

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 25/10 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510077853.6

[43] 公开日 2006年1月4日

[11] 公开号 CN 1715324A

[22] 申请日 2005.6.6

[21] 申请号 200510077853.6

[30] 优先权

[32] 2004. 7. 2 [33] JP [31] 2004 - 196677

[71] 申请人 住友橡胶工业株式会社

地址 日本国兵库县

[72] 发明人 西冈和幸 马渊贵裕 寺川克美  
村冈清繁

[74] 专利代理机构 上海市华诚律师事务所

代理人 徐申民 董红曼

权利要求书 1 页 说明书 7 页

### [54] 发明名称

橡胶组合物和使用该橡胶组合物的轮胎

### [57] 摘要

本发明提供了一种橡胶组合物，其防滑性和耐磨性能以平衡方式得到提高，且组分的渗出得到抑制，以及提供了一种使用该橡胶组合物的轮胎。具体的，本发明提供的橡胶组合物，其以 100 重量份含有至少 60wt% 重均分子量为  $5.0 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ 、苯乙烯含量为 10 ~ 60wt% 的苯乙烯 - 丁二烯共聚物(其中丁二烯部分中的乙烯键含量为 20 ~ 70%)的橡胶组分(A)为基准，含有 10 ~ 200 重量份重均分子量为  $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ 、芳族乙烯基含量在 10 ~ 75wt% 的低分子量芳族乙烯基共轭二烯共聚物(B)(其中共轭二烯部分中的双键加氢比例为 20 ~ 60%)，并满足下面的关系式： $5\text{wt}\% < B_v < (A_s + 10\text{wt}\%)$  其中， $A_s$  (wt%) 是共聚物(A)的苯乙烯含量， $B_v$  (wt%) 是共聚物(B)中丁二烯部分的芳族乙烯基含量，以及提供了使用该橡胶组合物的轮胎。

1. 一种橡胶组合物，其以 100 重量份含有至少 60wt%重均分子量为  $5.0 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ 、苯乙烯含量为 10~60wt%且其中二丁烯部分中的乙烯键含量为 20~70%的苯乙烯-丁二烯共聚物的橡胶组分(A)为基准，含有

- 5 10~200 重量份重均分子量为  $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ 、芳族乙烯基含量在 10~75wt%且其中共轭二烯部分中的双键加氢比例为 20~60%的低分子量芳族乙烯基共轭二烯共聚物(B)，并满足下面的关系式：

$$5 \text{ wt\%} < Bv < (As + 10 \text{ wt\%})$$

10 其中，As (wt%) 是所述苯乙烯-丁二烯共聚物(A)中的苯乙烯含量，Bv (wt%) 是所述低分子量苯乙烯-丁二烯共聚物(B)中丁二烯部分的芳族乙烯基含量。

2. 如权利要求 1 所述的橡胶组合物，其特征在于，所述苯乙烯-丁二烯共聚物(A)中丁二烯部分的乙烯键的含量为 20~60%。

3. 一种含有如权利要求 1 所述的橡胶组合物的轮胎。

4. 一种含有如权利要求 2 所述的橡胶组合物的轮胎。

## 橡胶组合物和使用该橡胶组合物的轮胎

### 技术领域

5 本发明涉及一种耐磨性和防滑性能以平衡的方式得到提高、组分的渗出(bleeding)得到抑制的橡胶组合物，以及使用该橡胶组合物的轮胎。

### 背景技术

对于高性能轮胎如赛车轮胎的胎面橡胶，通常要求其同时具备高的防滑(gripping)性能和耐磨性能。

10 传统上，高防滑性轮胎用橡胶组合物已知的有：以具有高玻璃化转变温度(Tg)的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)作为橡胶组分的橡胶组合物；以等量的高软化点的树脂替换操作油作为橡胶组分的橡胶组合物；加入了大量软化剂或炭黑的橡胶组合物；具有小颗粒尺寸的炭黑的橡胶组合物；以及混合有 SBR、高软化点树脂和软化剂或炭黑的组合的橡胶组合物。然而，使用高 Tg 的 SBR 的橡胶组合物具有对温度依赖性大的问题，温度的变化对性能的影响很大。

15 当用等量的高软化点树脂替换操作油时，在替换量较大的情况下会出现对温度的依赖性因受到高软化点树脂的影响而变大的问题。此外，在使用小颗粒尺寸的炭黑或大量软化剂的情况下，炭黑的分散性不佳，且耐磨性下降。

