

[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 200510007058.X

[51] Int. Cl.

C08K 5/16 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C09D 121/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100334148C

[22] 申请日 2005.1.26

[21] 申请号 200510007058.X

[30] 优先权

[32] 2004. 2. 26 [33] JP [31] 2004 - 051434

[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 宫崎达也

[56] 参考文献

US5252405A 1993.10.12

US5196464A 1993.3.23

US5717053A 1998.2.10

审查员 叶楠

[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 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

带束层钢制帘线用橡胶组合物和用该组合物
涂覆的钢制帘线

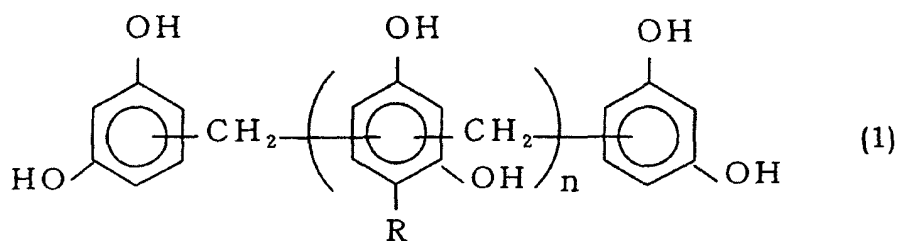
[57] 摘要

本发明提供一种用于涂覆带束层钢制帘线的橡胶组合物，它能抑制轮胎行驶时从钢制帘线脱离。具体的，本发明提供一种用于涂覆带束层钢制帘线的橡胶组合物和用该橡胶组合物涂覆得到的钢制帘线，以 100 重量份橡胶组分为基础，所述橡胶组合物包括(A)2.5-4 重量份的硫，(B)0.5-5 重量份的间苯二酚或改性间苯二酚缩聚物，(C)0.3-3 重量份的六羟甲基密胺五甲基醚的部分缩聚物或者六甲氧基羟甲基密胺的部分缩聚物，和(D)有机酸钴；其中，以 100 重量份橡胶组分为基础，有机酸钴(D)中钴含量为 0.05-0.8 重量份。

