

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101735498 B

(45) 授权公告日 2013.03.13

(21) 申请号 200910166855.0

(22) 申请日 2009.08.26

(30) 优先权数据

2008-284746 2008.11.05 JP

(73) 专利权人 住友橡胶工业株式会社

地址 日本国兵库县神户市中央区胁浜町 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

代理人 涂勇

(56) 对比文件

CN 101100532 A, 2008.01.09, 实施例 10, 表 2.

EP 1207054 A1, 2001.11.06, 表 1.

CN 101107294 A1, 2008.01.16, 权利要求 1-10.

审查员 庞明娟

(51) Int. Cl.

C08L 15/00 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 7/00 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

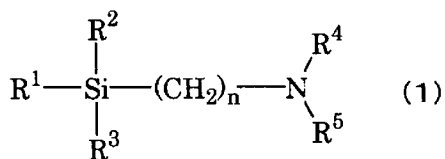
权利要求书 1 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

橡胶组合物及轮胎

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种具有出色的低发热性、断裂强度、和抗裂纹生长性的橡胶组合物,以及包括使用该橡胶组合物制备的胎面基部、缓冲垫层、胎体和结合胶中的至少一种的充气轮胎。本发明涉及一种橡胶组合物,其包括:橡胶组分和以 100 质量份的橡胶组分为基准,7~50 质量份的二氧化硅 (d),其中,该橡胶组分包含:10~30 质量%的用式 (1) 表示的化合物改性的丁二烯橡胶和与锂引发剂聚合形成的锡改性的聚丁二烯橡胶中的至少一种 (a)。



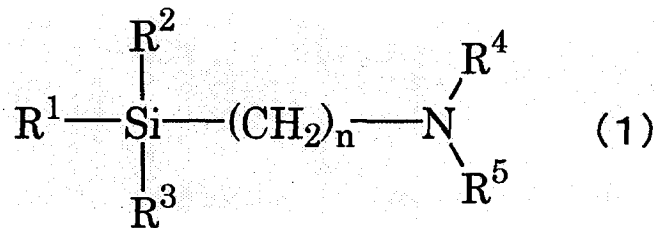
1. 一种充气轮胎,包括用橡胶组合物制备的胎面基部、缓冲垫层和结合胶中的至少一种,

所述橡胶组合物包括:

橡胶组分;和以 100 质量份所述橡胶组分为基准,7 ~ 50 质量份的二氧化硅 (d) 以及氮吸附比表面积为 20 ~ 50m²/g 的炭黑 (e),

其中,所述橡胶组分包含:

10 ~ 30 质量%的用式 (1) 表示的化合物改性的丁二烯橡胶 (a):



其中, R¹、R² 和 R³ 是相同的或不同的,并且各自独立地代表烷基、烃氧基、甲硅氧基、缩醛基、羧基、巯基、或其衍生物;R⁴ 和 R⁵ 是相同的或不同的,并且各自独立地代表氢原子或烷基;并且 n 代表整数,

10 ~ 40 质量%的具有 21 质量%以下的被结合的苯乙烯含量的改性丁苯橡胶 (b);

20 ~ 80 质量%的除了 (a) 和 (b) 之外的二烯橡胶 (c)。

2. 如权利要求 1 所述的充气轮胎,其特征在于,所述改性丁苯橡胶中被结合的苯乙烯含量为 15 质量%以下。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的充气轮胎,其特征在于,所述改性丁苯橡胶通过用式 (1) 表示的化合物改性而制得。

4. 如权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的充气轮胎,其特征在于,所述二烯橡胶 (c) 选自于由天然橡胶、异戊二烯橡胶、以及环氧化天然橡胶所构成的组中的至少一种。

5. 如权利要求 1 ~ 4 的任一项所述的充气轮胎,其特征在于,所述橡胶组合物中,以 100 质量份的橡胶组分为基准,炭黑的含量为 5 ~ 50 质量份。

6. 如权利要求 1 ~ 5 的任一项所述的充气轮胎,其特征在于,所述橡胶组合物中,以 100 质量份的橡胶组分为基准,二氧化硅和炭黑的总量为 20 ~ 70 质量份。

橡胶组合物及轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及一种橡胶组合物及使用该橡胶组合物的充气轮胎。

背景技术

[0002] 传统上,人们已进行了许多研究以通过降低轮胎的滚动阻力(也称为“通过提高滚动阻力性能”)来降低燃料消耗。近年来,越来越强烈地需要进一步降低燃料消耗,并且要求用于轮胎部件比如轮胎胎面的橡胶组合物具有更出色的低发热性。

[0003] 已知的用于满足橡胶组合物的低发热性的方法为其中降低增强填料的含量的方法。然而,在该情况中,橡胶组合物的硬度降低。另一方面,为保持操控稳定性,橡胶组合物优选具有约 55 的橡胶硬度(Hs)。因此,对于包含降低量的增强填料的橡胶组合物来说,抑制 Hs 的降低并确保合适的断裂强度是重要的。断裂强度,尤其是断裂伸长(EB(%)),与抗切割性以及抗分离生长性相关。为抑制胎面的沟槽上的裂纹生长进而因分离导致破裂,提高橡胶的抗裂纹生长性也是重要的。