为了解决上述问题，提出了一种含有低分子量苯乙烯-丁二烯共聚物的橡胶组合物（见 JP-A-63-101440）。但是，由于低分子量苯乙烯-丁二烯共聚物具有可交联双键，部分低分子量

20 组分与基质橡胶组分相交联并被引进基质。结果是导致滞后损失难以得到充分的抑制。而且，为了阻止低分子量组分因交联而引入基质而通过加氢使双键变为饱和键时，其与基质的相容性会大幅下降。从而出现诸如抗破坏性能下降和低分子量组分渗出的问题。

### 发明内容

25 本发明的目的在于提供一种橡胶组合物，其防滑性和耐磨性能以高度平衡方式得到提高，组分的渗出得到抑制，以及使用该橡胶组合物的轮胎。

本发明涉及的橡胶组合物，其以 100 重量份含有至少 60wt% 重均分子量为  $5.0 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ 、苯乙烯含量为 10~60wt% 的苯乙烯-丁二烯共聚物（其中丁二烯部分中的乙

烯键含量为 20~70%) 的橡胶组分(A)为基准, 含有 10~200 重量份重均分子量为  $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ 、芳族乙烯键含量在 10~75wt%的低分子量芳族乙烯基共轭二烯共聚物(B)(其中共轭二烯部分中的双键加氢比例为 20~60%), 并满足下面的关系式:

$$5 \text{ wt\%} < Bv < (As + 10 \text{ wt\%})$$

- 5 其中, As (wt%) 是苯乙烯-丁二烯共聚物(A)的苯乙烯含量, Bv (wt%) 是低分子量芳族乙烯基共轭二烯共聚物(B)中丁二烯部分的芳族乙烯基含量。

苯乙烯-丁二烯共聚物(A)中丁二烯部分的乙烯基键的含量优选为 20~60%。

同时, 本发明还涉及含有该橡胶组合物的轮胎。

10

### 具体实施方式

本发明橡胶组合物包含一种含有苯乙烯-丁二烯共聚物(A)和低分子量芳族乙烯基共轭二烯共聚物(B)的橡胶组分。

- 橡胶组分中苯乙烯-丁二烯共聚物(A) (以下称共聚物(A)) 的含量至少为 60wt%, 优选至少为 80wt%, 最优选为 100wt%。如果该含量小于 60wt%, 防滑性不足。橡胶组分中苯乙烯-  
15 丁二烯共聚物(A)的含量可以是 100wt%。

共聚物(A)的重均分子量至少为  $5.0 \times 10^5$ , 优选至少为  $7.5 \times 10^5$ 。如果该重均分子量小于  $5.0 \times 10^5$ , 耐磨性会下降。而且, 该重均分子量至多为  $2.5 \times 10^6$ , 优选至多为  $2.0 \times 10^6$ 。如果该重均分子量大于  $2.5 \times 10^6$ , 加工性能会下降。

- 共聚物(A)中苯乙烯的含量至少为 10wt%, 优选至少为 15wt%, 进一步优选至少为 20wt%。  
20 如果苯乙烯含量小于 10wt%, 防滑性能下降。而且, 苯乙烯含量至多为 60wt%, 优选至多为 50wt%。如果该含量大于 60wt%, 低温下的耐磨性和防滑性能会下降。

共聚物(A)的丁二烯部分中的乙烯键的量至少为 20wt%, 优选至少为 30wt%。如果乙烯键的含量小于 20wt%, 防滑性会下降。而且, 乙烯键的含量至多为 70wt%, 优选至多为 60wt%。如果乙烯键的含量大于 70wt%, 低温下的耐磨性和防滑性会下降。

- 25 本发明的橡胶组分除了上述苯乙烯-丁二烯共聚物(A)外可含有其他橡胶组分。其他橡胶组分的例子有顺-1,4-聚异戊二烯, 低顺-1,4-聚丁二烯, 高顺-1,4-聚丁二烯, 乙烯-丙烯-二烯橡胶, 氯丁二烯, 卤化丁基橡胶, 丙烯腈-丁二烯橡胶, 以及天然橡胶, 但不局限于此。而且, 苯乙烯含量超出上述苯乙烯-丁二烯共聚物(A)的苯乙烯含量的苯乙烯-丁二烯橡胶也可用作其他橡胶组分。本发明的橡胶组合物中可包含一种或至少两种上述的其他橡胶组分。

- 30 低分子量芳族乙烯基共轭二烯共聚物(B) (下文称共聚物(B)) 中芳族乙烯基组分的例子

有乙烯基芳烃单体如苯乙烯， $\alpha$ -甲基苯乙烯，1-乙烯基萘，3-乙烯基甲苯，乙基乙烯基苯，二乙烯基苯，4-环己基苯乙烯，以及2,4,6-三甲基苯乙烯。它们可单独使用，也可两种或更多种一同使用。其中，优选苯乙烯作为芳族乙烯基组分。