1.一种用于涂覆带束层钢制帘线的橡胶组合物，以 100 重量份的橡胶组分为基础它包括：

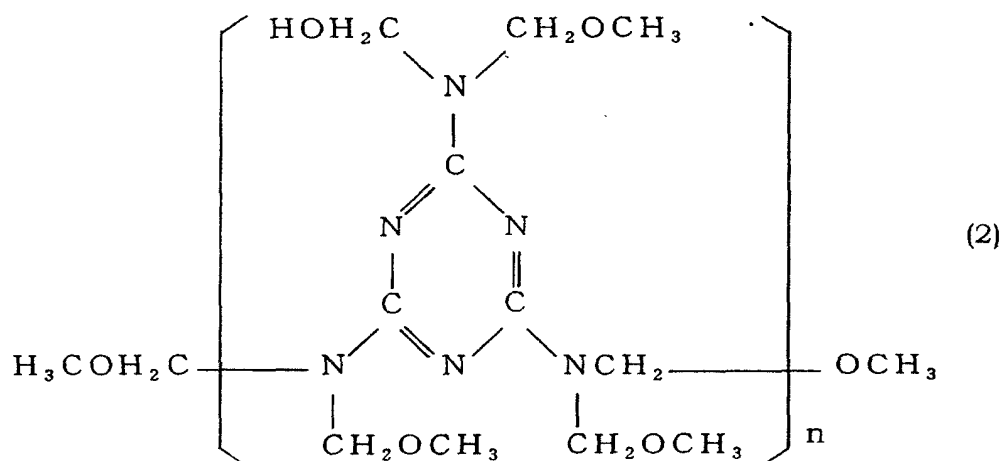
(A) 2.5-3.75 重量份的硫，

(B) 0.5-5 重量份的间苯二酚或用化学式 1

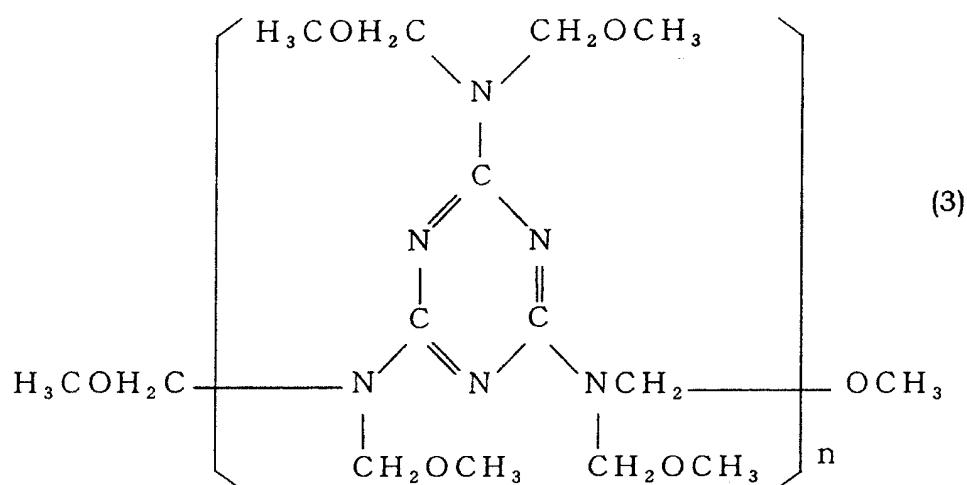


表示的烷基化间苯二酚缩聚物，式中，n 为整数，R 表示烷基，

(C) 0.3-3 重量份用化学式 2



表示的六羟甲基密胺五甲基醚的部分缩聚物或者用化学式 3



表示的六甲氧基羟甲基密胺的部分缩聚物，和

(D) 硬脂酸钴、环烷酸钴和新癸酸钴中任意的有机酸钴；

其中，以 100 重量份的橡胶组分为基础，所述有机酸钴(D)的含量，换算成钴，为 0.05-0.8 重量份。

2. 一种具有使用如权利要求 1 所述的橡胶组合物涂覆钢制帘线的带束层的充气轮胎。

带束层钢制帘线用橡胶组合物和用该组合物涂覆的钢制帘线

技术领域

本发明涉及一种用于涂覆带束层钢制帘线的橡胶组合物，它能抑制从钢制帘线上脱离。

背景技术

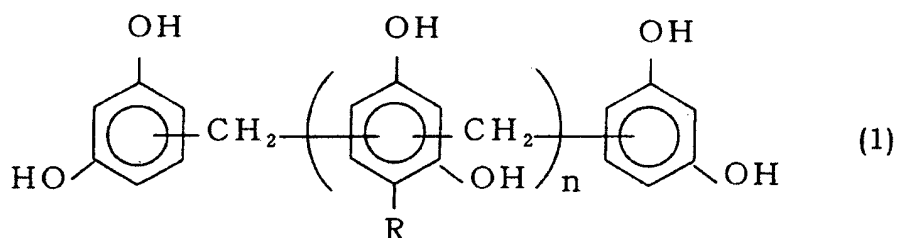
传统地，涂覆于带束层钢制帘线的橡胶组合物需要对钢制帘线具有粘附力。为了提高粘附力，已知的方法是在橡胶组合物中复合如钴盐、二氧化硅或树脂。但是，即使将这些组分复合到橡胶组合物中，对钢制帘线的粘附力也不充分，且存在因行驶导致橡胶组合物从钢制帘线脱离的问题。

为了解决这种问题，公开了一种含有自由基链抑制剂的钢制带束用橡胶组合物（JP-A-2003-313369）和一种含有特种炭黑的涂覆带束层钢制帘线用橡胶组合物（JP-A-7-258470）。但是，因为在两种情况下硫的量都很大，因此存在的问题是，当热氧化和降解时，硫交联密度增大而使橡胶变硬（断裂拉伸强度和断裂伸长增大）。

