

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410030927.6

[51] Int. Cl.

C08L 7/00 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08K 5/151 (2006.01)

B60C 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100344684C

[22] 申请日 2004.3.26

[21] 申请号 200410030927.6

[30] 优先权

[32] 2003.3.26 [33] JP [31] 084370/2003

[32] 2003.12.10 [33] JP [31] 411223/2003

[73] 专利权人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

[72] 发明人 白石文洋 音山哲一 野原大辅

[56] 参考文献

US4629758A 1986.12.16

US5714533A 1998.2.3

JP5-194790A 1993.8.3

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

代理人 陈文平

权利要求书 2 页 说明书 11 页

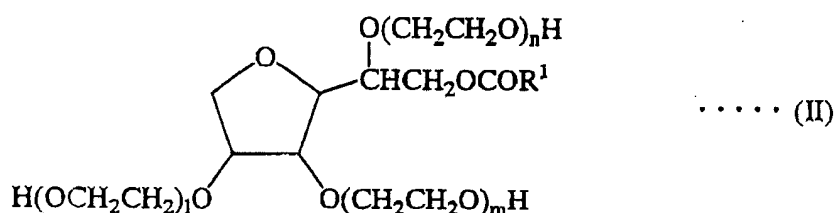
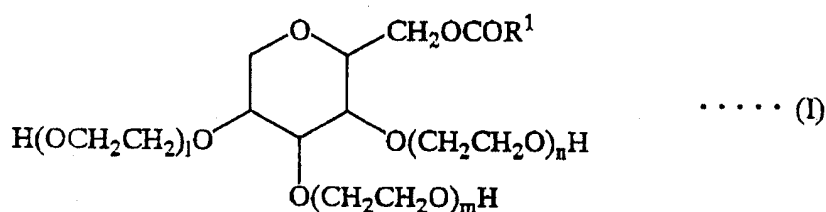
[54] 发明名称

橡胶组合物和使用该橡胶组合物的充气轮胎

[57] 摘要

一种橡胶组合物，以每 100 质量份选自天然橡胶和合成二烯橡胶的至少一种橡胶组分计，其含有 0.1 - 10 质量份具有特定结构的至少一种非离子表面活性剂。

1. 一种充气轮胎, 其特征在于, 将橡胶组合物应用于作为橡胶元件的侧壁部分, 以保持橡胶元件的良好外观, 其中橡胶组合物包含, 以每 100 质量份选自天然橡胶和合成二烯橡胶的至少一种橡胶组分计, 0.1 - 10 质量份的下式(I)、(II)和(III)代表的至少一种非离子表面活性剂:



其中 R^1 是碳原子数为 15 - 24 的烷基或烯基, 该烷基和烯基可以是直链、支链或环状, l 、 m 和 n 分别是 1 - 10 的整数,



其中 R^2 是碳原子数为 15 - 24 的烷基或烯基, 该烷基和烯基可以是直链、支链或环状, p 是 1 - 10 的整数。

2. 根据权利要求 1 的充气轮胎, 其中以每 100 质量份橡胶组分计配有共 0.1 - 10 质量份的式(I)代表的至少一种非离子表面活性剂和式(II)代表的至少一种非离子表面活性剂。

