



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103649201 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 19

(21) 申请号 201280034325. 0

代理人 杜娟

(22) 申请日 2012. 07. 10

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2011-153116 2011. 07. 11 JP

C08L 9/00 (2006. 01)

B60C 1/00 (2006. 01)

C08J 3/24 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 10

C08K 3/04 (2006. 01)

C08K 3/22 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/067524 2012. 07. 10

C08K 3/36 (2006. 01)

C08L 15/00 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/008798 JA 2013. 01. 17

(71) 申请人 住友橡胶工业株式会社

地址 日本兵库县神户市中央区肋浜町 3 丁目 6 番 9 号

(72) 发明人 宫崎达也

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所
31210

权利要求书1页 说明书12页
按照条约第19条修改的权利要求书1页
按照条约第19条修改的声明或说明1页

(54) 发明名称

胎侧用橡胶组合物及充气轮胎

(57) 摘要

本发明提供一种胎侧用橡胶组合物及使用它的充气轮胎,该胎侧用橡胶组合物可以均衡地改善燃油经济性、操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率及加工性,进一步地能够抑制轮胎脱模时毛刺断裂的发生。本发明涉及一种胎侧用橡胶组合物,其橡胶成分 100 质量% 中,含间规 1, 2- 聚丁二烯结晶的丁二烯橡胶及使用稀土催化剂合成的丁二烯橡胶的合计含量为 5 ~ 60 质量%、末端改性丁二烯橡胶的含量为 7 ~ 60 质量%、异戊二烯系橡胶的含量为 20 ~ 70 质量%,相对于所述橡胶成分 100 质量份,氮吸附比表面积 25 ~ 120m²/g 的炭黑及氮吸附比表面积 70 ~ 250m²/g 的二氧化硅的合计含量为 20 ~ 40 质量份、氧化锌的含量为 3. 6 ~ 16 质量份。

1. 一种胎侧用橡胶组合物,其橡胶成分 100 质量 % 中,含间规 1,2-聚丁二烯结晶的丁二烯橡胶及使用稀土催化剂合成的丁二烯橡胶的合计含量为 5 ~ 60 质量 %,末端改性丁二烯橡胶的含量 7 ~ 60 质量 %,异戊二烯系橡胶的含量为 20 ~ 70 质量 %;

相对于所述橡胶成分 100 质量份,氮吸附比表面积为 $25 \sim 120\text{m}^2/\text{g}$ 的炭黑及氮吸附比表面积为 $70 \sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅的合计含量为 20 ~ 40 质量份,氧化锌的含量为 3.6 ~ 16 质量份。

2. 根据权利要求 1 所述的胎侧用橡胶组合物,其特征在于,所述炭黑的氮吸附比表面积为 $25 \sim 45\text{m}^2/\text{g}$,

相对于所述橡胶成分 100 质量份,所述炭黑的含量为 15 ~ 38 质量份。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的胎侧用橡胶组合物,其特征在于,所述橡胶成分 100 质量 % 中,所述含间规 1,2-聚丁二烯结晶的丁二烯橡胶及所述使用稀土催化剂合成的丁二烯橡胶的合计含量为 10 ~ 40 质量 %,所述末端改性丁二烯橡胶的含量为 25 ~ 50 质量 %,所述异戊二烯系橡胶的含量为 30 ~ 60 质量 %。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的胎侧用橡胶组合物,其特征在于,所述末端改性丁二烯橡胶为锡改性丁二烯橡胶。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的胎侧用橡胶组合物,其特征在于,其在 $160 \sim 190^\circ\text{C}$ 的硫化温度下硫化制得。

6. 一种充气轮胎,其具有使用权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的橡胶组合物所制作的胎侧。

胎侧用橡胶组合物及充气轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及一种胎侧用橡胶组合物及使用了该胎侧用橡胶组合物的充气轮胎。

背景技术

[0002] 用于汽车轮胎胎侧的橡胶组合物被要求具有优良的燃油经济性。作为改善其燃油经济性的方法,已知的方法包括使用经由改性剂改性的丁二烯橡胶、使用钽系催化剂合成的顺式含量在 95 重量%以上且乙烯基含量在 1 重量%以下的钽系丁二烯橡胶、混合交联剂等等。但是,近年来人们寻求燃油经济性的进一步改善。

[0003] 通过降低二氧化硅或炭黑等补强性填充剂(filler)的用量, $\tan \delta$ 减小,可以进一步改善燃油经济性;然而,在该情况下,因为复数弹性模量 E^* 也降低,操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率也有降低的趋势。

[0004] 作为提高 E^* 的方法,已知的方法有使用聚对苯二甲酸乙二酯、粉碎纸纤维、芳族聚酰胺纤维等超细纤维,但因为该超细纤维不能和橡胶基质结合,其有成为裂口、破坏的起始点等的可能,在抗裂纹生长性的点上造成问题。使用高粘度的高顺式丁二烯橡胶也可以提高 E^* ;但在该情况下,填充剂变得难以分散,燃油经济性趋向恶化。降低填充剂用量的情况下,因为混炼扭矩变小,趋向于更加难以良好地分散填充剂。

[0005] 此外,降低填充剂用量的情况下,除造成上述的 E^* 降低之外,还造成挤出橡胶组合物时,橡胶组合物粘附于挤出机的口型,挤出后的橡胶组合物的边缘轮廓不整等,加工性(挤出加工性)趋于恶化。

[0006] 因此,人们正在寻求能够均衡地改善燃油经济性、操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率及加工性的方法。

[0007] 专利文献 1 提出了,通过使用含间规 1, 2- 聚丁二烯结晶的丁二烯橡胶、天然橡胶等改善燃油经济性、抗裂纹生长性的方法;然而,至今尚不存在能同时满足燃油经济性、操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率及加工性的技术。

现有技术文献

专利文献

[0008] [专利文献 1] 日本特开 2006-63143 号公报

发明内容

发明要解决的课题

[0009] 本发明的目的在于解决上述课题,提供一种可以均衡地改善燃油经济性、操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率及加工性、进一步地可以抑制轮胎脱模时发生毛刺断裂(スピユ一切れ)的胎侧用橡胶组合物及使用了它的充气轮胎。

解决课题的手段

[0010] 本发明涉及一种胎侧用橡胶组合物,该橡胶成分 100 质量%中,含间规 1, 2- 聚丁二烯结晶的丁二烯橡胶及使用稀土催化剂合成的丁二烯橡胶的合计含量为 5 ~ 60 质量%、

