



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103131063 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201210485280. 0

(22) 申请日 2012. 11. 26

(30) 优先权数据

13/304428 2011. 11. 25 US

(73) 专利权人 固特异轮胎和橡胶公司

地址 美国俄亥俄州阿克伦东市场街
1 1 4 4 号

(72) 发明人 P. H. 桑兹特伦

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 李连涛 杨思捷

(56) 对比文件

GB 1151679 , 1969. 05. 14, 说明书第 1 页左
栏第 3 段至右栏第 2 段, 第 2 页左栏第 3 段至右栏
倒数第 1 段, 实施例 1-3.

CN 1986255 A, 2007. 06. 27, 说明书第 2 页第
8 段至第 5 页倒数第 5 段, 第 6 页倒数 1 段至第 7
页第 2 段.

CN 101395195 A, 2009. 03. 25, 说明书第 40
页第 2 - 5 段.

CN 101333308 A, 2008. 12. 31, 说明书第 9 页
第 4 段至 11 页第 9 段, 实施例 1-2.

审查员 周国营

(51) Int. Cl.

C08L 9/00(2006. 01)

C08L 7/00(2006. 01)

B60C 1/00(2006. 01)

C08K 13/06(2006. 01)

C08K 9/02(2006. 01)

C08K 7/04(2006. 01)

C08K 3/04(2006. 01)

C08K 3/36(2006. 01)

C08J 5/04(2006. 01)

C08J 5/06(2006. 01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

含有内帘线增强橡胶层的轮胎

(57) 摘要

本发明涉及含有内帘线增强橡胶层的轮胎。

1. 包含帘线增强橡胶复合材料内层的轮胎,其特征在於所述复合材料包含,基於每 100 重量份橡胶的重量份数(phr):

(A) 橡胶组合物,其包含:

(1) 弹性体,其由下列组成:

(a) 0 至 70phr 的天然顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶,

(b) 20 至 95phr 的合成顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶,和

(c) 5 至 15phr 的反式 1,4- 聚异戊二烯橡胶,

(2) 微粒橡胶补强填料,其量为 20 至 70phr,其包含

(a) 橡胶补强炭黑,或

(b) 沉淀二氧化硅,或

(c) 含有 5 至 45phr 所述沉淀二氧化硅的橡胶补强炭黑和沉淀二氧化硅的组合;

(B) 被所述橡胶组合物包围的至少一个帘线,其中所述帘线各自包含至少一根长丝,其中所述长丝包含如下:

(1) 黄铜涂布的钢长丝。

2. 权利要求 1 的轮胎,其特征在於所述橡胶组合物含有用於所述沉淀二氧化硅的偶联剂,所述偶联剂具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基反应的部分和可与所述天然顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶、合成顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶和反式 1,4- 聚异戊二烯橡胶相互作用的另外不同部分。

3. 权利要求 1 的轮胎,其特征在於所述弹性体由下列组成:

(A) 20 至 70phr 天然顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶,

(B) 30 至 70phr 合成顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶,和

(C) 5 至 15phr 反式 1,4- 聚异戊二烯橡胶。

4. 权利要求 3 的轮胎,其特征在於所述橡胶组合物含有用於所述沉淀二氧化硅的偶联剂,所述偶联剂具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基反应的部分和可与所述天然顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶、合成顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶和反式 1,4- 聚异戊二烯橡胶相互作用的另外不同部分,

其中所述反式 1,4- 聚异戊二烯橡胶具有包含至少 90% 反式 1,4- 异构体单元的微结构,和

其中所述天然和合成顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶具有包含至少 90% 顺式 1,4- 异构体单元的微结构。

5. 权利要求 1 的轮胎,其特征在於所述弹性体由下列组成:

(A) 20 至 95phr 合成顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶,和

(B) 5 至 15phr 反式 1,4- 聚异戊二烯橡胶。

6. 权利要求 5 的轮胎,其特征在於所述橡胶组合物含有用於所述沉淀二氧化硅的偶联剂,所述偶联剂具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基反应的部分和可与所述天然顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶、合成顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶和反式 1,4- 聚异戊二烯橡胶相互作用的另外不同部分。

7. 权利要求 1 的轮胎,其特征在於所述帘线包含至少一种黄铜涂布的钢长丝并且不包含有机长丝。

-
8. 权利要求 1 的轮胎,其特征在于所述补强填料是橡胶补强炭黑。
 9. 权利要求 1 的轮胎,其特征在于所述轮胎包含胎体帘布层和周向胎面带束层中的至少一种。

含有帘线增强橡胶层的轮胎

发明领域

[0001] 本发明涉及含有帘线增强橡胶层轮胎。

[0002] 发明背景

[0003] 充气橡胶轮胎通常用含有帘线增强材料的部件,例如胎体帘布层(carass plies)和周向胎面带束层(belt plies)制备。这样的帘线增强材料可以例如包括(composed of)绞合(成缆)在一起以形成帘线的许多长丝。

[0004] 例如,胎面带束帘布层可以是在周向胎面橡胶层下方并位于轮胎胎面和轮胎胎体之间的金属帘线增强橡胶层,用以增加轮胎构造的稳定性并由此提高尺寸完整性。这样的轮胎构造是本领域技术人员公知的。

