



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102634087 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 09

(21) 申请号 201210131503. 3

(22) 申请日 2012. 05. 02

(73) 专利权人 三角轮胎股份有限公司  
地址 264200 山东省威海市青岛中路 56 号

(72) 发明人 丁玉华 单国玲 顾高照 张海盟  
孙希华 丁全勇 贾进义

(74) 专利代理机构 威海科星专利事务所 37202  
代理人 鲍光明

(56) 对比文件

CN 1245177 A, 2000. 02. 23, 说明书第 7 页第 3-12 行, 表 1.

谢遂志等. 第一分册 生胶与骨架材料. 《橡胶工业手册 修订版 第一分册 生胶与骨架材料》. 化学工业出版社, 1989, (第 1 版), 第 206-207 页.

审查员 李颀

(51) Int. Cl.

C08L 9/06 (2006. 01)

C08L 9/00 (2006. 01)

C08K 13/02 (2006. 01)

C08K 3/04 (2006. 01)

C08K 3/06 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

出租车专用胎面橡胶组合物

(57) 摘要

本发明涉及橡胶技术领域, 具体地说是一种出租车专用胎面橡胶组合物, 以 100 重量份的橡胶组分为基准, 还包含 50 ~ 120 重量份高耐磨炭黑或中超耐磨的补强炭黑, 10 ~ 60 重量份的橡胶加工软化剂, 1.0 ~ 2.5 重量份的防老剂 RD, 1.0 ~ 4.5 重量份的防老剂 4020, 1.5 ~ 4.0 重量份的硫磺, 1.0 ~ 4.5 重量份的促进剂。其中所述橡胶组分包含反式 -1, 4- 聚丁二烯橡胶、苯乙烯 - 丁二烯橡胶以及聚丁二烯橡胶, 所述反式 -1, 4- 聚丁二烯橡胶具有 50 ~ 95 质量 % 的反式 -1, 4- 聚丁二烯结构, 顺式 -1, 4- 聚丁二烯结构含量低于 30 质量 % 含量的溶液聚合丁二烯橡胶, 苯乙烯 - 丁二烯橡胶具有 15 ~ 30 质量 % 的结合苯乙烯含量以及 10 ~ 50 质量 % 的乙烯基的含量; 聚丁二烯橡胶为镍系聚丁二烯橡胶, 其中的顺式丁二烯结构 cis 的质量 % 应该大于 95%。

1. 一种出租车专用胎面橡胶组合物,其特征是:  
以 100 重量份的橡胶组分为基准,还包含  
50 ~ 120 重量份高耐磨炭黑或中超耐磨的补强炭黑,  
10 ~ 60 重量份的橡胶加工软化剂,  
1.0 ~ 2.5 重量份的防老剂 RD,  
1.0 ~ 4.5 重量份的防老剂 4020,  
1.5 ~ 4.0 重量份的硫磺,  
1.0 ~ 4.5 重量份的促进剂;

其中所述橡胶组分包含反式 -1, 4- 聚丁二烯橡胶、苯乙烯 - 丁二烯橡胶以及聚丁二烯橡胶,所述反式 -1, 4- 聚丁二烯橡胶为具有 50 ~ 95 质量 % 的反式 -1, 4- 聚丁二烯结构,顺式 -1, 4- 聚丁二烯结构含量低于 30 质量 % 含量的溶液聚合丁二烯橡胶,苯乙烯 - 丁二烯橡胶具有 15 ~ 30 质量 % 的结合苯乙烯含量以及 10 ~ 50 质量 % 的乙烯基的含量;聚丁二烯橡胶为镍系聚丁二烯橡胶,其中的顺式丁二烯结构 cis 的质量 % 应该大于 95%;反式 -1, 4- 聚丁二烯橡胶的用量不低于 20 重量份,不超过 40 重量份;炭黑的用量不小于 70 重量份,不超过 120 重量份。

