

抗割口和抗崩花掉块的胎面胶料

美国专利 4803248 公布日期 1989年2月7日

申请单位 日本普利司通公司

曹泽新摘译 吴秀兰校

摘要 以 100 份橡胶为基础含有 1—20 份环戊二烯系列树脂胶料可改善抗切割和抗崩花性能。

1 发明背景

本发明涉及通过使用一种改进的环戊二烯系列树脂改善抗割口和抗崩花掉块的胶料。

经常在非铺砌的道路,特别是暴露岩石的粗糙路面上行驶的大规格重型载重轮胎和公共汽车轮胎或在采石场中使用的工程轮胎的胎面或胎侧,经常受到切割破坏。由于轮胎割口增长,或钢丝增强层因雨水从切割部位渗入而腐蚀甚至产生爆破。因此,这些轮胎,特别是胎面部位使用的胶料需要具有优异的抗切割和抗崩花性能。

通常,用大量填充炭黑的方法改善胶料的抗切割性。然而,用这种方法制造的轮胎在坏路面上行驶所要求的抗崩花和低生热性能相当差,胶料混炼和挤出加工性也差。

另一方面,日本专利 48-38615 披露,胶料的抗切割性可以通过丁苯橡胶与软化点 50—200℃,溴值 40—150 的环戊二烯系列树脂配合获得改善。然而,在这种情况下,尽管抗切割性获得很大的改善,但抗崩花性仍差。

2 发明概要

本发明的目的是提供一种胶料,用于大规格轮胎或工程轮胎胎面,可改进在上述坏路面上行驶时的抗切割和抗崩花性能。

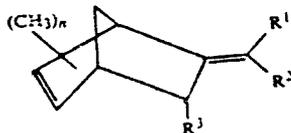
为了解决上述问题,发明人进行了各种各样的研究并发现了 3 种树脂 R_1 , R_2 和 R_3 , 至少一种树脂与橡胶配合,即可解决上述问题。 R_1 为含羟基的环戊二烯树脂,可通过含环戊二烯环的化合物或它的狄尔斯-阿德尔(Diels-Alder)反应产物与一种分子中含羟基

和可聚合的双键化合物进行 Diels-Alder 共聚获得, R_2 可通过 R_1 与一种聚异氰酸酯化合物反应获得; R_3 为环戊二烯系列烃树脂,可通过用 5-亚烷基降冰片烯-2 共聚获得。

根据本发明,提供一种胶料,它含 1—30 重量份至少一种下列树脂:(1)100 份组分 A 或其 Diels-Alder 反应产物与 2—120 份组分 B 加热共聚获得的含羟基环戊二烯树脂 (R_1),组分 A 至少是一种具有如下通式的含环戊二烯环的化合物:



式中 R 是碳原子数为 1—3 的烷基, m 是 0—6 的整数,组分 B 是一种分子中含羟基和可聚合的双键化合物;(2)(R_1)与组分 C(聚异氰酸酯化合物)反应获得的树脂(R_2),C 中异氰酸酯基与树脂(R_1)中的羟基的等价比例为 0.05—1.5;(3)由 100 重量份组分 A 与 5—150 份组分 D(以 100 份胶为基础)共聚获得的环戊二烯系列烃树脂(R_3),组分 D 为 5-亚烷基降冰片烯或其衍生物,其通式如下:



式中 R^1 , R^2 和 R^3 是氢原子或有 1—3 个碳原子的烷基, n 为 0 或 1。

3 优选实例描述(摘译)

发明使用的合成橡胶,可以是 IR, BR, SBR, IIR, XIIR, EPDM, NBR 等,或其并用胶。在本发明中,天然橡胶和合成橡胶可单

用,亦可并用。

至于组分 A,最好为环戊二烯、双环戊二烯及其混合物,其纯度不低于 80%。

本发明使用的树脂,其软化点为 50—180℃,特别是 70—160℃最可取。

按本发明,至少用一种树脂 1—15 份,最好 3—15 份与橡胶配合,少于 1 份时,抗切割和抗崩花掉块作用无效,高于 30 份时耐磨性等大幅度下降。

按本发明的胶料,可适当添加橡胶工业中常用的添加剂,如填充剂、硫化剂、硫化促进剂、活化剂、软化剂和抗氧剂等。

生产实用树脂举例如下:

| 树脂号 | 软化点,℃ | 羟基值,mg(KOH)·g ⁻¹ |
|-----|-------|-----------------------------|
| 1 | 105 | 132 |
| 2 | 97.5 | 97 |
| 3 | 136 | 146.6 |
| 4 | 93.0 | 131 |
| 5 | 154.0 | 149 |
| 6 | 146.0 | 20 |
| 7 | 131.0 | 16 |
| 8 | 125.5 | 10 |
| 9 | 109.5 | 21 |
| 10 | 96.0 | — |
| 11 | 145.0 | — |
| 12 | 130.0 | — |
| 13 | 130.0 | — |
| 14 | 112.0 | — |