3. 根据权利要求 1 的充气轮胎, 其中非离子表面活性剂的亲水亲油平衡值为 2 - 19。

4. 根据权利要求 1 的充气轮胎, 其中式(I)代表的非离子表面活性剂中 l 、 m 和 n 各自不小于 6。

5. 根据权利要求 4 的充气轮胎, 其中 l 、 m 和 n 各自等于 6。

6. 根据权利要求 1 的充气轮胎, 其中式(I)中的 R^1 是碳原子数为 18 的烷基或烯基。

7. 根据权利要求 3 的充气轮胎, 其中式(I)代表的非离子表面活性剂的亲水亲油平衡值为 8-10。

8. 根据权利要求 1 的充气轮胎, 其中式(II)代表的非离子表面活性剂中 l、m 和 n 各自不小于 6。

9. 根据权利要求 8 的充气轮胎, 其中 l、m 和 n 各自等于 6。

10. 根据权利要求 1 的充气轮胎, 其中式(II)中的 R^1 是碳原子数为 18 的烷基或烯基。

11. 根据权利要求 3 的充气轮胎, 其中式(II)代表的非离子表面活性剂的亲水亲油平衡值为 8-10。

12. 根据权利要求 1 的充气轮胎, 其中式(III)代表的非离子表面活性剂中的 p 不小于 4。

13. 根据权利要求 12 的充气轮胎, 其中 p 等于 4。

14. 根据权利要求 1 的充气轮胎, 其中式(III)中的 R^2 是碳原子数为 18 的烷基或烯基。

15. 根据权利要求 3 的充气轮胎, 其中式(III)代表的非离子表面活性剂的亲水亲油平衡值为 8-10。

16. 权利要求 1-15 中任一项的充气轮胎, 其中通过防止橡胶元件在臭氧存在下变色并提供光泽而保持充气轮胎橡胶元件良好外观。

17. 权利要求 16 的充气轮胎, 其中的变色是因胺类抗氧剂和蜡迁移到橡胶表面导致的。

18. 权利要求 16 的充气轮胎, 其中的光泽是通过非离子表面活性剂迁移到暴露于臭氧的橡胶表面而提供的。

橡胶组合物和使用该橡胶组合物的充气轮胎

发明领域

本发明涉及一种橡胶组合物和使用该橡胶组合物的充气轮胎，尤其涉及用于使侧壁部分能较好地保持轮胎外观的橡胶组合物。

背景技术

通常，使用天然橡胶或合成二烯橡胶作为起始原料的橡胶制品由于在臭氧存在下发生老化变质会在其表面产生裂纹。该裂纹由于受到向橡胶制品施加的静态和动态应力而增大，最终导致橡胶制品开裂。

为抑制臭氧导致的裂纹产生和增大，包含胺类抗氧化剂如N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺等的橡胶组合物被应用于橡胶制品，尤其是轮胎的侧壁部分。这种橡胶组合物还与蜡配合以在橡胶制品表面形成保护膜进行臭氧静态保护。

虽然胺类抗氧化剂和蜡对于抑制臭氧存在下的裂纹产生和增大有效，但是，它们易于穿过橡胶组分的聚合物基质。即，它们向橡胶制品表面尤其是轮胎表面迁移，较短时间就能导致橡胶制品在保存或使用过程中变色，从而使其外观变差。

另一方面，已知将聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂配入用于轮胎侧壁部分的橡胶组合物中以利用胺类抗氧化剂和蜡来防止变色的技术(见JP-A-5-194790)。

近来，要求对橡胶制品尤其是轮胎赋予光泽使其美观。在上述出版物公开的技术中，尽管可以抑制变色，但起霜现象严重，不能保持适当的光泽。

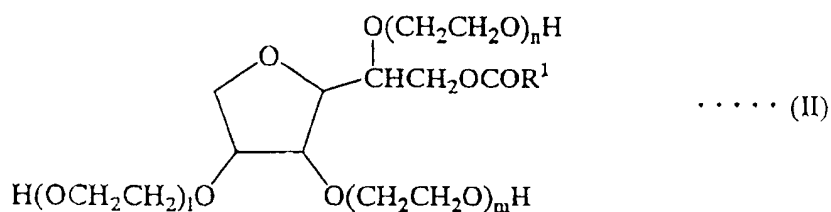
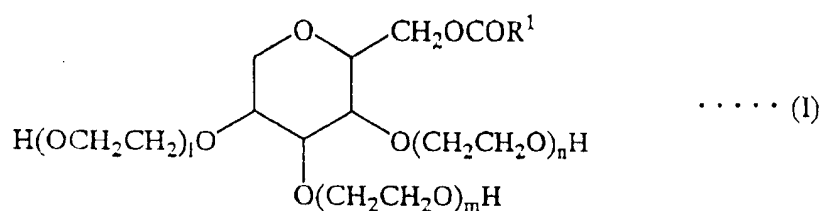
发明内容

因此，本发明的目的是解决常规技术中的上述问题，提供一种在

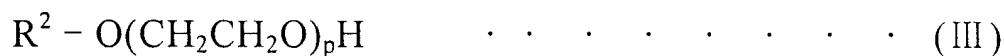
臭氧存在下不易变色并提供充足光泽的橡胶组合物和使用该橡胶组合物的充气轮胎。

为达到上述目的，发明人已进行了各种研究并发现，具有特定结构的非离子表面活性剂与橡胶组分配合形成橡胶组合物，不但能抑制该组合物在臭氧存在下变色，而且可以赋予橡胶组合物光泽，从而完成了本发明。

