



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109206694 A

(43)申请公布日 2019.01.15

(21)申请号 201811057363.3 *C08K 3/04*(2006.01)

(22)申请日 2018.09.11 *C08K 3/22*(2006.01)

(71)申请人 赛轮金宇集团股份有限公司 *C08K 5/09*(2006.01)

地址 266000 山东省青岛市黄岛区茂山路 *C08K 3/06*(2006.01)

588号 *B60C 1/00*(2006.01)

(72)发明人 周天明 云霄 谢小红 任衍峰
时青云 杜红涛

(74)专利代理机构 青岛中天汇智知识产权代理
有限公司 37241

代理人 袁晓玲

(51)Int.Cl.

C08L 9/06(2006.01)

C08L 9/00(2006.01)

C08L 15/00(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种轮胎胎面胶

(57)摘要

本发明提供一种轮胎胎面胶,按照重量份计,包括:钹系顺丁橡胶16.0~24.0份,改性溶聚丁苯橡胶70.0~90.0份,白炭黑90.0~110.0份,炭黑6.0~10.0份,环保芳烃油32.0~40.0份,硅烷偶联剂6.0~10.0份,抓地力树脂8.0~12.0份,氧化锌2.4~4.0份,硬脂酸1.5~3.0份,白炭黑分散剂2.0~4.0份,烷氧基硅改性聚丁二烯液体橡胶3.0~8.0份,防老剂3.0~5.5份,防护蜡1.5~3.0份,促进剂3.5~5.5份、硫磺1.2~1.8份。本发明克服了白炭黑大量使用时难以分散的缺陷,在大量填充白炭黑的情况下,可实现白炭黑分散均匀,改善白炭黑胶料的加工工艺性能,在保证胎面胶料的抗湿滑性能和耐磨性能不下降的前提下,降低了轮胎滚动阻力,提升轮胎的燃油经济性。

1. 一种轮胎胎面胶,其特征在于,按照重量份计,包括:钹系顺丁橡胶16.0~24.0份,改性溶聚丁苯橡胶70.0~90.0份,白炭黑90.0~110.0份,炭黑6.0~10.0份,环保芳烃油32.0~40.0份,硅烷偶联剂6.0~10.0份,抓地力树脂8.0~12.0份,氧化锌2.4~4.0份,硬脂酸1.5~3.0份,白炭黑分散剂2.0~4.0份,烷氧基硅改性聚丁二烯液体橡胶3.0~8.0份,防老剂3.0~5.5份,防护蜡1.5~3.0份,促进剂3.5~5.5份、硫磺1.2~1.8份。

2. 根据权利要求1所述的轮胎胎面胶,其特征在于,按照重量份计,包括:钹系顺丁橡胶20.0份,改性溶聚丁苯橡胶80.0份,白炭黑100.0份,炭黑8.0份,环保芳烃油36.0份,硅烷偶联剂8.0份,抓地力树脂10.0份,氧化锌3.0份,硬脂酸2.0份,白炭黑分散剂3.0份,烷氧基硅改性聚丁二烯液体橡胶5.0份,防老剂3.5份,防护蜡2.0份,促进剂4.2份;硫磺1.5份。

3. 根据权利要求1所述的轮胎胎面胶,其特征在于,所述硅烷偶联剂采用Y-R-Si-X₃偶联剂,Y为非水解基团,X为可水解基团,R为烷基;所述Y为乙烯基,末端带有Cl、NH₂、SH、环氧、N₃、(甲基)丙烯酰氧基或者异氰酸酯基的羟基,所述X为Cl、OMe、OEt、OC₂H₄OCH₃、OSiMe₃或者OAc。