在 100 份 SBR1500 中分别加入按例 1—16 生产的树脂 12 份,与表 1 的添加剂一起在本伯里密炼机中混炼。然后将胶料硫化成试样。用下述方法评价抗切割性能。另外,使用上述胶料的胎面,外观用下述方法评价。获得的结果也列于表 1。

(1)抗切割性。摆锤试验机上的不锈钢刀从一定高度落下破坏硫化试样,测量割口深度。以对比试样 1 的指数为 100 计,评价抗切割性能。

(2)胎面外观试验。10.00R20 载重轮胎和公共汽车轮胎用表 1 各种胶料制成 4 段胎面,试验胎在有許多凸起石块等的坏路面上行驶 5000km,频繁急刹车,测量每条胎每 100cm² 胎面内大割口(深度不小于 5mm)和小割口(深度不小于 1mm,但不大于 5mm)数,以及崩花数(从胎面剥落的胶片面积不小

于 25mm²)。以例 1 的指数为 100 计,评价胎面外观,指数越大,胎面外观越好。

从表 1 可见,本发明胶料的抗切割和抗崩花性能得到大幅度改善。

表 1* (a)

| | 试样号 | | | | | | | |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 树脂号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 抗切割指数 | 120 | 109 | 119 | 122 | 116 | 119 | 110 | 120 |
| 胎面外观 | | | | | | | | |
| 大割口指数 | 121 | 110 | 117 | 123 | 115 | 120 | 113 | 122 |
| 小割口指数 | 119 | 109 | 118 | 119 | 114 | 118 | 114 | 121 |
| 崩花指数 | 112 | 106 | 110 | 108 | 115 | 108 | 122 | 125 |

表 1* (b)

| | 试样号 | | | | | | 对比例 | |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 1 | 2 |
| 树脂号 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | a | b |
| 抗切割指数 | 133 | 103 | 103 | 113 | 101 | 109 | 100 | 86 |
| 胎面外观 | | | | | | | | |
| 大割口指数 | 130 | 103 | 105 | 120 | 105 | 107 | 100 | 86 |
| 小割口指数 | 128 | 100 | 102 | 115 | 103 | 110 | 100 | 90 |
| 崩花指数 | 112 | 110 | 124 | 112 | 125 | 120 | 100 | 98 |

* 基本配方:丁苯橡胶 1500 100,ISAF 炭黑 50;硬脂酸 2;防老剂 Santoflex13(孟山都抗氧剂的商品名,后同) 1;氧化锌 3;促进剂 D 0.5;促进剂 DM 1;硫黄 1.7。

表 2* (a)

| | 试样号 | | | | | | | |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 |
| 树脂号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 抗切割指数 | 122 | 110 | 118 | 123 | 116 | 119 | 100 | 121 |
| 胎面外观 | | | | | | | | |
| 大割口指数 | 121 | 109 | 117 | 123 | 117 | 121 | 112 | 123 |
| 小割口指数 | 119 | 111 | 116 | 121 | 118 | 117 | 115 | 119 |
| 崩花指数 | 111 | 105 | 108 | 114 | 106 | 116 | 121 | 126 |

表 2* (b)

| | 试样号 | | | | | | 对比例 | |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 3 | 4 |
| 树脂号 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | a | b |
| 抗切割指数 | 131 | 102 | 103 | 115 | 103 | 109 | 100 | 85 |
| 胎面外观 | | | | | | | | |
| 大割口指数 | 130 | 102 | 104 | 118 | 105 | 108 | 100 | 81 |
| 小割口指数 | 126 | 103 | 102 | 113 | 107 | 112 | 100 | 92 |
| 崩花指数 | 111 | 109 | 121 | 113 | 120 | 117 | 100 | 95 |

* 基本配方:天然橡胶 100,ISAF 炭黑 50;硬脂酸 3;防老剂 Santoflex13 1;氧化锌 4.5;促进剂 NOBS 0.6;硫黄 2。

(下转第 21 页)

(上接第 12 页)

如上所述,按本发明,通过特殊的环戊二烯树脂系列与天然橡胶和/或合成橡胶配合获得的胶料,抗切割和抗崩花性能是相当优

异的,因此,它们对轮胎,特别是对频繁在坏路面上行驶的大规格轮胎胎面是有用的。当然,它们可用于胎侧或轮胎的其它部件,或者用于其它橡胶制品,例如运输带、胶管等。