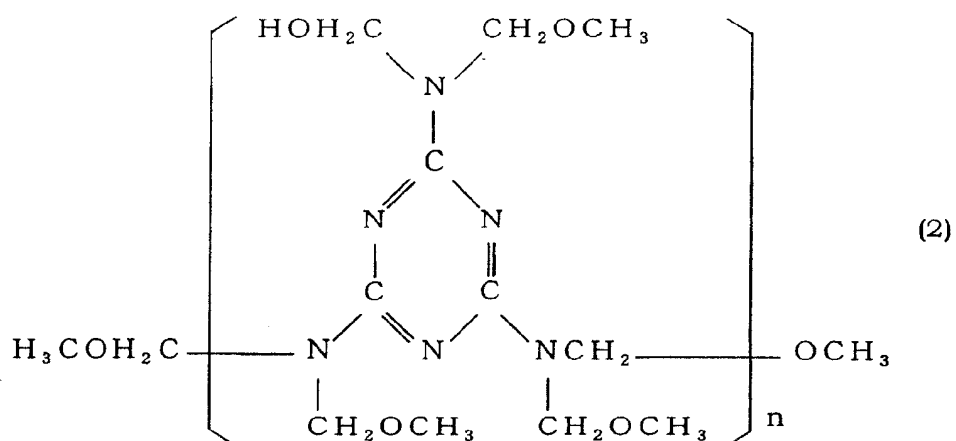
发明内容

本发明的目的是提供一种用于涂覆带束层钢制帘线的橡胶组合物，其能抑制从钢制帘线脱离。

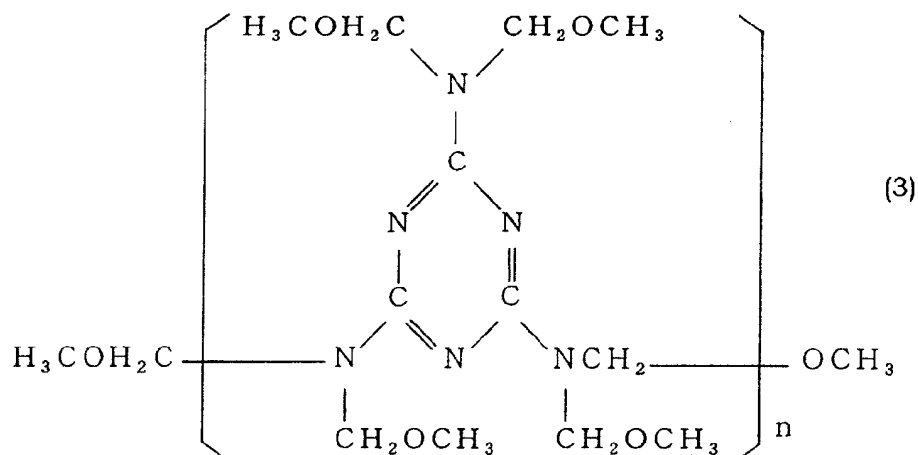
本发明涉及一种用于涂覆带束层钢制帘线的橡胶组合物，以 100 重量份橡胶组分为基础，它包括（A）2.5-3.75 重量份的硫，（B）0.5-5 重量份的间苯二酚或用化学式 1



表示的改性间苯二酚缩聚物，式中 n 为整数、R 表示烷基，（C）0.3-3 重量份用化学式 2



表示的六羟甲基密胺五甲基醚的部分缩聚物或用化学式 3



表示的六甲氧基羟甲基密胺的部分缩聚物，和 (D) 硬脂酸钴、环烷酸钴和新癸酸钴中任意的有机酸钴，其中，以 100 重量份橡胶组分为基础，有机酸钴 (D) 的含量，换算成钴，为 0.05-0.8 重量份。