根据本发明的第一方面，提供一种橡胶组合物，其包含，每 100 质量份选自天然橡胶和合成二烯橡胶的至少一种橡胶组分，0.1 - 10 质量份下式(I)、(II)和(III)代表的至少一种非离子表面活性剂：



(其中 R^1 是碳原子数为 15 - 24 的烷基或烯基，该烷基和烯基可以是直链、支链或环状， l 、 m 和 n 各自为 1 - 10 的整数)，



(其中 R^2 是碳原子数为 15 - 24 的烷基或烯基，该烷基和烯基可以是直链、支链或环状， p 是 1 - 10 的整数)。

在本发明的橡胶组合物中，优选以每 100 质量份橡胶组分计，配有共 0.1 - 10 质量份式(I)代表的至少一种非离子表面活性剂和式(II)代表的至少一种非离子表面活性剂。

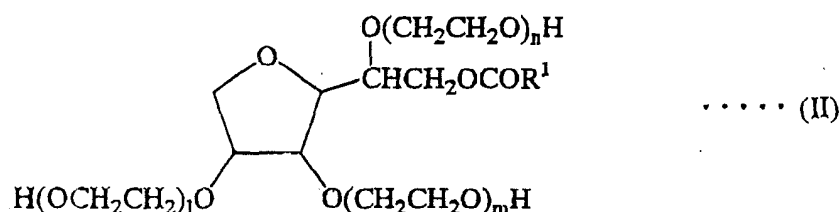
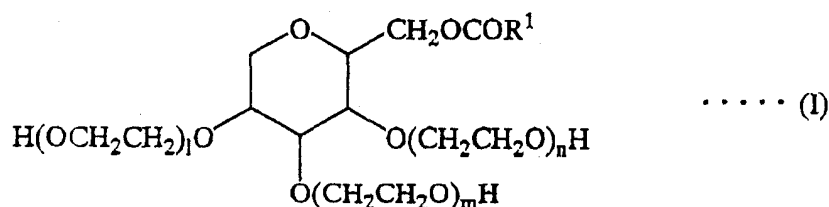
在本发明橡胶组合物的优选实施方案中，非离子表面活性剂的亲水亲油平衡值(HLB 值)为 2 - 19。非离子表面活性剂的 HLB 值尤其优选为 8 - 10。

在本发明橡胶组合物的另一优选实施方案中，式(I)代表的非离子表面活性剂中 l 、 m 和 n 不小于 6。 l 、 m 和 n 尤其优选分别等于 6。而且，式(I)中的 R^1 优选是碳原子数为 18 的烷基或烯基。

在本发明橡胶组合物的另一优选实施方案中，式(II)代表的非离子表面活性剂中 l 、 m 和 n 不小于 6。 l 、 m 和 n 尤其优选分别等于 6。而且，式(II)中的 R^1 优选是碳原子数为 18 的烷基或烯基。

在本发明橡胶组合物的另一优选实施方案中，式(III)代表的非离子表面活性剂中 p 不小于 4。 p 尤其优选等于 4。而且，式(III)中的 R^2 优选是碳原子数为 18 的烷基或链烯基。

根据本发明的第二方面，提供一种充气轮胎，其特征为将上述橡胶组合物应用于橡胶元件，优选作为橡胶元件的侧壁部分。具体而言，本发明充气轮胎的特征在于，将橡胶组合物应用于作为橡胶元件的侧壁部分，以保持橡胶元件的良好外观，其中橡胶组合物包含，以每 100 质量份选自天然橡胶和合成二烯橡胶的至少一种橡胶组分计，0.1 - 10 质量份的下式(I)、(II)和(III)代表的至少一种非离子表面活性剂：