[0005] 这样的周向带束帘布层或金属帘线增强橡胶层可例如包含被天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶组合物包围的许多黄铜涂布的钢线帘线或织物帘线形式的增强材料。这样的织物帘线可以是例如许多根尼龙、聚酯、人造丝和芳族聚酰胺长丝中的至少一种长丝。

[0006] 天然顺式 1,4-聚异戊二烯弹性体常用于帘线增强橡胶层以促进未硫化橡胶的生胶强度(green strength)、成型粘着强度(building tack strength)和与帘线的粘合以及促进硫磺硫化的橡胶组合物的抗割裂生长和抗撕裂性。

[0007] 合成顺式 1,4-聚异戊二烯弹性体被认为在促进对轮胎的帘线增强橡胶层重要的上述物理性质方面较不有效,特别是在上述合意的生胶强度和成型粘着(例如用于轮胎硫化过程中的轮胎成型和成形)方面。

[0008] 一项挑战和本发明的一个显著方面是评估为此目的用合成顺式 1,4-聚异戊二烯弹性体部分替代一部分天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶,即用于轮胎部件的帘线增强橡胶组合物。

[0009] 在本发明的描述中,术语“phr”在使用时是指“每 100 重量份橡胶的材料重量份”。除非另行指明,术语“橡胶”和“弹性体”可互换使用。除非另行指明,术语“橡胶组合物”和“配混物(compound)”可互换使用。

[0010] 发明概述和实践

[0011] 根据本发明,提供含有包含(comprised of)帘线增强橡胶复合材料内层的部件的轮胎,其中所述复合材料包含,基于每 100 重量份橡胶的重量份数(phr):

[0012] (A) 橡胶组合物,其包含:

[0013] (1) 弹性体,其包含:

[0014] (a) 0 至大约 70,或大约 20 至大约 70phr 的天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶,

[0015] (b) 大约 20 至大约 95,或大约 30 至大约 70phr 的合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶,和

[0016] (c) 大约 2 至大约 20,或大约 5 至大约 15phr 的反式 1,4-聚异戊二烯橡胶,

[0017] (2) 微粒橡胶补强填料,其量为大约 20 至大约 70 phr,其包含

[0018] (a) 橡胶补强炭黑,或

[0019] (b) 沉淀二氧化硅,或

[0020] (c) 含有大约 5 至 45 phr 所述沉淀二氧化硅的橡胶补强炭黑和沉淀二氧化硅的组合；

[0021] 任选还含有用于所述沉淀二氧化硅(当所述橡胶组合物含有所述沉淀二氧化硅时)的偶联剂,所述偶联剂具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基(例如硅烷醇基团)反应的部分和可与所述天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶、合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶和反式 1,4-聚异戊二烯橡胶相互作用的另外不同部分,和

[0022] (B) 被所述橡胶组合物包围的至少一个帘线,优选许多平行帘线,它们优选基本相互平行排列,

[0023] 其中所述帘线各自包含至少一根长丝,或许多成缆(绞在一起)的长丝,

[0024] 其中所述长丝包含如下:

[0025] (1) 金属长丝,其包含黄铜涂布的钢长丝,或

[0026] (2) 有机长丝,其包含尼龙、聚酯、人造丝和芳族聚酰胺长丝中的至少一种。

[0027] 在一个优选实施方案中,所述帘线包含所述黄铜涂布的钢长丝(因此不包括所述有机长丝,即包含尼龙、聚酯、人造丝和芳族聚酰胺长丝中的至少一种的帘线)。

[0028] 在一个实施方案中,该橡胶层从其是位于周向外橡胶胎面和支承内橡胶胎体之间的周向橡胶层的意义上说是带束层。

[0029] 在一个实施方案中,该橡胶层是胎体帘布层,通常从充气轮胎胎体的胎圈延伸至胎圈(贯穿轮胎的冠部)。

[0030] 在一个实施方案中,所述橡胶组合物含有在橡胶组合物内原位形成的亚甲基给体与亚甲基受体化合物的树脂状反应产物(在橡胶组合物内由所述亚甲基给体与亚甲基受体的反应形成),以促进低应变刚度(促进橡胶组合物在低应变或动态伸长下的刚度)和硫化后与轮胎帘线的粘合(cured adhesion to tire cords)。这样的亚甲基给体可以包含例如六甲氧基甲基三聚氰胺,且所述亚甲基受体可以包含例如未改性的线性酚醛清漆树脂和改性线性酚醛清漆树脂、间苯二酚及其混合物中的至少一种。

[0031] 在一个实施方案中,对包含黄铜涂布的钢长丝的帘线而言,所述橡胶组合物含有钴或铅盐以促进改进的与黄铜涂布的钢长丝的原始和老化粘合。这样的钴或铅盐可以包含例如大约 0.05 至大约 5 phr 的量的钴或铅环烷酸盐和钴或铅新癸酸盐中的至少一种。