5 共聚物(B)中共轭二烯组分的例子有1,3-丁二烯，异戊二烯，1,3-戊二烯，2,3-二甲基丁二烯，以及2-苯基-1,3-丁二烯。它们可单独使用，也可两种或更多种一同使用。其中，优选1,3-丁二烯作为共轭二烯组分。

共聚物(B)的重均分子量至少为 $1.0 \times 10^3$ ，优选至少为 $2.0 \times 10^3$ 。如果重均分子量小于 $1.0 \times 10^3$ ，耐磨性不足。而且，重均分子量至多为 $1.0 \times 10^5$ ，优选至多为 $8.0 \times 10^4$ 。如果重均分子量大于 $1.0 \times 10^5$ ，难以获得足够的防滑性能。

10 共聚物(B)中芳族乙烯基的含量至少为10wt%，优选至少为20wt%。如果芳族乙烯基含量小于10wt%，难以获得足够的防滑性。而且，共聚物(B)中芳族乙烯基的含量至多为75wt%，优选至多为50wt%。如果芳族乙烯基的含量大于75wt%，耐磨性会下降。

15 共聚物(B)的共轭二烯部分中的双键的加氢比例至少为20%，优选至少为30%，进一步优选至少为40%，更进一步优选至少为43%，特别优选至少为45%。如果加氢比例低于20%，将难以获得足够的防滑性，因为基质橡胶组分中会引入共聚物(B)。而且，加氢比例至多为60%，优选至多为55%，进一步优选至多为50%。如果加氢比例高于60%，橡胶组分会变硬，难以获得足够的防滑性和耐磨性，而且组分会发生渗出。在这里，加氢比例是指以共聚物(B)的总共轭二烯部分为基准的具有氢化双键的共轭二烯部分的比例。

20 共聚物(B)的含量以100重量份橡胶组分为基准至少为10重量份，优选至少为15重量份，进一步优选至少为20重量份。如果含量低于10重量份，难以获得足够的防滑性。而且，含量至多为200重量份，优选至多为180重量份，进一步优选至多为150重量份。如果含量超过200重量份，不仅加工性会下降，耐磨性也会下降。

本发明的橡胶组合物满足下面的关系式：

$$5 \text{ wt\%} < Bv < (As + 10 \text{ wt\%})$$

25 其中，As (wt%) 是共聚物(A)的苯乙烯含量，Bv (wt%) 是低分子量芳族乙烯基共轭二烯共聚物(B)的芳族乙烯基含量。

30 Bv的下限优选为5wt%，更优选为10，进一步优选为15。如果Bv小于5，难以获得足够的防滑性，而且组分可能会渗出。Bv的上限优选为(As + 10 wt%)，更优选为(As + 8 wt%)，进一步优选为(As + 5 wt%)。如果Bv大于(As + 10 wt%)，性能和性质随温度的变化大，且难以在低温下获得足够的防滑性能。

本发明的橡胶组合物优选进一步含有增强填料。任何在轮胎用传统橡胶组合物中常用的填料均可作为增强填料使用，主要优选炭黑。

炭黑的氮吸附比表面积( $N_2SA$ )优选至少为  $80m^2/g$ ，进一步优选至少为  $100m^2/g$ 。如果炭黑的  $N_2SA$  小于  $80m^2/g$ ，防滑性能和耐磨性均会下降。而且，炭黑的  $N_2SA$  优选至多为  $280m^2/g$ ，进一步优选至多为  $200m^2/g$ 。如果炭黑的  $N_2SA$  大于  $280m^2/g$ ，分散性不够充分且耐磨性会下降。

炭黑的含量以 100 重量份橡胶组分为基准优选至少为 10 重量份，进一步优选至少为 20 重量份。如果炭黑的含量少于 10 重量份，耐磨性会下降。而且，炭黑的含量优选至多为 200 重量份，进一步优选至多为 150 重量份。如果含量超过 200 重量份，加工性能会下降。

增强填料可以单独使用也可以两种或多种一同使用。

此外，除了上述组分，本发明的橡胶组合物可含有多种在橡胶工业中常用的化学品，例如，添加剂如包括硫在内的硫化剂，硫化促进剂，软化剂，抗氧化剂，硬脂酸，氧化锌，以及抗臭氧剂。