末端改性丁二烯橡胶的含量为 7 ~ 60 质量 %、异戊二烯系橡胶的含量为 20 ~ 70 质量 %，相对于所述橡胶成分 100 质量份，氮吸附比表面积 25 ~ 120m²/g 的炭黑和氮吸附比表面积 70 ~ 250m²/g 的二氧化硅的合计含量为 20 ~ 40 质量份、氧化锌的含量为 3.6 ~ 16 质量份。

[0011] 所述炭黑的氮吸附比表面积为 25 ~ 45m²/g，相对于所述橡胶成分 100 质量份，所述炭黑的含量优选为 15 ~ 38 质量份。

[0012] 所述橡胶成分 100 质量 % 中，优选所述含间规 1, 2- 聚丁二烯结晶的丁二烯橡胶及所述使用稀土催化剂合成的丁二烯橡胶的合计含量为 10 ~ 40 质量 %，所述末端改性丁二烯橡胶的含量为 25 ~ 50 质量 %，所述异戊二烯系橡胶的含量为 30 ~ 60 质量 %。

[0013] 所述末端改性丁二烯橡胶优选为锡改性丁二烯橡胶。

[0014] 为了兼顾生产效率和轮胎性能，所述橡胶组合物优选在 160 ~ 190℃ 的硫化温度下硫化获得。

[0015] 本发明还涉及一种具备使用所述橡胶组合物制作的胎侧的轮胎。

发明的效果

[0016] 本发明公开了一种胎侧用橡胶组合物，相对于其含有特定比例的含间规 1, 2- 聚丁二烯结晶的丁二烯橡胶和 / 或使用稀土催化剂合成的丁二烯橡胶、末端改性丁二烯橡胶、异戊二烯系橡胶的橡胶成分，混合各自规定量的具有特定的氮吸附比表面积的炭黑和 / 或二氧化硅、氧化锌；因此，可以提供一种均衡地改善燃油经济性、操纵稳定性、断裂抗力及断裂伸长率的充气轮胎。此外，在具有良好的加工性的同时，抑制了轮胎脱模时毛刺断裂的发生，可以减少模具的维护次数，因此具有优良的生产性。

具体实施方式

[0017] 本发明的橡胶组合物，相对于 100 质量份的橡胶成分，氮吸附比表面积 25 ~ 120m²/g 的炭黑及氮吸附比表面积 70 ~ 250m²/g 的二氧化硅的合计含量为 20 ~ 40 质量份，氧化锌的含量为 3.6 ~ 16 质量份；所述 100 质量 % 的橡胶成分中，含间规 1, 2- 聚丁二烯结晶的丁二烯橡胶(含 SPB 的 BR) 及用稀土催化剂合成的丁二烯橡胶(稀土 BR) 的合计含量为 5 ~ 60 质量 %、末端改性丁二烯橡胶(末端改性 BR) 的含量为 7 ~ 60 质量 %、异戊二烯系橡胶的含量为 20 ~ 70 质量 %。通过所述混合量，均衡地改善了燃油经济性、操纵稳定性、断裂抗力及加工性，进一步地，可以抑制轮胎脱模时毛刺断裂的发生。

[0018] 在炭黑及二氧化硅的合计含量低的情况下，如上所述，因为 E* 的降低，操纵稳定性、断裂抗力和断裂伸长率有降低的趋势。针对这一点，本发明的橡胶组合物，在降低炭黑及二氧化硅的合计含量的同时，通过添加末端改性 BR，可以改善燃油经济性；与此同时，通过添加含 SPB 的 BR 和 / 或稀土 BR，E* 提高，可以确保良好的操纵稳定性、断裂抗力和断裂伸长率，进一步地得到良好的加工性。

[0019] 此外，炭黑及二氧化硅的合计含量低时，因为断裂抗力、断裂伸长率的降低，设置于轮胎模具的排气用的排气孔和排气构件上所形成的细长型毛刺，在轮胎脱模时(从模具上取下轮胎时)会有容易断裂的情况。脱模时毛刺断裂的话，就会堵塞排出孔，因此下一个轮胎硫化的时候，生胎和模具间隙中的封闭气体没有流动的余地，无法从模具高效率地向生胎的进行热传导，会发生被称为半熟现象的外观不良情况。半熟现象发生的话，必须进行抛光修正、重新喷涂、焙烧修理等工序，损害生产性。此外，因为清洁排出孔时需要把轮胎模

具暂时从压力机上取下,使用电动螺丝刀或者高压水进行操作,对生产性也有较大损害。因此,从生产性上来看,抑制轮胎脱模时毛刺发生断裂非常重要。

[0020] 为了抑制毛刺断裂的发生,在对应轮胎脱模时的温度的 120 ~ 160°C 的温度范围内,有必要具有适度的断裂伸长率及断裂抗力,优异的脱模性(容易从排出孔滑脱)。针对这一点,本发明的橡胶组合物,一方面通过含 SPB 的 BR 和 / 或稀土 BR 而确保了良好的断裂抗力、断裂伸长率,另一方面通过异戊二烯系橡胶进一步地改善断裂伸长率;同时因为增加了氧化锌的量,增强了防止硫化返原的效果和脱模性,可以有效地抑制轮胎脱模时毛刺断裂的发生。

[0021] 本发明的橡胶组合物,含有含 SPB 的 BR 和 / 或稀土 BR。

[0022] 作为含 SPB 的 BR,可以使用轮胎制造中的通用品,但为了更好地获得前述的性能,优选间规 1,2-聚丁二烯结晶和 BR 间发生化学键合和分散的制品。在排出孔中橡胶组合物中的间规 1,2-聚丁二烯结晶有序排列,从而提升了橡胶组合物的硬度和强度等,可以有效地抑制轮胎脱模时的毛刺断裂的发生。

[0023] 间规 1,2-聚丁二烯结晶的熔点优选为 180°C 以上,更优选为 190°C 以上,此外,优选为 220°C 以下,更优选为 210°C 以下。低于下限的话,可能无法充分获得通过含 SPB 的 BR 所实现的操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率上的改善效果;高于上限的话,加工性会趋向恶化。

[0024] 含 SPB 的 BR 中,间规 1,2-聚丁二烯结晶的含量(沸腾正己烷不溶物的含量),优选为 2.5 质量% 以上,更优选为 10 质量% 以上。不足 2.5 质量% 的话,可能无法获得充分的补强效果(E*)。该含量优选为 20 质量% 以下,更优选为 18 质量% 以下。超过 20 质量% 的话,加工性会趋向恶化。