[0032] 在金属帘线增强橡胶组合物的橡胶组合物中使用任选的铅或钴盐,特别是环烷酸钴的重要意义在本文中被认为是有益于促进良好的帘线粘合,特别是在黄铜或青铜涂布的钢丝用于帘线的情况下。

[0033] 本发明的一个显著方面或实施方案是在含有帘线增强材料的配混物中用由顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶和合成反式 1,4-聚异戊二烯橡胶构成的合成聚异戊二烯弹性体的组合完全替代天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶,特别是在使用黄铜涂布的钢长丝的帘线时。

[0034] 另一实施方案是在含有帘线增强材料的配混物中使用含有由聚异戊二烯弹性体的组合(其包含天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶、合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶和反式 1,4-聚异戊二烯橡胶)构成的弹性体的橡胶,特别是在使用黄铜涂布的钢长丝的帘线时。

[0035] 本发明还包含以下方面:

[0036] 1. 包含帘线增强橡胶复合材料内层的轮胎,其中所述复合材料包含,基于每 100 重量份橡胶的重量份数(phr):

- [0037] (A) 橡胶组合物,其包含:
- [0038] (1) 弹性体,其包含:
- [0039] (a) 0 至大约 70phr 的天然顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶,
- [0040] (b) 大约 20 至大约 95phr 的合成顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶,和
- [0041] (c) 大约 2 至大约 20phr 的反式 1,4- 聚异戊二烯橡胶,
- [0042] (2) 微粒橡胶补强填料,其量为大约 20 至大约 70 phr,其包含
- [0043] (a) 橡胶补强炭黑,或
- [0044] (b) 沉淀二氧化硅,或
- [0045] (c) 含有大约 5 至 45 phr 所述沉淀二氧化硅的橡胶补强炭黑和沉淀二氧化硅的组合;
- [0046] (B) 被所述橡胶组合物包围的至少一个帘线,其中所述帘线各自包含至少一根长丝,其中所述长丝包含如下:
- [0047] (1) 金属长丝,其包含黄铜涂布的钢长丝,或
- [0048] (2) 有机长丝,其包含尼龙、聚酯、人造丝和芳族聚酰胺长丝中的至少一种。
- [0049] 2. 方面 1 的轮胎,其中所述橡胶组合物含有用于所述沉淀二氧化硅的偶联剂,所述偶联剂具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基反应的部分和可与所述天然顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶、合成顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶和反式 1,4- 聚异戊二烯橡胶相互作用的另外不同部分。
- [0050] 3. 方面 1 的轮胎,其中所述弹性体包含:
- [0051] (A) 大约 20 至 大约 70 phr 天然顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶,
- [0052] (B) 大约 30 至大约 70 phr 合成顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶,和
- [0053] (C) 大约 5 至大约 15 phr 反式 1,4- 聚异戊二烯橡胶。
- [0054] 4. 方面 3 的轮胎,其中所述橡胶组合物含有用于所述沉淀二氧化硅的偶联剂,所述偶联剂具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基反应的部分和可与所述天然顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶、合成顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶和反式 1,4- 聚异戊二烯橡胶相互作用的另外不同部分。
- [0055] 5. 方面 1 的轮胎,其中所述弹性体包含:
- [0056] (A) 20 至大约 95 phr 合成顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶,和
- [0057] (B) 大约 5 至大约 15 phr 反式 1,4- 聚异戊二烯橡胶。
- [0058] 6. 方面 5 的轮胎,其中所述橡胶组合物含有用于所述沉淀二氧化硅的偶联剂,所述偶联剂具有可与所述沉淀二氧化硅上的羟基反应的部分和可与所述天然顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶、合成顺式 1,4- 聚异戊二烯橡胶和反式 1,4- 聚异戊二烯橡胶相互作用的另外不同部分。
- [0059] 7. 方面 1 的轮胎,其中所述反式 1,4- 聚异戊二烯具有包含至少 90% 反式 1,4- 异构体单元的微结构。
- [0060] 8. 方面 1 的轮胎,其中所述天然和合成顺式 1,4- 聚异戊二烯具有包含至少 90% 顺式 1,4- 异构体单元的微结构。
- [0061] 9. 方面 2 的轮胎,其中所述反式 1,4- 聚异戊二烯具有包含至少 90% 反式 1,4- 异构体单元的微结构。