其中 R^1 是碳原子数为 15 - 24 的烷基或烯基，该烷基和烯基可以是直链、支链或环状， l 、 m 和 n 分别是 1 - 10 的整数，



其中 R^2 是碳原子数为 15 - 24 的烷基或烯基，该烷基和烯基可以是直链、支链或环状， p 是 1 - 10 的整数。

优选地，其中以每 100 质量份橡胶组分计配有共 0.1 - 10 质量份

的式(I)代表的至少一种非离子表面活性剂和式(II)代表的至少一种非离子表面活性剂。

优选地,其中非离子表面活性剂的亲水亲油平衡值为2-19。

优选地,其中式(I)代表的非离子表面活性剂中 l 、 m 和 n 各自不小于6。

优选地,其中 l 、 m 和 n 各自等于6。

优选地,其中式(I)中的 R^1 是碳原子数为18的烷基或烯基。

优选地,其中式(I)代表的非离子表面活性剂的亲水亲油平衡值为8-10。

优选地,其中式(II)代表的非离子表面活性剂中 l 、 m 和 n 各自不小于6。

优选地,其中 l 、 m 和 n 各自等于6。

优选地,其中式(II)中的 R^1 是碳原子数为18的烷基或烯基。

优选地,其中式(II)代表的非离子表面活性剂的亲水亲油平衡值为8-10。

优选地,其中式(III)代表的非离子表面活性剂中的 p 不小于4。

优选地,其中 p 等于4。

优选地,其中式(III)中的 R^2 是碳原子数为18的烷基或烯基。

优选地,其中式(III)代表的非离子表面活性剂的亲水亲油平衡值为8-10。

优选地,通过防止橡胶元件在臭氧存在下变色并提供充足光泽而保持充气轮胎橡胶元件良好外观。

优选地,其中的变色是因胺类抗氧化剂和蜡迁移到橡胶表面导致的。

优选地,其中的光泽是通过非离子表面活性剂迁移到暴露于臭氧的橡胶表面而提供的。

本发明充气轮胎中填充的气体,不但可以由普通空气或调节氧分压的空气构成,还可以由惰性气体如氮气、氩气、氦气等构成。

根据本发明,通过向橡胶组分中以规定量配入规定结构的非离子

表面活性剂，提供了一种不易在臭氧存在下变色并具有良好光泽的橡胶组合物，以及通过使用该橡胶组合物而具有良好外观的充气轮胎。

具体实施方式

下面将详细描述本发明。本发明的橡胶组合物包含，每 100 质量份选自天然橡胶和合成二烯橡胶的至少一种橡胶组分，0.1 - 10 质量份的式(I)、(II)和(III)代表的至少一种非离子表面活性剂。在本发明的橡胶组合物中，式(I)、(II)和(III)代表的非离子表面活性剂防止了因胺类抗氧剂或蜡迁移到橡胶表面导致的变色，而且通过非离子表面活性剂迁移到暴露于臭氧的橡胶表面而提供光泽。因此，本发明橡胶组合物中，每 100 质量份橡胶组分，需要 0.1 - 10 重量份非离子表面活性剂。当用量低于 0.1 重量份时，通过胺类抗氧剂或蜡防止变色的效果和赋予表面光泽的效果较小；当用量超过 10 重量份时，起霜现象严重，赋予了过多的光泽或导致表面粘性问题的外观变差，而且焦烧时间变得相当短从而使可操作性变差。

本发明橡胶组合物中使用的橡胶组分包括天然橡胶和合成二烯橡胶。合成二烯橡胶的例子包括异戊二烯橡胶(IR)、聚丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)等。这些橡胶组分可以单独或两种或更多种混合使用。

本发明橡胶组合物中使用的非离子表面活性剂是式(I)、(II)和(III)代表的那些。这些非离子表面活性剂可以单独或两种或更多种组合使用。可以优选使用市售的那些。在本发明橡胶组合物的优选实施方案中,式(I)代表的非离子表面活性剂和式(II)代表的非离子表面活性剂二者的混合物与橡胶组分配合。

式(I)和(II)中的 R^1 和式(III)中的 R^2 各自独立地为碳原子数为15-24的烷基或烯基,该烷基和烯基可以是直链、支链或环状。当碳原子数小于15时,HLB值较大;当碳原子数超过24时,HLB值较小。烷基的例子包括十八烷基等。烯基的例子包括油基等。烷基和烯基中的碳原子数优选为18。碳原子数为18的烷基包括硬脂基(十八烷基)等,碳原子数为18的烯基包括油基等。当烷基或烯基的碳原子数为18时,表面活性剂能最稳定地存在于聚合物基质中,而且受到刺激会适当迁移到表面。

式(I)和(II)中的 l 、 m 和 n 与式(III)中的 p 各自为1-10。当式(I)中的 l 、 m 和 n 中任一个为零时,当式(II)中的 l 、 m 和 n 中任一个为零时,或当式(III)中的 p 为零时,非离子表面活性剂与橡胶的相容性较好难以迁移到表面;当超过10时,橡胶组合物的焦烧时间太短从而使可操作性变差。