[0004] 为确保包含降低量的增强填料的橡胶组合物具有合适的断裂强度,可以尝试其中用二氧化硅代替炭黑的方法、以及其中混入预定量的天然橡胶的方法。然而,包含与丁二烯橡胶等配合的天然橡胶的聚合物容易导致返硫现象,这导致 Hs 和断裂强度降低。即使在用二氧化硅替换的情况中,聚合物与二氧化硅也不能彼此较强地结合,这导致未足够地降低发热量。例如,在使用具有锡改性的末端的 BR 作为丁二烯橡胶的情况中,具有锡改性的末端的 BR 与炭黑表面上的 CO 和 COOH 较强地结合,但其不能与二氧化硅较强地结合;因此,难以降低发热量。此外,在降低填料含量的情况中,其分散性变差而不是提高,这导致断裂强度降低并导致发热量提高。

[0005] 专利文献 1 公开了一种通过预定的含有烷氧基的有机硅化合物进行改性的丁苯橡胶,其可提高滚动阻力性能和抓地性能。然而,为同时满足橡胶的低发热性、断裂强度、和抗裂纹生长性,仍有改进的空间。此外,在很大程度上,该文献公开了一种具有 20 ~ 30% 的苯乙烯含量的橡胶,但其没有研究用于胎面基部、用于涂覆胎体、以及用于轮胎的结合胶(tie gum)的每一组合物中最适宜的苯乙烯含量。

[0006] 专利文献 1:JP 2001-114938A。

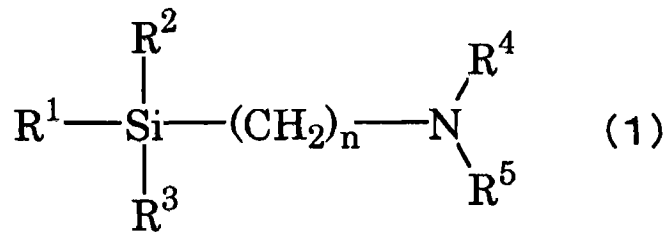
发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种具有出色的低发热性、断裂强度、和抗裂纹生长性的橡胶组合物,以及包括使用该橡胶组合物制备的胎面基部、缓冲垫层、胎体和结合胶中的至少一种的充气轮胎。

[0008] 本发明涉及一种橡胶组合物,其包括:橡胶组分;和以 100 质量份的橡胶组分为基准,7 ~ 50 质量份的二氧化硅(d),其中,该橡胶组分包含:

[0009] 10 ~ 30 质量%的用式(1)表示的化合物改性的丁二烯橡胶、和与锂引发剂聚合形成的锡改性的聚丁二烯橡胶中的至少一种(a):

[0010]



[0011] 其中, R^1 、 R^2 和 R^3 是相同的或不同的, 并且各自独立地代表烷基、烃氧基、甲硅氧基、缩醛基、羧基、巯基、或其衍生物; R^4 和 R^5 是相同的或不同的, 并且各自独立地代表氢原子或烷基; 并且 n 代表整数,

[0012] 锡改性的聚丁二烯橡胶具有 50 ~ 3000ppm 的锡原子含量、5 ~ 50 质量%的乙烯基键含量、以及 2 以下的分子量分布 (M_w/M_n);

[0013] 10 ~ 40 质量%的具有 21 质量%以下的被结合的苯乙烯含量的改性丁苯橡胶 (b);

[0014] 20 ~ 80 质量%的除了 (a) 和 (b) 之外的二烯橡胶 (c)。

[0015] 改性丁苯橡胶中被结合的苯乙烯含量优选为 15 质量%以下。

[0016] 改性丁苯橡胶优选通过用式 (1) 表示的化合物改性而制得。

[0017] 二烯橡胶 (c) 优选为选自于由天然橡胶、异戊二烯橡胶、以及环氧化天然橡胶所构成的组中的至少一种。

[0018] 本发明还涉及一种包括使用上述橡胶组合物制备的胎面基部、缓冲垫层、胎体和结合胶中的至少一种的充气轮胎。

[0019] 根据本发明的一方面, 本发明的橡胶组合物包含各自为预定量的用特定化合物改性的丁二烯橡胶和特定的锡改性的聚丁二烯橡胶中的至少一种 (a)、具有 21 质量%以下的被结合的苯乙烯含量的改性丁苯橡胶 (b)、其他的二烯橡胶 (c) 以及二氧化硅 (d)。因此, 通过使用该橡胶组合物用于胎面基部、缓冲垫层、胎体、结合胶等, 可以提供具有出色的低发热性、断裂强度、和抗裂纹生长性的充气轮胎。

具体实施方式

[0020] 本发明的橡胶组合物包含橡胶组分、和二氧化硅 (d), 其中该橡胶组分包含用式 (1) 表示的化合物改性的丁二烯橡胶 (S-改性的 BR) 和用锂引发剂聚合形成的锡改性的聚丁二烯橡胶 (锡改性的 BR) 中的至少一种 (a), 该锡改性的聚丁二烯橡胶具有 50 ~ 3000ppm 的锡原子含量、5 ~ 50 质量%的乙烯基键含量、以及 2 以下的分子量分布 (M_w/M_n); 具有 21 质量%以下的被结合的苯乙烯含量的改性丁苯橡胶 (改性 SBR) (b); 以及除了 (a) 和 (b) 之外的二烯橡胶 (c)。使用该橡胶组合物可提供一种具有出色的低发热性和耐久性 (断裂强度和抗裂纹生长性) 的轮胎。

[0021] S-改性的 BR (组分 (a)) 是用式 (1) 表示的化合物改性的丁二烯橡胶。使用 S-改性的 BR 有助于降低聚合物的 T_g (玻璃化转变温度), 并且有助于在炭黑与聚合物之间形成较强的结合。此外, S-改性的 BR 与二氧化硅形成较强的键, 促进二氧化硅在捏合时的分散, 从而提高 EB。适合用作 S-改性的 BR 为至少具有用式 (1) 表示的化合物改性的末端的 BR。