[0062] 10. 方面 4 的轮胎,其中所述反式 1,4-聚异戊二烯具有包含至少 90% 反式 1,4-异构体单元的微结构。

[0063] 11. 方面 6 的轮胎,其中所述反式 1,4-聚异戊二烯具有包含至少 90% 反式 1,4-异构体单元的微结构。

[0064] 12. 方面 1 的轮胎,其中所述帘线包含至少一种黄铜涂布的钢长丝并且不包含所述有机长丝。

[0065] 13. 方面 2 的轮胎,其中所述帘线包含至少一种黄铜涂布的钢长丝并且不包含所述有机长丝。

[0066] 14. 方面 3 的轮胎,其中所述帘线包含至少一种黄铜涂布的钢长丝并且不包含所述有机长丝。

[0067] 15. 方面 1 的轮胎,其中所述帘线包含尼龙、聚酯、人造丝和芳族聚酰胺长丝中的至少一种并且不包含金属长丝。

[0068] 16. 方面 2 的轮胎,其中所述帘线包含尼龙、聚酯、人造丝和芳族聚酰胺长丝中的至少一种并且不包含金属长丝。

[0069] 17. 方面 3 的轮胎,其中所述帘线包含尼龙、聚酯、人造丝和芳族聚酰胺长丝中的至少一种并且不包含金属长丝。

[0070] 18. 方面 1 的轮胎,其中所述补强填料是橡胶补强炭黑。

[0071] 19. 方面 2 的轮胎,其中所述补强填料是橡胶补强炭黑和沉淀二氧化硅的所述组合。

[0072] 20. 方面 1 的轮胎,其中所述轮胎部件包含胎体帘布层和周向胎面带束层中的至少一种。

[0073] 过去已提出包含反式 1,4-聚异戊二烯橡胶与天然和 / 或合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶的无帘线增强材料的橡胶组合物作为胎面基部橡胶组合物,即外胎冠橡胶层下方的橡胶层。例如参见美国专利 No. 5,284,195。

[0074] 要求该金属帘线增强橡胶复合材料的橡胶组合物的橡胶用包含天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶、合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶和合成反式 1,4-聚异戊二烯橡胶的上述合成聚异戊二烯弹性体组合替代天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶(由此排除其它弹性体)的一个重要意义是,促进例如未硫化的橡胶组合物的生胶强度和粘着(成型粘着)强度和硫化橡胶组合物与上述帘线,特别是黄铜涂布的钢长丝的帘线的粘合,以及改进硫化橡胶组合物的抗割裂生长性,所有这些都不同于过去的做法。

[0075] 在实践中公认的是,合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶与天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶的区别在于通常具有未硫化橡胶的较差的生胶强度和通常略低的(例如成型)粘着强度。

[0076] 在实践中,反式 1,4-聚异戊二烯橡胶独特地为一种合成聚异戊二烯聚合物,其在未硫化状态下具有大约 60℃ 的相对较低的软化点,这远低于大约 140℃ 至大约 180℃ 的在密闭式炼胶机中的常规橡胶混合温度。此外,由于其结晶度,其在室温(例如 23℃ 下)比大多数其它橡胶更像热塑性聚合物或树脂,这促进在密闭式炼胶机中的更高混合剪切并由此具有改进补强填料在该橡胶组合物中的分散的潜力。但是,部分由于其在聚合物骨架中含有许多碳-碳双键,其可以合适地与弹性体共混和硫磺共硫化以产生硫化橡胶组合物。

[0077] 通常,反式 1,4-聚异戊二烯的至少 90,最通常和优选至少 95%的异戊二烯重复单元包含反式 1,4-异构体微结构,并在其未硫化状态下具有大约 50℃至大约 70℃的熔点,与此相反,顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶具有至少大约 90,更通常至少大约 95%的顺式 1,4-异构体微结构。

[0078] 可以例如通过红外分析测定反式 1,4-异构体含量。可以例如通过本领域技术人员已知的常规方法通过差示扫描量热分析以 10℃/分钟的加热速率测定其熔点(T_m)。可以使用如 DuPont 9900 仪器之类的仪器。尽管术语“熔点”被认为更准确是指 T_m ,但在一些情况下在本文中其可能是指软化点。其玻璃化转变温度(T_g)可以为例如大约 -65 至大约 -75℃。

[0079] 任选亚甲基受体化合物添加剂可用于金属帘线增强橡胶组合物,亚甲基给体化合物与其在橡胶组合物内原位反应形成树脂产物。可用作亚甲基受体的代表性化合物包括线性酚醛清漆树脂,特别是改性线性酚醛清漆树脂。在例如美国专利 Nos. 6,605,670、6,472,457、5,945,500、5,936,056、5,688,871、5,665,799、5,504,127、5,405,897、5,244,725、5,206,389、5,194,513、5,030,692、4,605,696、4,436,853 和 4,092,455 中提到多种亚甲基受体。

[0080] 亚甲基受体化合物在橡胶组合物中的量可变,在一定程度上取决于所用亚甲基给体化合物的量以及亚甲基受体化合物本身的选择,和亚甲基给体化合物与亚甲基受体化合物的所需比率。例如,作为所述亚甲基给体与亚甲基受体的所述树脂状反应产物的组分的亚甲基受体化合物的量可以为大约 0.1 至大约 5,或大约 0.5 至大约 3 phr。

[0081] 亚甲基受体化合物与亚甲基给体化合物的重量比可以为例如大约 5/1 至大约 1/5。

[0082] 用于帘线增强橡胶复合材料的橡胶组合物的亚甲基给体化合物和亚甲基受体化合物的组合在本文中被认为有益于促进硫化橡胶组合物的高的低应变刚度(在 100℃下在 1 至 10% 应变下的 G' 储能模量)值和橡胶组合物与增强帘线的良好粘合。