[0025] 稀土 BR 是用稀土类元素系催化剂合成的丁二烯橡胶,其特征为顺式含量高且乙烯基含量低。作为稀土 BR,可以使用轮胎制造中的通用品。

[0026] 作为稀土 BR 合成时使用的稀土类元素系催化剂,可以使用公知的催化剂,可以举例,例如镧系稀土类元素化合物、有机铝化合物、铝氧烷和含卤素化合物,必要时可以使用含路易斯碱的催化剂。其中,作为镧系稀土类元素化合物,特别优选含有钕(Nd)的化合物的 Nd 系催化剂。

[0027] 作为镧系列稀土类元素化合物,可以举例原子序数 57 ~ 71 的稀土金属的卤化物、羧酸盐、醇盐、硫醇盐、酰胺等。其中,如前所述,优选使用 Nd 系催化剂以获得高顺式含量、低乙烯基含量的 BR。

[0028] 作为有机铝化合物,可以使用以通式 $A1R^aR^bR^c$ 所表示的物质(式中, R^a 、 R^b 、 R^c 表示相同或者不同的氢原子或碳原子数 1 ~ 8 的羟基)。作为铝氧烷,可以举例链状铝氧烷、环状铝氧烷。作为含卤素化合物,可以举例通式 $A1X_kR^d_{3-k}$ 所表示的卤化铝(式中, X 表示卤素, R^d 表示碳原子数 1 ~ 20 的烷基、芳基或芳烷基, k 表示 1、1.5、2 或 3); Me_3SrCl 、 Me_2SrCl_2 、 $MeSrHCl_2$ 、 $MeSrCl_3$ 等卤化锶;四氯化硅、四氯化锡、四氯化钛等的金属卤化物。路易斯碱被用以络合镧系列稀土元素化合物,适合使用的有乙酰基丙酮、甲酮、醇等等。

[0029] 稀土类元素系催化剂,在丁二烯的聚合时,可以用有机溶剂(正己烷、环己烷、正庚烷、甲苯、二甲苯、苯等)溶解后使用,也可以在二氧化硅、氧化镁、氯化镁等合适的载体上负载后使用。作为聚合条件,溶液聚合或者本体聚合中任一种均可,聚合温度优选为 -30 ~

150℃,聚合压力依照其他条件任意选择即可。

[0030] 稀土 BR,重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)的比(Mw/Mn)优选为 1.2 以上,更优选为 1.5 以上。不足 1.2 的话,加工性趋于恶化。该 Mw/Mn 值优选为 5 以下,更优选为 4 以下。5 以上的话,操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率的改善效果趋于降低。

[0031] 稀土 BR 的 Mw,优选为 30 万以上,更优选为 50 万以上,此外,优选为 150 万以下,更优选为 120 万以下。进一步地,稀土 BR 的 Mn,优选为 10 万以上,更优选为 15 万以上,此外,优选为 100 万以下,更优选为 80 万以下。Mw 和 Mn 低于下限的话,操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率、燃油经济性有降低的趋向。高于上限的话,有加工性恶化的担忧。

另外,本说明书中,重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)可以基于由凝胶渗透色谱(GPC)(东曹株式会社制 GPC-8000 系列,检测器:示差折光仪,色谱柱:东曹株式会社制 TSKGEL SUPERMULTIPORE HZ-M)测定的值,经标准聚苯乙烯校正而求得。

[0032] 稀土 BR 的顺式含量优选为 90 质量%以上,更优选为 93 质量%以上,进一步地优选为 95 质量%以上。不足 90 质量%的话,可能会降低操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率、燃油经济性。

另外,顺式含量可以通过红外吸收光谱分析法测定。

[0033] 稀土 BR 的乙烯基含量优选为 1.8 质量%以下,更优选为 1.0 质量%以下,进一步地优选为 0.5 质量%以下,特别优选为 0.3 质量%以下。超过 1.8 质量%的话,可能会降低操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率。

另外,乙烯基含量可以通过红外吸收光谱分析法测定。

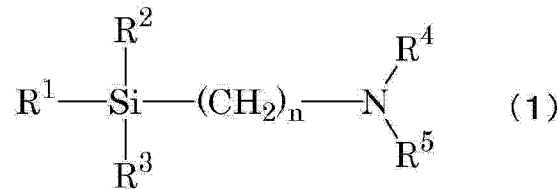
[0034] 本发明的橡胶组合物含有含 SPB 的 BR 时,橡胶成分 100 质量%中的含 SPB 的 BR 的含量优选为 5 质量%以上,更优选为 10 质量%以上,进一步地优选为 20 质量%以上。不足 5 质量%的话,可能会无法充分获得操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率。该含量优选为 60 质量%以下,更优选为 40 质量%以下,进一步优选为 30 质量%以下。超过 60 质量%的话,可能无法获得充分的燃油经济性。

[0035] 本发明的橡胶组合物含有稀土 BR 时,橡胶成分 100 质量%中的稀土 BR 的含量,优选为 5 质量%以上,更优选为 10 质量%以上,进一步地优选为 20 质量%以上。不足 5 质量%的话,可能会无法充分地获得操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率。该含量优选为 60 质量%以下,更优选为 50 质量%以下。超过 60 质量%的话,可能无法获得充分的燃油经济性。

[0036] 橡胶成分 100 质量%中含 SPB 的 BR 及稀土 BR 的合计含量为 5 质量%以上,优选为 10 质量%以上,更优选为 20 质量%以上。不足 5 质量%的话,可能会无法充分地获得操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率。该合计含量为 60 质量%以下,优选为 40 质量%以下,更优选为 30 质量%以下。超过 60 质量%的话,可能无法获得充分的燃油经济性。

[0037] 本发明的橡胶组合物,含有末端改性 BR。作为末端改性 BR,对其没有特别限定,可以根据可使用的填料的种类(炭黑、二氧化硅等)选择,但为了获得优异的燃油经济性,优选锡改性丁二烯橡胶(锡改性 BR)、由下述通式(1)表示的化合物通过改性而成的改性丁二烯橡胶(S 改性 BR),更优选锡改性 BR。

[0038] [化 1]



(式(1)中, R^1 、 R^2 和 R^3 表示相同或者不同的烷基、烷氧基、硅氧基、乙缩醛基、羧基(-COOH)、巯基(-SH)或它们的衍生物。 R^4 和 R^5 表示相同或者不同的氢原子或烷基。 n 表示整数。)