[0022] 在用式 (1) 表示的化合物中, R^1 、 R^2 和 R^3 是相同的或不同的, 并且各自独立地代表

烷基、炔氧基、甲硅氧基、缩醛基、羧基 (-COOH)、巯基 (-SH)、或其衍生物。烷基的例子包括 C_{1-4} (碳原子数为 1 ~ 4 个) 烷基比如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、以及叔丁基。炔氧基的例子包括 C_{1-8} (优选为 C_{1-6} , 进一步优选为 C_{1-4}) 烷氧基比如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、以及叔丁氧基。此处, 炔氧基还包括环烷氧基 (例如, C_{5-8} 环烷氧基比如环己氧基)、和芳氧基 (例如, C_{6-8} 芳氧基比如苯氧基和苄氧基)。

[0023] 甲硅氧基的例子包括用 C_{1-20} 脂肪基或芳香基取代的甲硅氧基 (比如三甲基甲硅烷氧基、三乙基甲硅氧基、三异丙基甲硅氧基、二乙基异丙基甲硅氧基、叔丁基二甲基甲硅氧基、叔丁基二苯基甲硅氧基、三苯基甲硅氧基、三苯基甲硅氧基、以及三-对-二甲苯基甲硅氧基)。

[0024] 缩醛基的例子包括用化学式比如 $-C(RR')-OR''$ 或 $-O-C(RR')-OR''$ 表示的缩醛基。由前式 $-C(RR')-OR''$ 表示的缩醛基的例子包括甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基、异丙氧基甲基、叔丁氧基甲基、以及新戊氧基甲基。由后式 $-O-C(RR')-OR''$ 表示的缩醛基的例子包括甲氧甲氧基、乙氧甲氧基、丙氧甲氧基、异丙氧甲氧基、正丁氧甲氧基、叔丁氧甲氧基、正戊氧基、正己氧基、环戊氧基、以及环己氧基。

[0025] R^1 、 R^2 和 R^3 中的每一个均优选为烷氧基。于是可实现出色的低发热性、断裂强度和抗裂纹生长性。

[0026] 至于在 R^4 和 R^5 处的烷基, 可例举与上述那些相同的烷基。

[0027] n (整数) 优选为 1 ~ 5, 从而可获得出色的低发热性、断裂强度、和抗裂纹生长性。 n 进一步优选为 2 ~ 4, 最优选为 3。如果 n 为 0, 那么较难在硅原子与氮原子之间形成键。如果 n 为 6 以上, 那么作为改性剂的化合物的有效性弱化。

[0028] 由式 (1) 表示的化合物的具体例子包括 3-氨基丙基二甲基甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基乙基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基二甲基丁氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二丁氧基硅烷、二甲基氨基甲基三甲氧基硅烷、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、4-二甲基氨基丁基三甲氧基硅烷、二甲基氨基甲基二甲氧基甲基硅烷、2-二甲基氨基乙基二甲氧基甲基硅烷、3-二甲基氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、4-二甲基氨基丁基二甲氧基甲基硅烷、二甲基氨基甲基三乙氧基硅烷、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、4-二甲基氨基丁基三乙氧基硅烷、二甲基氨基甲基二乙氧基甲基硅烷、2-二甲基氨基乙基二乙氧基甲基硅烷、3-二甲基氨基丙基二乙氧基甲基硅烷、4-二甲基氨基丁基二乙氧基甲基硅烷、二乙基氨基甲基三甲氧基硅烷、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、4-二乙基氨基丁基三甲氧基硅烷、二乙基氨基甲基二甲氧基甲基硅烷、2-二乙基氨基乙基二甲氧基甲基硅烷、3-二乙基氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、4-二乙基氨基丁基二甲氧基甲基硅烷、二乙基氨基甲基三乙氧基硅烷、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、4-二乙基氨基丁基三乙氧基硅烷、二乙基氨基甲基二乙氧基甲基硅烷、2-二乙基氨基乙基二乙氧基甲基硅烷、3-二乙基氨基丙基二乙氧基甲基硅烷、以及 4-二乙基氨基丁基二乙氧基甲基硅烷。这些化合物可单独使用, 也可两种以上地组合使用。

[0029] S-改性的 BR 中的乙烯基含量优选为 35 质量%以下, 进一步优选为 25 质量%以

下,更进一步优选为 20 质量%以下。如果其乙烯基含量超过 35 质量%,那么低发热性趋于劣化。乙烯基含量的下限没有特别限定。

[0030] 乙烯基含量(丁二烯单元中的 1,2-键含量)可通过红外吸收谱分析法测定。

[0031] 至于用于通过式(1)所示的化合物(改性剂)改性丁二烯橡胶的方法,可以使用传统上已知的方法比如在例如 JPH06-53768B 和 JPH06-57767B 中公开的方法。例如,要求改性方法允许丁二烯橡胶与改性剂接触;例如,涉及其中丁二烯橡胶被聚合并且改性剂以预定的量添加到聚合橡胶溶液中的方法;其中改性剂添加到丁二烯橡胶溶液中从而彼此反应的方法;以及类似方法。

[0032] 待改性的丁二烯橡胶(BR)没有特别限定。其例子包括:具有高顺式含量的 BR 比如 BR1220(由 ZEON 公司制造)、BR130B 和 BR150B(皆由宇部兴产工业株式会社制造);以及包含间同立构的聚丁二烯晶体的 BR 比如 VCR412 和 VCR617(皆由宇部兴产工业株式会社制造)。

