(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 117999173 B
(45)授权公告日 2024.10.01

(21)申请号 202280064799.3
(22)申请日 2022.11.24
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 117999173 A
(43)申请公布日 2024.05.07
(30)优先权数据
2021-191484 2021.11.25 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.03.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/043390 2022.11.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/095837 JA 2023.06.01

(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 鹫头健介 保地和郎
(74)专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300
专利代理师 陈剑华

(51)Int.Cl.
B60C 11/00(2006.01)
B60C 1/00(2006.01)
C08L 21/00(2006.01)
(56)对比文件
CN 111386200 A,2020.07.07
CN 112980069 A,2021.06.18
审查员 贺温培

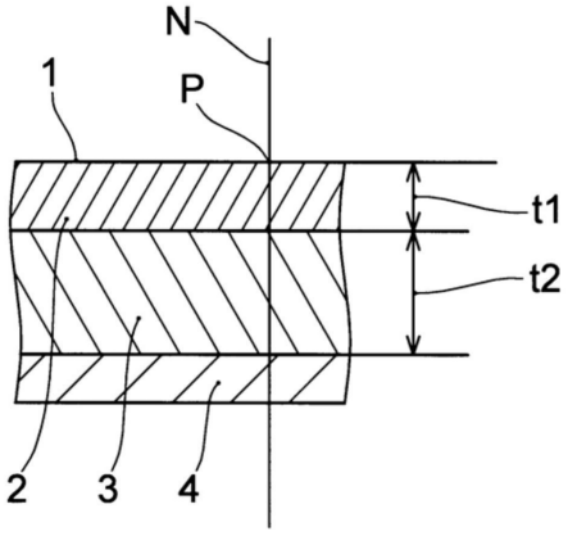
权利要求书1页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

轮胎

(57)摘要

提供一种轮胎,该轮胎包括胎面,该胎面至少具有两层,每层包含橡胶组分和增塑剂,其中第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量AE_1和第二层的橡胶组合物的丙酮萃取量AE_2之差即AE_1-AE_2大于6.0质量%,并且当第一层和第二层贴合的情况下,在动态应力为0.45MPa、频率为50Hz和温度为80℃下施加动态刺激120小时时,在施加预定的动态刺激前后,第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量的变化率为-10%以上且10%以下。



CN 117999173 B

1.一种轮胎,包括胎面,所述胎面至少具有构成胎面表面的第一层和与所述第一层的径向内侧相邻的第二层,

其特征在于,所述第一层和所述第二层各由包含橡胶组分和增塑剂的橡胶组合物构成,

所述第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量AE_1与所述第二层的橡胶组合物的丙酮萃取量AE_2之差即AE_1-AE_2大于6.0质量%,

在所述第一层和所述第二层贴合的情况下,在动态应力为0.45MPa、频率为50Hz和温度为80℃的条件下对这些层施加动态刺激120小时时,施加动态刺激前后的所述第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量的变化率为-10%以上且10%以下。

2.根据权利要求1所述的轮胎,其中,第一橡胶层的橡胶组合物在30℃下的tanδ小于0.20。

3.根据权利要求1所述的轮胎,其中,第一橡胶层的橡胶组合物在30℃下的tanδ小于0.15。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的轮胎,其中,所述增塑剂包含油和酯系增塑剂中的至少一种。

5.根据权利要求1至3中任一项所述的轮胎,其中,所述增塑剂包含树脂组分和液体聚合物中的至少一种。

6.根据权利要求1至3中任一项所述的轮胎,其中,以100质量份的所述橡胶组分为基准计,所述第一层的橡胶组合物中所述增塑剂的含量与所述第二层的橡胶组合物中所述增塑剂的含量之差为10质量份以上。

7.根据权利要求1至3中任一项所述的轮胎,其中,在施加所述动态刺激前后,所述第一层的橡胶组合物在0℃下的复合弹性模量的变化率即0℃ E*大于-20%且小于20%。

8.根据权利要求1至3中任一项所述的轮胎,其中,在施加所述动态刺激前后,所述第一层的橡胶组合物在0℃下的tanδ的变化率即0℃ tanδ大于-20%且小于20%。

9.根据权利要求1至3中任一项所述的轮胎,其中,所述第一层的橡胶组合物的0℃ E*为4.0MPa以上。

10.根据权利要求1至3中任一项所述的轮胎,其中,所述第一层的橡胶组合物的0℃ tanδ为0.10以上。

11.根据权利要求1至3中任一项所述的轮胎,其中,所述第一层的橡胶组合物的玻璃化转变温度为-40℃以上。

12.根据权利要求1至3中任一项所述的轮胎,其中,根据JIS K 6251:2017测量的所述第一层的橡胶组合物的断裂伸长率为200%以上。

轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及一种轮胎。

背景技术

[0002] 专利文件1公开了一种包括胎面部分的轮胎,该胎面部分包括接触路面的盖胶层和位于相对于盖胶层在轮胎径向内侧的基胶层。

[0003] 现有技术文件

[0004] 专利文件

[0005] 专利文献1:JP 2014-162242 A。

发明内容

[0006] 本发明要解决的问题

[0007] 然而,对于包括如上所述的具有多个橡胶层的胎面的轮胎,存在一个问题,即由于接触路面的盖胶层由于行驶而随着时间的推移而硬化,从而劣化湿抓地性能。这里,由于橡胶的硬度根据橡胶的厚度或表面粗糙度而有很大的变化,因此希望开发一种用于预测和控制盖胶层硬度随时间变化的技术。

[0008] 本发明的目的为提供一种即使在磨损后也能保持湿抓地性能的轮胎。

[0009] 解决问题的方法

[0010] 已经发现一种轮胎,其包括胎面,该胎面至少具有构成胎面表面的第一层和与第一层径向内侧相邻的第二层,由于增塑剂从第一层向第二层扩散,导致橡胶硬度随时间发生变化,并且增塑剂的扩散程度可以通过第二层的丙酮萃取量随时间的变化来判断。因此经过进一步深入研究,已经发现,可以通过将第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量和第二层的橡胶组合物的丙酮萃取量之差设置为预定范围,并且将施加预定的动态刺激前后第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量的变化率设置为预定范围来解决上述问题。

[0011] 也就是说,本发明涉及一种轮胎,该轮胎包括胎面,该胎面至少具有构成胎面表面的第一层和与第一层的径向内侧相邻的第二层,其中第一层和第二层各自由包含橡胶组分和增塑剂的橡胶组合物构成,其中,第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量AE_1与第二层的橡胶组合物的丙酮萃取量AE_2之差即AE_1-AE_2大于6.0质量%,并且,在第一层和第二层贴合的情况下,当在动态应力为0.45MPa、频率为50Hz以及温度为80℃的条件下对这些层施加动态刺激120小时时,施加预定的动态刺激前后的第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量的变化率为-10%以上且10%以下。

[0012] 本发明的效果

[0013] 根据本发明,提供了一种即使在磨损后也能保持湿抓地性能的轮胎。

附图说明

[0014] 图1为根据本发明的一个实施方式的轮胎的一部分胎面的截面图。

具体实施方式

[0015] 作为本发明的一个实施方式的轮胎是一种轮胎,包括胎面,该胎面至少具有构成胎面表面的第一层和与第一层的径向内侧相邻的第二层,其中第一层和第二层各自由包含橡胶组分和增塑剂的橡胶组合物构成,其中,第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量AE_1与所述第二层的橡胶组合物的丙酮萃取量AE_2之差即AE_1-AE_2大于6.0质量%,并且其中,在第一层和第二层贴合的情况下,在动态应力为0.45MPa、频率为50Hz和温度为80℃的条件下施加动态刺激120小时时,施加预定的动态刺激前后,第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量的变化率为-10%以上且10%以下。

[0016] 尽管不受理论约束,但以下可被视为本发明所述的轮胎抑制胎面硬度随时间变化的机制。也就是说,通过将第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量和第二层的橡胶组合物的丙酮萃取量之差设置为预定范围,并将施加预定的动态刺激前后的丙酮萃取量的变化率设置为预定范围,可以适当地控制增塑剂从第一层向第二层的扩散。由此,可以认为,实现了对由于轮胎的使用而引起的胎面表面橡胶层的硬度变化的适当控制以及长时间保持湿抓地性能的显著效果。

[0017] 在本发明的轮胎中,第一层的橡胶组合物在30℃下的tanδ优选小于0.20、更优选小于0.15。

[0018] 当第一层的橡胶组合物的tanδ小于上述值时,减少了行驶过程中的发热,因此被认为抑制了第一层随时间的硬化。

[0019] 增塑剂优选包含油和酯系增塑剂中的至少一种。

[0020] 当增塑剂包含具有快扩散速度的油和酯系增塑剂中的至少一种时,可以抑制第一层随时间的硬化。

[0021] 增塑剂优选包含树脂组分和液体聚合物中的至少一种。

[0022] 当增塑剂包含具有慢扩散速度的树脂组分和液体聚合物中的至少一种时,可以抑制增塑剂从第一层向第二层的扩散,并且可以抑制第一层由于轮胎使用而随时间的硬化。

[0023] 以100质量份的橡胶组分为基准计,第一层的橡胶组合物中增塑剂的含量与第二层的橡胶组合物中增塑剂的含量之差优选为10质量份以上。

[0024] 当第一层的橡胶组合物中增塑剂的配混量与第二层的橡胶组合物中增塑剂的配混量之差为10质量份以上时,可以抑制第一层随时间的硬化。

[0025] 在施加动态刺激前后,第一层的橡胶组合物在0℃下的复合弹性模量的变化率即0℃ E*优选大于-20%且小于20%,并且在0℃下tanδ的变化率即0℃ tanδ优选大于-20%且小于20%。

[0026] 在施加动态刺激前后,当第一层的橡胶组合物的0℃ E*和0℃ tanδ的变化率设置为大于-20%且小于20%时,可以进一步抑制由于轮胎的使用而导致的第一层随时间的硬化,并且可以保持湿抓地性能直到磨损末期。

[0027] 从本发明的效果角度来看,第一层的橡胶组合物的0℃ E*优选为4.0MPa以上。

[0028] 从本发明的效果角度来看,第一层的橡胶组合物的0℃ tanδ优选为0.10以上。

[0029] 第一层橡胶组合物的玻璃化转变温度优选为-40℃以上。

[0030] 当第一层的橡胶组合物的玻璃化转变温度为-40℃以上时,与低于-40℃的情况相比,在高于Tg的温度范围内,损耗正切tanδ倾向于变得更高,从而可以更容易地展现本发明

的效果。

[0031] 根据JIS K 6251:2017测量的第一层的橡胶组合物的断裂伸长率优选为200％以上。

[0032] 当第一层的橡胶组合物的断裂伸长率设定为200％以上时,在磨损时轮胎的表面状态容易保持得更平滑,并且抑制了实际接地面积的减小,因此,可以抑制轮胎磨损后的湿抓地性能的劣化。

[0033] <释义>

[0034] “标准轮辋”是指标准体系中的轮辋,该标准体系包括轮胎所依据的标准,每个轮胎都由标准定义,即JATMA中的“标准轮辋”、TRA中的“设计轮辋”或ETRTO中的“测量轮辋”。

[0035] “标准化内压”是指标准体系中的空气压力,该标准体系包括轮胎所依据的标准,每个轮胎都由标准定义,即JATMA中的“最大空气压力”,TRA中“各种冷充气压力下的轮胎载荷限值”表中描述的最大值或ETRTO中的“充气压力”中描述的最大值。