考虑到向表面的迁移速度,式(I)和(II)中 l 、 m 和 n 优选不小于6,从获得适当迁移速率的角度考虑尤其优选等于6。另一方面,考虑到向表面的迁移速度,式(III)中的 p 优选不小于4,从获得适当迁移速率的角度考虑尤其优选等于4。

非离子表面活性剂的HLB值(亲水亲油平衡值)优选为2-19。本发明中,HLB值用下列Griffin方程定义:

$$HLB = 20 \times M_w/M$$

(其中 M 是非离子表面活性剂的分子量, M_w 是非离子表面活性剂中亲水部分的分子量)。

当非离子表面活性剂的 HLB 值小于 2 时, 亲油性太强, 与橡胶的相容性太高, 表面活性剂难以迁移到表面中; 当 HLB 值超过 19 时, 亲水性太强, 与橡胶的相容性较差, 难以混炼。而且, 非离子表面活性剂的 HLB 值更优选在 8-10 的范围内。在该范围内, 向表面的迁移速度快, 改善的效果更好, 而且橡胶组合物的焦烧时间最佳, 以提高操作性。

橡胶组合物优选与胺类抗氧化剂和蜡配合以抑制臭氧导致的裂纹产生和增大。胺类抗氧化剂的例子包括 $N-(1, 3-二甲基丁基)-N'$ -苯基-对苯二胺等。而且, 在本发明范围内, 橡胶组合物可以与橡胶工业通常所用的添加剂如填料、硫化剂、硫化促进剂、防焦烧剂, 软化剂、氧化锌、硬脂酸、硅烷偶联剂等配合使用。添加剂可以优选使用市售的那些。可以通过混炼、热炼或挤出橡胶成分、非离子表面活性剂和需要时适当选择的添加剂来生产橡胶组合物。

本发明充气轮胎的特征为将上述橡胶组合物应用于任意橡胶元件, 尤其是轮胎的侧壁部分。在该轮胎中, 防止了在臭氧存在下因胺类抗氧化剂和蜡迁移到轮胎表面导致的变色, 并且通过非离子表面活性剂迁移到表面赋予光泽, 因此长期较好地保持了外观。

提供下列实施例以解释本发明而并不限制本发明。

根据下表 1 所示的配方和下表 2 显示的非离子表面活性剂配合量制备了多种橡胶组合物, 然后在 150°C 硫化 30 分钟。对所得硫化橡胶, 用下列方法测量焦烧时间和拉伸应力, 根据下列标准评价黑度和光泽度, 并由黑度和光泽度评价外观。表 2 中, 符号 $\bigcirc$ 表示外观良好, 符号 Δ 表示外观一般, 符号 $\times$ 表示外观较差。

(1) 焦烧时间

起始温度为 130°C , 测量 Mooney 粘度从最低粘度升至 5 单位的时间(焦烧时间), 并用以比较实施例 1 为 100 基础上的指数来表示。指数越大, 焦烧时间越长, 可操作性越好。

(2)拉伸应力

测量 300 % 拉长时的拉伸应力作为侧壁部分橡胶的典型指数。具体而言，根据 JIS K6251 - 1993 利用 Dumbbell No.3 型试样测量 300 % 拉长时的拉伸应力并用以比较实施例为 100 的指数来表示。指数值越大，300 % 拉伸时的拉伸应力越大。

(3)光泽度

在硫化后即刻和在 40℃、50 ppm 臭氧存在下放置 1 周后，分别目视评价样品的光泽度，其中数字 5 代表整个区域观察到光泽，数字 4 代表较宽区域观察到光泽，数字 3 代表一半区域观察到光泽，数字 2 代表略微观察到光泽，数字 1 代表观察不到光泽。

(4)黑度

在硫化后即刻和在 40℃、50 ppm 臭氧存在下放置 1 周后，分别目视评价样品的黑度，其中数字 5 代表观察不到变色，数字 4 代表略微观察到变色，数字 3 代表不到一半区域观察到变色，数字 2 代表超过一半区域观察到变色，数字 1 代表整个区域观察到变色。

表 1

	配量(质量份)
天然橡胶	50
聚丁二烯橡胶 *1	50
碳黑 *2	50
硬脂酸	1
锌白	3
芳香油 *3	15
抗氧剂 6C *4	3
蜡 *5	1.5
硫化促进剂 *6	2
硫黄	1.5
非离子表面活性剂	可变化

*1: JSR Corporation 制 “JSR BR01”