## 出租车专用胎面橡胶组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶技术领域,具体地说是一种出租车专用胎面橡胶组合物。

### 背景技术

[0002] 众所周知,出租车行业作为汽车行业的一个特殊群体,对轮胎的性能有其独特要求,其专用轮胎的耐磨耗性能要求越来越高,同时石油资源的紧张形势加剧,使得节油性能显得越来越重要,促使能够高耐磨、低滚动阻力节油的新型出租车专用轮胎快速发展。

[0003] 乘用车中胎冠部分是轮胎唯一的接地部分,所以高耐磨、节油性能好的出租专用胎面橡胶配方的设计对改善出租车专用胎的使用寿命,为广大出租车司机朋友节省燃油都具有很大的经济和社会效益。

[0004] 半钢子午线出租专用轮胎的耐磨耗性能的改善,业内通用为调整不同填充量的填料,从而改善其磨耗性能,往往忽视了对降低滚动阻力的特殊要求。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术的不足,提供一种出租车专用胎面橡胶组合物,用于出租车专用胎面橡胶配方,其耐磨耗性能表现突出,同时该类配方的滚动阻力降低,节油性能可以得到有效的改善。

[0006] 本发明解决上述技术问题采用的技术方案是:一种出租车专用胎面橡胶组合物,

[0007] 以 100 重量份的橡胶组分为基准,还包含

[0008] 50 ~ 120 重量份高耐磨炭黑或中超耐磨的补强炭黑,

[0009] 10 ~ 60 重量份的橡胶加工软化剂,

[0010] 1.0 ~ 2.5 重量份的防老剂 RD,

[0011] 1.0 ~ 4.5 重量份的防老剂 4020,

[0012] 1.5 ~ 4.0 重量份的硫磺,

[0013] 1.0 ~ 4.5 重量份的促进剂;

[0014] 其中所述橡胶组分包含反式 -1, 4- 聚丁二烯橡胶、苯乙烯 - 丁二烯橡胶以及聚丁二烯橡胶,所述反式 -1, 4- 聚丁二烯橡胶具有 50 ~ 95 质量 % 的反式 -1, 4- 聚丁二烯结构,顺式 -1, 4- 聚丁二烯结构含量低于 30 质量 % 含量的溶液聚合丁二烯橡胶,苯乙烯 - 丁二烯橡胶具有 15 ~ 30 质量 % 的结合苯乙烯含量以及 10 ~ 50 质量 % 的乙烯基的含量;聚丁二烯橡胶为镍系聚丁二烯橡胶,其中的顺式丁二烯结构 cis 的质量 % 应该大于 95%。

[0015] 本发明的有益效果是,使用一定量的反式 -1, 4- 聚丁二烯橡胶(TPB),同时并用相对磨耗性能突出的高顺式聚丁二烯橡胶,所制备的半钢子午线出租车轮胎的耐磨耗性能表现突出,同时使用该类配方的半钢出租车专用轮胎滚动阻力降低,节油性能可以得到有效的改善。

## 具体实施方式

[0016] 下面结合实施例对本发明作进一步的描述：

[0017] 本发明涉及一种含反式 -1, 4- 聚丁二烯橡胶 (TPB) 的出租车专用胎面橡胶组合物, 该组合物包括橡胶、炭黑、橡胶加工软化剂、防老剂、硫磺、促进剂等高分子物质及化学药品。

[0018] 本发明涉及的橡胶混合物包括反式 -1, 4- 聚丁二烯橡胶 (TPB)、苯乙烯 - 丁二烯橡胶以及聚丁二烯橡胶。

[0019] 发明中所述的反式 -1, 4- 聚丁二烯橡胶 (TPB) 具有 50-95 质量 % 的反式 -1, 4- 丁二烯结构, 顺式 -1, 4- 丁二烯结构含量低于 30 质量 % 含量的溶液聚合丁二烯橡胶。

[0020] 合成橡胶业通常对制备顺式 -1, 4- 聚丁二烯橡胶有效的 Ziegler-Natta 催化体系稍加改变即可制得反式 -1, 4- 聚丁二烯橡胶 (TPB), 采用烷基锂催化剂体系制备的聚丁二烯橡胶中反式 -1, 4 聚丁二烯含量能达到为 50% ~ 95%, 本发明中的 TPB 中的反式结构优选推荐使用 55-85% 质量含量的 TPB。