[0036] “标准化状态”是指将轮胎组装在标准轮辋上,填充标准内压,且不施加任何载荷的状态。在本说明书中,除非另有规定,否则在上述标准状态下测量轮胎的每个部分的尺寸(t1、t2等)。

[0037] “增塑剂”是赋予橡胶组分塑性的材料,该橡胶组分是使用丙酮从橡胶组合物中萃取的组分。增塑剂包括液体增塑剂(在25℃下为液体(处于液态)的增塑剂)和固体增塑剂(在25℃下呈固体的增塑剂)。

[0038] “增塑剂的扩散速度”是指增塑剂从一个橡胶层扩散到与其相邻的橡胶层的速度。当比较不同的增塑剂时,其扩散速度的大小可以通过以下方法来评估。也就是说,将包含增塑剂的第一层硫化橡胶片和通过与第一层硫化橡胶片相同的配混量和制造方法获得的不含增塑剂的第二层硫化橡胶片,以相同的面积和厚度贴合在一起。将贴合的硫化橡胶片在80℃的温度条件下放置480小时,同时从第一层的厚度方向向第二层的厚度方向施加500g的负载,然后将其分别分开成第一层和第二层,测量第二层的重量。对不同的增塑剂进行此过程,并将测量结果表示为以施加负载前第二层的初始重量为100的指数。结果表明,指数越大,第一层中混炼的增塑剂扩散到第二层的量越大,增塑剂的扩散速度越快。

[0039] “动态刺激”是指在第一层和第二层贴合的情况下,在垂直于贴合表面的方向上重复施加动态应力。通过对贴合的橡胶层施加这样的动态刺激,促进了增塑剂从第一层向第二层的扩散。动态应力的大小被设定为使得第一层和第二层中的橡胶组合物不被破坏,即,动态应力可以被重复施加,如下所述。在本实施方式中,测量了在施加动态刺激前后第一层的橡胶组合物的各种物理性质(丙酮萃取量、损耗正切tanδ、复合弹性模量E*等)。

[0040] “含油量”还包括充油橡胶中所含的油量。

[0041] <测量方法>

[0042] 根据JIS K 6229:2015,通过将每个硫化橡胶试件浸入丙酮中72小时以萃取可溶性组分,并测量萃取前后每个试件的质量,可以通过下式计算“丙酮萃取量”。用于测量丙酮萃取量的样品为长1mm、宽1mm以及厚1mm的硫化橡胶组合物。当样品从轮胎上剪切下来时,其从轮胎的胎面部分被剪切出来,使得轮胎的周向成为长边,轮胎的径向成为厚度方向。

[0043] (丙酮萃取量(质量％))＝{(萃取前橡胶试件的质量-萃取后橡胶试件的质量)/(萃取前橡胶试件的质量)}×100

[0044] “丙酮萃取量之差”可以根据相邻橡胶层的橡胶组合物的丙酮萃取量之差来计算。例如,当第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量定义为AE_1(%),第二层的橡胶组合物的丙酮萃取量定义为AE_2(%)时,可以通过AE_1-AE_2来计算它们之差值。

[0045] 通过在第一层和第二层贴合的情况下,在0.45MPa的动态应力、50Hz的频率和80℃的温度条件下,使用动态粘弹性设备(例如由gabo Systemtechnik GmbH制造的EPLEXOR系列)在垂直于贴合表面的方向上施加动态刺激120小时进行“动态试验”。在样品为从轮胎上剪切而来的情况下,从轮胎的胎面部分(包括第一层和第二层之间的界面)剪切出长度为30mm×宽度为30mm×厚度为10mm的样品,从而使第一层与第二层的厚度相同。此外,将样品的长边定义为轮胎的周向,将样品厚度方向定义为轮胎的径向。

[0046] “施加动态刺激前后丙酮萃取量的变化率(%)”可通过测量每个硫化橡胶试件施加动态刺激前后的丙酮萃取量并使用以下方程来计算。

[0047] (施加动态刺激前后丙酮萃取量的变化率(%))=｛(施加动态刺激后的丙酮萃取量)/(施加动态刺激前的丙酮萃取量)×100｝-100

[0048] “30℃下的tanδ(30℃ tanδ)”是使用动态粘弹性测量设备(例如,gabo Systemtechnik GmbH制造的EPLEXOR系列),在温度为30℃、初始应变为5%、动态应变为1%以及频率为10Hz的条件下测量的损耗正切。用于测量损耗正切的样品为长20mm×宽4mm×厚1mm的硫化橡胶组合物。当样品为从轮胎上剪切而来时,从轮胎的胎面部分剪切出来,使得轮胎的周向成为长边,并且轮胎的径向成为厚度方向。

[0049] “0℃下的tanδ即0℃ tanδ”是使用动态粘弹性测量设备(例如,gabo Systemtechnik GmbH制造的EPLEXOR系列),在温度为0℃、初始应变为10%、动态应变为2.5%以及频率为10Hz的条件下测量的损耗正切。用于测量0℃ tanδ的样品以与测量30℃ tanδ的样品类似的方式制作。

[0050] “施加动态刺激前后0℃ tanδ的变化率(%)”可通过测量每个硫化橡胶试件施加动态刺激前后的0℃ tanδ并使用以下方程来计算。

[0051] (施加动态刺激前后的0℃ tanδ的变化率(%))=｛(施加动态刺激后的0℃ tanδ)/(施加动态刺激前的0℃ tanδ)×100｝-100

[0052] “0℃下的复合弹性模量E*即0℃ E*”是使用动态粘弹性测量设备(例如,gabo Systemtechnik GmbH制造的EPLEXOR系列)在温度为0℃、初始应变为10%、动态应变为2.5%以及频率为10Hz的条件下测量的复合弹性模量。用于测量0℃ E*的样品以与测量30℃ tanδ的样品类似的方式制作。

[0053] “施加动态刺激前后0℃ E*的变化率”可通过测量每个硫化橡胶试件施加动态刺激前后的0℃ E*并使用以下方程来计算。

[0054] (施加动态刺激前后0℃ E*的变化率(%))=｛(施加动态刺激后的0℃ E*)/(施加动态刺激前的0℃ E*)×100｝-100

[0055] “橡胶组合物的玻璃化转变温度(Tg)”是指使用动态粘弹性测量设备(例如由gabo Systemtechnik GmbH制造的EPLEXOR系列),在频率为10Hz、初始应变为10%、振幅为±0.5%、升温速度为2℃/min的条件下,通过测量获得的tanδ的温度分布曲线中与最大tanδ值(tanδ峰值温度)相对应的温度。用于测量Tg的样品以与测量30℃ tanδ的样品类似的方式制作。

[0056] “断裂伸长率(EB)”是指根据JIS K 6251:2017,通过制作厚度为1mm的哑铃形7号试件(从每个测试轮胎的胎面部分的橡胶层内侧切出,使轮胎的周向成为拉伸方向),并在23℃的气氛中以3.3mm/秒的拉伸速度进行拉伸试验而测得的值。此外,将样品的厚度方向定义为轮胎的径向。

[0057] “苯乙烯含量”是通过^{1}H-NMR测量计算的值,适用于例如具有衍生自苯乙烯的重复单元的橡胶组分,如SBR等。“乙烯基含量(1,2-键丁二烯单元的量)”是根据JIS K 6239-2:2017通过红外吸收光谱法计算得到的值,适用于例如具有衍生自丁二烯的重复单元的橡胶组分,如SBR、BR等。“顺式含量(顺式-1,4-键丁二烯单元的量)”是根据JIS K 6239-2:2017通过红外吸收光谱法计算得到的值,适用于例如具有衍生自丁二烯的重复单元的橡胶组分,如BR等。

[0058] “重均分子量(Mw)”可以根据凝胶渗透色谱法(GPC)(例如,Tosoh Corporation制造的GPC-8000系列,检测器:差示折射计,色谱柱:Tosoh Corporation制造的TSKGEL SUPERMULTIPORE HZ-M)获得的测量值,以标准聚苯乙烯为基准来计算。例如,它适用于SBR、BR、增塑剂等。

[0059] 根据JIS K 6217-2:2017测量“炭黑的氮吸附比表面积(N_2SA)”和“炭黑的吸油量(DBP吸油量(OAN))”。根据ASTM D3037-93,通过BET法测量“二氧化硅的氮吸附比表面积(N_2SA)”。

[0060] “增塑剂的玻璃化转变点(Tg)”是根据JIS K 7121:2012,在升温速率为10℃/min的条件下通过差示扫描量热法(DSC)测量得到的值。

[0061] 下面将详细描述作为本发明一个实施方式的轮胎生产过程。然而,以下描述是用于解释本发明,而不是旨在将本发明的技术范围仅限于该描述的范围内。

[0062] [轮胎]

[0063] 图1为根据本实施方式的轮胎的一部分胎面的放大截面图。图1示出了根据本实施方式的一部分胎面,其中在胎面表面上没有形成凹槽。

[0064] 如图1所示,根据本实施方式的轮胎的胎面部分包括第一层2和第二层3,第一层2的外表面形成胎面表面1,第二层3与第一层2的径向内侧相邻。第一层2通常对应于胎面行驶面(Cap tread)。第二层3通常对应于胎面基部(base tread)或底胎面(under tread)。此外,只要能实现本发明的目的,就可以在第三层3和带束层(belt layer)之间进一步设置一个以上橡胶层(图1中的第三层4)。

[0065] 在图1中,双头箭头t1表示第一层2的厚度,双头箭头t2表示第二层3的厚度。符号P表示在图1中胎面表面上没有形成凹槽的位置上的任意点。用符号N表示的直线是穿过点P并垂直于该点P处的切平面的直线(法线)。在本说明书中,厚度t1和t2沿从图1的横截面上的点P(胎面表面上不存在凹槽的位置处)引出的法线N测量。

[0066] 在本实施方式中,从湿抓地性能角度来看,第一层2的厚度t1(但不特别限于)优选为1.0mm以上、更优选为1.5mm以上、进一步优选为2.0mm以上、进一步优选为3.0mm以上、进一步优选为4.0mm以上、进一步优选为5.0mm以上、特别优选为6.0mm以上。另一方面,从发热的角度来看,第一层2的厚度t1优选为10.0mm以下、更优选为9.0mm以下、进一步优选为8.0mm以下。

[0067] 在本实施方式中,第二层3的厚度t2优选为1.0mm以上、更优选为1.5mm以上、进一

步优选为2.0mm以上、特别优选为2.5mm以上。此外,第二层3的厚度t2优选为10.0mm以下、更优选为9.0mm以下、进一步优选为8.0mm以下、进一步优选为7.0mm以下、进一步优选为6.0mm以下、特别优选为5.0mm以下。

[0068] 从燃料效率的角度来看,第二层3的厚度t2与第一层2的厚度t1的比(t2/t1)优选为0.10以上、更优选为0.15以上、进一步优选为0.20以上。另一方面,从湿抓地性能的角度来看,优选为1.10以下、更优选为0.90以下、进一步优选为0.70以下、特别优选为0.50以下。