[0033] 锡改性的 BR(组分(a))可通过将 1,3-丁二烯与锂引发剂聚合、接着添加锡化合物来获得。锡改性的 BR 优选在其分子末端处具有锡-碳键。使用锡改性的 BR 有助于降低聚合物的 T_g(玻璃化转变温度),以及在炭黑与聚合物之间形成较强的键。

[0034] 锂引发剂的例子包括锂基化合物比如烷基锂、芳基锂、烯丙基锂、乙烯基锂、有机锡锂、以及有机氮锂化合物。使用锂基化合物作为引发剂可以制备具有较高乙烯基含量和较低顺式含量的锡改性的 BR。

[0035] 锡化合物的例子包括:四氯化锡、三氯丁基锡、二氯二丁基锡、二氯二辛基锡、氯化三丁基锡、氯化三苯锡、二苯基二丁基锡、乙氧基三苯基锡、二苯基二甲基锡、氯化二甲苯锡、二苯基锡二辛酸盐、二乙烯基二乙基锡、四苄基锡、二丁基锡二硬脂酸盐、四芳基锡和对三丁基锡苯乙烯。这些锡化合物可以单独使用,或者两种以上地组合使用。

[0036] 锡改性的 BR 中的锡原子的含量为 50ppm 以上,优选为 60ppm 以上。如果锡原子的含量低于 50ppm,那么不能足够地促进炭黑在锡改性的 BR 中的分散,并且 tan δ 会增加。锡原子的含量为 3000ppm 以下,优选为 2500ppm 以下,进一步优选为 250ppm 以下。如果锡原子的含量超过 3000ppm,那么获得的捏合品趋于难以聚集在一起,从而不能提供均一的边缘外形;于是捏合品的挤压加工性变差。

[0037] 锡改性的 BR 的分子量分布(M_w/M_n)为 2 以下,优选为 1.5 以下。优选 M_w/M_n 不超过 2,这是因为,在 M_w/M_n 超过 2 的情况中,炭黑的分散性劣化并且 tan δ 会增加。

[0038] 在本发明中,数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)通过凝胶渗析色谱法(GPC)根据聚苯乙烯标准确定。

[0039] 锡改性的 BR 中的乙烯基键含量为 5 质量%以上,优选为 7 质量%以上。如果乙烯基键含量低于 5 质量%,那么难以通过聚合形成(制备)锡改性的 BR。乙烯基键含量为 50 质量%以下,优选为 20 质量%以下。如果乙烯基键含量超过 50 质量%,那么炭黑趋于未充分分散并且拉伸强度趋于变弱。

[0040] 在 100 质量%的橡胶组分中,S-改性的 BR 和/或锡改性的 BR 的量为 10 质量%以上,优选为 12 质量%以上,进一步优选为 15 质量%以上。如果其量低于 10 质量%,那么预期未充分实现低发热性。S-改性的 BR 和/或锡改性的 BR 的量为 30 质量%以下,优选为 28 质量%以下,进一步优选为 25 质量%以下。如果其量超过 30 质量%,那么橡胶的断裂强

度趋于处于不足够的水平。此处, S-改性的 BR 和 / 或锡改性的 BR 的量为 S-改性的 BR 和锡改性的 BR 的总量。

[0041] 在本发明中, 改性 SBR 用作组分 (b)。改性 SBR 可抑制返硫现象并降低 $\tan \delta$ 。

[0042] 改性 SBR 的例子包括乳液聚合的改性 SBR (改性 E-SBR) 和溶液聚合的改性 SBR (改性 S-SBR)。在溶液聚合中通常更易控制分子量。另一方面, 在乳液聚合的情况中, 难以控制分子量并且 $\tan \delta$ 趋于增加。

[0043] 考虑到降低 $\tan \delta$, 改性 SBR 中被结合的苯乙烯的含量为 21 质量% 以下, 优选为 15 质量% 以下, 更进一步优选为 13 质量% 以下。考虑到抑制返硫现象以及 $E^*(H_s)$ 的提高, 改性 SBR 中被结合的苯乙烯的含量优选为 5 质量% 以上, 进一步优选为 7 质量% 以上, 更进一步优选为 8 质量% 以上。

[0044] 改性 SBR 优选为具有较低的被结合的苯乙烯含量的那些改性 SBR, 比如 HPR340 (JSR 公司制造)。

[0045] 苯乙烯含量由 $^1\text{H-NMR}$ 测定法确定。

[0046] 至于改性 SBR, 优选使用连结有锡、硅等的那些改性 SBR。例如, 改性 SBR 的连结方法的例子包括其中通过通常的技术使改性 SBR 的分子链末端处的碱金属 (比如 Li) 和碱土金属 (比如 Mg) 可与卤化锡、卤化硅等反应的方法。

[0047] 改性 SBR 是通过单独 (共) 聚合共轭二烯、或将共轭二烯与芳香烃的乙烯基化合物 (共) 聚合而获得的 (共) 聚合物。优选其具有伯氨基团或烷氧基甲硅烷基基团。伯氨基团可以与聚合反应开始时的末端、聚合反应终止时的末端、聚合物主链、或聚合物侧链中的任何一个结合。然而, 优选将伯氨基团引入到聚合反应开始时的末端或聚合反应终止时的末端, 因为此时通过降低来自聚合物末端的能量损耗可提高滞后损耗性能。