[0021] 发明中涉及的 TPB 室温下易结晶, 熔点接近常温 (熔点  $T_m$ , 由结晶状态转变为无定形态的温度), 低于  $T_m$  温度呈塑料或硬质橡胶状态。因 TPB 具有与通用二稀类橡胶相等的碳碳不饱和双键密度, 能与 NR、SBR、BR、IR 等共混共用相同的硫磺硫化体系交联, 经充分交联后 TPB 失去结晶性而变成弹性体, 这种性能使得胎面胶料获得非常高的定伸应力, 从而改善胎面胶料的耐磨性能 (延长使用寿命)。

[0022] 发明中涉及的反式 -1, 4- 聚丁二烯 (TPB) 为中高反式含量的 TPB, 常温为塑料或硬质橡胶状态, 导致炼胶成为问题, 因为 TPB 从结晶熔融到分散需要一定的温度和时间, 如果在胶料中得不到充分分散, 致使 TPB 的优点表现不出来甚至性能更差。

[0023] 使用 TPB 胶料的母胶需要调整炼胶工艺条件, 如可以先使 TPB 塑炼, 做成 TPB 母胶等; 还可以将 TPB 先单独预热塑化后再和其他合成胶一同密炼, 混炼的母胶可以达到普通母胶的效果。

[0024] 半成品经过挤出停放后会因 TPB 结晶变硬, 使得胶料半成品的塑性和粘合性不足, 给成型造成困难, 如果将胶料半成品预热到 45°C 左右 (如用微波加热) 即可解决此问题; 硫化时会因为含 TPB 的胶料较硬流动性不足而造成胎面部位缺胶, 但如果轮胎经半成品预热后情况能好一些。

[0025] 本发明涉及的反式 -1, 4- 聚丁二烯 (TPB) 的用量优选为不低于 15 重量份, 进一步优选为不低于 20 重量份, 当 TPB 的用量低于 15 重量份时, 不易获得足够高的定伸应力; 此外, TPB 的用量优选为不超过 40 重量份, 进一步优选为不超过 45 重量份。当 TPB 的用量超过 45 重量份时, 将导致胶料的混炼及半成品的成型、硫化等加工工艺问题的加剧。

[0026] 本发明中的涉及高反式 -1, 4- 聚丁二烯 (TPB) 的其它重要物理性能推荐指标详见附件表一。

[0027] 本发明涉及的苯乙烯 - 丁二烯橡胶具有 15 ~ 30 质量 % 的结合苯乙烯含量以及 10 ~ 50 质量 % 的乙烯基含量; 如中石化齐鲁分公司的 SBR1502、SBR1723; 台橡中华化工公司的 SBR1723 (充 37.5 重量份的 TDAE 油) 等。

[0028] 发明中苯乙烯 - 丁二烯橡胶 SBR, 为保证一定的加工性能和耐磨性能, 本发明推荐优选充油的 SBR; 非充油的 SBR 也可使用, 使用时应适当调整相应的橡胶加工软化剂的使用量。

[0029] 充油的 SBR 的填充油类型为 TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract 处理后的芳烃油) 或者 RAE 油 (Residual Aromatic Extracts 残余芳烃提取物); 油品的填充量为 35-55 重量份。

[0030] 本发明中的苯乙烯-丁二烯橡胶 SBR 的原胶门尼粘度值为 45-75, 为保证一定的加工性能, 可以选低门尼值的 SBR, 但考虑为保证轮胎的综合性能, 应该尽量选偏高门尼值的 SBR, 因此门尼值的选择视加工条件而定, 推荐为 65 左右。

[0031] 本发明中的乳液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶 SBR 的用量优选为不低于 35 重量份, 进一步优选为不低于 40 重量份。当 SBR 的用量低于 35 重量份时, 将会对产品的抗湿滑性能不利; 此外, SBR 的用量优选为不超过 65 重量份, 进一步优选为不超过 60 重量份, 当 SBR 的用量超过 65 重量份时, 将导致聚丁二烯橡胶的用量降低, 这将不利于耐磨耗性能和节油性能的改善。