[0039] 作为所述锡改性 BR 没有特别限定, 优选通过锂引发剂聚合、锡原子的含量为 50 ~ 3000ppm、乙烯基含量为 5 ~ 50 质量%、分子量分布在 2 以下的锡改性 BR。

[0040] 所述锡改性 BR, 在 1,3-丁二烯通过锂引发剂聚合后, 通过添加锡化合物得到, 进一步的优选该锡改性 BR 分子的末端为锡-碳键键合。

[0041] 作为锂引发剂, 可以举例烷基锂、芳基锂等锂化合物。作为锡化合物, 可以举例四氯化锡、丁基三氯化锡等。

[0042] 锡改性 BR 的锡原子的含量, 优选为 50ppm 以上。不足 50ppm 的话, $\tan \delta$ 有增大趋势。此外, 锡原子的含量, 优选为 3000ppm 以下, 更优选为 300ppm 以下。超过 3000ppm 的话, 混炼物的加工性有恶化趋势。

[0043] 锡改性 BR 的分子量分布 (M_w/M_n) 优选为 2 以下。 M_w/M_n 超过 2 的话, $\tan \delta$ 趋向增大。分子量分布没有特定的下限, 优选为 1 以上。

[0044] 锡改性 BR 的乙烯基含量, 优选为 5 质量% 以上。不足 5 质量% 的话, 锡改性 BR 难以制造。该乙烯基含量优选为 50 质量% 以下, 更优选为 20 质量% 以下。超过 50 质量% 的话, 炭黑的分散性恶化, 燃油经济性、断裂抗力、断裂伸长率趋向降低。

[0045] 作为所述 S 改性 BR, 可以举例特开 2010-111753 号公报等记载的制品。

[0046] 式(1)中, 从得到优异的燃油经济性、断裂抗力的角度出发, 作为 R^1 、 R^2 以及 R^3 , 宜为烷氧基(烷氧基优选碳原子数 1 ~ 8, 更优选碳原子数 1 ~ 4)。作为 R^4 及 R^5 , 宜为烷基(优选碳原子数 1 ~ 3 的烷基)。 n 优选为 1 ~ 5, 更优选为 2 ~ 4, 进一步优选为 3。通过使用优选的化合物, 本发明可以获得良好效果。

[0047] 作为式(1)表示的化合物的具体例子, 可以举例 2-二甲基氨基乙基三甲氧基硅烷、3-二甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、2-二甲基氨基乙基三乙氧基硅烷、3-二甲基氨基丙基三乙氧基硅烷、2-二乙基氨基乙基三甲氧基硅烷、3-二乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、2-二乙基氨基乙基三乙氧基硅烷、3-二乙基氨基丙基三乙氧基硅烷等。其中, 从能够良好地改善上述性能的角度出发, 优选 3-二甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-二甲基氨基丙基三乙氧基硅烷、3-二乙基氨基丙基三甲氧基硅烷。它们可以单独使用, 也可以 2 种以上并用。

[0048] 作为基于式(1)表示的化合物的丁二烯橡胶的改性方法, 可以使用日本专利特公平 6-53768 号公报、特公平 6-57767 号公报等记载的方法等等以往公知的方法。例如, 可以通过令丁二烯橡胶与该化合物接触来改性, 具体地可举出, 通过阴离子聚合制备丁二烯橡胶后, 在该橡胶溶液中添加规定量的该化合物, 令丁二烯橡胶的聚合末端(活性末端)与该化合物反应的方法等。

[0049] 所述 S 改性 BR 的乙烯基含量, 优选为 35 质量% 以下, 更优选为 30 质量% 以下。乙烯基含量超过 35 质量% 的话, 燃油经济性可能会降低。所述乙烯基含量的下限没有特别限

定,但优选为 1 质量%以上,更优选为 20 质量%以上。不足 1 质量%的话,耐热性、耐老化性可能会降低。

[0050] 所述 S 改性 BR 的重均分子量(Mw),优选为 10 万以上,更优选为 40 万以上。不足 10 万的话,可能无法得到充分的断裂抗力和耐挠曲疲劳性。Mw 优选为 200 万以下,更优选为 80 万以下。超过 200 万的话,会引起加工性降低和分散不良,可能无法得到充分的断裂抗力。

[0051] 橡胶成分 100 质量%中的末端改性 BR 的含量在 7 质量%以上,优选 25 质量%以上。不足 7 质量%的话,可能无法获得充分的燃油经济性。该含量为 60 质量%以下,优选为 50 质量%以下。超过 60 质量%时,加工性有下降的倾向。

[0052] 作为异戊二烯系橡胶,举例有天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、液态异戊二烯橡胶(L-IR)、环氧化天然橡胶(ENR)等。其中,为了得到良好的断裂伸长率、优良的辊筒加工性,优选 NR。此外,为了得到更优异的加工性,更优选同时使用 NR 和 IR。作为 NR、IR 没有特别限定,可以使用轮胎工业中的一般制品。

[0053] 橡胶成分 100 质量%中的异戊二烯系统橡胶的含量为 20 质量%以上,优选为 30 质量%以上。不足 20 质量%的话,可能无法获得充分的断裂伸长率。该含量为 70 质量%以下,优选为 60 质量%以下。超过 70 质量%的话,燃油经济性可能会降低。

[0054] 本发明的橡胶组合物,除含 SPB 的 BR、稀土 BR、末端改性 BR 及异戊二烯系橡胶以外,也可以使用其他的橡胶成分。作为可以使用的橡胶成分,可以举例有,例如,丁苯橡胶(SBR)、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、丁基橡胶(IIR)、卤化丁基橡胶(X-IIR)、氯丁二烯橡胶(CR)等的二烯系橡胶。

[0055] 本发明的橡胶组合物,含有氮吸附比表面积 $25 \sim 120\text{m}^2/\text{g}$ 的炭黑和 / 或氮吸附比表面积 $70 \sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅。

[0056] 炭黑的氮吸附比表面积为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 以上,优选为 $35\text{m}^2/\text{g}$ 以上,且为 $120\text{m}^2/\text{g}$ 以下,优选为 $45\text{m}^2/\text{g}$ 以下。低于下限的话可能无法得到充分的操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率,高于上限的话燃油经济性趋向恶化。

另外,炭黑的 N_2SA 通过 JIS K6217-2:2001 求出。

[0057] 二氧化硅的氮吸附比表面积(N_2SA)为 $70\text{m}^2/\text{g}$ 以上,优选为 $75\text{m}^2/\text{g}$ 以上,且为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下,优选为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下。低于下限的话可能无法得到充分的操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率,高于上限的话燃油经济性趋向恶化。