[0069] <<丙酮萃取量>>

[0070] 在本实施方式中,通过丙酮萃取量可以测量增塑剂从第一层到第二层的扩散。通过上述测量方法测量丙酮萃取量。第一层2在施加动态刺激之前的丙酮萃取量优选为5.0质量%以上、更优选8.0质量%以上、进一步优选10.0质量%以上、进一步优选15.0质量%以上、特别优选20.0质量%以上。此外,第一层2在施加动态刺激之前的丙酮萃取量优选为40.0质量%以下、更优选为35.0质量%以下、进一步优选为30.0质量%以下、进一步优选为28.0质量%以下、进一步优选为25.0质量%以下、特别优选为24.0质量%以下。第二层3在施加动态刺激之前的丙酮萃取量优选为1.0质量%以上、更优选为3.0质量%以上、进一步优选为5.0质量%以上、进一步优选为7.0质量%以上、进一步优选为8.0质量%以上、特别优选为10.0质量%以上。此外,第二层3在施加动态刺激之前的丙酮萃取量优选为50.0质量%以下、更优选为40.0质量%以下、进一步优选为30.0质量%以下、进一步优选为25.0质量%以下、进一步优选为20.0质量%以下、特别优选为15.0质量%以下。

[0071] <<丙酮萃取量的差>>

[0072] 本实施方式的第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量AE_1与第二层的橡胶组合物的丙酮萃取量AE_2之差即AE_1-AE_2大于6.0质量%,优选为7.0质量%以上、更优选为8.0质量%以上、进一步优选为9.0质量%以上。此外,从本发明的效果角度来看,AE_1-AE_2的上限值没有特别限制,但优选为30质量%以下、更优选为27质量%以下、进一步优选为24质量%以下、进一步优选21质量%以下、进一步优选18质量%以下、特别优选15质量%以下。此外,AE_1和AE_2是施加动态刺激之前的丙酮萃取量。

[0073] <<丙酮萃取量的变化率>>

[0074] 当在第一层和第二层贴合的状态下施加动态刺激时,从保持湿抓地性能直到磨损末期的角度来看,在施加动态刺激前后第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量的变化率为-10%以上且10%以下。变化率优选为-9%以上、更优选为-8%以上。此外,变化率优选为7%以下、更优选为3%以下、进一步优选为小于0%、进一步优选为-1%以下、进一步优选为-2%以下、特别优选为-3%以下。

[0075] <<30℃ tanδ>>

[0076] 从减少行驶过程中的发热以抑制第一层随时间硬化的角度来看,第一层2的橡胶组合物的30℃ tanδ优选小于0.22、更优选小于0.20、进一步优选小于0.18、进一步优选小于0.16、进一步优选小于0.15、特别优选小于0.14。此外,第二层3的橡胶组合物的30℃ tanδ优选小于0.40、更优选小于0.30、进一步优选小于0.20、特别优选小于0.15。另一方面,第一层2和第二层3各自的橡胶组合物的30℃ tanδ优选为0.05以上、更优选为0.07以上、进一步优选为0.09以上。此外,第一层2的橡胶组合物的30℃ tanδ的值优选大于第二层3的橡胶组合物的30℃ tanδ的值。第一层2的橡胶组合物的30℃ tanδ与第二层3的橡胶组合物的30

℃ tanδ之差优选为0.01以上、更优选为0.02以上。此外,橡胶组合物的30℃tanδ可以根据橡胶组分、增塑剂等的类型和配混量进行适当调整。

[0077] <<0℃ E*的变化率>>

[0078] 当在第一层和第二层贴合的状态下施加动态刺激时,从保持湿抓地性能直到磨损末期的角度来看,施加动态刺激前后的所述第一层的橡胶组合物的0℃ E*的变化率大于-20%且小于20%。该变化率优选大于-10%、更优选大于-5%、进一步优选大于-3%、进一步优选大于-1%、进一步优选大于1%、特别优选大于3%。此外,变化率优选小于19%、更优选小于18%、进一步优选小于17%、特别优选小于16%。

[0079] <<0℃ tanδ的变化率(%)>>

[0080] 当在第一层和第二层贴合的状态下施加动态刺激时,从保持湿抓地性能直到磨损末期的角度来看,施加动态刺激前后的所述第一层的橡胶组合物的0℃ tanδ的变化率大于-20%且小于20%。变化率优选大于-14%、更优选大于-10%、进一步优选大于-8%、特别优选大于-6%。此外,变化率优选小于14%、更优选小于10%、进一步优选小于8%、进一步优选小于6%、进一步优选小于4%、特别优选小于2%。

[0081] <<0℃ tanδ>>

[0082] 从湿抓地性能的角度来看,第一层2的橡胶组合物的0℃ tanδ优选为0.10以上、更优选为0.12以上、进一步优选为0.15以上、特别优选为0.18以上。此外,第二层3的橡胶组合物的0℃ tanδ优选为0.10以上、更优选为0.12以上、进一步优选为0.14以上。另一方面,从燃料效率的角度来看,第一层2和第二层3中各自的橡胶组合物的0℃ tanδ优选为0.80以下、更优选为0.60以下、进一步优选为0.50以下、进一步优选为0.40以下、特别优选为0.30以下。此外,第一层2的橡胶组合物的0℃ tanδ的值优选大于第二层3的橡胶组合物的0℃ tanδ的值。第一层2的橡胶组合物的0℃ tanδ与第二层3的橡胶组合物的0℃ tanδ之差优选为0.01以上、更优选为0.02以上、进一步优选为0.03以上、特别优选为0.04以上。此外,橡胶组合物的0℃ tanδ可以根据橡胶组分、增塑剂等的类型和配混量进行适当调整。

[0083] <<0℃ E*>>

[0084] 从湿抓地性能的角度来看,第一层2的橡胶组合物的0℃ E*优选为4.0MPa以上、更优选为5.0MPa以上、进一步优选为6.0MPa以上、特别优选为7.0MPa以上。此外,第二层3的橡胶组合物的0℃ E*优选为4.0MPa以上、更优选为5.0MPa以上、进一步优选为6.0MPa以上、进一步优选为7.0MPa以上、特别优选为8.0MPa以上。另一方面,从对路面的跟随性的角度来看,第一层2和第二层3各自的橡胶组合物的0℃ E*优选为100MPa以下、更优选为70MPa以下、进一步优选为40MPa以下、特别优选为30MPa以下。此外,第一层2的橡胶组合物的0℃ E*的值优选小于第二层3的橡胶组合物的0℃ E*的值。第一层2的橡胶组合物的0℃ E*和第二层3的橡胶组合物0℃ E*之差优选为0.5MPa以上、更优选为1.0MPa以上、进一步优选为1.5MPa以上。当0℃ E*设置在上述范围内时,可以改善对路面的跟随性和锚定摩擦(anchor friction)之间的平衡,因此被认为可以抑制轮胎磨损后的湿抓地性能的恶化。此外,橡胶组合物的0℃ E*可以根据橡胶组分、增塑剂等的类型和配混量进行适当调整。

[0085] <<玻璃化转变温度(Tg)>>

[0086] 从湿抓地性能的角度来看,第一层2的橡胶组合物的Tg优选为-40℃以上、更优选为-35℃以上、进一步优选为-30℃以上。当Tg为-40℃以上时,与低于-40℃的情况相比,在

高于Tg的温度范围内的损耗正切tanδ往往会变得更高。此外,第二层3的橡胶组合物的Tg优选为-60℃以上、更优选为-55℃以上、进一步优选为-50℃以上、特别优选为-45℃以上。此外,第一层2和第二层3的各自的橡胶组合物的Tg的上限值(但不特别限于)优选为20℃以下、更优选为10℃以下、进一步优选为0℃以下、特别优选为-10℃以下。此外,橡胶组合物的Tg可以根据橡胶组分、增塑剂等的类型和配混量进行适当调整。

[0087] <<断裂伸长率(EB)>>

[0088] 从耐磨性的角度来看,第一层2的橡胶组合物的EB优选为200%以上、更优选为300%以上、进一步优选为400%以上、特别优选为500%以上。此外,第二层3的橡胶组合物的EB优选为200%以上、更优选为300%以上、进一步优选为400%以上、特别优选为450%以上。当EB被设定在上述范围内时,磨损时轮胎表面的状况更容易保持平稳,并且实际接地面积的减小被抑制,因此,可以认为结果是,可以抑制轮胎磨损后的湿抓地性能的劣化。此外,第一层2和第二层3各自的橡胶组合物的EB的上限值没有特别限制。此外,橡胶组合物的EB可以根据橡胶组分、增塑剂等的类型和配混量进行适当调整。

[0089] 从本发明的效果角度来看,$(AE_1-AE_2)/(t2/t1)$优选为22.0以上、更优选为24.0以上、进一步优选为27.0以上、进一步优选为30.0以上、特别优选为33.0以上。另一方面,$(AE_1-AE_2)/(t2/t1)$的上限值(没有特别限制但)优选为100以下、更优选为90.0以下、进一步优选为80.0以下、特别优选为70.0以下。

[0090] [胎面用橡胶组合物]

[0091] 本实施方式的胎面部分至少包括构成胎面表面的第一层2和与第一层2的径向内侧相邻的第二层3,其特征在于,第一层2的橡胶组合物的丙酮萃取量与第二层3的橡胶组合物的丙酮萃取量之差在预定范围内。胎面部分的每一层的橡胶组合物可以通过使用以下将在下文描述的原材料根据所需丙酮萃取量等来制备。以下是详细说明。

[0092] <橡胶组分>

[0093] 在本实施方式的橡胶组合物中,适当使用二烯系橡胶作为橡胶组分。二烯系橡胶的示例包括,例如,异戊二烯类橡胶、丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、苯乙烯-异戊二烯橡胶(SIR)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)、氯丁橡胶(CR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)等。这些橡胶组分可以单独使用,也可以其中两种以上组合使用。

[0094] 二烯系橡胶在100质量%的橡胶组分中的含量优选为70质量%以上、更优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上、特别优选为95质量%以上。此外,橡胶组分可以由二烯系橡胶构成。

[0095] 根据本实施方式所述的橡胶组合物优选包含选自异戊二烯系橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)和丁二烯橡胶(BR)中的至少一种作为橡胶组分。第一层2和第二层3各自的橡胶组分优选包含异戊二烯系橡胶、更优选包含异戊二烯系橡胶和BR、进一步优选包含异戊二烯系橡胶、BR和SBR,并且可以是由异戊二烯系橡胶、BR和SBR构成的橡胶组分。

[0096] (异戊二烯系橡胶)

[0097] 作为异戊二烯系橡胶,例如,可以使用在轮胎工业中常见的那些,例如异戊二烯橡胶(IR)、天然橡胶等。天然橡胶的示例包括未改性的天然橡胶(NR),以及改性的天然橡胶,例如环氧化天然橡胶(ENR)、氢化天然橡胶(HNR)、脱蛋白天然橡胶(DPNR)、超纯天然橡胶、接枝天然橡胶等。这些异戊二烯系橡胶可以单独使用,也可以其中两种以上组合使用。

[0098] NR没有特别限制,并且可以使用在轮胎工业中常见的那些,其示例包括例如SIR20、RSS#3、TSR20等。

[0099] 从湿抓地性能的角度来看,当以100质量%的橡胶组分进行混炼时,异戊二烯系橡胶的含量优选为80质量%以下、更优选为75质量%以下、进一步优选为70质量%以下、特别优选为65质量%以下。此外,异戊二烯系橡胶的含量在混炼时的下限值(但不特别限于)优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上、进一步优选为40质量%以上、特别优选为50质量%以上。

[0100] (SBR)