本发明还涉及一种含有该橡胶组合物的带束层。

具体实施方式

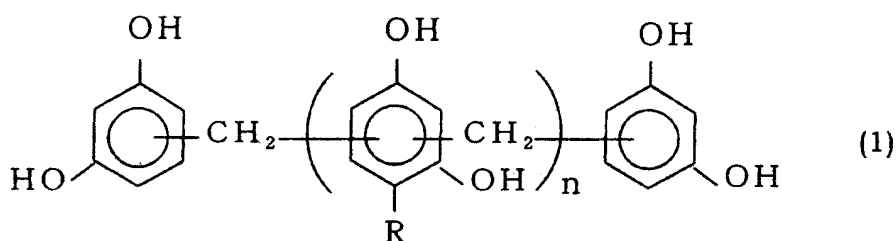
本发明的用于涂覆带束层钢制帘线的橡胶组合物包括橡胶组分，硫磺 (A)，间苯二酚或改性间苯二酚缩聚物 (B)，六羟甲基密胺五甲基醚的部分缩聚物或六甲氧基羟甲基密胺的部分缩聚物 (C) 和有机酸钴 (D)。

橡胶组分不受特别限制，其实例是二烯橡胶，例如天然橡胶（NR）、苯乙烯丁二烯橡胶（SBR）、丁二烯橡胶（BR）和丁基橡胶，他们都普遍用于橡胶工业中。其中，考虑到聚异戊二烯几乎为 100% 的顺式结构，且相比于其他橡胶组分，其拉伸强度非常优良，从而优选 NR。橡胶组分可以是一种橡胶，也可以是两种或多种橡胶一起使用。

作为硫磺（A），可使用在橡胶工业中硫化时常用的硫（硫粉末可得自 Tsurumi 化学品有限公司）。

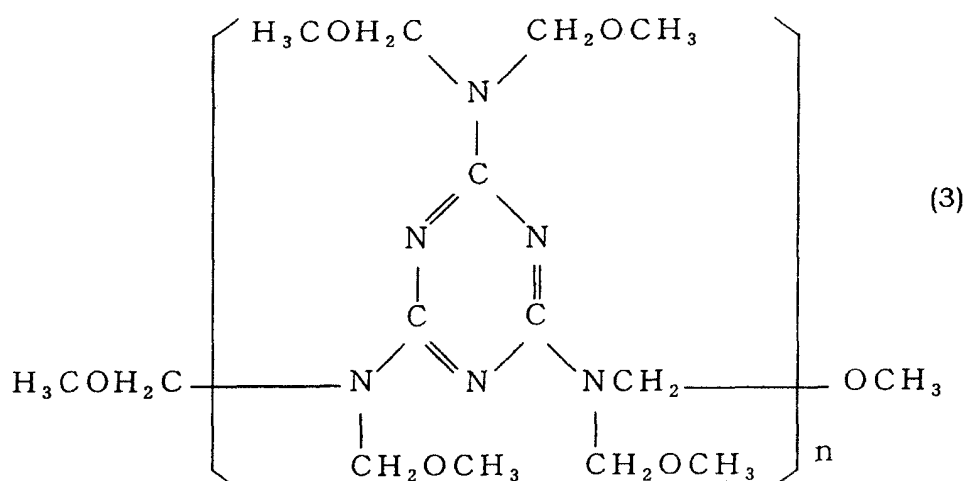
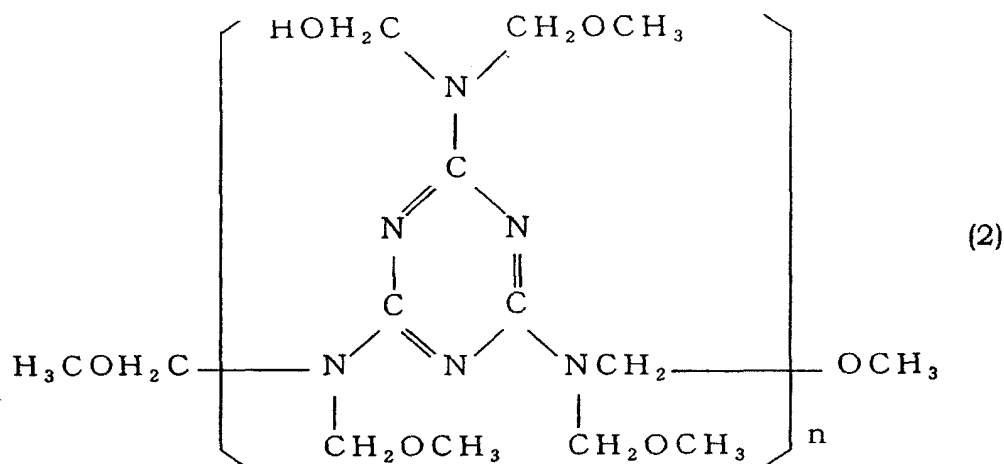
以 100 重量份的橡胶组分为基础，硫（A）的含量至少为 2.5 重量份，优选至少 2.75 重量份。当含量少于 2.5 重量份时，硫不足以供应给钢制帘线的涂层，且粘附力变弱。同时，含量最多为 4 重量份，优选最多 3.75 重量份。当含量超过 4 重量份时，硫交联密度变大且断裂阻力和断裂伸长变小。