[0032] 发明中涉及的聚丁二烯橡胶 BR, 其中的顺式丁二烯结构 cis 的质量 % 应该大于 95%, 如购自中国石油化工有限公司、韩国锦湖石化公司的镍系 BR9000、购自德国朗盛化工公司的 Buna CB 25。

[0033] 聚丁二烯橡胶 BR 的用量优选为不低于 20 重量份, 进一步优选为不低于 25 重量份, 当 BR 的用量低于 20 重量份时, 不易获得低的滚动阻力性能; 此外, BR 的用量优选为不超过 45 重量份, 进一步优选为不超过 40 重量份, 当 BR 的用量超过 45 重量份时, 对出租车专用轮胎的湿路面的抓地性能将产生不利影响。

[0034] 本发明中的高顺式聚丁二烯橡胶 BR 的原胶门尼粘度值为 35-75, 为保证轮胎的物理机械性能, 应该尽量选偏高门尼值的 BR, 因此门尼值的选择视加工条件而定, 推荐为 60 左右。

[0035] 对配方中涉及的炭黑, 本发明允许使用轮胎工业中通用的高耐磨 (HAF) 及中超耐磨 (ISAF) 的补强炭黑, 本发明推荐优选为中超耐磨的补强炭黑 (ISAF)。

[0036] 炭黑的用量优选为不小于 60 重量份, 更优选为不小于 70 重量份, 当炭黑的用量低于 60 重量份时, 不易获得好的胶料物理机械性能和好的半成品稳定性; 此外, 炭黑的用量优选为不超过 120 重量份, 进一步优选为不超过 110 重量份, 当其用量超过 120 重量份时, 将导致胶料中的湿滑性能的相对降低, 这直接影响专用轮胎的抓地性能。

[0037] 本发明中涉及的补强炭黑, 可以购自卡博特炭黑公司的高结构的 N234 或 N220、哥伦比亚炭黑公司的 ISAF 系列的炭黑、国内的有大光明炭黑有限公司的 ISAF 系列的炭黑。

[0038] 对硫磺粉末没有特别的规定, 可以使用已用于轮胎工业中的硫磺粉末。

[0039] 对硫磺粉末的使用量, 以 100 重量份合成胶为基础的体系, 硫磺粉末的使用量不超过 4.0 重量份, 优选为不超过 3.5 重量份, 当粉末超过 4.0 重量份时, 容易导致使用该配方的材料喷硫; 使用量不低于 1.7 重量份, 优选为不低于 1.5 重量份, 当粉末低于 1.5 重量份时, 硫化程度进行的不够充分, 将严重影响胶料的物理强度性能。

[0040] 硫化促进剂可供选择的化学物质种类较多, 其中使用次磺酰胺类促进剂可以赋予胶料好的加工安全性能及硫化速度。

[0041] 本发明中使用的次磺酰胺类促进剂有 N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (促进剂 NS)、N-氧二乙撑-2-苯并噻唑次磺酰胺 (促进剂 NOBS)、N,N'-二环己基苯并噻唑次磺酰胺 (促进剂 DZ)、N,N'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (促进剂 CZ), 考虑对环境的友好性及

硫化速度的要求,优选促进剂 NS 和促进剂 CZ。

[0042] 发明中以 100 重量份合成胶为基础体系使用的次磺酰胺类促进剂的量不超过 3.5 重量份,优选为不超过 3.2 重量份,当粉末超过 3.5 重量份时,容易导致胶料加工初期的安全性能降低;促进剂的最低用量不低于 2.0 重量份,优选为不低于 1.7 重量份,当促进剂用量低于 1.7 重量份时,硫化速度将降低,影响成品轮胎的硫化效率。