[0083] 与二氧化硅偶联剂一起使用沉淀二氧化硅增强材料的一个重要意义在本文中被认为有益于促进橡胶组合物的低滞后。

[0084] 为了评估本发明,要考虑包括未硫化的橡胶组合物的生胶强度和成型粘着强度以及硫化橡胶组合物的抗割裂生长性和帘线粘合性在内的物理性质。在轮胎成型工艺中使用本发明的弹性体共混物时,根据规定的试验程序至少 5 牛顿(5N)的粘着值被认为足以适合所有轮胎成型用途。另一焦点集中于除线粘合外不仅改进生胶强度和割裂生长,还同时保持 5N 的粘着强度最低值的能力。

[0085] 参照下列实施例进一步例示本发明的实践,它们意在代表而非限制本发明的范围。除非另行指明,份数和百分比按重量计。

[0086] 实施例 I

[0087] 制备橡胶样品以评估对黄铜涂布的钢长丝增强材料在橡胶组合物中的复合材料而言用反式 1,4-聚异戊二烯橡胶替代合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶。

[0088] 为了这种评估,评估橡胶样品 A 至 E。

[0089] 对照橡胶样品 A 以天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶为其弹性体组分制备。

[0090] 对照橡胶样品 B 以合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶为其弹性体组分制备。

[0091] 分别用 5、10 和 20 phr 的反式 1,4-聚异戊二烯聚合物替代对照橡胶样品 B 的合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶以制备实验橡胶样品 C、D 和 E。

[0092] 通过在密闭式炼胶机中在一系列相继混合步骤中共混成分、同时在混合步骤之间将该橡胶混合物压片并冷却至低于 40°C，制备橡胶组合物。所述相继混合步骤包括第一非生产性混合步骤、接着生产性混合步骤(其中加入硫和促进剂)。

[0093] 这样的后继非生产性和生产性橡胶混合步骤是本领域技术人员公知的。

[0094] 除非另行指明，橡胶样品 A 至 E 的基本配方以重量份显示在下表 1 中。

[0095]

表 1	
第一非生产性混合步骤(NPI)	份数
合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶 ¹	100, 95, 90, 80
天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶 ²	100, 0
合成反式 1,4-聚异戊二烯橡胶 ³	0, 5, 10, 20
炭黑(N347) ⁴	45
沉淀二氧化硅 ⁵	15
二氧化硅偶联剂 ⁶	1
橡胶加工油	1.5
脂肪酸 ⁷	2
氧化锌	2
新癸酸钴	0.1
抗降解剂	4.5
生产性混合步骤(P)	
硫(80%活性)	5
硫磺硫化促进剂 ⁸	0.8

[0096] ¹合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶，来自 The Goodyear Tire & Rubber Company 的 NAT™ 2200

[0097] ²天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶，TSR10

[0098] ³合成反式 1,4-聚异戊二烯橡胶，来自 Kuraray 的 TPR™ 301

[0099] ⁴橡胶补强炭黑(N347)，ASTM 名称

[0100] ⁵沉淀二氧化硅，来自 Rhodia 的 Zeosil™ 1165

[0101] ⁶二氧化硅偶联剂，来自 Evonic 的 Si266™，包含在多硫化物桥中具有平均大约 2 至大约 2.6 个连接硫原子的双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物

[0102] ⁷主要包含硬脂酸、棕榈酸和油酸的脂肪酸

[0103] ⁸亚磺酰胺促进剂，如叔丁基苯并噻唑亚磺酰胺。

[0104] 下表 2 显示基于表 1 的基础配方的橡胶样品 A 至 E 的硫化性能和各种物理性质。如果适当，橡胶样品在大约 150°C 下硫磺硫化大约 32 分钟。

[0105]

表 2

	份数 (phr)				
	对照物	Exp'l 橡胶样品			
弹性体	A	B	C	D	E
天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶	100	0	0	0	0
合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶	0	100	95	90	80
合成反式 1,4-聚异戊二烯橡胶	0	0	5	10	20
<u>性质</u>					
粘着强度 ¹ , 成型粘着(N)	20.7	9.4	12.4	12.6	7.2
<u>生胶强度² (MPa)</u>					
40%啞铃模量	0.34	0.33	0.58	1.04	1.8
240%啞铃模量	0.55	0.32	0.71	1.09	3.37
<u>割裂生长³, 最初在 23°C</u>					
毫米(mm)/60 分钟	19.3	18.4	16.4	12.8	12.8
<u>钢丝帘线粘合(SWAT)⁴ 23°C, (N)</u>					
力(N), 原始	578	593	644	645	592
钢丝的橡胶覆盖百分比(%)	90	85	85	95	80
力(N), 在 90°C 水中老化 10 天	537	537	578	566	497
钢丝的橡胶覆盖百分比(%)	55	35	45	45	35
力(N), 在氮气中, 120°C 老化 10 天	662	775	799	807	687
钢丝的橡胶覆盖百分比(%)	90	90	95	95	90
<u>流变仪, 150°C (MDR)⁵</u>					
A 扭矩 (dNm)	22.2	24.6	25.2	24.6	24.6
T90, 分钟	10.2	12.6	12.4	12.2	11.6
<u>RPA⁶</u>					
储能模量(G'), 1%应变, KPa	2722	4025	4054	3857	3794
储能模量(G'), 10%应变, KPa	1599	1930	1970	1899	1895
Tan delta, 10%应变	0.145	0.174	0.170	0.173	0.183
<u>应力-应变: ATS, 32 min, 150°C⁷</u>					
拉伸强度 (MPa)	16.6	16.6	15.1	15	16.4
(最终)致断伸长 (%)	313	333	300	301	335
200%模量, 环 (MPa)	10.6	10.5	10.7	10.5	10.2
<u>回弹, 100°C</u>					
硬度, 肖氏 A, 100°C	66	62	62	61	59
撕裂强度 ⁸ , (N) 在 95°C	67	72	73	72	72
	63	60	50	45	48