[0101] 对SBR没有特别限制,其示例包括未改性的溶液聚合SBR(S-SBR)和未改性的乳液聚合SBR(E-SBR)、以及改性SBR(改性S-SBR、改性E-SBR)等。改性SBR的示例包括在其末端和/或主链处改性的SBR、与锡、硅化合物等偶联的改性SBR(缩合物或具有支链结构的改性SBR等)等。其中,优选S-SBR和改性SBR。此外,也可以使用这些SBR的氢化物(氢化SBRs)等。这些SBR可以单独使用,或者可以其中两种以上组合使用。

[0102] 作为SBR,可以使用充油SBR,或者可以使用非充油SBR。以100质量份SBR的橡胶固体含量为基准计,SBR的充油量,即使用时SBR中包含的充油SBR的含量优选为10质量份以上且50质量份以下。

[0103] 作为可在本实施方式中使用的S-SBR,可使用可从JSR公司、住友化学株式会社、宇部工业株式会社、旭化成株式会社、ZS Elastomer公司等商购获得的那些。

[0104] 从湿抓地性能和耐磨性的角度来看,SBR的苯乙烯含量优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上、进一步优选为20质量%以上。此外,从抓地性能和抗吹刮性的温度依赖性的角度来看,其优选为60质量%以下、更优选为55质量%以下、进一步优选为50质量%以下。此外,通过上述测量方法测量SBR的苯乙烯含量。

[0105] 从确保与二氧化硅的反应性、湿抓地性能、橡胶强度和耐磨性的角度来看,SBR的乙烯基含量优选为10摩尔%以上、更优选为15摩尔%以上、进一步优选为20摩尔%以上。此外,从防止温度依赖性、断裂伸长率以及耐磨性增加的角度来看,SBR的乙烯基含量优选为80摩尔%以下、更优选为70摩尔%以下、进一步优选为65摩尔%以下。此外,通过上述测量方法测量SBR的乙烯基含量。

[0106] 从湿抓地性能的角度来看,SBR的重均分子量(Mw)优选为200000以上、更优选为250000以上、进一步优选为300000以上。此外,从交联均匀性的角度来看,SBR的Mw优选为2000000以下、更优选为1800000以下、进一步优选为1500000以下。此外,通过上述测量方法测量SBR的Mw。

[0107] 从湿抓地性能的角度来看,当在100质量%的橡胶组分中进行混炼时,SBR的含量优选为1质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为8质量%以上、特别优选为10质量%以上。此外,SBR在橡胶组分中的含量优选为60质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为40质量%以下、进一步优选为30质量%以下、特别优选为20质量%以下。

[0108] (BR)

[0109] BR没有特别限制,并且可以使用在轮胎工业中常见的那些,例如,具有小于50摩尔%的顺式含量的BR(低顺式BR)、具有90摩尔%以上的顺式含量的BR(高顺式BR)、使用稀土元素系催化剂合成的稀土系丁二烯橡胶(稀土系BR)、含有间同立构聚丁二烯晶体的BR

(含SPB的BR)、改性BR(高顺式改性BR、低顺式改性BR)等。改性BR的示例包括用与上述SBR中描述的类似官能团等改性的BR。这些BR可以单独使用,也可以其中两种以上组合使用。

[0110] 作为高顺式BR,例如,可以使用可从Zeon公司、宇部工业株式会社、JSR公司等商购获得的那些。当混炼高顺式BR时,可以改善低温特性和耐磨性。高顺式BR的顺式含量优选为95摩尔%以上、更优选96摩尔%以上、进一步优选97摩尔%以上、特别优选98摩尔%以上。

[0111] 作为稀土系BR,可以使用利用稀土元素系催化剂合成的那些,其乙烯基含量优选为1.8摩尔%以下、更优选为1.0摩尔%以下、进一步优选为0.8摩尔%以下,且使用的顺式含量优选为95摩尔%以上、更优选为96摩尔%以上、进一步优选为97摩尔%以上、特别优选为98摩尔%以上。作为稀土系BR,例如,可以使用可从LANXESS等公司商购获得的那些。此外,通过上述测量方法测量BR的乙烯基含量和顺式含量。

[0112] 含SPB的BR的示例包括其中1,2-间同立构聚丁二烯晶体与BR化学键合并分散的那些,但不包括其中晶体简单地分散在BR中的那些。作为这种含SPB的BR,可以使用可从宇部工业株式会社等商购获得的那些。

[0113] 作为改性BR,可以适当使用在其末端和/或主链上用官能团改性的改性丁二烯橡胶(改性BR),所述官能团包含选自硅、氮和氧中的至少一种元素。

[0114] 其他改性BR的示例包括通过锂引发剂聚合1,3-丁二烯之后添加锡化合物而获得的那些,并且该改性BR的末端通过锡-碳键进一步键合(锡改性BR)等。此外,改性的BR可以是非氢化的或氢化的。

[0115] 以上列出的BR可以单独使用,或者可以其中两种以上组合使用。

[0116] 从耐磨性的角度来看,BR的重均分子量(Mw)优选为300000以上、更优选为350000以上、进一步优选为400000以上。此外,从交联均匀性的角度来看,优选为2000000以下、更优选为1000000以下。此外,通过上述测量方法测量BR的Mw。

[0117] 从湿抓地性能的角度来看,当在100质量%的橡胶组分中进行混炼时,BR的含量优选为60质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为40质量%以下、特别优选为35质量%以下。此外,在混炼时,BR的含量优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上、特别优选为20质量%以上。

[0118] (其他橡胶组分)

[0119] 橡胶组分可以包含除二烯系橡胶以外的橡胶组分,只要它们不影响本发明的效果即可。作为二烯系橡胶以外的其他橡胶组分,可以使用轮胎工业中常用的可交联橡胶组分,其示例包括例如丁基橡胶(IIR)、卤化丁基橡胶、乙烯丙烯橡胶、聚降冰片烯橡胶、硅橡胶、聚氯乙烯橡胶、氟橡胶(FKM)、丙烯酸橡胶(ACM),醚橡胶等。这些其它橡胶组分可以单独使用,也可以将其中两种以上组合使用。此外,除了上述橡胶组分之外,橡胶组分可以包含或不含已知的热塑性弹性体。

[0120] <增塑剂>

[0121] 根据本实施方式的橡胶组合物包括增塑剂。增塑剂是一种赋予橡胶组分塑性的材料,其包括液体增塑剂(在常温(25℃)下为液体(液态)的增塑剂)和固体增塑剂(在常温(25℃)下为固体(固态)的增塑剂)。具体地,它是使用丙酮从橡胶组合物中萃取的组分。增塑剂可以单独使用,或者可以其中两种以上组合使用。

[0122] 根据本实施方式,通过上述和下述的参考实施例中的每个增塑剂的扩散速度的评

价方法,根据增塑剂从第一层扩散到第二层的速度将增塑剂分类为增塑剂A、增塑剂B、增塑器C和其他增塑剂。具有较高扩散速度的增塑剂A优选具有-40℃以下的玻璃化转变点和/或小于1000的重均分子量(Mw)。具有中等扩散速度的增塑剂B优选具有30℃以上的玻璃化转变点。具有较慢扩散速度的增塑剂C优选具有高于-70℃且低于30℃的玻璃化转变点和/或1000以上的重均分子量(Mw)。

[0123] 增塑剂A优选为油和酯系增塑剂中的至少一种。增塑剂B优选为树脂组分。增塑剂C优选为液体聚合物。

[0124] 根据本实施方式的橡胶组合物优选包含增塑剂A和增塑剂B和/或增塑剂C,并且更优选包含增塑剂A、增塑剂B和增塑剂C。

[0125] 树脂组分的示例包括但不特别限于轮胎工业中常用的石油树脂、萜烯系树脂、松香系树脂、酚醛树脂系树脂等。其中,适当使用萜烯系树脂。作为树脂组分,例如,适当选择玻璃化转变点为30℃以上的。这些树脂成分可以单独使用,也可以其中两种以上组合使用。

[0126] 石油树脂的示例包括C5系石油树脂、芳香族石油树脂、C5-C9系石油树脂等。

[0127] 在本说明书中,“C5系石油树脂”是指通过聚合C5馏分获得的树脂,可以经过氢化或改性。C5馏分的示例包括例如具有4至5个碳原子的石油馏分,例如环戊二烯、戊烯、戊二烯、异戊二烯等。作为C5系石油树脂,适宜使用双环戊二烯树脂(DCPD树脂)。

[0128] 在本说明书中,“芳香族石油树脂”是指通过聚合C9馏分获得的树脂,可以经过氢化或改性。C9馏分的示例包括例如具有8至10个碳原子的石油馏分,例如乙烯基甲苯、烷基苯乙烯、茚、甲基茚等。作为芳香族石油树脂的具体示例,例如,适宜使用香豆酮茚树脂、香豆酮树脂、茚树脂和芳香族乙烯系树脂。作为芳香族乙烯系树脂,优选α-甲基苯乙烯或苯乙烯的均聚物或α-甲基苯乙烯和苯乙烯的共聚物,更优选α-甲基苯乙烯和苯乙烯的共聚物,因为其经济、易于加工并且在发热方面表现优异。作为芳香族乙烯系树脂,例如可以使用可从Kraton Corporation、Eastman Chemical Company等公司商购获得的产品。

[0129] 在本说明书中,“C5-C9系石油树脂”是指通过将C5馏分和C9馏分共聚而获得的树脂,可以经过氢化或改性。C5馏分和C9馏分的示例包括上述石油馏分。作为C5-C9系石油树脂,例如,可以适当使用从Tosoh株式会社、淄博鲁华宏金新材料集团有限公司等商购获得的产品。

[0130] 萜烯系树脂的示例包括由选自萜烯化合物如α-蒎烯、β-蒎烯、柠檬烯、二戊烯等中的至少一种组成的聚萜烯树脂;由萜烯化合物和芳香族化合物制成的芳香族改性萜烯树脂;由萜烯化合物和酚类化合物制成的萜烯酚醛树脂;以及这些萜烯系树脂经过氢化处理的树脂(氢化萜烯系树脂)。用作芳香族改性萜烯树脂的原料的芳香族化合物的示例包括,例如,苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基甲苯等。用作萜烯酚醛树脂原料的酚类化合物的示例包括,例如,苯酚、双酚A、甲酚、二甲酚等。

[0131] 松香系树脂的示例包括但不特别限于,例如,天然树脂松香和通过氢化、歧化、二聚化、酯化等方法对其进行改性而获得的松香改性树脂。

[0132] 酚系树脂的示例包括但不特别限于酚醛树脂、烷基酚醛树脂、烷基酚乙炔树脂、油改性酚醛树脂等。

[0133] 树脂组分的玻璃化转变点(Tg)优选为30℃以上、更优选为40℃以上、进一步优选为50℃以上、特别优选为60℃以上。此外,树脂组分的Tg优选为140℃以下、更优选为120℃

以下、进一步优选为100℃以下、特别优选为80℃以下。

[0134] 从湿抓地性能的角度来看,以100质量份的第一层2的橡胶组合物的橡胶组分为基准计,树脂组分的含量优选为1.0质量份以上、更优选为3.0质量份以上、更优选为5.0质量份以上、进一步优选为7.0质量份以上、进一步优选为8.0质量份以上、进一步优选为10质量份以上、特别优选为12质量份以上。此外,从抑制发热的角度来看,该含量优选为60质量份以下、更优选为50质量份以下、进一步优选为40质量份以下、进一步优选30质量份以下、特别优选为25质量份以下。此外,以100质量份的第二层3的橡胶组合物的橡胶组分为基准计,树脂组分的含量没有特别限制。