[0043] 此外,本发明中除使用的次磺酰胺类促进剂为主要促进剂外,一般还需要并用一定量的辅助促进剂,类型有二硫化二苯骈噻唑(促进剂 DM)、二苯基胍(促进剂 DPG),考虑对硫化速度的要求,优选促进剂 DPG。

[0044] 此外,本发明中使用的其余化学物质为轮胎业内通用的橡胶小料。

[0045] 除橡胶组分、二氧化硅、炭黑、橡胶加工软化剂、硅烷偶联剂、防老剂、硫磺、促进剂外,本发明的胎面胶组合物可以适当包含常用于橡胶工业的添加剂,比如白炭黑、氧化锌、硬脂酸、酚醛树脂、防护蜡、防焦剂。

[0046] 表二为结合实例对本发明进行说明,但本发明并不局限于这些实例。

[0047] 根据表二的组合物配合表,在密闭式炼胶机中进行一次法混炼,先将除硫磺、促进剂和防焦剂以外的其它物质在 155℃ 下进行捏合混炼 12 分钟,将捏合好的混合物经开放式炼胶机冷却之后,加入全部的硫磺、促进剂和防焦剂再捏合 6 分钟,获得未硫化的橡胶组合物。

[0048] 表三为对应的橡胶混合物物理性能表。

[0049] 表一:反式聚丁二烯(TPB)的物理指标

[0050]

检 验 项 目	指 标
反式结构 %	55-85
顺式结构 %	5-30
相对密度 g/cm <sup>3</sup>	0.92-0.98
生胶门尼粘度 ML <sub>1+4, 121.1℃</sub>	20-45
软化点, °C	20-70
拉伸强度 MPa ≥	5.4
扯断伸长率 % ≥	30

[0051] 表二:发明配方配合表(单位:重量份)

[0052]

实施例	1	2	3	4	5	6	7
TPB	20	20	25	25	30	30	35
SBR	55	50	30	45	40	35	35
BR9000	25	30	45	30	30	35	30
炭黑	105	95	88	78	70	65	60
橡胶加工软化剂	45	38	35	32	25	20	15
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	2	2	3	3	3	1.5	1.5
酚醛树脂	3	3	3	3	2	2	2
防老剂 4020	4	4	4	3.5	3.5	3	3
防老剂 RD	2	2	2	2.5	4.5	1.5	1.5
防护蜡	2	2	2	2	2	2	2
硫磺	3	3	3	3	3	3	3
促进剂	2.5	2.5	2.5	3.5	3.5	3.0	3.0
防焦剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

[0053] 表三：配方物理性能表

[0054]

150℃硫化 *30min	1	2	3	4	5	6	7
100% 定伸应力 /Mpa	7.65	7.36	5.81	6.54	5.41	5.09	4.87
300% 定伸应力 /Mpa	14.85	14.17	13.73	14.84	11.28	12.76	11.39
拉伸强度 /Mpa	14.95	15.14	15.74	16.76	17.60	18.17	19.64
扯断伸长率 /%	323	367	406	443	526	531	569
邵尔 A 型硬度	77	75	72	69	65	64	65
DIN 磨耗量 cm <sup>3</sup> /1.61km	0.215	0.213	0.208	0.205	0.244	0.253	0.262
回弹值 /%	23	23	25	31	34	35	38
永久变形 /%	10	14	12	20	25	24	25
60℃的滞后性能	0.251	0.232	0.195	0.202	0.207	0.188	0.173
老化性能 100℃ *24h							
100% 定伸应力 /Mpa	8.05	7.87	6.21	6.04	6.56	5.28	5.38
300% 定伸应力 /Mpa	14.43	13.17	14.06	14.54	12.05	13.76	11.89
拉伸强度 /Mpa	14.62	14.41	15.04	16.76	16.80	18.20	19.34
扯断伸长率 /%	313	326	361	367	491	520	534
邵尔 A 型硬度	79	74	73	70	64	65	67
DIN 磨耗量 cm <sup>3</sup> .40m-1	0.223	0.218	0.209	0.198	0.251	0.261	0.259
回弹值 /%23℃	20	22	25	28	29	33	37