-
- *2: N550 碳, “Asahi #65”, Asahi Carbon Co. Ltd.制
 - *3: 操作油, “Fuccol Aromax 3B”, Fuji Kosan Co. Ltd.制
 - *4: N - (1, 3 - 二甲基丁基) - N' - 苯基 - 对苯二胺, “Nocrac 6C”, Ohuchi Shinko Kagaku Kogyo Co., Ltd.制
 - *5: 微晶蜡, “Ozoace - 0701”, Nippon Seiro Co., Ltd.制
 - *6: DM(二硫化二苯并噻唑, MBTS), “VULKCIT DM/MG” Bayer AG 制。

表 2

												实施例								比较实施例						
												1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6
非离子表面活性剂配量	化合物 A	1	3	8	-	-	-	-	-	-	-	-	11	-	-	-										
	化合物 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-										
	化合物 C	-	-	-	1	3	8	-	-	-	-	-	-	11	-	-										
	化合物 D	-	-	-	-	-	-	1	3	8	-	-	-	-	11	-										
	化合物 E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1										
	化合物 F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1									
焦烧时间		94	86	76	92	89	80	92	85	73	100	58	59	61	55	51	54									
300 %拉长时的拉伸应力		97	98	96	97	95	94	96	97	96	100	95	94	95	92	93	91									
硫化后即刻	光泽度	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	2	2	2	3	2	2									
	黑度	3	3	3	3	3	3	3	3	4	3	2	2	2	2	2	2									
	外观	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	0	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ									
在臭氧存在下放置后	光泽度	3	5	5	3	5	5	4	5	5	1	2	2	2	2	2	2									
	黑度	4	4	5	4	4	5	5	5	5	2	2	2	2	2	2	2									
	外观	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Δ	×	×	×	×	×	×									

表 2 中, 化合物 A 是式(I)代表的化合物和式(II)代表的化合物的混合物; 其中式(I)中的 R^1 是碳原子数为 18 的直链十八烷基($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-$), l 、 m 和 n 分别等于 6, HLB 值为 9.6; 式(II)中的 R^1 是碳原子数为 18 的直链十八烷基, l 、 m 和 n 分别等于 6, HLB 值为 9.6, 它是 Kao Corporation 制造的商标“Leodol TW-S106”的产品。化合物 B 是式(I)代表的化合物和式(II)代表的化合物的混合物; 其中式(I)中的 R^1 是碳原子数为 18 的直链十八烷基, l 、 m 和 n 分别等于 20, HLB 值为 14.9; 式(II)中的 R^1 是碳原子数为 18 的直链十八烷基, l 、 m 和 n 分别等于 20, HLB 值为 14.9, 它是 Kao Corporation 制造的商标“Leodol TW-S120V”的产品。化合物 C 是式(III)代表的化合物, 其中 R^2 是碳原子数为 18 的直链油基($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8-$), p 等于 4, HLB 值为 8.8, 它是 Kao Corporation 制造的商标“Emulgen 404”的产品。化合物 D 是式(III)代表的化合物, 其中 R^2 是碳原子数为 18 的直链油基, p 等于 8, HLB 值为 10.0, 它是 Kao Corporation 制造的商标“Emulgen 408”的产品。

另一方面, 化合物 E 是聚氧乙烯壬基苯基醚, Nissan Chemical Industries, Ltd.制造的商标为“Nissan-Nonion NS208.5”的产品, HLB 值为 12.6; 化合物 F 是聚氧乙烯壬基苯基醚, Nissan Chemical Industries, Ltd.制造的商标为“Nissan-Nonion NS215”的产品, HLB 值为 15.0。

从表 2 中可看出, 本发明橡胶组合物表现出良好的外观, 因为在臭氧存在下通过非离子表面活性剂迁移到表面增加了光泽度和黑度。另一方面, 配合有式(I)和式(II)所代表非离子表面活性剂混合物的比较实施例 2 的橡胶组合物, 其中 l 、 m 和 n 都在本发明限定的范围之外, 该组合物的外观较差, 焦烧时间很短, 可操作性显著变差。此外, 非离子表面活性剂配量在本发明限定范围之外的比较实施例 3-5 的橡胶组合物和配合有常规聚氧乙烯壬基苯基醚型非离子表面活性剂的比较实施例 6 和 7 的橡胶组合物, 因过多起霜而外观较差, 而且焦烧时间太短可操作性显著变差。