[0135] 油的示例包括,例如,工艺油、植物脂肪和油、动物脂肪和油等。工艺油的示例包括石蜡系工艺油(矿物油)、环烷系工艺油、芳香系工艺油等。工艺油的具体示例包括,例如,MES(轻度萃取溶剂化物)、DAE(蒸馏芳香族萃取物)、TDAE(经处理的蒸馏芳香族萃取物)、TRAE(经处理的残余芳香族萃取物)和RAE(残余芳香族萃取物)等。此外,作为环保措施,也可以使用具有低多环芳香族化合物(PCA)含量的工艺油。具有低PCA含量的工艺油的示例包括MES、TDAE、重质环烷油等。此外,从生命周期评估的角度来看,可以使用在橡胶混合器或发动机中使用后经过净化获得的废油或者在餐饮业使用的废弃食用油。

[0136] 油的玻璃化转变点(Tg)优选为-40℃以下、更优选为-50℃以下。此外,油的Tg优选为-100℃以上、更优选为-80℃以上。

[0137] 油的重均分子量(Mw)优选小于1000、优选小于800、进一步优选小于700、特别优选小于600。此外,油的Mw优选大于100、更优选大于200、进一步优选大于300。

[0138] 从加工性的角度来看,当以100质量份的橡胶组分为基准计进行混炼时,油的含量优选为1.0质量份以上、更优选为3.0质量份以上、进一步优选为5.0质量份以上、特别优选为7.0质量份以上。此外,从耐磨性的角度来看,其优选为120质量份以下、更优选为100质量份以下、进一步优选为80质量份以下、进一步优选60质量份以下、进一步优选50质量份以下、进一步优选40质量份以下、进一步优选30质量份以下、特别优选25质量份以下。

[0139] 液体聚合物没有特别限制,只要它在常温(25℃)下处于液态即可,其示例包括例如液体丁二烯橡胶(液体BR)、液体苯乙烯-丁二烯橡胶(液态SBR)、液体异戊二烯橡胶(液体IR)、液体苯乙烯-异戊二烯橡胶(液体SIR)、液体法尼烯橡胶等。其中,适当使用液体BR和/或液体SBR。这些液体聚合物可以单独使用,也可以其中两种以上组合使用。

[0140] 液体聚合物的玻璃化转变点(Tg)优选高于-70℃、更优选高于-50℃、进一步优选高于-30℃。此外,液体聚合物的Tg优选低于30℃、更优选低于20℃、进一步优选低于10℃、特别优选低于0℃。

[0141] 液体聚合物的重均分子量(Mw)优选为1000以上、更优选为2000以上、进一步优选为3000以上、进一步优选为3500以上、特别优选为4000以上。此外,液体聚合物的Mw优选为30000以下、更优选为10000以下、进一步优选为8000以下、特别优选为6000以下。

[0142] 以100质量份的第一层2的橡胶组合物的橡胶组分为基准计,液体聚合物的含量优选为1.0质量份以上、更优选为3.0质量份以上、进一步优选为5.0质量份以上、特别优选为7.0质量份以上。此外,液体聚合物的含量优选为50质量份以下、更优选为40质量份以下、进一步优选为30质量份以下、特别优选为20质量份以下。此外,以100质量份的第二层3的橡胶组合物的橡胶组分为基准计,液体聚合物的含量没有特别限制。

[0143] 酯系增塑剂的示例包括,例如,己二酸二丁酯(DBA)、己二酸二异丁酯(DIBA)、己二酸二辛酯(DOA)、壬二酸二(2-乙基己基)酯(DOZ)、癸二酸二丁酯(DBS)、己二酸二异壬酯(DINA)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二壬酯(DUP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、癸二酸二辛酯(DOS)、磷酸三丁酯(TBP)、磷酸三辛酯(TOP)、磷酸三乙基酯(TEP)、三甲基磷酸酯(TMP)、胸苷三磷酸酯(TTP)、磷酸三甲苯酯(TCP)、磷酸三(二甲苯)酯(TXP)等。这些酯系增塑剂可以单独使用,或者可以其中两种以上组合使用。

[0144] 酯系增塑剂的玻璃化转变点(Tg)优选为-40℃以下、更优选-50℃以下。此外,酯系增塑剂的Tg优选为-100℃以上、更优选为-80℃以上。

[0145] 酯系增塑剂的重均分子量(Mw)优选小于1000、优选小于800、进一步优选小于700、特别优选小于600。此外,酯系增塑剂的Mw优选大于100、更优选大于200、进一步优选大于300。

[0146] 以100质量份的第一层2的橡胶组合物的橡胶组分为基准计,酯系增塑剂的含量优选为1.0质量份以上、更优选为3.0质量份以上、进一步优选为5.0质量份以上、特别优选为7.0质量份以上。此外,从耐磨性的角度来看,其优选为120质量份以下、更优选为100质量份以下、进一步优选为80质量份以下、进一步优选为60质量份以下、进一步优选为50质量份以下、进一步优选为40质量份以下、进一步优选为30质量份以下、特别优选为25质量份以下。此外,以100质量份的第二层3的橡胶组合物的橡胶组分为基准计,酯系增塑剂的含量没有特别限制。

[0147] 第一层2的橡胶组合物中所含的增塑剂中的液体聚合物的含量与油的含量之比优选大于0.10、优选大于0.15、更优选大于0.20、进一步优选大于0.25、特别优选大于0.30。此外,含量之比优选小于10、更优选小于5.0、进一步优选小于3.0、进一步优选小于2.5、进一步优选小于2.0、进一步优选小于1.6,特别优选小于1.2。

[0148] 在第一层2的橡胶组合物所含的增塑剂中,树脂组分的含量与油的含量之比优选大于0.10、优选大于0.15、更优选大于0.20、进一步优选大于0.25、特别优选大于0.30。此外,含量之比优选小于10、更优选小于5.0、进一步优选小于3.0、进一步优选小于2.5、进一步优选小于2.0、特别优选小于1.6。

[0149] 以100质量份的第一层2和第二层3中各自的橡胶组合物的橡胶组分为基准计,增塑剂A的含量(当组合使用多种增塑剂时的总量)优选为3.0质量份以上、更优选为5.0质量份以上、进一步优选为7.0质量份以上、进一步优选为8.0质量份以上、进一步优选为10质量份以上、特别优选为12质量份以上。此外,以100质量份的第一层2和第二层3中各自的橡胶组合物的橡胶组分为基准计,增塑剂A的含量优选为120质量份以下、更优选为100质量份或以下、进一步优选为80质量份以下、进一步优选为60质量份以下、进一步优选为50质量份以下、进一步优选为40质量份以下、进一步优选为30质量份以下、特别优选为25质量份以下。

[0150] 以100质量份的第一层2的橡胶组合物的橡胶组分为基准计,增塑剂B的含量(当组合使用多种增塑剂时的总量)优选为1.0质量份以上、更优选为3.0质量份以上、进一步优选为5.0质量份以上、进一步优选为7.0质量份以上、进一步优选为8.0质量份以上、进一步优选为10质量份以上、特别优选为12质量份以上。此外,以100质量份的第一层2的橡胶组合物的橡胶组分为基准计,增塑剂B的含量优选为60质量份以下、更优选为50质量份以下、进一步优选为40质量份以下、进一步优选为30质量份以下、特别优选为25质量份以下。此外,以

100质量份的第二层3的橡胶组合物的橡胶组分为基准计,增塑剂B的含量没有特别限制。

[0151] 以100质量份的第一层2的橡胶组合物的橡胶组分为基准计,增塑剂C的含量(当组合使用多种增塑剂时的总量)优选为1.0质量份以上、更优选为3.0质量份以上、进一步优选为5.0质量份以上、特别优选为7.0质量份以上。此外,以100质量份的第一层2的橡胶组合物的橡胶组分为基准计,增塑剂C的含量优选为50质量份以下、更优选为40质量份以下、进一步优选为30质量份以下、特别优选为20质量份以下。此外,以100质量份的第二层3的橡胶组合物的橡胶组分为基准计,增塑剂C的含量没有特别限制。

[0152] 以100质量份的第一层2和第二层3中各自的橡胶组合物的橡胶组分为基准计,其他增塑剂的含量(当组合使用多种增塑剂时的总量)优选为20质量份以下、更优选为10质量份以下、进一步优选为5质量份以下、特别优选1质量份以下,并且橡胶组合物可以不包含其它增塑剂。

[0153] 以100质量份的橡胶组分为基准计,第一层2的橡胶组合物中的增塑剂的含量与第二层3的橡胶组合物的增塑剂的含量之差优选为10质量份以上、更优选为15质量份以上、进一步优选为20质量份以上、特别优选为25质量份以上。可以认为,当第一层2的橡胶组合物中的增塑剂的配混量与第二层3的橡胶组合物的增塑剂的配混量之差设定在上述范围内时,可以抑制第一层2随时间的硬化。此外,从本发明的效果的角度来看,第一层2的橡胶组合物中的增塑剂的配混量与第二层3的橡胶组合物的增塑剂的配混量之差的上限值没有特别限制,但可以是例如80质量%以下、70质量%以下、60质量%以下、50质量%以下或40质量%以下。

[0154] <填料>

[0155] 对于根据本实施方式的橡胶组合物,适当使用包含炭黑和/或二氧化硅的填料。第一层2和第二层3中各自的橡胶组合物优选包含二氧化硅作为填料,并且更优选包含炭黑和二氧化硅。

[0156] (炭黑)

[0157] 作为炭黑,可以适当使用轮胎工业中常见的炭黑,其示例包括例如GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF等。这些炭黑可以单独使用,也可以其中两种以上组合使用。

[0158] 从增强性能的角度来看,炭黑的氮吸附比表面积(N_2SA)优选为10m^2/g以上、更优选为20m^2/g以上、进一步优选为35m^2/g以上、特别优选为50m^2/g以上。此外,从燃料效率和可加工性的角度来看,其优选为200m^2/g以下、更优选为160m^2/g以下、进一步优选为140m^2/g以下。此外,通过上述测量方法测量炭黑的N_2SA。

[0159] 从增强性能的角度来看,炭黑的吸油量(DBP吸油量(OAN))优选为80mL/100g以上、更优选为90mL/100g以上、进一步优选为100mL/100g以上。此外,从可加工性的角度来看,OAN优选为250mL/100g以下、更优选为200mL/100g以下、进一步优选为160mL/100g以下。此外,通过上述测量方法测量炭黑的OAN。

[0160] 从耐磨性和湿抓地性能的角度来看,当以100质量份的橡胶组分为基准计进行混炼时,炭黑的含量优选为5质量份以上、更优选为10质量份以上、进一步优选为15质量份以上、特别优选为20质量份以上。此外,从燃料效率的角度来看,其优选为100质量份以下、更优选为80质量份以下、进一步优选为60质量份以下、进一步优选50质量份以下、特别优选为40质量份以下。

[0161] (二氧化硅)

[0162] 二氧化硅没有特别限制,可以使用轮胎工业中常见的二氧化硅,例如,通过干法制备的二氧化硅(无水二氧化硅)、通过湿法制备的二氧化硅(水合二氧化硅)等。其中,优选通过湿法制备的水合二氧化硅,因为其具有许多硅烷醇基团。这些二氧化硅可以单独使用,也可以其中两种以上组合使用。