本发明的橡胶组合物含有间苯二酚或者改性间苯二酚缩聚物（B）。改性间苯二酚缩聚物是指如分子式（1）所示的烷基化间苯二酚缩聚物。在该分子式中，n 是整数，R 优选为烷基。改性间苯二酚缩聚物（B）的实例是间苯二酚-烷基苯酚-福尔马林共聚物（得自住友化学有限公司的 Sumikanol 620）和间苯二酚-甲醛树脂（得自 Indspeck Co. 的 1319S）。



以 100 重量份的橡胶组分为基础，间苯二酚或者改性间苯二酚缩聚物（B）的含量为至少 0.5 重量份，优选至少 1 重量份。当含量少于 0.5 重量份时，树脂交联密度和硬度很低。同时，该含量至多为 5 重量份，优选至多为 3 重量份。当含量超过 5 重量份时，发热量变大。

本发明的橡胶组合物含有六羟甲基密胺五甲基醚（HMMPME）的部分缩聚物或者六甲氧基羟甲基密胺（HMMM）的部分缩聚物（C）。HMMPME 的部分缩聚物指分子式 2 所表示的化合物。HMMM 的部分缩聚物指分子式 3 所表示的化合物。



以 100 重量份的橡胶组分为基础，HMMPME 的部分缩聚物或六甲氧基羟甲基密胺 HMMM 的部分缩聚物 (C) 的含量为至少 0.3 重量份，优选为至少 0.6 重量份。当含量少于 0.3 重量份时，硬度不够。同时，该含量为至多 3 重量份，优选为至多 2.5 重量份。当含量超过 3 重量份时，发热量变大。

本发明的橡胶组合物含有有机酸钴 (D)。有机酸钴 (D) 具有使帘线和橡胶发生交联的作用，因此，通过复合有机酸钴 (D)，帘线和橡胶之间的粘附力能得以提高。有机酸钴 (D) 的具体的实例为硬脂酸钴，环烷酸钴和新癸酸钴。

以 100 重量份的橡胶组分为基础，有机酸钴 (D) 的含量，换算成钴，至少为 0.05 重量

份，优选至少 0.1 重量份。当含量少于 0.05 重量份时，钢制帘线的涂层和橡胶之间的粘附力不足。同时，其含量为至多为 0.8 重量份，优选至多 0.2 重量份。当含量超过 0.8 重量份时，橡胶的氧化和降解显著且断裂性能变差。

对本发明的橡胶组合物，除了橡胶组分、硫(A)、间苯二酚或者改性间苯二酚缩聚物(B)、HMMPME 的部分缩聚物或者六甲氧基羟甲基密胺 HMMM 的部分缩聚物(C)和有机酸钴(D)之外，可以相应地加入增强剂，例如炭黑和二氧化硅，氧化锌，抗氧剂和硫化促进剂。

当混入炭黑作为增强剂时，以 100 重量份的橡胶组分为基础，炭黑的量优选为 50-75 重量份。当含量小于 50 重量份时，难以获得足够的增强效果、硬度和刚度。当含量超过 75 重量份时，发热量变大，橡胶组合物容易变硬，捏炼橡胶或者去梢的加工性能容易变差。