另外,二氧化硅的 N_2SA 是基于 ASTM D3037-81 的 BET 法测定的值。

[0058] 本发明的橡胶组合物含有炭黑时,炭黑的含量相对于橡胶成分 100 质量份,优选为 10 质量份以上,更优选为 15 质量份以上,进一步地优选为 25 质量份以上,特别优选 30 质量份以上。不足 10 质量份的话,可能无法得到充分的操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率。炭黑的含量,优选为 40 质量份以下,更优选为 38 质量份以下。如果超过 40 质量份,可能无法获得充分的燃油经济性。

[0059] 本发明的橡胶组合物含有二氧化硅的情况下,二氧化硅的含量相对于橡胶成分 100 质量份,优选为 5 质量份以上,更优选为 10 质量份以上。不足 5 质量份的话,可能无法充分地获得由添加二氧化硅带来的 $\tan \delta$ 减小和断裂伸长率提升等效果。二氧化硅的含量优选为 40 质量份以下,更优选为 30 质量份以下。超过 40 质量份的话,二氧化硅难以分散,

加工性可能趋向恶化。此外,随着挤出后的冷却,挤出物可能会不均匀收缩,导致均匀性恶化。

[0060] 相对于橡胶成分 100 质量份,炭黑和二氧化硅的合计含量为 20 质量份以上,优选为 30 质量份以上。不足 20 质量份时,可能无法获得充分的操纵稳定性。该合计含量为 40 质量份以下,优选为 38 质量份以下。如果超过 40 质量份,可能无法获得充分的燃油经济性。

而且,因为所述橡胶组合物含有前述的成分,即使是仅如所述范围的少量的炭黑和二氧化硅,也可得到良好的操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率。

[0061] 炭黑可以同时使用 N_2SA 不同的 2 种炭黑(1)和(2),通过这样,可以显著地改善操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率,此外,可以有效地抑制毛刺断裂的发生。该情况下,炭黑(1)的 N_2SA 优选为 $25 \sim 50m^2/g$,炭黑(2)的 N_2SA 优选为 $100 \sim 120m^2/g$ 。在这里,为了得到前述的良好改善效果,炭黑(1)的含量,相对于橡胶成分 100 质量份,优选为 5 ~ 30 质量份,炭黑(2)的含量优选为 5 ~ 30 质量份。

[0062] 二氧化硅优选和硅烷偶联剂同时使用。

作为硅烷偶联剂,在橡胶工业中,可以使用与以往的二氧化硅并用的任意硅烷偶联剂,例如,可列举双(3-三乙氧基硅丙基)二硫化物等的硫化物系、3-巯基丙基三甲氧基硅烷等的巯基系、乙烯基三乙氧基硅烷等的乙烯基系、3-氨基丙基三乙氧基硅烷等的氨基系、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷的环氧丙氧基系、3-硝基丙基三甲氧基硅烷等的硝基系、3-氯丙基三甲氧基硅烷等的氯系等。其中,优选硫化物系,更优选双(3-三乙氧基硅丙基)二硫化物。硅烷偶联剂的含量,相对于二氧化硅 100 质量份,优选为 1 ~ 15 质量份。在所述范围内的话,可以均衡地改善燃油经济性、操纵稳定性及加工性。

[0063] 本发明的橡胶组合物含有氧化锌。氧化锌可以暂时地吸附硫磺,具有减缓硫化反应进行速度的效果,可以抑制硫化返原。此外,氧化锌可以结合硬脂酸,形成硬脂酸锌(不饱和脂肪酸皂),由于该硬脂酸锌在毛刺表面形成喷霜,可以提升脱模性。通过这些作用,可以有效地抑制毛刺断裂的发生。作为氧化锌,没有特别限定,可以使用轮胎工业中通用的物质,可以举例例如,氧化锌 1 ~ 3 号等。

[0064] 氧化锌的含量为相对于橡胶成分 100 质量份为 3.6 质量份以上,优选为 3.8 质量份以上。不足 3.6 质量份的话,不能充分地抑制硫化返原,毛刺有容易发生断裂的趋向。该含量为 16 质量份以下,优选为 10 质量份以下。超过 16 质量份的话,可能会无法确保充分的断裂抗力、断裂伸长率。

[0065] 所述橡胶组合物中,除了上述成分以外,也可以适当添加现有橡胶工业上使用的助剂,例如,硬脂酸、树脂、油类、各种防老剂、硫磺、硫化促进剂、脱模剂等。

[0066] 本发明的橡胶组合物,优选含有硬脂酸。通过添加硬脂酸,可以活化硫化反应,获得适当的交联密度和更进一步获得较高的 E^* 。此外,如上所述,因同时使用硬脂酸和氧化锌,可以形成硬脂酸锌,可提升脱模性。作为硬脂酸,没有特别限定,可以使用轮胎工业中通用的制品。

[0067] 硬脂酸的含量,相对于橡胶成分 100 质量份,优选为 1.5 质量份以上,更优选为 2.0 质量份以上。不足 1.5 质量份的话,硬脂酸锌的生成量少,可能会无法充分地改善脱模性。该含量优选为 4.0 质量份以下,更优选为 3.0 质量份以下。超过 4.0 质量份的话,可能会容易发生硫化返原。

[0068] 本发明的橡胶组合物,优选含有脱模剂。通过加入脱模剂,排出孔内的毛刺容易滑出,可以进一步抑制毛刺断裂的发生。作为脱模剂,适宜使用脂肪酸金属盐和脂肪酸酰胺的混合物或硬脂酸锌。脱模剂的含量相对于橡胶成分 100 质量份,优选 1 ~ 5 质量份。

[0069] 本发明的橡胶组合物,优选含有树脂。作为树脂,没有特别限定,但为了获得本发明的良好效果,优选 C5 系石油树脂。C5 系石油树脂是指,以通过石脑油裂解获得的 C5 馏分中的烯烃、二烯烃作为主原料的脂肪族石油树脂。

[0070] 所述树脂的软化点,优选为 50℃ 以上,更优选为 80℃ 以上,优选为 150℃ 以下,更优选为 120℃ 以下。在所述范围内的话,可以均衡地改善燃油经济性、操纵稳定性断裂抗力、断裂伸长率和加工性。