[0048] 在改性的溶液聚合型 SBR 中, 用式 (1) 所示的化合物改性的丁苯橡胶 (SBR) 是特别适用的。此时较易控制聚合物的分子量, 从而可以降低增加 $\tan \delta$ 的低分子量材料的量。此外, 可以增强二氧化硅与聚合物链之间的键合从而降低在 $30 \sim 60^\circ\text{C}$ 处的 $\tan \delta$, 从而导致燃料经济性的提高。为了用式 (1) 表示的化合物改性 SBR, 可以使用与上述用于丁二烯橡胶的那些方法相同的改性方法。

[0049] 考虑到能获得足够的断裂性能, 改性 SBR 的重均分子量 (M_w) 优选为 1 百万以上, 进一步优选为 1.2 百万以上。改性 SBR 的 M_w 优选为 2 百万以下, 进一步优选为 1.8 百万以下, 因为此时可调节橡胶的粘度以便于橡胶的捏合加工。

[0050] 考虑到出色的操控反应性和抓地性能比如制动性能, 在 100 质量% 的橡胶组分中, 改性 SBR 的量为 10 质量% 以上, 优选为 12 质量% 以上, 进一步优选为 15 质量% 以上。考虑到与其他橡胶材料比如改性 BR 组合使用来抑制发热、以及使用 NR 来确保合适的断裂强度, 改性 SBR 的量为 40 质量% 以下, 优选为 38 质量% 以下, 更进一步优选为 35 质量% 以下。

[0051] 在本发明中, 将除了 S-改性的 BR、锡改性的 BR、以及改性 SBR (组分 (a) 和 (b)) 之外的二烯橡胶用作组分 (c)。

[0052] 二烯橡胶 (组分 (c)) 的例子包括天然橡胶 (NR)、环氧化天然橡胶 (ENR)、丁二烯橡胶 (BR)、丁苯橡胶 (SBR)、异戊二烯橡胶 (IR)、三元乙丙橡胶 (EPDM)、丁基橡胶 (IIR)、卤代丁基橡胶 (X-IIR)、氯丁橡胶 (CR)、丁腈橡胶 (NBR)、以及异单烯烃与对烷基苯乙烯的卤

代共聚物。特别地,考虑到确保合适的断裂强度和加工性,优选使用 NR、IR 以及 ENR。

[0053] NR 没有特别限定。例如,可以使用通常用于轮胎工业中的天然橡胶,比如 SIR20、RSS#3、和 TSR20。至于 IR 和 ENR,也可以使用通常用于轮胎工业中的那些。

[0054] 在 100 质量%的橡胶组分中,二烯橡胶(组分(c))的量为 20 质量%以上,优选为 25 质量%以上,进一步优选为 30 质量%以上。如果其量低于 20 质量%,那么断裂强度趋于降低。二烯橡胶的量为 80 质量%以下,优选为 75 质量%以下,进一步优选为 70 质量%以下。如果其量超过 80 质量%,那么存在因返硫而导致 E^* 降低以及 $\tan \delta$ 变差的趋势。

[0055] 本发明的橡胶组合物包含二氧化硅作为组分(d)。包含二氧化硅使其可以提高断裂强度并降低 $\tan \delta$ 。二氧化硅没有特别限定。其例子包括干法二氧化硅(硅酸酐)和湿法二氧化硅(含水硅酸)。湿法二氧化硅是优选的,这是因为其具有更多的硅烷醇基。

[0056] 二氧化硅的氮吸附比表面积(N_2SA) 优选为 $40m^2/g$ 以上,进一步优选为 $45m^2/g$ 以上。如果 N_2SA 小于 $40m^2/g$,那么断裂强度趋于降低。二氧化硅的 N_2SA 优选为 $250m^2/g$ 以下,进一步优选为 $200m^2/g$ 以下。如果 N_2SA 超过 $250m^2/g$,那么低发热性劣化。二氧化硅的氮吸附比表面积根据 ASTM D3037-81 通过 BET 方法确定。

[0057] 以 100 质量份的橡胶组分为基准,二氧化硅的量为 7 质量份以上,优选为 9 质量份以上,进一步优选为 12 质量份以上,更进一步优选为 15 质量份以上。如果其量低于 7 质量份,那么不能充分地发挥混入二氧化硅的效果并且断裂强度降低。以 100 质量份的橡胶组分为基准,二氧化硅的量为 50 质量份以下,优选为 45 质量份以下,进一步优选为 40 质量份以下。如果其量超过 50 质量份,那么低发热性劣化。

[0058] 本发明的橡胶组合物优选包含硅烷偶联剂。可以使用传统上与二氧化硅一起在橡胶工业中组合使用的任何硅烷偶联剂。其例子包括:

[0059] 硫化物型硅烷偶联剂比如二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、二(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、二(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)四硫化物、二(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、二(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、二(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)四硫化物、二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、二(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)三硫化物、二(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)三硫化物、二(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、二(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)三硫化物、二(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)三硫化物、二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、二(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)二硫化物、二(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)二硫化物、二(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、二(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)二硫化物、二(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)二硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰四硫化物、2-三乙氧基甲硅烷基乙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰四硫化物、2-三甲氧基甲硅烷基乙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰四硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯一硫化物、以及 3-三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯一硫化物;

[0060] 巯基型硅烷偶联剂比如 3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基三甲氧基硅烷、以及 2-巯基乙基三乙氧基硅烷;

[0061] 乙烯基型硅烷偶联剂比如乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷;

[0062] 环氧丙氧基型硅烷偶联剂比如 γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷、和 γ -环氧丙氧丙基甲基二甲氧基硅烷；