当混入二氧化硅作为增强剂时，以 100 重量份的橡胶组分为基础，二氧化硅的量优选至多为 15 重量份，更优选至多 2.5 重量份，进而优选至多 2 重量份，特别优选至多 1 重量份，甚至更为优选的是不含二氧化硅。当含量超过 15 重量份时，二氧化硅的分散性降低，不能获得足够的硬度。

抗氧化剂的实例是亚苯二胺型抗氧化剂，从能够有效地防止聚合物的氧化和降解考虑，优选使用亚苯二胺型抗氧化剂。

以 100 重量份的橡胶组分为基础，抗氧化剂的量优选为至少 0.5 重量份，更优选为至少 0.7 重量份。当含量少于 0.5 重量份时，不能防止聚合物的氧化和降解。同时，其含量优选为至多 2 重量份，更优选至多 1.5 重量份。当含量超过 2 重量份时，帘线的涂层被抗氧化剂破坏，且容易抑制与金属帘线的粘附力。

本发明的橡胶组合物涂覆在钢制帘线上以形成带束层，该带束层与其他轮胎部件层压在一起以形成未硫化轮胎，随后硫化以形成充气轮胎（例如，子午线轮胎）。这里，带束层指用于子午线轮胎并用来紧固胎体和增加轮胎面刚度的缓冲层。考虑到带束层由于轮胎压力而受到大的张力导致在带束层和另一个交错带束层之间由于滚动而产生大的扭曲，本发明的橡胶组合物最优选用于涂覆带束层中的钢制帘线。

本发明基于下面的实施例作详细地描述，但是本发明不受其限制。

实施例 1-3 和对照例 1-5

下面描述用于实施例和对照例中的各种化学制品。

天然橡胶：RSS#3

炭黑 N219：得自三菱化学公司的 LI

氧化锌：得自 Toho Zinc 有限公司的 Ginrei R

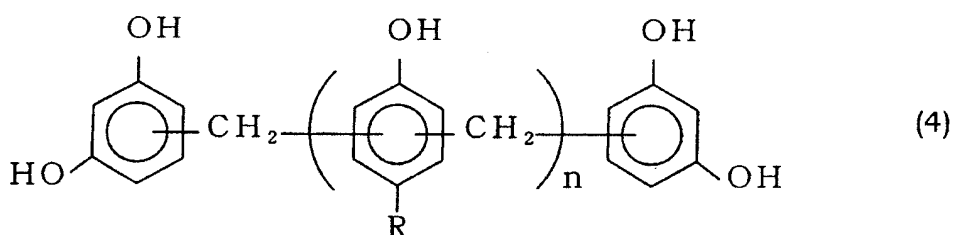
抗氧化剂：得自 Ohuchi Shinko 化学工业有限公司的 NOCRAC 6C

硬脂酸钴：得自 Dainippon 油墨和化学品公司的硬脂酸钴（含 10%的钴）

硫：得自 Tsurumi 化学品公司的硫

硫化促进剂 DCBS：得自 Ohuchi Shinko Chemical Industrial 有限公司的 Nocceler-DZ-G

改性间苯二酚树脂：得自住友化学公司的 Sumikanol 620(分子式 4)



六羟甲基密胺五甲基醚 (HMMPME) 的部分缩聚物：得自住友化学公司的 Sumikanol 507（混合物含有约 50%的含亚甲基物质，二氧化硅和油）

按照表 1 所示的组合物，除硫和硫化促进剂之外的各种化学制品通过 Banbury 混炼机捏炼。在经过捏炼得到的橡胶中加入硫和硫化促进剂，混合物用开放辊捏炼以得到未硫化的橡胶组合物。该未硫化的组合物在 150℃ 的温度下硫化 30 分钟以制备测试样品，对得到的测试样品进行如下的测试。