另外,本说明书中的软化点,为环球法软化点测定装置中测定的 JIS K6220:2001 规定的软化点,为球降落时的温度值。

[0071] 所述树脂的含量,相对于橡胶成分 100 质量份,优选为 0.5 质量份以上,更优选为 1.5 质量份以上。不足 0.5 质量份的话,可能无法充分地得到添加树脂的效果。此外,该含量优选为 5 质量份以下,更优选为 2.5 质量份以下。超过 5 质量份的话,可能趋向无法获得充分的燃油经济性。

[0072] 本发明的橡胶组合物,优选含有硫化促进剂。作为硫化促进剂,没有特别限定,可以使用轮胎工业中通用的物质,例如,可以举例 N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(TBBS)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS)、N,N'-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(DZ)、巯基苯并噻唑(MBT)、二硫化二苯并噻唑(MBTS)、二苯基胍(DPG)等,适宜使用 TBBS。为了得到本发明的良好效果,硫化促进剂的含量,相对于橡胶成分 100 质量份,优选为 0.1 ~ 1.8 质量份,更优选为 0.5 ~ 1.2 质量份。

[0073] 本发明的橡胶组合物的制造方法可以使用公知的方法,例如,可以通过采用开炼机、本伯里密炼机等橡胶混炼装置对上述各种成分进行混炼,然后进行硫化的方法进行制造。硫化温度越高,可以缩短硫化时间、提高生产性,但硫化返原所引起的毛刺趋向容易发生断裂。另一方面,硫化温度不足 160℃ 的低温的话,不易发生毛刺断裂,但生产效率明显趋向降低。针对这一点,本发明的橡胶组合物,因为可以抑制毛刺断裂的发生,即使在硫化温度设定为 160 ~ 190℃ 这个容易发生硫化返原的条件下,也不易发生毛刺断裂,可以确保良好的生产性。

[0074] 本发明的充气轮胎可以使用上述橡胶组合物通过通常的方法制造。即,橡胶组合物在未硫化的阶段按照胎侧的形状进行挤出加工,在轮胎成形机上用通常的方法成形,贴合其他的轮胎构件一起形成未硫化轮胎。可以通过在硫化机中对该未硫化轮胎进行加热加压,制造轮胎。

实施例

[0075] 根据实施例,对本发明进行具体说明,但本发明并不限于此。

[0076] 以下,对实施例以及比较例中使用的各种化学品进行概括地说明。

NR :TSR20

IR :JSR 株式会社制造的 IR2200

末端改性 BR1 :日本瑞翁(ZEON)株式会社制造的 BR1250H (使用锂引发剂聚合的锡改性 BR,乙烯基含量 :10 ~ 13 质量 %, Mw/Mn :1.5,锡原子的含量 :250ppm)

末端改性 BR2 :旭化成化学株式会社制造的 N103(使用锂引发剂聚合的改性 BR, 乙烯基含量 :12 质量 %, Mw/Mn :1.19, Mw :55 万)

末端改性 BR3 :住友化学株式会社制造的改性丁二烯橡胶(使用锂引发剂聚合的 S 改性 BR, 乙烯基含量 :26 质量 %, Mw/Mn :1.34, Mw :67 万) (R^1 、 R^2 及 $R^3=-OCH_3$ 、 R^4 及 $R^5=-CH_2CH_3$, $n=3$)

BR1 :宇部兴产株式会社制造的 BR150B (高顺式 BR)

BR2 :朗盛株式会社制造的 BUNA-CB22 (使用 Nd 系催化剂合成的 BR, 顺式含量 :97 质量 %, 乙烯基含量 :0.6 质量 %, ML_{1+4} (100°C) :63, Mw/Mn :1.60, Mw :59 万, Mn :37 万)

BR3 :宇部兴产株式会社制造的 VCR617 (含 SPB 的 BR, SPB 的含量 :17 质量 %, SPB 的熔点 :200°C, 沸腾正己烷不溶物的含量 :15 ~ 18 质量 %)

炭黑 1 :卡博特日本株式会社制造的 SHOBLACK N220 (N_2SA :114m²/g)

炭黑 2 :卡博特日本株式会社制造的 SHOBLACK N550 (N_2SA :40m²/g)

二氧化硅 1 :赢创德固赛株式会社制造的 VN3 (N_2SA :175m²/g)

二氧化硅 2 :罗地亚(Rhodia) 株式会社制造的 Z1085Gr (N_2SA :90m²/g)

硅烷偶联剂 :赢创德固赛公司制造的 Si75 (双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-二硫化物)

树脂 :丸善石油化学株式会社制造的 MARUKAREZ T-100AS(C5 石油树脂 :以通过石脑油裂解获得的 C5 级馏分中的烯烃、二烯烃为主原料的脂肪族石油树脂) (软化点 :100°C)

油类 :H&R 株式会社制造的 VivaTec500 (TDAE 油)

氧化锌 :三井金属矿业株式会社制造的锌白 2 号

硬脂酸 :日油株式会社制造的椿(Tsubaki)

脱模剂 1 :Strukto1 株式会社制造的 WB16 (脂肪酸金属盐(脂肪酸钙)和脂肪酸酰胺的混合物)

脱模剂 2 :日油株式会社制造的硬脂酸锌

蜡 :日本精蜡株式会社制造的 Ozoace0355

防老剂 6PPD :住友化学株式会社制造的 Antigene6C (N- 苯基 -N'-(1,3- 二甲基丁基)-p- 苯二胺)

含有 10% 油的不溶性硫磺 :日本乾溜工业株式会社制造的 Seimi-sulfur (セイミサルファー) (含有 60% 以上不溶于二硫化碳的物质的不溶性硫磺, 油类含量 :10 质量 %) (表 1、2 的数值表示的是纯硫磺的量)

硫化促进剂 TBBS :大内新兴化学工业(株)制的 Nocceler NS (N- 叔丁基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺)

[0077] 实施例及比较例

按照表 1、2 所示混合量, 使用 1.7L 本伯里密炼机, 混炼除硫以及硫化促进剂之外的试剂。接着, 使用开炼机, 往得到的混炼物中添加硫磺及硫化促进剂进行混炼, 得到未硫化橡胶组合物。

加压硫化所得到的未硫化橡胶组合物, 获得硫化橡胶组合物。

将得到的未硫化橡胶组合物用于胎侧, 制作未硫化轮胎, 通过硫化, 制作成试验用轮胎(尺寸 :245/40R18)。

另外, 硫化温度(轮胎模具设定温度) 参考表 1、2 所示条件。

[0078] 得到的未硫化橡胶组合物、硫化橡胶组合物及试验用轮胎进行下记评价,结果显示于表 1、2。

[0079] (粘弹性试验)