[0163] 从燃料效率和耐磨性的角度来看,二氧化硅的氮吸附比表面积(N_2SA)优选为100m^2/g以上、更优选为120m^2/g以上、进一步优选为140m^2/g以上、特别优选为160m^2/g以上。此外,从燃料效率和可加工性的角度来看,其优选为350m^2/g以下、更优选为300m^2/g以下、进一步优选为250m^2/g以下。此外,通过上述测量方法测量二氧化硅的N_2SA。

[0164] 从湿抓地性能的角度来看,当以100质量份的橡胶组分为基准计进行混炼时,二氧化硅的含量优选为20质量份以上、更优选为30质量份以上、进一步优选为40质量份以上、特别优选为50质量份以上。此外,从耐磨性的角度来看,优选为130质量份以下、更优选为110质量份以下、进一步优选为100质量份以下、特别优选为90质量份以下。

[0165] 从耐磨性的角度来看,以100质量份的橡胶组分为基准计,二氧化硅和炭黑的总含量优选为25质量份以上、更优选为40质量份以上、进一步优选为55质量份以上、特别优选为70质量份以上。此外,从燃料效率和断裂伸长率的角度来看,优选为160质量份以下、更优选为140质量份以下、进一步优选为120质量份以下。

[0166] 在第一层2和第二层3的各自的橡胶组合物中,从燃料效率、湿抓地性能和耐磨性平衡的角度来看,以100质量份的橡胶组分为基准计,二氧化硅的含量优选大于炭黑的含量。第一层2和第二层3中二氧化硅的含量与二氧化硅和炭黑的总含量的比优选为50质量%以上、更优选为55质量%以上、进一步优选为60质量%以上、特别优选为65质量%以上。

[0167] (硅烷偶联剂)

[0168] 二氧化硅优选与硅烷偶联剂结合使用。硅烷偶联剂没有特别限制,并且可以使用在轮胎工业中常用的与二氧化硅结合使用的任何硅烷偶联剂,其示例包括例如巯基系硅烷偶联剂如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基、2-巯基乙基三乙氧基硅烷等;硫化物系硅烷偶联剂,例如双(3-三乙氧基硅基丙基)二硫化物、双(3-三乙氧基硅基丙基)四硫化物等;硫酯系硅烷偶联剂,例如3-辛酰基硫基-1-丙基三乙氧基硅烷、3-己酰基硫基-1-丙基三乙氧化基硅烷、3-辛酰基硫基-1-丙基三甲氧基硅烷等;乙烯系硅烷偶联剂,例如乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷等;氨基系硅烷偶联剂,如3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷和3-(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷等;缩水甘油氧基系硅烷偶联剂,例如γ-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷等;硝基系硅烷偶联剂,例如3-硝基丙基三甲氧基硅烷、3-硝基丙基三乙氧基硅烷等;氯系硅烷偶联剂,如3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷等;其中,优选混炼硫化物系硅烷偶联剂和/或巯基系硅烷偶联试剂。作为硅烷偶联剂,例如,可以使用可从Momentive Performance Materials等商购获得的产品。这些硅烷偶联剂可以单独使用,也可以将其中两种以上组合使用。

[0169] 从增强二氧化硅分散性的角度来看,当以100质量份的橡胶组分为基准计进行混炼时,硅烷偶联剂的总含量优选为0.5质量份以上、更优选为1.0质量份以上、进一步优选为2.0质量份以上、特别优选为3.0质量份以上。此外,从防止耐磨性劣化的角度来看,优选为

20质量份以下、更优选为15质量份以下、进一步优选为12质量份以下、特别优选为9.0质量份以下。

[0170] 从提高二氧化硅分散性的角度来看,以100质量份的二氧化硅为基准计,硅烷偶联剂的含量优选为1.0质量份以上、更优选为3.0质量份以上、进一步优选为5.0质量份以上。此外,从成本和加工性的角度来看,优选为20质量份以下、更优选为15质量份以下、进一步优选为12质量份以下。

[0171] 作为填料,除了炭黑和二氧化硅之外,还可以使用其他填料。这种填料没有特别的限制,并且可以使用该领域中常用的任何填料,例如氢氧化铝、氧化铝(铝氧化物)、碳酸钙、硫酸镁、滑石、粘土等。这些其它填料可以单独使用,或者可以将其中两种以上组合使用。

[0172] (其他混炼剂)

[0173] 根据本实施方式所述的橡胶组合物除了上述组分之外,还可以适当包括轮胎工业中常规和一般使用的混炼剂,例如蜡、加工助剂、硬脂酸、氧化锌、抗氧化剂、硫化剂、硫化促进剂等。

[0174] 从橡胶的耐候性的角度来看,当以100质量份的橡胶组分为基准计进行混炼时,蜡的含量优选为0.5质量份以上、更优选为1质量份以上。此外,从防止轮胎因喷霜(bloom)而变白的角度来看,优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下。

[0175] 加工助剂的示例包括,例如,脂肪酸金属盐、脂肪酸酰胺、酰胺酯、二氧化硅表面活性剂、脂肪酸酯、脂肪酸金属盐和酰胺酯的混合物、脂肪酸金属盐和脂肪酸酰胺的混合物等。这些加工助剂可以单独使用,也可以其中两种以上组合使用。作为加工助剂,例如可以使用可从Schill+Seilacher GmbH、Performance Additives等公司商购获得的产品。

[0176] 从表现出改善加工性效果的角度来看,当以100质量份的橡胶组分为基准计进行混炼时,加工助剂的含量优选为0.5质量份以上、更优选为1质量份以上。此外,从耐磨性和断裂强度的角度来看,优选为10质量份以下、更优选为8质量份以下。

[0177] 抗氧化剂的示例包括但不特别限于,例如,胺系化合物、喹啉系化合物、醌系化合物、酚系化合物和咪唑系化合物,以及氨基甲酸金属盐,优选苯二胺系抗氧化剂,例如N-(1,3-二甲基丁基)-N′-苯基-对苯二胺、N-异丙基-N′-苯基-对苯二胺、N,N′-二苯基-对苯二胺、N,N′-二-萘基-对苯二胺、N-环己基-N′-苯基-对苯二胺等,以及喹啉系抗氧化剂,如2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉等。这些抗氧化剂可以单独使用,或者可以其中两种以上组合使用。

[0178] 从橡胶的耐臭氧开裂性的角度来看,以100质量份的橡胶组分为基准计进行混炼时,抗氧化剂的含量优选为0.5质量份以上、更优选为1质量份以上。此外,从耐磨性和湿抓地性能的角度来看,优选为10质量份以下、更优选为5质量份以下。

[0179] 从可加工性的角度来看,当以100质量份的橡胶组分为基准计进行混炼时,硬脂酸的含量优选为0.5质量份以上、更优选为1质量份以上。此外,从硫化速率的角度来看,优选为10质量份以下、更优选为5质量份以下。

[0180] 从可加工性的角度来看,当以100质量份的橡胶组分为基准计进行混炼时,氧化锌的含量优选为0.5质量份以上、更优选为1质量份以上。另外,从耐磨性的角度来看,优选为10质量份以下、更优选为5质量份以下。

[0181] 硫适宜用作硫化剂。作为硫,可以使用粉状硫、油处理硫、沉淀硫、胶体硫、不溶性

硫、高分散性硫等。

[0182] 从确保充分的硫化反应的角度来看,当以100质量份的橡胶组分为基准计进行混炼时,硫的含量优选为0.1质量份以上、更优选为0.3质量份以上、进一步优选为0.5质量份以上。此外,从防止劣化的角度来看,优选为5.0质量份以下、更优选为4.0质量份以下,进一步优选为3.0质量份以下。此外,当使用含硫油作为硫化剂时,硫化剂的含量应为含硫油中包含的纯硫的总含量。

[0183] 除硫以外的硫化剂的示例包括,例如,烷基苯酚-氯化硫缩合物、六亚甲基-1,6-二硫代硫酸钠二水合物、1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰基二硫代)己烷等。这些作为除硫以外的硫化剂,可以使用可从Taoka Chemical有限公司、LANXESS、Flexsys等公司商购获得的产品。

[0184] 硫化促进剂的示例包括,例如,亚磺酰胺系、噻唑系、秋兰姆系、硫脲系、胍系、二硫代氨基甲酸系、醛胺系或醛氨系、咪唑啉系和黄原酸酯系硫化促进剂等。这些硫化促进剂可以单独使用,也可以其中两种以上组合使用。其中,优选选自亚磺酰胺系、胍系和噻唑系硫化促进剂中的一种以上硫化促进剂,更优选亚磺酰胺系硫化促进剂。

[0185] 亚磺酰胺系硫化促进剂的示例包括,例如,N-叔丁基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺(TBBS)、N-环己基-2-苯并唑基亚磺胺(CBS)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺(DCBS)等。其中,优选N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺(CBS)。

[0186] 胍系硫化促进剂的示例包括,例如,1,3-二苯基胍(DPG)、1,3-二-邻-甲基胍、1-邻-甲苯基二胍、双儿茶酚硼酸盐的二-邻-甲苯基胍盐、1,3-二-邻-枯基胍、1,3-二-邻-联苯基胍、1,3-二-邻-枯基-2-丙基胍等。其中,优选1,3-二苯基胍(DPG)。

[0187] 噻唑系硫化促进剂的示例包括,例如,2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑的环己胺盐、二-2-苯并噻唑基二硫化物等。其中,优选2-巯基苯并噻唑。

[0188] 以100质量份的橡胶组分为基准计进行混炼时,硫化促进剂的含量(当组合使用多个硫化促进剂时的总量)优选为1质量份以上、更优选为2质量份以上、进一步优选为3质量份以上。此外,以100质量份的橡胶组分为基准计,硫化促进剂的含量优选为8质量份以下、更优选为7质量份以下、进一步优选为6质量份以下。当硫化促进剂的含量在上述范围内时,能够确保断裂强度和伸长率趋势。

[0189] 根据本实施方式的橡胶组合物可以通过已知的方法制备。例如,它可以通过使用橡胶捏合设备(例如开放式辊、封闭式捏合机等(Bunbury混合器、捏合机等))捏合上述各组分来生产。

[0190] 捏合步骤包括,例如,对除硫化剂和硫化促进剂之外的混炼剂和添加剂进行捏合的基础捏合步骤,以及向由基础捏合步骤获得的捏合产物中添加硫化剂和硫化促进剂并捏合它们的最终捏合(F捏合)步骤。此外,如果需要,基础捏合步骤可以分为多个步骤。

[0191] 捏合条件没有特别限制。捏合的示例包括,例如,在基础捏合步骤中,在150至170℃的排出温度下捏合3至10分钟的方法;以及在最终捏合步骤中:在70至110℃下捏合1至5分钟。硫化条件没有特别限制。例如,硫化的例子包括例如在150至200℃下硫化10至30分钟。

[0192] 根据本实施例的轮胎包括胎面,该胎面包括第一层2和第二层3,并且可以是充气轮胎或非充气轮胎。此外,充气轮胎的例子包括用于乘用车的轮胎、用于卡车/公共汽车的