[0063] 硝基型硅烷偶联剂比如 3-硝基丙基三甲氧基硅烷和 3-硝基丙基三乙氧基硅烷；以及

[0064] 氯代型硅烷偶联剂比如 3-氯代丙基三甲氧基硅烷、3-氯代丙基三乙氧基硅烷、2-氯代乙基三甲氧基硅烷和 2-氯代乙基三乙氧基硅烷。

[0065] 至于其商品名，可列举 Si69、Si75、和 Si363（皆由 DegussaAG 公司制造）、NXT、NXT-LV、NXT-ULV、以及 NXT-Z（皆由通用（GE）公司制造）。在这些中，优选二（3-三乙氧基甲硅烷基丙基）二硫化物。这些硅烷偶联剂可以单独使用或两种以上的组合使用。

[0066] 以 100 质量份的二氧化硅为基准，硅烷偶联剂的量优选为 5 质量份以上，进一步优选为 8 质量份以上。如果其量低于 5 质量份，那么断裂强度趋于较大地降低。以 100 质量份的二氧化硅为基准，硅烷偶联剂的量优选为 15 质量份以下，进一步优选为 10 质量份以下。如果其量超过 15 质量份，那么趋向于未发挥添加硅烷偶联剂的效果，比如提高断裂强度和降低滚动阻力。

[0067] 本发明的橡胶组合物可以包含炭黑。炭黑可提高橡胶强度。炭黑的例子包括 GPF、HAF、ISAF 和 SAF。优选使用 ASTM 规格中的 N550 或 N660 品级的炭黑或低于 N660 的增强品级的炭黑。

[0068] 在使用炭黑的情况中，炭黑的氮吸附比表面积 (N_2SA) 优选为 $20m^2/g$ 以上，进一步优选为 $30m^2/g$ 以上。如果 N_2SA 小于 $20m^2/g$ ，那么由炭黑提供的增强性趋于不充分。炭黑的 N_2SA 优选为 $50m^2/g$ 以下，进一步优选为 $45m^2/g$ 以下。如果 N_2SA 超过 $50m^2/g$ ，那么 $\tan \delta$ 趋于增加。炭黑的氮吸附比表面积由日本工业标准 JIS K 6217 中的方法 A 确定。

[0069] 以 100 质量份的橡胶组分为基准，炭黑的量优选为 5 质量份以上，进一步优选为 10 质量份以上。如果其量低于 5 质量份，那么由炭黑提供的增强性趋于不充分。以 100 质量份的橡胶组分为基准，炭黑的量优选为 50 质量份以下，进一步优选为 40 质量份以下。如果其量超过 50 质量份，那么趋于产生更多的热。

[0070] 在混入炭黑的情况中，以 100 质量份的橡胶组分为基准，二氧化硅（组分 (d)）与炭黑的总量优选为 20 质量份以上，进一步优选为 30 质量份以上。此时，其总量优选为 70 质量份以下，进一步优选为 50 质量份以下。如果其总量在上述范围内，那么获得的产品在断裂强度、薄片加工性、 $\tan \delta$ 以及 Hs 方面具有优势。

[0071] 除了上述列举的组分外，本发明的橡胶组合物可视需要包含通常用于橡胶组合物的制备中的配合剂。配合剂的例子包括：增强填料比如粘土；氧化锌；硬脂酸；各种抗老化剂；油比如芳香油；蜡；硫化剂；以及硫化促进剂。

[0072] 硫化剂的例子包括硫和含硫化合物，并且例如，适合使用经油处理的不溶性硫。硫化促进剂的例子包括：N-叔丁基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺 (TBBS)、N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺 (CBS)、N,N'-双环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺 (DZ)、巯基苯并噻唑 (MBT)、二苯并噻唑基二硫化物 (MBTS)、以及二苯胍 (DPG)。特别地，优选使用亚磺酰胺型硫化促进剂比如 TBBS、CBS 和 DZ。这是因为它们具有出色的硫化特性，并且因为就硫化后的橡胶的物理性能来说，它们有助于提供出色的低发热性并较大地提高机械硬度。特别地，优选一起

使用 CBS 和 DPG。

[0073] 本发明的橡胶组合物可通过已知的方法制造。例如,可以通过使用橡胶捏合机比如开放式辊机或班伯里密炼机将上述组分捏合在一起,然后硫化混合物来制造橡胶组合物。

[0074] 本发明的橡胶组合物适于用作用于轮胎的胎面基部、用于缓冲垫层(缓冲层垫层)、用于涂覆胎体、以及用于结合胶的橡胶组合物。胎面基部对应于多层胎面中的内层部分。例如,在双层胎面(其具有表面层(胎面行驶面)和内层)的情况下,胎面基部是内层。缓冲垫层(缓冲层垫层)是设置在缓冲层的边缘部与胎体之间的层。胎体是包括胎体帘线和涂覆胎体帘线的橡胶层的部件,并且上述橡胶组合物可用于涂覆胎体帘线的橡胶层。结合胶是插入涂覆胎体帘线的橡胶层与内衬层(其在许多情况中包括丁基型橡胶)之间的缓冲胶层。

[0075] 例如,为将该橡胶组合物用于胎体中,可以在用于胎面基部的橡胶组合物的配方中进一步添加粘结树脂(Sumikanol 620 和 507A),以及将抗老化剂改为另外一种。例如,为将该橡胶组合物用于结合胶或缓冲垫层,可将用于胎面基部的橡胶组合物的配方中的抗老化剂改为另外一种。