[0106] ¹根据对两个未硫化橡胶样品之间的界面粘着的正压粘着试验测得的粘着强度——通过在环境室温(例如 23°C)下拉开已用 0.2 MPa (30 psi) 的压力压在一起 30 秒、

接着释放压力的两个未硫化橡胶样品。以牛顿(N) 力为单位测量拉开样品的力。

[0107] ²生胶强度：使用从模制配混物片上冲出(切出)的哑铃体在 23℃ 下测试和以 508 cm/min 的拉伸速率测试未硫化样品,并测量以 MPa 报道的拉伸力

[0108] ³ 通过橡胶样品的连续动态弯曲测得的割裂生长速率并测量针对 23℃ 下的弯曲分钟在表中以毫米(mm) 表示的裂纹生长速率

[0109] ⁴通过将黄铜涂布的钢丝帘线嵌在橡胶组合物中进行的标准钢丝和织物帘线粘合试验 (SWAT)。然后在指示温度下硫化橡胶 / 帘线样品。根据 ASTM D2229-73 对橡胶样品中的各帘线施以拉拔试验。拉拔试验的结果以牛顿表示。报道钢丝帘线的橡胶覆盖百分比,其中 100% 覆盖是合意的,尽管难以获得。该钢丝帘线是黄铜涂布的钢丝。

[0110] ⁵通过 Moving Die Rheometer 仪器 (MDR) 测得的数据

[0111] ⁶通过 Rubber Process Analyzer 仪器 (RPA) 测得的数据

[0112] ⁷通过 Instron Corporation 的 Automated Testing System 仪器 (ATS) 测得的数据

[0113] ⁸撕裂强度(剥离强度粘合试验),用于测定两个橡胶组合物样品之间的界面粘合。特别地,通过将一种橡胶组合物以相对于未撕裂的试样成直角从另一种上拉离,测定这样的界面粘合——使用 Instron 仪器将橡胶组合物的两端以 180° 角相互拉开。通过在样品之间放置 Mylar™膜,促进橡胶样品之间界面处的接触面积,在该膜中具有切出窗口以便两个橡胶样品能够相互接触,此后样品一起硫化且这两种橡胶组合物的所得复合材料用于剥离强度试验。

[0114] 从表 2 中可以看出,含有 100 phr 合成顺式 1, 4- 聚异戊二烯的对照橡胶样品 B 与含有 100 phr 天然橡胶的对照橡胶样品 A 相比,合成顺式 1, 4- 聚异戊二烯橡胶表现出下列重要的对比缺点,即未硫化橡胶组合物的较低粘着强度和较低生胶强度。未硫化橡胶配混物的这两种性质(特别是在其用在含帘线的轮胎部件,如帘布层或带束层配混物中时)严重阻碍与轮胎帘线一起的成形压延过程,其中需要较高生胶强度才能保持适当的帘线间隔,此外在轮胎成型工艺中,橡胶组合物的生胶强度和粘着对构造用于轮胎部件的均匀橡胶 / 帘线复合材料而言是重要物理性质。生胶强度在硫化模具中的硫化过程中发生的轮胎成形过程中也非常重要。在成型粘着和 / 或生胶强度的不足造成轮胎最终硫化后的较差轮胎均匀性以致帘线在帘布层或带束层配混物中具有不均匀间隔的意义上,这被认为有意义。

[0115] 从表 2 中也可以看出,如表 2 中报道的较高值所示,5 phr 反式 1, 4- 聚异戊二烯添加到合成顺式 1, 4- 聚异戊二烯中(实验橡胶样品 C) 或 10 phr 反式 1, 4- 聚异戊二烯添加到合成顺式 1, 4- 聚异戊二烯中(实验橡胶样品 D) 可提供未硫化橡胶的粘着强度和生胶强度的显著改进。

[0116] 但是,可进一步观察到,20 phr 反式 1, 4- 聚异戊二烯添加到合成顺式 1, 4- 聚异戊二烯中(实验橡胶样品 E) 对粘着强度具有不利影响,即使进一步改进生胶强度。

[0117] 就试验进行 60 分钟后观察到的较低割裂生长值而言,表 2 中对实验橡胶样品 C、D 和 E 报道的结果也显示抗割裂生长性(割裂生长速率) 的显著改进。