使用株式会社岩本制作所制造的粘弹性分光光度计 VES,在温度 70℃、频率 10Hz、初始应变 10% 及动态应变 2% 的条件下,测定所述硫化橡胶组合物的复数弹性模量 E^* (MPa) 及损耗角正切值 $\tan \delta$ 。 E^* 指数越大,刚性越高,显示其操纵稳定性越优良。 $\tan \delta$ 指数越小,发热越少,显示其燃油经济性越优良。

(拉伸试验)

基于 JIS K6251 :2010 “硫化橡胶及热塑性橡胶 -- 拉伸强度的测定方法”,使用由所述硫化橡胶组合物所形成的 3 号哑铃状试验片,在常温下进行拉伸实验,以测定断裂伸长率 EB (%) 及断裂抗力 TB (MPa)。

[0081] (毛刺断裂评价)

针对所述试验用轮胎的脱模时胎侧发生的毛刺断裂的数目,对 100 个以上轮胎做统计,通过以下的计算式表示为各混合量的毛刺断裂的发生数。该指数越大,显示毛刺断裂越难发生。

(毛刺断裂发生指数) = (具体实施例 13 的毛刺断裂发生数) / (各混合量的毛刺断裂发生数) × 100

[0082] (加工性)

对于各个未硫化橡胶组合物,挤出后的各个未硫化橡胶组合物按规定的胎侧的形状成形为成形品,通过视觉和触觉来评价该成形品的边缘状态、橡胶的焦烧状态、橡胶之间的粘着程度、平坦程度,以实施例 13 的数值作为 100 表示为指数。该数值越大,所示加工性(挤出加工性)越优良。

另外,关于边缘状态,边缘最直而且平滑的状态评估为良好;关于橡胶的焦烧程度,由上述成型品切出的边长 15cm 厚 2mm 的方片,以没有因焦烧橡胶块引起的凹凸的状态评估为良好;关于平坦度,该片可以平坦地紧贴在平面板上的状态评估为良好。

[0083] (滚动阻力)

使用滚动阻力试验机,按照 JIS D4234 :2009,在 JIS 标准中心轮辋、内压(230kPa)、负荷(3.43kN)、速度(80km/h)下,测定所述试验用轮胎的滚动阻力,根据下述计算式算出滚动阻力的改善率(滚动阻力的降低率)。

滚动阻力的改善率 = (比较例 1 的滚动阻力 - 各混合量的滚动阻力) / (比较例 1 的滚动阻力) × 100

[0084] 表 1

实施例																								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
NR(TSR20)	50	50	50	50	50	50	50	50	25	50	50	50	50	30	60	50	50	50	50	50	50	40	50	50
IR(IR2200)	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
末端改性BR1(BR1250H)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	43	10	17	25	25	25	—	—	25	20	25	25
末端改性BR2(N103)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
末端改性BR3(S改性BR)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—
BR1(BR150B)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BR2(BUNA -- CB22)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	40	—	—
BR3(VCR617)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	7	60	23	25	25	25	25	25	—	—	25	25
炭黑1(N220)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—
炭黑2(N550)	35	35	35	35	30	25	10	40	35	35	35	35	35	35	35	20	35	35	35	35	35	35	35	25
二氧化硅1(VN3)	—	—	—	—	—	10	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
二氧化硅2(Z1065Gr)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
硅烷偶联剂(Si76)	—	—	—	—	—	0.6	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.6
树脂(C5系石油树脂)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
油类	4	4	4	4	4	4	4	6	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
氧化锌	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.6	6	16	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
脱模剂1(WB16)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
脱模剂2(硬脂酸锌)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
蜡	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
防老剂6PPD	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
含10%油的不溶性硫磺	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33
硫化促进剂TBBS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
硫化温度(°C)	170	150	160	185	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170
操縱稳定性(E*70°C) 目标3.4-4.2	3.75	4.01	3.81	3.55	3.68	3.55	3.41	3.83	3.72	3.71	3.85	3.87	3.61	4.05	3.86	4.01	3.87	3.99	3.79	3.77	3.65	3.75	3.86	3.45
燃油经济性(tan δ 70°C) 目标<0.11	0.091	0.081	0.085	0.108	0.087	0.086	0.083	0.098	0.090	0.093	0.087	0.082	0.079	0.107	0.103	0.099	0.098	0.102	0.096	0.094	0.084	0.088	0.088	0.082
断裂伸长率(EB)(% 常温) 目标>410	460	505	495	475	440	505	530	465	455	445	485	505	445	420	500	510	455	420	465	455	475	500	445	505
断裂抗力(TB)(Mpa) 目标>13.5	15.3	17.1	16.4	13.9	14.5	15.3	14.4	16.1	15.1	14.1	15.2	16.3	13.9	16.3	14.7	16.3	14.9	14.2	15	14.8	15.5	16.1	14.9	15.7
毛刺断裂发生指数 目标≥100	110	130	120	100	102	115	120	115	112	100	120	120	100	120	107	125	125	125	105	105	110	110	130	115
挤出加工性指数 目标≥100	115	115	115	115	105	102	100	120	120	105	125	130	100	120	130	115	120	115	110	115	100	105	115	105
滚动阻力改善率(%)	1.7	2.6	2.2	0.1	2.0	2.1	2.4	1.0	1.7	1.5	2.0	2.5	2.8	0.2	0.6	0.9	1.0	0.6	1.2	1.4	2.3	1.9	1.9	2.5