[0076] 本发明的充气轮胎可使用上述橡胶组合物通过通常的方法制造。更具体地说,在未硫化阶段,将通过视需要混入上述配合剂而制得的本发明的橡胶组合物挤压加工成胎面基部、缓冲垫层、涂覆胎体帘线的橡胶层、或结合胶的形状,接着,在轮胎造型机上将其与其他的轮胎部件层压在一起并用通常的方法塑模以获得生胎。然后,在硫化机中加热、加压生胎以获得本发明的轮胎。

[0077] 本发明的轮胎适于用作用于客车、公共汽车、卡车等的轮胎。

[0078] 实施例

[0079] 下面基于实施例更具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0080] 下面列举用于实施例和对照例的各个化学品。

[0081] 锡改性的 BR:BR1250H(通过与作为引发剂的锂聚合形成,乙烯基键含量:10~13 质量%, Mw/Mn:1.5,锡原子的含量:250ppm),ZEON 公司制造。

[0082] S-改性的 BR:改性丁二烯橡胶(乙烯基含量:15 质量%, R^1 、 R^2 和 $R^3 = -OCH_3$; R^4 和 $R^5 = -CH_2CH_3$; $n = 3$),住友化学株式会社制造。

[0083] BR:BR150B(高顺式丁二烯橡胶,未改性),宇部兴产工业株式会社制造。

[0084] 包含 SPB 的 BR:VCR617(高顺式丁二烯橡胶,分散有 1,2-间同立构的聚丁二烯晶体(SPB),SPB 的含量:17 质量%,未改性),宇部兴产工业株式会社制造。

[0085] 改性 SBR(HPR340):HPR340(改性 S-SBR,被结合的苯乙烯含量:10 质量%,末端为烷氧基硅烷(即,用式(1)表示的化合物改性)),JSR 公司制造。

[0086] 改性 SBR(HPR350):HPR350(改性 S-SBR,被结合的苯乙烯含量:21 质量%,末端为烷氧基硅烷(即,用式(1)表示的化合物改性)),JSR 公司制造。

[0087] 改性 SBR(HPR355):HPR355(改性 S-SBR,被结合的苯乙烯含量:27 质量%,末端为烷氧基硅烷(R^1 、 R^2 和 $R^3 = -OCH_3$; R^4 和 $R^5 = H$; $n = 3$)),JSR 公司制造。

[0088] SBR:Nipol11502(E-SBR,被结合的苯乙烯含量:23.5 质量%,未改性),ZEON 公司制造。

- [0089] NR :TSR20
- [0090] 炭黑 (N660) :SEAST V(N660, $N_2SA :27m^2/g$), Tokai Carbon 有限公司制造。
- [0091] 炭黑 (N550) :SHOBLACK N550($N_2SA :41m^2/g$), Cabot Japan K. K. 公司制造。
- [0092] 二氧化硅 (Z115Gr) :Z115Gr($N_2SA :112m^2/g$), Rhodia 公司制造。
- [0093] 二氧化硅 (VN3) :Nipsil VN3($N_2SA :175m^2/g$), Nihon Silica 公司制造。
- [0094] 硅烷偶联剂 :Si75(二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物), Degussa-Huels AG 公司制造。
- [0095] 氧化锌 :Ginrei R, 东邦锌株式会社制造。
- [0096] 硬脂酸 :“TSUBAKI”, 日本油脂株式会社制造。
- [0097] 抗老化剂 :Nocalac 6C(N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺), 大内新兴化学工业株式会社制造。
- [0098] 蜡 :SunnocWax, 大内新兴化学工业株式会社制造。
- [0099] 芳香油 :Process X-140, Japan Energy 公司制造。
- [0100] 不溶性硫 :SEIMI Sulfur(不可溶的二硫化碳的含量 :60%, 油的含量 :10%), 日本乾溜工业株式会社制造。
- [0101] 硫化促进剂 CBS :NOCCELER CZ(N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺), 大内新兴化学工业株式会社制造。
- [0102] 硫化促进剂 DPG :NOCCELER D(N, N'-二苯胍), 大内新兴化学工业株式会社制造。
- [0103] 实施例 1 ~ 10 及对照例 1 ~ 8
- [0104] 根据表 1 和 2 所示的各个配方, 通过班伯里密炼机, 将除了硫和硫化促进剂之外的化学品在至多 165°C 的温度下捏合 5 分钟以提供捏合品。向该获得的捏合品中添加硫和硫化促进剂, 然后用开放式辊机在至多 97°C 的温度下捏合 3 分钟以提供生胶组合物。之后, 将制得的生胶组合物辊压成薄片形状, 然后在 170°C 下, 在模具中加压硫化 12 分钟以提供硫化橡胶组合物(硫化橡胶薄片)。
- [0105] 基于如下标准分别评估上述获得的硫化橡胶薄片。表 1 和 2 显示结果。
- [0106] (粘弹性试验)
- [0107] 将硫化橡胶组合物制成预定的试样形状。然后, 使用粘弹性光谱仪(岩本制作所株式会社制造), 在 10Hz 的频率、10% 的初始应变、以及 2% 的动态应变的条件下, 测定硫化橡胶薄片在 30°C 下的 E^* 和 $\tan \delta$ 。 E^* 值越大, 表明刚性越高并且硬度越高; $\tan \delta$ 值越小, 表明低发热性越出色。
- [0108] (拉伸试验)
- [0109] 根据日本工业标准 JIS K 6251“硫化橡胶或热塑性橡胶 - 拉伸应力 - 应变性能的确 定”, 使用由硫化橡胶薄片制备的 No. 3 哑铃型样品进行拉伸试验并测定断裂伸长 (EB)。EB 值越大, 表明橡胶强度越出色。
- [0110] (抗裂纹生长性)
- [0111] 由硫化橡胶组合物中切割出具有预定尺寸的硫化橡胶试样。之后, 将硫化橡胶试样重复弯曲 120,000 次, 然后根据日本工业标准 JIS K6260“用于硫化橡胶或热塑性橡胶的弯曲裂纹及裂纹生长的测试方法 (De Mattia)”, 测定其裂纹生长的长度 (mm)。假定对照例 6 中的抗裂纹生长性的指数值为 100, 将各个硫化组合物中的裂纹生长的长度表示为通

