空白样
硫化	ML (dN.m)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	1.4	1.8

[0083]

特性	MH (dN.m)	13.8	13.9	14.0	13.8	13.7	14.1	16.7	
	T10 (min)	2.53	2.54	2.52	2.44	2.43	2.55	2.18	
	T50 (min)	4.92	4.91	4.74	5.11	4.92	5.60	5.22	
	T90 (min)	15.47	15.60	15.53	15.18	16.52	16.30	17.56	
	TS1 (min)	2.13	2.14	2.16	2.02	2.08	2.04	1.40	
	TS2 (min)	3.26	3.29	3.14	3.30	3.12	3.49	2.81	
力学 性能	100%定伸 (MPa)	2.4	2.4	2.5	2.3	2.5	2.4	3.1	
	300%定伸 (MPa)	12.2	12.3	12.4	11.8	12.6	12.2	14.4	
	扯断强度 (MPa)	18.3	18.5	18.4	17.5	18.1	15.9	18.1	
	扯断伸长率 (%)	405	409	390	410	410	353	362	
	硬度 (Shore A)	64	64	65	63	64	64	67	
动态 力学 性能	G'	0℃	16.698	16.793	17.093	15.504	16.035	15.29	15.905
		60℃	2.747	2.782	2.988	2.567	2.844	2.964	3.230
	Tan δ	0℃	0.698	0.691	0.630	0.663	0.662	0.664	0.620
		60℃	0.113	0.112	0.149	0.138	0.134	0.126	0.116

[0084] 本发明的保护内容不局限于以上实施例。在不背离发明构思的精神和范围下,本领域技术人员能够想到的变化和优点都被包括在本发明中,并且以所附的权利要求书为保护范围。