4. 根据权利要求1所述的轮胎胎面胶,其特征在于,所述硅烷偶联剂为Si-69。

5. 根据权利要求1所述的轮胎胎面胶,其特征在于,所述抓地力树脂为聚萘烯酚树脂。

6. 根据权利要求1所述的轮胎胎面胶,其特征在于,所述烷氧基硅改性聚丁二烯液体橡胶,分子量在2500~4000g/mol,烷氧基改性官能团度在1.5~2.5。

7. 根据权利要求1所述的轮胎胎面胶,其特征在于,所述防老剂为对苯二胺类防老剂和聚合的二氢喹啉类防老剂。

8. 根据权利要求1所述的轮胎胎面胶,其特征在于,所述促进剂为胍类、次磺酰胺类和二硫代氨基甲酸盐类促进剂。

一种轮胎胎面胶

技术领域

[0001] 本发明属于橡胶技术领域,具体涉及一种轮胎胎面胶。

背景技术

[0002] 绿色轮胎是指由于应用新材质和设计,而导致滚动阻力小,因而耗油低、废气排放少的子午线轮胎。在汽车行驶中,能量会被各种阻力所消耗,其中约20%的汽油被轮胎滚动阻力所消耗。使用绿色轮胎就可以减少这方面的能量消耗,从而达到省油的目的。随着国际资源危机和节能环保的呼声不断提高,绿色轮胎成为轮胎工业发展的必然趋势。绿色轮胎在降低轮胎滚动阻力,提高耐磨性能和抗湿滑性能这三方面之间存在矛盾,很难平衡,该现象在轮胎行业中称之为胎面性能的“魔鬼三角”。在本领域,大量使用白炭黑替代炭黑能够降低滚动阻力,提高抗湿滑性能,但是,白炭黑分散困难,影响降滚阻的作用,从而限制了白炭黑的使用量。

[0003] 目前,改善胶料中白炭黑的分散可从两个角度出发,一是采用新材料,如改性溶聚丁苯、超级硅烷等通过引入高活性官能团与白炭黑表面的羟基发生反应,减弱白炭黑粒子间由表面羟基引起的内聚力,从而改善白炭黑的分散;二是改进密炼工艺,在保证胶料加工安全性的前提下,延长白炭黑与硅烷偶联剂的反应时间,以此来提升硅烷化反应程度,如串联式混炼工艺等。但以上方法在实际应用过程中均存在缺陷。改性溶聚丁苯产品定制化属性过强,且普遍存在加工工艺性能差的问题。超级硅烷加工安全性差,易出现焦烧等问题。串联式混炼工艺需对现场混炼设备进行改造,改造成本较高。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于改善白炭黑大量使用时,白炭黑分散度低的难题,提供一种轮胎胎面胶料,大量填充白炭黑,采用烷氧基硅改性的聚丁二烯液体橡胶,其烷氧基硅改性基团可与白炭黑表面的羟基在混炼过程中发生反应,从而提高白炭黑分散等级,显著降低轮胎的滚动阻力;同时保证轮胎抗湿滑性能和耐磨性能。

[0005] 本发明是采用以下技术方案实现的:

[0006] 一种轮胎胎面胶,按照重量份计,包括:钕系顺丁橡胶16.0~24.0份,改性溶聚丁苯橡胶70.0~90.0份,白炭黑90.0~110.0份,炭黑6.0~10.0份,环保芳烃油32.0~40.0份,硅烷偶联剂6.0~10.0份,抓地力树脂8.0~12.0份,氧化锌2.4~4.0份,硬脂酸1.5~3.0份,白炭黑分散剂2.0~4.0份,烷氧基硅改性聚丁二烯液体橡胶3.0~8.0份,防老剂3.0~5.5份,防护蜡1.5~3.0份,促进剂3.5~5.5份、硫磺1.2~1.8份。

[0007] 上述技术方案,进一步地,按照重量份计,包括:钕系顺丁橡胶20.0份,改性溶聚丁苯橡胶80.0份,白炭黑100.0份,炭黑8.0份,环保芳烃油36.0份,硅烷偶联剂8.0份,抓地力树脂10.0份,氧化锌3.0份,硬脂酸2.0份,白炭黑分散剂3.0份,烷氧基硅改性聚丁二烯液体橡胶5.0份,防老剂3.5份,防护蜡2.0份,促进剂4.2份;硫磺1.5份。

[0008] 上述技术方案,进一步地,所述硅烷偶联剂采用Y-R-Si-X₃偶联剂,Y为非水解基

团,X为可水解基团,R为烷基;所述Y为乙烯基,末端带有Cl、NH₂、SH、环氧、N₃、(甲基)丙烯酰氧基或者异氰酸酯基的羟基,所述X为Cl、OMe、OEt、OC₂H₄OCH₃、OSiMe₃或者OAc。