<硬度>

使用 JIS-A 硬度计测量所得测试样品的硬度。

<拉伸测试（断裂拉伸强度和断裂伸长）>

按照 JIS-K6251，使用 3 号哑铃进行拉伸测试，分别测量断裂拉伸强度 (MPa) 和断裂伸长 (%)。以相同的方法测量在 80℃ 的温度下热氧化和降解 96 小时得到的测试样品的断裂拉伸强度 (MPa) 和断裂伸长 (%)。

硬度、断裂拉伸强度和断裂伸长的测试结果见表 1。

用未硫化的橡胶组合物涂覆钢制帘线以形成带束层，然后在 150℃ 的温度下硫化 30 分钟以制备用于涂覆带束层钢制帘线的橡胶组合物。对获得的橡胶组合物进行下面的测试。

<粘附力测试（橡胶覆盖率和抗剥离性能）>

进行粘附力测试，分别测量橡胶组合物的橡胶覆盖率和抗剥离性能。橡胶覆盖率表示当钢制帘线和橡胶分离时，覆盖有橡胶的剥离面的比例（100%：整个表面被覆盖）。抗剥离性能是指用 Instron 公司制造的拉伸测试机测量从轮胎上切下的样品的剥离抗拉伸性能，它用以实施例 1 的测量值为 100 作为基准的系数表示。同样，以相同的方法测量在 80℃ 的温度和 95% 的湿度的条件下被热氧化和降解 150 小时的橡胶组合物的橡胶覆盖率和抗剥离性能。

橡胶覆盖率和抗剥离性能的评估结果示于表 1 中。

在使用未硫化的橡胶组合物涂覆钢制帘线来形成带束层后，带束层与其他轮胎部件一道层压形成未硫化轮胎，并硫化该轮胎以制备子午线轮胎。进行了下面的测试。

<再生脱离转鼓测试>

将轮胎防于烘箱中在 80℃ 下降解 3 周。此后，让轮胎以 80km/h 的速度在 JIS 标准的 140% 的最大载荷（最大内压条件）条件下在转鼓中运转，测量直到轮胎面发生膨胀时的行使距离，结果用以实施例 1 的测量值为 100 作为基准的系数表示。值越大，轮胎面（带束层）的耐用性越好，是有利的。

再生脱离转鼓测试的测试结果示于表 1 中。

表 1

	实施例			对照例				
	1	2	3	1	2	3	4	5
组合物（重量份）								
天然橡胶	100	100	100	100	100	100	100	100
炭黑 N219	65	65	65	65	65	65	65	65
氧化锌	10	10	10	10	10	10	10	10
抗氧化剂	1	1	1	1	1	1	1	1
硬脂酸钴	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.4	1.5
钴含量	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.4	0.15
硫	3.0	4.0	2.5	5.0	6.0	5.0	3.0	2.0
硫化促进剂	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
改性间苯二酚树脂	2.0	1.0	3.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0
HMMPME 部分缩聚物	1.5	1.0	2.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5
测定结果								
硬度	74	75	72	75	77	76	74	68
断裂拉伸强度（MPa）	25	24	22	20	20	19	24	19
热氧化和降解后	22	21	23	19	18	20	22	18
断裂伸长（%）	400	420	460	330	350	340	380	340
热氧化和降解后	350	290	370	200	180	220	350	170
橡胶覆盖率	95	95	80	95	90	95	60	55
湿热降解后	80	85	70	80	90	70	60	40
抗剥离性能	100	100	90	95	100	90	70	60
湿热降解后	70	75	65	80	80	80	50	40
转鼓测试的抗脱离性	100	95	100	50	40	50	50	50

按照本发明，通过在用于涂覆带束层钢制帘线的橡胶组合物中复合特定量的硫、间苯二酚或改性间苯二酚缩聚物、六羟甲基密胺五甲基醚的部分缩聚物或六甲氧基羟甲基密胺的部分缩聚物和有机酸钴，降低了橡胶组合物老化后的断裂性能的下降率，提高了对金属材料的粘附力，尤其是抑制了轮胎行使时橡胶组合物从钢制帘线脱离。