过如下公式计算获得的指数值。抗裂纹生长性的指数值越大,表明裂纹越少生长并且抗裂纹生长性越出色。

[0112] (抗裂纹生长性的指数值) = (对照例 6 中的裂纹生长的长度) / (各个硫化组合物中的裂纹生长的长度) × 100。

[0113]

表 1

	改性/未改性	苯乙烯含量 (%)	实施例					对照例				
			1	2	3	4	5	1	2	3		
(a)	锡改性的 BR		20	20	-	20	20	30	20	20	-	
	S-改性的 BR		-	-	20	-	-	-	-	-	-	
	BR (高顺式)		-	-	-	-	-	-	-	-	20	
(b)	包含 SPB 的 BR		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	改性 SBR (HPR340)	10	20	-	20	40	20	-	-	-	20	
	改性 SBR (HPR350)	21	-	20	-	-	-	-	-	-	-	
	改性 SBR (HPR355)	27	-	-	-	-	-	-	20	-	-	
(c)	SBR (乳液型)	23.5	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
	NR		60	60	60	40	50	60	60	60	60	
炭黑 (N660)			23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
	炭黑 (N550)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(d)	二氧化硅 (Z115Gr)		27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	二氧化硅 (VN3)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硅烷偶联剂		1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	1.89	
氧化锌		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
硬脂酸		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	

(含偶联剂) 共混

[0114]

抗氧化剂						2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
蜡						1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
芳香油						3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
不溶性硫						3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
硫化促进剂 CBS						0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
硫化促进剂 DPG						0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
E* 30 °C						3.5	3.7	3.4	3.9	3.7	4.2	4.4	3.7	3.9	3.7	4.2	4.4	3.7	3.9	3.7	4.2	3.7
tan δ 30 °C						0.105	0.11	0.109	0.099	0.112	0.122	0.17	0.129	0.109	0.112	0.122	0.17	0.129	0.109	0.112	0.122	0.129
断裂伸长 EB%						380	410	360	310	330	380	390	390	360	330	380	390	390	360	330	380	390
抗裂纹生长性的指数值						130	125	125	120	130	115	110	140	125	130	115	110	140	125	130	115	140
						母料																

[0115]

表 2

	配方 (质量份)	苯乙烯含量 (%)	改性/未改性	实施例						对照例					
				6	7	8	9	10	4	5	6	7	8		
(a)	锡改性的 BR		锡改性	10	30	30	20	20	40	40	0	20	20	45	
	S-改性的 BR		式 (1) 的改性	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	BR (高顺式)		未改性	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	包含 SPB 的 BR		未改性	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(b)	改性 SBR (HPR340)	10	式 (1) 的改性	10	10	40	20	20	0	40	20	20	20	40	
	改性 SBR (HPR350)	21	式 (1) 的改性	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	改性 SBR (HPR355)	27	式 (1) 的改性	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	SBR (乳液型)	23.5	未改性	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(c)	NR		未改性	80	60	30	60	60	60	60	60	60	60	15	
	炭黑 (N660)			23	23	23	40	2	23	23	23	50	2	23	
(d)	炭黑 (N550)			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	二氧化硅 (Z115Gr)			27	27	27	10	48	27	27	27	0	55	27	
硅烷偶联剂	二氧化硅 (VN3)			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				1.89	1.89	1.89	0.07	3.36	1.89	1.89	1.89	-	3.85	1.89	
氧化锌				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	

[0116]

抗氧化剂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
蜡	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
芳香油	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
不溶性硫	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
硫化促进剂 CBS	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
硫化促进剂 DPG	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
E* 30 °C	3.3	3.4	3.7	3.7	3.3	3.3	4.0	2.8	4.5	3.9	4.8	4.2						
tan δ 30 °C	0.127	0.11	0.097	0.095	0.133	0.11	0.119	0.107	0.15	0.116								
断裂伸长 EB%	480	390	270	300	480	390	350	220	460	260								
抗裂纹生长性的指数值	70	120	120	115	120	140	50	100	130	110								
合计																		

[0117] 在实施例中,获得的橡胶组合物显示出较高的断裂强度和出色的低发热性以及出色的抗裂纹生长性。另一方面,在其中用改性 SBR(HPR355, 苯乙烯含量:27%) 或未改性的

SBR 代替实施例 1 中的改性 SBR (HPR340, 苯乙烯含量 :10%) 的对照例 1 和 2 中, 低发热性和抗裂纹生长性劣化。在其中用未改性的 BR 代替实施例 1 中的锡改性的 BR 的对照例 3 中, 低发热性劣化。

[0118] 在其中未混入任何改性 SBR 的对照例 4 中, 硬度降低; 在其中未混入锡改性的 BR 的对照例 5 中, 抗裂纹生长性劣化; 在未混入二氧化硅的对照例 6 中, 断裂伸长和抗裂纹生长性劣化; 在混入较大量的二氧化硅的对照例 7 中, 低发热性劣化; 在混入少量 NR 的对照例 8 中, 断裂伸长降低。