[0118] 在原始钢丝粘合以及在样品在 90℃ 水中老化 10 天或在氮气气氛中在 120℃ 下老化 10 天后测得的钢丝粘合方面,就分别含有 5 和 10 phr 反式 1, 4- 聚异戊二烯的实验橡胶样品 C 和 D 的改进的钢丝粘合而言,观察到另一显著的积极结果。但是,进一步观察到,在 20

phr 反式 1, 4- 聚异戊二烯含量下, 即对实验橡胶样品 E 而言, 钢丝粘合在老化前相等并在钢丝粘合试验前已施加任一老化条件后显著降低。这些结果表明, 在不存在天然顺式 1, 4- 聚异戊二烯的情况下与合成顺式 1, 4- 聚异戊二烯共混时, 反式 1, 4- 聚异戊二烯的最大使用上限低于 20 phr。就在与合成顺式 1, 4- 聚异戊二烯共混的 5 或 10 phr 反式 1, 4- 聚异戊二烯含量下, 可观察到与含有 100 phr 天然顺式 1, 4- 聚异戊二烯的对照配混物(对照橡胶样品 A)相比时改进的粘着和生胶强度以及改进的原始和老化钢丝粘合的意义上, 这被认为有意义。

[0119] 实施例 II

[0120] 制备橡胶样品以评估用合成反式 1, 4- 聚异戊二烯橡胶替代 10% 天然顺式 1, 4- 聚异戊二烯橡胶。

[0121] 为了这种评估, 评估橡胶对照样品 F 至对比橡胶样品 G, 结果显示在表 3 中。

[0122] 对照橡胶样品 F 以天然顺式 1, 4- 聚异戊二烯橡胶(100 phr) 为其弹性体组分制备。

[0123] 对比橡胶样品 G 以 90 phr 天然顺式 1, 4- 聚异戊二烯橡胶和 10 phr 合成反式 1, 4- 聚异戊二烯橡胶为其弹性体组分制备。进行这种比较, 因为在前一实施例(实施例 I) 中显示, 将 10 phr 反式 1, 4- 聚异戊二烯添加到合成顺式 1, 4- 聚异戊二烯中在原始和老化状态下都提供改进的粘着和生胶强度、改进的抗割裂生长性和改进的钢丝粘合。

[0124] 如实施例 I 中那样制备橡胶组合物。

[0125] 下表 3 显示基于实施例 I 的表 1 中所示的基础配方的橡胶样品 F 和 G 的硫化性能和各种物理性质。如果适当, 橡胶样品在大约 150℃ 下硫磺硫化大约 32 分钟。

[0126]

表 3

	橡胶样品的份数 (phr)	
	对照	对比
<u>弹性体</u>	<u>E</u>	<u>G</u>
天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶	100	90
合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶	0	0
合成反式 1,4-聚异戊二烯橡胶	0	10
<u>性质</u>		
粘着强度 ¹ , 成型粘着(N)	18.1	6.2
<u>生胶强度² (MPa)</u>		
40%啞铃模量	0.4	0.81
120%啞铃模量	1.04	1.65
割裂生长 ³ , 最初在 23℃, 毫米(mm)/60 分钟	22	16.3
<u>钢丝帘线粘合(SWAT)⁴ 23℃, (N)</u>		
力(N), 原始	593	578
力(N), 在 90℃水中老化 10 天	610	585
力(N), 在氮气中, 120℃老化 10 天	687	647
<u>流变仪, 150℃ (MDR)</u>		
Δ 扭矩 (dNm)	22.7	23.3
T90, 分钟	12.2	12.5
<u>应力-应变: ATS, 32 min, 150℃⁵</u>		
拉伸强度 (MPa)	18.2	16.5
(最终)致断伸长 (%)	347	319
200%模量, 环 (MPa)	10.3	16.9
回弹, 100℃	62	61
硬度, 肖氏 A, 100℃	67	68
撕裂强度 ⁶ , (N) 在 95℃	74	69

[0127] 从表 3 中可以看出, 尽管 10 phr 合成反式 1, 4- 聚异戊二烯的添加改进天然顺式 1, 4- 聚异戊二烯的割裂生长和生胶强度, 但降低在原始和老化状态下的粘着强度和钢丝粘合。这明显不同于如实施例 I 中观察到的同样将 10 phr 反式 1, 4- 聚异戊二烯添加到合成顺式 1, 4- 聚异戊二烯中。

[0128] 总之得出结论, 合成反式 1, 4- 聚异戊二烯分别添加到合成和天然顺式 1, 4- 聚异戊二烯中在粘着强度和钢丝粘合方面产生不同结果, 而对生胶强度和抗割裂生长性的积极影响类似。

[0129] 实施例 III

[0130] 制备橡胶样品以评估用选自合成顺式 1,4-聚异戊二烯和合成反式 1,4-聚异戊二烯的合成聚异戊二烯弹性体替代天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶。

[0131] 为了这种评估,评估橡胶样品 H 至 O,结果显示在表 4 中。

[0132] 实验橡胶样品 H 含有 100 phr 合成顺式 1,4-聚异戊二烯,而橡胶样品 J、L 和 N 以包含天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶和合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶的组合的两种聚异戊二烯弹性体为它们的弹性体组分制备。

[0133] 实验橡胶样品 K、M 和 O 以包含天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶、合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶和合成反式 1,4-聚异戊二烯橡胶的组合的三种聚异戊二烯弹性体为它们的弹性体组分制备。