[0009] 上述技术方案,进一步地,所述硅烷偶联剂为Si-69。

[0010] 上述技术方案,进一步地,所述抓地力树脂为聚萘烯酚树脂。

[0011] 上述技术方案,进一步地,所述烷氧基硅改性聚丁二烯液体橡胶,分子量在2500~4000g/mol,烷氧基改性官能团度在1.5~2.5。

[0012] 上述技术方案,进一步地,所述防老剂为对苯二胺类防老剂和聚合的二氢喹啉类防老剂,如防老剂4020和防老剂RD。

[0013] 上述技术方案,进一步地,所述促进剂为胍类、次磺酰胺类和二硫代氨基甲酸盐类促进剂,如促进剂DPG、促进剂NS和促进剂ZBEC。

[0014] 本发明采用烷氧基硅改性聚丁二烯液体橡胶,其改性基团可与白炭黑表面羟基发生反应,提高白炭黑的分散程度,降低胎面胶料中白炭黑聚集体间相互作用,极大地降低了轮胎滚动阻力。

[0015] 本发明克服了白炭黑大量使用时难以均匀分散的缺陷,在大量填充白炭黑的情况下,可实现白炭黑分散均匀,改善白炭黑胶料的加工工艺性能,在保证胎面胶料的抗湿滑性能和耐磨性能不下降的前提下,降低了轮胎滚动阻力,提升轮胎的燃油经济性。

具体实施方式

[0016] 下面结合具体实施例对本发明做进一步详细说明。

[0017] 实施例1-4采用啮合式密炼机的方式混炼,包括以下步骤:

[0018] (1)一段母胶:将啮合式密炼机转速调制70-80r/min,将钕系顺丁橡胶、改性溶聚丁苯橡胶、2/3的白炭黑、硅烷偶联剂、抗湿滑树脂、防护蜡、硬脂酸、白炭黑分散剂、硬脂酸、防老剂RD、防老剂4020、促进剂DPG投入,压上顶栓混炼20~40s;升上顶栓,投入1/3白炭黑、炭黑、烷氧基硅改性聚丁二烯液体橡胶、环保芳烃油TDAE,密炼机转速保持70~80r/min,压上顶栓,混炼50~70s;升上顶栓清扫,密炼机转速降低至60~70r/min,压上顶栓混炼,温度达到138℃时升上顶栓保持5~10s;密炼机转速调制55~65r/min,压上顶栓混炼,温度升至148℃进入恒温阶段,在148-152℃间恒温100-120s;开卸料门排胶,控制排胶温度148~152℃;开炼机下片,冷却;

[0019] (2)二段母胶:将啮合式密炼机转速调制70-80r/min,将一段母胶、氧化锌投入,压上顶栓混炼至145℃;升上顶栓清扫,密炼机转速降低至60~70r/min,压上顶栓,在148~152℃混炼100~120s;开卸料门排胶,控制排胶温度148~152℃;开炼机下片,冷却;

[0020] (3)终炼胶:利用开炼机将二段母胶和硫磺、促进剂NS、促进剂ZBEC混合均匀,开炼机下片,冷却。

[0021] 对比例1-3也采用啮合式密炼机的方式混炼,步骤与上述工艺相同,区别仅在于采用的原料按照表1进行替换。

[0022] 表1轮胎胎面胶配方

[0023]

配方组份	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3
钕系顺丁橡胶	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
改性溶聚丁苯橡胶 (一)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	
改性溶聚丁苯橡胶 (二)							80.0
白炭黑	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
炭黑	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
硅烷偶联剂	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
烷氧基硅改性聚丁二烯液体橡胶	4.0	5.0	6.0	7.0			
聚丁二烯液体橡胶						7.0	
环保芳烃油 TDAE	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	43.0
抗湿滑树脂	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
氧化锌	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
防老剂 4020	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
防老剂 RD	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
防护蜡	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
白炭黑分散剂	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

[0024]

促进剂 DPG	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
促进剂 NS	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
硫磺 S	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 ZBEC	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
总计	285.7	286.7	287.7	288.7	281.7	288.7	288.7

[0025] 改性溶聚丁苯橡胶 (一) 是 JSR 公司的 HPR355, 其苯乙烯含量占聚合物的 28%, 乙烯基含量占丁二烯的 59%。改性溶聚丁苯橡胶 (二) 是 JSR 公司的 HPR850, 其苯乙烯含量占聚合

物的28%，乙烯基含量占丁二烯的59%。这两个牌号之间的主要差异在于改性基团的不同。HPR850是HPR355更新换代的产品，其改性官能团活性更高。

[0026] 将对比例1-3和实施例1-4制备的胎面胶料进行性能测试，测试结果如表2所示。

[0027] 表2胎面胶性能

[0028]