轮胎、摩托车轮胎、高性能轮胎等,特别适用于乘用车的轮胎。此外,本说明书中的高性能轮胎是具有特别优异的抓地性能的轮胎,是包括用于赛车的赛车轮胎的概念。

[0193] 轮胎包括胎面,该胎面包括第一层2和第二层3,可以通过使用上述橡胶组合物的常规方法制造。也就是说,轮胎可以通过以下方式制造:用包括具有预定形状的机嘴的挤出机,将基于橡胶组分的上述组分中每一个按需要混炼的未硫化橡胶组合物挤出成第一层2和第二层3的形状,在轮胎成型机上将它们与其他轮胎部件贴合在一起,并且通过常规的方法使其成型以形成未硫化轮胎,然后在硫化机中对该未硫化的轮胎进行加热和加压。

[0194] 实施例

[0195] 尽管本发明将基于实施例进行描述,但其不限于实施例。

[0196] 实施例和比较例中使用的各种化学品统称如下。

[0197] SBR:SBR根据以下生产例1生产(苯乙烯含量:25质量%,乙烯基含量:59摩尔%,Mw:250000,非充油)

[0198] BR:Ubepol BR(注册商标)150B,由宇部工业株式会社制造(乙烯基含量:1.5摩尔%,顺式含量:97摩尔%,Mw:440000)

[0199] NR:TSR20

[0200] 炭黑:Tokai Carbon株式会社生产的Seast 6(DBP吸油量:114mL/100g,N_2SA:119m^2/g)

[0201] 二氧化硅:Solvay制造的Zeosil 1115MP(N_2SA:160m^2/g)

[0202] 硅烷偶联剂:Evonik Degussa GmbH生产的Si75(双(3-三乙氧基硅丙基)二硫化物)

[0203] 增塑剂1:Idemitsu Kosan有限公司生产的PS-32(石蜡系工艺油,Tg:-86℃,Mw:300)

[0204] 增塑剂2:ENEOS公司生产的工艺X-140(芳香系工艺油,Tg:-41℃,Mw:600)

[0205] 增塑剂3:Yasuhara Chemical有限公司生产的YS POLYSTER T80(萜烯酚醛树脂,Tg:62℃,Mw:1000)

[0206] 增塑剂4:Yasuhara Chemical有限公司生产的PX1150N(非氢化聚萜烯树脂,Tg:62℃,Mw:3000)

[0207] 增塑剂5:根据以下生产例2生产的液体SBR(Tg:-25℃,Mw:5000)

[0208] 增塑剂6:根据以下生产例3生产的液体SBR(Tg:-5℃,Mw:5000)

[0209] 增塑剂7:DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY有限公司生产的TOP(三(2-乙基己基)磷酸酯,Tg:-74℃,Mw:435)

[0210] 硬脂酸:由NOF CORPORATION生产的珠状硬脂酸“CAMELLIA”

[0211] 氧化锌:Mitsui Mining&Smelting有限公司生产的氧化锌

[0212] 硫化促进剂1:Ouchi Shinko Chemical Industry有限公司生产的Nocceler CZ(N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺)

[0213] 硫化促进剂2:Ouchi Shinko Chemical Industry有限公司生产的Nocceler D(DPG,1,3-二苯基胍)

[0214] 硫:Karuizawa Sulfur有限公司生产的粉状硫。

[0215] (生产例1:SBR的生产)

[0216] 将600mL已烷、75g 1,3-丁二烯、25g苯乙烯和60mL四氢呋喃加入经过氮气吹扫的高压釜反应器中,并在40℃下搅拌。在分别加入0.1mol/L正丁基锂/已烷溶液(每种0.5mL)清除它们之后,加入4mL 0.1mol/L正丁基锂/已烷溶液,并在130rpm的搅拌速度和80℃的夹套温度下搅拌混合物。在通过GPC确认生产出Mw为250000的聚合物后,将聚合物溶液倒入4L乙醇中以收集沉淀物。吹干得到的沉淀物后,将其在80℃/10Pa以下的减压下干燥,直到干燥损失为0.1%,从而获得SBR。

[0217] (生产例2:增塑剂5(液体SBR)的生产)

[0218] 在将20mL 1.0mol/L正丁基锂/已烷溶液、200mL已烷和60mL四氢呋喃加入到经过氮气吹扫的高压釜反应器中之后,在80℃的夹套温度和80rpm的搅拌速度下搅拌混合物,同时加入将75g 1,3-丁二烯和25g苯乙烯溶解在400mL已烷中的单体溶液,使得反应溶液的温度不超过90℃。在通过GPC确认生产出Mw为5000的聚合物后,将聚合物溶液倒入4L乙醇中以收集沉淀物。吹干得到的沉淀物后,将其在80℃/10Pa以下的减压下干燥,直到干燥损失为0.1%。通过DSC分析所得液体,Tg为-25℃。

[0219] (生产例3:增塑剂6(液体SBR)的生产)

[0220] 在经过氮气吹扫的高压釜反应器中加入20mL 1.0mol/L正丁基锂/已烷溶液、200mL已烷和60mL四氢呋喃后,在80rpm的搅拌速度和80℃的夹套温度下搅拌混合物,同时加入将60g 1,3-丁二烯和40g苯乙烯溶于400mL已烷中的单体溶液,使得反应溶液的温度不超过90℃。在通过GPC确认生产出Mw为5000的聚合物后,将聚合物溶液倒入4L乙醇中以收集沉淀物。在吹干得到的沉淀物后,将其在80℃/10Pa以下的减压下干燥,直到干燥损失为0.1%。通过DSC分析所得液体,Tg为-5℃。

[0221] 【参考例】

[0222] (硫化橡胶片的制备)

[0223] 根据表1和表2中所示的混炼配方,使用1.7L的封闭式Banbury混合器,将除硫和硫化促进剂之外的所有化学品捏合1至10分钟,直到温度达到150℃至160℃的排出温度,以获得捏合产物。接下来,使用双螺杆开放辊,将硫和硫化促进剂添加到所获得的混炼产物中,并将混合物混炼4分钟,直到温度达到105℃,以获得未硫化的橡胶组合物。将获得的未硫化橡胶组合物在160℃下硫化8分钟,并切成长40mm×宽40mm×厚2mm的片,以制备硫化橡胶片。

[0224] (增塑剂扩散速度的测量)

[0225] 根据表3中的组合,将第一层和第二层的硫化橡胶片贴合,并在从第一层向第二层施加500g的负载的条件下,在80℃的温度下静置480小时。然后,将硫化橡胶片分别分离成第一层和第二层,以测量第二层的重量,并测量结果表示为以施加负载前第二层的初始重量为100的指数。结果表明,指数越大,第一层中混炼的增塑剂扩散到第二层中的量越大,增塑剂的扩散速度越快。从表3中可以看出,从增塑剂1、增塑剂2、增塑剂3、增塑剂4、增塑剂5和增塑剂6增塑剂的扩散速度依次更快。

[0226] 表1

[0227]

	第一层的配混					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
配混量（质量份）						
SBR	10	10	10	10	10	10
BR	30	30	30	30	30	30
NR	60	60	60	60	60	60
炭黑	30	30	30	30	30	30
二氧化硅	60	60	60	60	60	60
硅烷偶联剂	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
增塑剂 1	45	-	-	-	-	-
增塑剂 2	-	45	-	-	-	-
增塑剂 3	-	-	45	-	-	-
增塑剂 4	-	-	-	45	-	-
增塑剂 5					45	-
增塑剂 6					-	45
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
氧化锌	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫化促进剂 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫化促进剂 2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

[0228] 表2

[0229]

第二层的配混	B1
配混量（质量份）	
SBR	10
BR	30
NR	60
炭黑	30
二氧化硅	60
硅烷偶联剂	4.8
硬脂酸	1.0
氧化锌	1.0
硫化促进剂 1	2.0
硫化促进剂 2	2.0
硫	1.0

[0230] 表3

[0231]

第一层的配混	A1	A2	A3	A4	A5	A6
第二层的配混	B1	B1	B1	B1	B1	B1
第二层重量变化率（%）	10	9	6	5	3	1

[0232] (实施例和比较例)

[0233] 根据表4中所示的配混量,使用1.7L的封闭式Banbury混合器,将除硫和硫化促进剂之外的所有化学品捏合1至10分钟,直到达到150℃至160℃的排出温度,以获得捏合产物。接下来,使用双螺杆开放辊,将硫和硫化促进剂添加到所获得的捏合产物中,并将混合物捏合4分钟,直到温度达到105℃,以获得未硫化的橡胶组合物。将获得的未硫化的橡胶组

合物制成胎面第一层和第二层的各种形状,并与其他轮胎构件贴合,制备未硫化轮胎,然后在170℃下硫化以获得表5所示的每个试验轮胎(尺寸:205/65R15,轮辋:15×6JJ,内压:230kPa)。

[0234] <动态测试>

[0235] 从轮胎的胎面部分(包括第一层和第二层之间的界面)剪切出长度为30mm×宽度为30mm×厚度为10mm的硫化橡胶试件,使第一层和第一层的厚度相等。此外,将样品的长边定义为轮胎的周向,并且将样品的厚度方向定义为轮胎的径向。对于每个硫化橡胶试件,使用动态粘弹性设备(例如,gabo Systemtechnik股份有限公司制造的EPLEXOR系列),在动态应力为0.45MPa、频率为50Hz以及温度为80℃的条件下,在垂直于附着表面的方向上施加动态刺激120小时进行测试。

[0236] <丙酮萃取量(AE量)的测量>

[0237] 在施加动态刺激前后,测量每个硫化橡胶试件的AE量。通过将每个硫化橡胶试件(长1mm×宽1mm×厚1mm)浸入丙酮中24小时以萃取可溶性成分,并测量萃取前后每个试件的质量,通过下式计算AE量。此外,施加动态刺激前后的所述第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量的变化率(%)通过下式计算。

[0238] 丙酮萃取量(%)={(萃取前硫化橡胶试件的质量-萃取后硫化橡胶试件的质量)/(萃取前橡胶试件质量)}×100

[0239] (施加动态刺激前后丙酮萃取量的变化率(%))={(施加动态刺激后的丙酮萃取量)/(施加动态刺激前的丙酮萃取量)×100}-100

[0240] <0℃ tanδ和0℃ E的测量*>

[0241] 在施加动态刺激前后,测量每个硫化橡胶试件的0℃ tanδ和0℃ E*。对于每个硫化橡胶试件(长20mm×宽4mm×厚1mm),使用动态粘弹性测量设备(由gabo Systemtechnik GmbH制造的EPLEXOR系列),在温度为0℃、初始应变为10%、动态应变为2.5%以及频率为10Hz的条件下测量0℃ tanδ和0℃ E*。此外,施加动态刺激前后的所述第一层的橡胶组合物的0℃ tanδ的变化率(%)和0℃ E*的变化率分别通过下式计算。

[0242] (施加动态刺激前后0℃ tanδ的变化率(%))={(施加动态刺激后的0℃ tanδ)/(施加动态刺激前的0℃ tanδ)×100}-100

[0243] (施加动态刺激前后0℃ E*的变化率(%))={(施加动态刺激后的0℃ E*)/(施加动态刺激前的0℃ E*)×100}-100

[0244] <30℃ tanδ的测量>

[0245] 从每个试验轮胎的胎面部分的橡胶层内侧剪切出20mm长×4mm宽×1mm厚的硫化橡胶试件,使轮胎的周向成为长边,使用动态粘弹性测量设备(由gabo Systemtechnik GmbH制造的EPLEXOR系列)在温度为30℃、初始应变为5%、动态应变为1%以及频率为10Hz的条件下测量损耗正切tanδ。此外,将样品的厚度方向定义为轮胎的径向。