[0134] 实验橡胶样品 I 以包含合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶和合成反式 1,4-聚异戊二烯橡胶的组合的两种聚异戊二烯弹性体为其弹性体组分制备。

[0135] 以实施例 I 的方式制备橡胶组合物。

[0136] 下表 4 显示基于实施例 I 的表 1 的基础配方的橡胶样品 H 至 O 的硫化性能和各种物理性质。如果适当,橡胶样品在大约 150℃ 下硫磺硫化大约 32 分钟。

[0137]

表 4

弹性体	份数 (phr)							
	Exp'l 橡胶样品							
	H	I	J	K	L	M	N	O
天然顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶	0	0	25	20	50	45	75	70
合成顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶	100	90	75	70	50	45	25	20
合成反式 1,4-聚异戊二烯橡胶	0	10	0	10	0	10	0	10
性质								
粘着强度 ¹ , 成型粘着(N)	8.4	10.3	11.5	9.1	16.6	6.8	14.6	7.2
生胶强度 ² (MPa)								
40%哑铃模量	0.33	0.73	0.41	0.84	0.36	0.8	0.45	0.81
120%哑铃模量	0.49	1.2	0.98	1.62	0.73	1.84	1.45	1.8
割裂生长 ³ , 最初在 23℃毫米(mm)/60 分钟	21.3	18.9	21.2	19.9	21.1	17.4	21.4	18.3
钢丝帘线粘合(SWAT) ⁴ 23℃, (N)								
力(N), 原始	549	628	589	588	546	564	550	595
力(N), 在 90℃水中老化 10 天	573	615	578	631	600	634	647	668
力(N), 在氮气中在 120℃老化 10 天	729	739	760	859	731	782	721	757
流变仪, 150℃ (MDR) ⁵								
A 扭矩 (dNm)	25.6	24.8	24.2	24.2	23.6	24	23	23.3
T90, 分钟	14.8	14.4	14.3	14	13.6	13.4	12.7	12.8
RPA ³								
储能模量(G'), 1%应变, KPa	4276	4102	4110	4078	3734	3906	3299	3586
储能模量(G'), 10%应变, KPa	2221	2190	2179	2183	2063	2136	1296	2050
Tan delta, 10%应变	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14
应力-应变: ATS, 32 min, 150℃ ⁶								
拉伸强度 (MPa)	18.6	16.4	17.7	19.1	18.1	15.5	18.1	16
(最终)致断伸长 (%)	384	345	360	391	363	316	357	315
200%模量, 环 (MPa)	9.85	9.69	10	9.81	10	10.1	10	10.3
回弹, 100℃	58	58	60	58	61	58	61	61
硬度, 肖氏 A, 100℃	71	70	69	70	68	70	69	69
撕裂强度 ⁶ , (N) 在 95℃	51	51	48	50	63	58	63	65

[0138] 从表 4 中可以看出, 如对照橡胶样品 H 和 I 看出, 将 10 phr 合成反式 1, 4- 聚异戊二烯添加到仅合成顺式 1, 4- 聚异戊二烯中实现粘着强度的改进。但是, 如实验橡胶样品 K、M 和 O 看出, 将 10 phr 合成反式 1, 4- 聚异戊二烯添加到合成顺式 1, 4- 聚异戊二烯和天然顺式 1, 4- 聚异戊二烯的共混物中造成一定程度的粘着强度损失, 但是, 基于未硫化橡胶组合物的之前报道的至少 5 牛顿的粘着强度最低目标值, 这仍被视为充足。相反, 10 phr

反式 1, 4- 聚异戊二烯添加到所有橡胶样品 I、K、M 和 O 中提供改进的生胶强度和改进的抗割裂生长性。

[0139] 进一步观察到, 10 phr 反式 1, 4- 聚异戊二烯的添加也为所有橡胶样品提供改进的老化钢丝粘合, 无论是反式 1, 4- 聚异戊二烯与仅合成顺式 1, 4- 聚异戊二烯的共混物(实验橡胶样品 I), 或在与合成顺式 1, 4- 聚异戊二烯和天然顺式 1, 4- 聚异戊二烯的组合共混时(橡胶样品 K、M 和 O)。在大多数情况下, 含有 10 phr 反式 1, 4- 聚异戊二烯的所有共混物也表现出改进的原始钢丝粘合。数据的仔细分析还提供关于 10 phr 反式 1, 4- 聚异戊二烯与顺式 1, 4- 聚异戊二烯的共混物的下列结论: 合成顺式 1, 4- 聚异戊二烯和天然顺式 1, 4- 聚异戊二烯的共混物的添加产生更好的老化钢丝粘合性质并由此确立最佳实施方式的基础——即合成顺式 1, 4- 聚异戊二烯和天然顺式 1, 4- 聚异戊二烯的组合与反式 1, 4- 聚异戊二烯的共混物。这种结果完全出乎意料并提供本发明的最佳实施方式。

[0140] 尽管为例证本发明已经展示了某些代表性实施方案和细节, 但本领域技术人员会看出, 可以在不背离本发明的精神或范围的情况下对其作出各种变动和修改。