1、Rheometer(160°C*30min)[MDR]	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3
Tmin(dNm)	3.10	3.15	3.25	3.23	3.13	3.09	3.06
Tmax(dNm)	22.27	22.17	21.76	21.53	25.44	21.50	21.00
t30(minute)	4.14	4.22	4.24	4.27	4.08	4.25	4.12
t90(minute)	14.2	14.52	14.35	14.23	14.21	14.05	14.10
2、MV (125°C)							
ML1+4 (MU)	64.5	64.3	63.7	62.9	67.5	62.7	62.9
t5(minute)	28.48	29.43	29.62	30.43	21.7	28.52	22.32
3、S/S (168°C*10min)							
T.S.(Mpa)	18.4	19.0	18.8	17.6	17.9	17.4	17.7
ELONGATION(%)	365	375	357	331	355	406	384
50% MOD.(Mpa)	1.9	2.0	2.1	2.1	1.9	1.7	1.8
100% MOD.(Mpa)	3.5	3.5	3.6	3.7	3.4	3.2	3.4
200% MOD.(Mpa)	8.7	8.7	8.9	9	8.6	8.1	8.4
300% MOD.(Mpa)	15.1	15	15.2	15.5	14.9	14.1	14.6
HARDNESS(A-TYPE)	71	71	71	72	72	70	70
4、比重 (g/cm ³)	1.218	1.215	1.214	1.214	1.220	1.214	1.214
5、回弹%	27.4	28.1	28.8	29.2	24.8	24.0	22.1
6、Akron 磨耗体积 (cm ³)	0.140	0.142	0.145	0.146	0.141	0.150	0.153

[0029]

7、动态黏弹性能							
0°C Tanδ	0.55	0.55	0.54	0.54	0.55	0.53	0.56
60°C Tanδ	0.14	0.13	0.14	0.14	0.15	0.17	0.16

[0030] 用动态粘弹谱仪数据表征硫化胶的动态力学性能是研究轮胎胎面胶的重要手段。许多备受关注的轮胎使用性能相关参数，如滚动阻力、抗湿滑性等均可以在这些数据中得到有效表征。0°C下的tanδ数值与胶料的抗湿滑性能相关，0°C下的tanδ数值越高，则胎面胶料的抗湿滑性能越好，60°C下的tanδ数值与胶料的滚阻性能相关，60°C下的tanδ数值越低，

则胎面胶料的滚动阻力越低。由以上实验结果可知,实例2与对比例1、2、3相比,0℃下的 $\tan\delta$ 未出现明显下降,即胶料的抗湿滑性能保持不变,但60℃下的 $\tan\delta$ 明显下降(下降14%-20%),即实施例2的滚动阻力优势明显。本次实验使用Akron磨耗试验机来表征胶料的耐磨性能,磨耗体积越小说明耐磨性能越好,实施例2的耐磨性能明显优于对比例1、2、3。

[0031] 对比例3采用改性溶聚丁苯(二)改性官能团活性明显高于改性溶聚丁苯(一),改善白炭黑分散的效果更佳,且改性溶聚丁苯(二)的市售价格高于改性溶聚丁苯(一)。由实验结果可知,对比2与对比例3对比,已证明改性溶聚丁苯(二)改善白炭黑分散的效果优于改性溶聚丁苯(一)。在此基础上,实施例2与对比例3对比,说明改性聚丁二烯液体橡胶改善白炭黑分散、降低滚动阻力的效果优于最新一代的改性溶聚丁苯(二)。

[0032] 聚丁二烯液体橡胶在配方中常规应用方向为增快胶料中填料的吃入速度,改善配方的工艺性能。与常规操作油相比,聚丁二烯液体橡胶的玻璃化转变温度相对较低,可提升胶料的耐低温性能,但由于液体顺丁分子量相对偏低,配方中使用聚丁二烯液体橡胶会提高胶料的滞后损失(如对比例2,60℃下的 $\tan\delta$ 升高13.3%),反映在轮胎性能上滚动阻力明显升高。

[0033] 将改性聚丁二烯液体橡胶创新性的应用于白炭黑胎面配方中,胶料滞后损失下降明显。分析是因为改性聚丁二烯液体橡胶的末端添加烷氧基硅改性官能团,该官能团可与白炭黑表面的羟基发生反应,改善填料的分散,同时减少了体系内聚合物分子链自由末端的数量,降低了胶料的滞后损失(如实施例2,60℃下的 $\tan\delta$ 降低13.3%)。因此改性聚丁二烯液体橡胶应用于含有白炭黑的胎面配方中可有效降低胶料的滞后损失。

[0034] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选实施方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案作出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。