[0246] <玻璃化转变温度(Tg)的测量>

[0247] 从每个试验轮胎的胎面部分的橡胶层内侧切割出长20mm×宽4mm×厚1mm的硫化橡胶试件,使轮胎的周向成为长边,使用动态粘弹性测量设备(由gabo Systemtechnik GmbH制造的EPLEXOR系列)在频率为10Hz以及拉伸应变为2.5%的条件下测量损耗正切tanδ的温度分布曲线,并且将所获得的温度分布曲线中与最大tanδ值(tanδ峰值温度)相对应的

温度定义为玻璃化转变温度(Tg)。此外,将样品的厚度方向定义为轮胎的径向。

[0248] 〈拉伸试验〉

[0249] 从每个试验轮胎的胎面部分的橡胶层内侧切出厚度为1mm的哑铃形7号试件,使得轮胎周向成为拉伸方向,并且根据JIS K 6251:2017“硫化橡胶或热塑性塑料拉伸应力-应变特性的测定”,在23℃的气氛中以3.3mm/sec的拉伸速度进行拉伸试验,以测量断裂伸长率EB(%)。此外,将样品的厚度方向定义为轮胎的径向。

[0250] 〈磨损后的湿抓地性能〉

[0251] 沿着胎面半径磨损胎面部分,使得每个测试轮胎的第一层的厚度为崭新状态下厚度的50%,并且将这些轮胎安装在车辆(国产FF2000cc)的所有车轮上,以测量在湿的沥青路面上以100km/h的速度施加制动时的制动距离。将各试验轮胎的制动距离的倒数值表示为根据下式的指数,其中控制轮胎(比较例3)的制动距离计算为100。结果表明,该指数越高,越能保持磨损后的湿抓地性能。

[0252] (磨损后的湿抓地性能指数)=(控制轮胎磨损后的制动距离)/(每个测试轮胎磨损后的制动距离)

[0253] 表 4

	第一层的配混										第二层的配制			
	A1	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	B2	B3	B4	B5
配混量（质量份）														
SBR	10	10	10	10	10	10	10	10	10	90	10	10	10	-
BR	30	30	30	30	30	30	30	30	30	10	30	30	30	40
NR	60	60	60	60	60	60	60	60	60	-	60	60	60	60
炭黑	30	30	30	30	30	30	30	30	30	10	30	30	30	35
二氧化硅	60	60	60	60	60	60	60	60	60	95	60	60	60	-
硅烷偶联剂	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	7.6	4.8	4.8	4.8	-
增塑剂 1	45	20	15	15	15	15	10	5	-	5	20	10	50	10
增塑剂 2	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-	-	-
增塑剂 3	-	5	10	5	5	5	6	7	5	7	-	-	-	-
增塑剂 4	-	10	10	15	15	15	15	15	15	15	-	-	-	-
增塑剂 5	-	5	5	5	10	10	10	10	10	10	-	-	-	-
增塑剂 6	-	-	-	-	-	5	5	5	-	5	-	-	-	-
增塑剂 7	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
氧化锌	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫化促进剂 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫化促进剂 2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
丙酮萃取量（质量%）	20.2	19.9	21.8	20.8	22.3	23.9	22.3	20.6	22.3	20.1	11.2	7.0	21.7	10.1
30°C tan δ	0.10	0.14	0.21	0.13	0.12	0.13	0.14	0.14	0.12	0.16	0.12	0.11	0.13	0.10
0°C tan δ	0.15	0.18	0.19	0.21	0.23	0.24	0.26	0.25	0.21	0.28	0.17	0.15	0.18	0.21
0°C E* （MPa）	9.8	10.2	10.2	10.6	10.6	10.8	12.0	12.0	8.2	17.2	12.2	14.6	6.8	7.3
Tg （°C）	-40	-25	-24	-28	-25	-23	-22	-22	-38	-19	-38	-40	-43	-45
EB （%）	578	560	555	553	531	535	538	538	560	490	520	490	550	560

[0254] 表5

	对比例			实施例									
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
第一层的配混	A1	A7	A8	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A8	A15	A13
第二层的配混	B2	B2	B4	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B3	B2	B5
t1	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
t2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
AE_1（质量%）	20.2	19.9	21.8	21.8	20.8	22.3	23.9	22.3	20.6	22.3	21.7	20.1	20.6
AE_2（质量%）	11.2	11.2	21.7	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	7.0	11.2	10.1
AE_1- AE_2（质量%）	9.0	8.7	0.1	10.6	9.6	11.1	12.7	11.1	9.4	11.1	14.7	8.9	10.5
动态试验前													
物理性质													
丙酮萃取量（质量%）	20.2	19.9	21.8	21.8	20.8	22.3	23.9	22.3	20.6	22.3	21.8	20.1	20.6
30°C tan δ	0.10	0.14	0.21	0.21	0.13	0.12	0.13	0.14	0.14	0.12	0.21	0.16	0.14
0°C tan δ	0.15	0.18	0.19	0.19	0.21	0.23	0.24	0.26	0.25	0.21	0.19	0.28	0.25
0°C E*（MPa）	9.8	10.2	10.2	10.2	10.6	10.6	10.8	12.0	12.0	8.2	10.2	17.2	12.0
Tg（°C）	-40	-25	-24	-24	-28	-25	-23	-22	-22	-38	-24	-19	-22
EB（%）	578	560	555	555	553	531	535	538	538	560	555	490	538
动态试验后													
物理性质													
丙酮萃取量（质量%）	14.2	17.5	20.2	20.1	19.9	20.2	21.6	20.4	19.4	20.5	19.6	19.2	19.8
0°C tan δ	0.13	0.15	0.18	0.18	0.21	0.23	0.24	0.26	0.25	0.21	0.19	0.28	0.25
0°C E*（MPa）	13.3	12.5	10.6	11.8	11.9	12.1	12.3	12.8	12.6	10.7	12.0	18.1	13.1
评价													
丙酮萃取量变化率（%）	-30	-12	-7	-8	-4	-9	-10	-9	-6	-8	-10	-5	-4
0°C tanδ 变化率（%）	-13	-17	-5	-5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0°C E*变化率（%）	36	23	4	16	12	14	14	7	5	30	18	5	9
湿抓地性能指数	91	92	100	102	104	104	104	105	106	104	103	113	107

[0255] 根据表4和表5中的结果，可以发现，在本发明的轮胎中，胎面硬度随时间的变化得

到抑制,从而即使在磨损之后也保持高的湿抓地性能。

[0256] <实施方式>

[0257] 本发明的实施方式的实施例如下所示。

[0258] [1]一种轮胎,包括至少胎面,所述胎面具有构成胎面表面的第一层和与第一层的径向内侧相邻的第二层,其中,所述第一层和所述第二层各由包含橡胶组分和增塑剂(优选包括含和酯系增塑剂中的至少一种以及树脂组分和液体聚合物中的至少一种的增塑剂;更优选包含油、树脂组分和液体聚合物的增塑剂)的橡胶组合物构成,所述第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量AE_1与所述第二层的橡胶组合物的丙酮萃取量AE_2之差即AE_1-AE_2大于6.0质量%(优选在7.0质量%以上、更优选在8.0质量%以上、进一步优选在9.0质量%以上),在第一层和第二层贴合的情况下,在动态应力为0.45MPa、频率为50Hz以及温度为80℃的条件下施加动态刺激120小时时,施加动态刺激前后的所述第一层的橡胶组合物的丙酮萃取量的变化率为-10%以上且10%以下(优选为-10%以上且3%以下、更优选为-10%以上且-1%以下)。

[0259] [2]根据上述[1]所述的轮胎,其中,第一橡胶层的橡胶组合物在30℃下的tanδ小于0.20。

[0260] [3]根据上述[1]所述的轮胎,其中,第一橡胶层的橡胶组合物在30℃下的tanδ小于0.15。

[0261] [4]根据上述[1]至[3]中任一项所述的轮胎,其中,所述增塑剂包含油和酯系增塑剂中的至少一种。

[0262] [5]根据上述[1]至[4]中任一项所述的轮胎,其中,所述增塑剂包含树脂组分和液体聚合物中的至少一种。

[0263] [6]根据上述[1]至[5]中任一项所述的轮胎,其中,以100质量份的所述橡胶组分为基准计,所述第一层的橡胶组合物中所述增塑剂的含量与所述第二层的橡胶组合物中所述增塑剂的含量之差为10质量份以上(优选为15质量份以上、更优选为20质量份以上、进一步优选为25质量份以上)。

[0264] [7]根据上述[1]至[6]中任一项所述的轮胎,其中,施加动态刺激前后的所述第一层的橡胶组合物在0℃下的复合弹性模量的变化率即0℃ E*大于-20%且小于20%(优选大于-5%且小于19%、更优选大于-1%且小于19%、进一步优选大于3%且小于18%)。

[0265] [8]根据上述[1]至[7]中任一项所述的轮胎,其中,施加所述动态刺激前后的所述第一层的橡胶组合物在0℃下的tanδ的变化率即0℃ tanδ大于-20%且小于20%(优选大于-10%且小于10%、更优选大于-6%且小于6%)。

[0266] [9]根据上述[1]至[8]中任一项所述的轮胎,其中,所述第一层的橡胶组合物的0℃ E*为4.0MPa以上(优选5.0MPa以上、更优选6.0MPa以上、进一步优选7.0MPa以上)。

[0267] [10]根据上述[1]至[9]中任一项所述的轮胎,其中,所述第一层的橡胶组合物的0℃tanδ为0.10以上(优选为0.12以上、更优选为0.15以上、进一步优选为0.18以上)。

[0268] [11]根据上述[1]至[10]中任一项所述的轮胎,其中,所述第一层的橡胶组合物的玻璃化转变温度为-40℃以上(优选为-35℃以上、更优选为-30℃以上)。

[0269] [12]根据上述[1]至[11]中任一项所述的轮胎,其中,根据JIS K 6251:2017测量的第一层的橡胶组合物的断裂伸长率为200%以上(优选为300%以上、更优选为400%以

上、进一步优选为500%以上)。

[0270] 附图标记清单

[0271] 1.胎面

[0272] 2.第一层

[0273] 3.第二层

[0274] 4.第三层

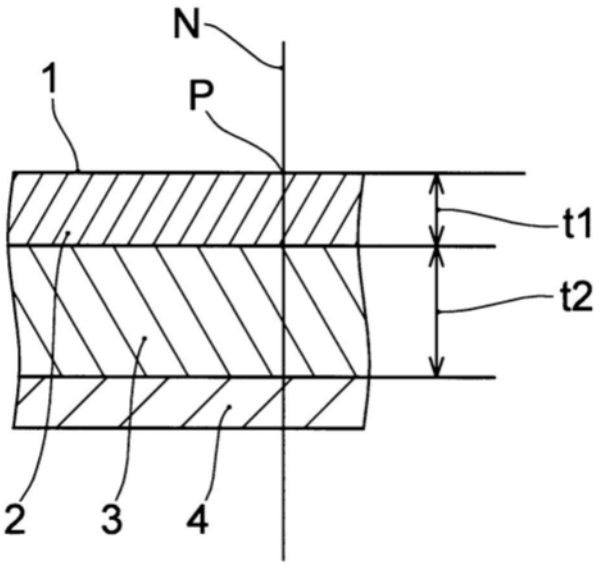


图1