[0085] 表 2

		比较例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
混合量 (质量份)	NR(TSR20)	50	50	50	50	50	60	60	15	80	50	50
	IR(IR2200)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	末端改性BR1(BR1250H)	25	25	25	25	25	40	—	45	7	—	25
	末端改性BR2(N103)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	末端改性BR3(S改性BR)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BR1(BR150B)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	25
	BR2(BUNA—CB22)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BR3(VCR617)	25	25	25	25	25	—	40	40	13	25	—
	炭黑1(N220)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	炭黑2(N550)	45	15	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	二氧化硅1(VN3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	二氧化硅2(Z1085Gr)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	硅烷偶联剂(Si75)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	树脂(C5系石油树脂)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	油类	8	—	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	氧化锌	3	5	3	1	20	4	4	4	4	4	4
	硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	脱模剂1(WB16)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	脱模剂2(硬脂酸锌)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	蜡	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
防老剂6PPD	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
含10%油的不溶性硫磺	2	2	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	
硫化促进剂TBBS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
硫化温度(°C)	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	
评价	操纵稳定性(E* 70°C) 目标3.4-4.2	3.79	3.75	3.69	3.55	3.87	3.41	4.01	4.12	3.86	3.81	3.75
	燃油经济性(tan δ 70°C) 目标<0.11	0.109	0.089	0.097	0.109	0.085	0.075	0.149	0.074	0.130	0.135	0.097
	断裂伸长率(EB(%)) 常温 目标>410	475	410	430	405	495	465	460	390	525	475	460
	断裂抗力(TB(Mpa)) 目标>13.5	13.6	11.2	13.6	12.8	13.8	14.1	15.8	13.2	15.1	16.3	13.9
	毛刺断裂发生指数 目标≥100	80	20	85	60	90	90	115	80	115	125	85
	挤出加工性指数 目标≥100	110	60	95	70	130	80	125	105	105	120	75
	滚动阻力改善率	基准	1.8	1.1	0.0	2.2	3.1	-3.7	3.2	-1.9	-2.4	1.1

[0086] 根据表 1、2, 相对于含有特定比率的含间规 1, 2- 聚丁二烯结晶的丁二烯橡胶和 / 或使用稀土催化剂合成的丁二烯橡胶、末端改性丁二烯橡胶、异戊二烯系的橡胶成分, 按规定量混合具有特定的氮吸附比表面积的炭黑和 / 或二氧化硅、氧化锌的实施例中, 均衡地改善了燃油经济性、操纵稳定性、断裂抗力、断裂伸长率及加工性, 进一步能抑制了毛刺断裂的发生。

[0087] 此外, 使用锡改性 BR 作为末端改性 BR 的实施例 1, 和使用其他的末端改性 BR 的实施例 19、20 相比较, 大幅改善了燃油经济性。

[0088] 反之, 比较例中, 因为任一成分在特定范围外, 性能劣于实施例。此外, 存在不能达到目标值的性能, 性能的均衡性差。

1. (补正后)一种胎侧用橡胶组合物,其含有橡胶成分、含间规 1,2-聚丁二烯结晶的丁二烯橡胶和 / 或使用稀土催化剂合成的丁二烯橡胶、使用锂引发剂聚合的末端改性丁二烯橡胶、异戊二烯系橡胶、氮吸附比表面积为 $25 \sim 120\text{m}^2/\text{g}$ 的炭黑和 / 或氮吸附比表面积为 $70 \sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅、氧化锌、C5 系石油树脂,

所述橡胶成分 100 质量 % 中,所述含间规 1,2-聚丁二烯结晶的丁二烯橡胶及所述使用稀土催化剂合成的丁二烯橡胶的合计含量为 $5 \sim 60$ 质量 %、所述使用锂引发剂聚合的末端改性丁二烯橡胶的含量为 $7 \sim 60$ 质量 %、所述异戊二烯系橡胶的含量为 $20 \sim 70$ 质量 %;

相对于所述橡胶成分 100 质量份,所述氮吸附比表面积为 $25 \sim 120\text{m}^2/\text{g}$ 的炭黑及所述氮吸附比表面积为 $70 \sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅的合计含量为 $20 \sim 40$ 质量份,所述氧化锌的含量为 $3.6 \sim 16$ 质量份。

2. 根据权利要求 1 所述的胎侧用橡胶组合物,其特征在于,所述炭黑的氮吸附比表面积为 $25 \sim 45\text{m}^2/\text{g}$,

相对于所述橡胶成分 100 质量份,所述炭黑的含量为 $15 \sim 38$ 质量份。

3. (补正后) 根据权利要求 1 或 2 所述的胎侧用橡胶组合物,其特征在于,所述橡胶成分 100 质量 % 中,所述含间规 1,2-聚丁二烯结晶的丁二烯橡胶及所述使用稀土催化剂合成的丁二烯橡胶的合计含量为 $10 \sim 40$ 质量 %,所述使用锂引发剂聚合的末端改性丁二烯橡胶的含量为 $25 \sim 50$ 质量 %,所述异戊二烯系橡胶的含量为 $30 \sim 60$ 质量 %。

4. (补正后) 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的胎侧用橡胶组合物,其特征在于,所述使用锂引发剂聚合的末端改性丁二烯橡胶为锡改性丁二烯橡胶。

5. (删除)

6. (删除)

7. (追加) 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的胎侧用橡胶组合物,其特征在于,相对于所述橡胶成分 100 质量份,所述 C5 系石油树脂的含量为 $0.5 \sim 5$ 质量份。

8. (追加) 根据权利要求 1 ~ 4 及 7 中任一项所述的胎侧用橡胶组合物,其特征在于,相对于所述橡胶成分 100 质量份,含有脱模剂 $1 \sim 5$ 质量份。

9. (追加) 根据权利要求 1 ~ 4、7 及 8 中任一项所述的胎侧用橡胶组合物,其特征在于,相对于所述橡胶成分 100 质量份,含有 N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺 $0.1 \sim 1.8$ 质量份。

10. 一种充气轮胎,其具有使用权利要求 1 ~ 4 及 7 ~ 9 中任一项所述的橡胶组合物所制作的胎侧。

[0001] 按照条约第 19 条(1) 的说明

[0002] 权利要求 1 :以段落 [0016]、[0069] 为依据,追加“其含有橡胶成分、含间规 1, 2- 聚丁二烯结晶的丁二烯橡胶和 / 或使用稀土催化剂合成的丁二烯橡胶、使用锂引发剂聚合的末端改性丁二烯橡胶、异戊二烯系橡胶、氮吸附比表面积为 $25 \sim 120\text{m}^2/\text{g}$ 的炭黑和 / 或氮吸附比表面积为 $70 \sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅、氧化锌、C5 系石油树脂”的描述。此外,以段落 [0076] 为依据,将末端改性丁二烯橡胶补正为“使用锂引发剂聚合的末端改性丁二烯橡胶”。

[0003] 权利要求 3、4 :针对末端改性丁二烯橡胶进行和权利要求 1 同样的补正。

[0004] 权利要求 5 :删除。

[0005] 权利要求 6 :删除。

[0006] 权利要求 7 :以段落 [0071] 为依据追加。

[0007] 权利要求 8 :以段落 [0068] 为依据追加。

[0008] 权利要求 9 :以段落 [0072] 为依据追加。

[0009] 权利要求 10 :以原权利要求 6 为依据追加。