本发明的橡胶组合物优选作为轮胎部件中的胎面。

本发明的轮胎是使用本发明的橡胶组合物使用常规方法制备的。就是说，在硫化前，将本发明的橡胶组合物（必要时加入上述化学品的）挤出成型为轮胎每一部分的形状，并在轮胎成型机上用通常的方法成型为未硫化轮胎。该未硫化轮胎在硫化器中加热、受压而形成轮胎。

下面，基于实施例对本发明加以更为详细的描述，但是本发明并不局限于此。

#### <共聚物 A 的合成>

##### (苯乙烯-丁二烯共聚物 A-1 的合成)

在一个配备有搅拌浆的 2 升经氮置换高压釜中加入 1000g 的环己烷、20g 的四氢呋喃 (THF)、80g 的 1,3-丁二烯和 40g 的苯乙烯，将高压釜内的温度设定为  $25^{\circ}C$ 。而后，加入 0.05g 的正丁基锂，将温度升高，进行 60 分钟的聚合反应。经证实单体转化率为 99%。此后，加入 1.5g 的抗氧化剂 2,6-二-叔丁基-对甲酚。

##### (苯乙烯-丁二烯共聚物 A-2 和 A-3 的合成)

共聚物的制备方法与上面的相同，只是改变了单体的量和催化剂种类。

使用 Tosoh 公司的 GPC-8000 系列凝胶渗透色谱仪，以微分折射仪作为探测器，以及用标准聚苯乙烯标定分子量，测定了合成的共聚物 A 的重均分子量。共聚物的微观结构是通过

使用 JEOL JNM-A 400 NMR 核磁共振仪在 25°C 下测定  $^1\text{H-NMR}$  来确定的, 从  $^1\text{H-NMR}$  谱计算基于苯乙烯单元浓度为 6.5~7.2ppm 的苯基质子与基于丁二烯单元浓度为 4.9~5.4ppm 的乙烯键的亚甲基质子的比例来确定共聚物的组合物。结果见表 1。

表 1

共聚物	A-1	A-2	A-3
苯乙烯含量 (wt%)	33	28	5
乙烯键含量 (%)	48	46	47
重均分子量 (Mw)	720000	1280000	810000

5

### <共聚物 B 的合成>

#### (低分子量芳族乙烯基共轭二烯共聚物 B-0 的合成)

在一个配备有搅拌浆的 2 升经氮置换高压釜中加入 1000g 的环己烷、20g 的四氢呋喃 (THF)、150g 的 1,3-丁二烯和 50g 的苯乙烯, 将高压釜内的温度设定为 25°C。而后, 加入 2.0g 的正丁基锂, 将温度升高, 进行 15 分钟的聚合反应。经证实单体的转化率为 99%。此后, 加入 1.5g 的抗氧化剂 2,6-二-叔丁基-对甲酚。

#### (低分子量芳族乙烯基共轭二烯共聚物 B-1 的合成)

在一个耐压容器中加入 200g 的共聚物 B-0、300g 的 THF 和 10g10%的钨碳。在容器内用氮气置换后, 容器内用氢气置换, 使得压力变为  $5.0\text{kg/cm}^2$ , 反应在 80°C 下进行。加氢比例是通过计算 100MHz 质子 NMR 谱中不饱和键谱线的下降得到的, 该 NMR 谱是通过测定以四氯化碳作为溶剂的浓度为 15wt%的共聚物 B-1 而得到的。

#### (共聚物 B-2~B-5 的合成)

用上述同样的方法合成共聚物, 只是单体的比例、催化剂的量以及氢气的压力有所改变。

所得共聚物 B 的重均分子量和微观结构使用与共聚物 A 相同的方法测定。加氢比例是以氢化乙烯键的甲基质子浓度为 0.6~1.0 ppm、未氢化乙烯键的亚甲基质子浓度为 4.7~5.2 ppm 以及未氢化顺、反结构和乙烯键的亚甲基质子浓度为 5.2~5.8 ppm 计算得到的。

结果见表 2。

表 2

共聚物	B-0	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
苯乙烯含量 (wt%)	25	25	46	4	24	26
重均分子量 (Mw)	11500	11000	10700	11200	12100	11600
加氢比例 (%)	0	48	51	52	85	10

### 实施例 1、2 和对照例 1~6

实施例 1、2 和对照例 1~6 中所使用的各种化学品描述如下：

炭黑：SHOWBLACK N110 (N<sub>2</sub>SA: 143m<sup>2</sup>/g), Showa Cabot 有限公司

软化剂：Diana 操作油 AH-16, Idemitsu Kosan 有限公司

5 硬脂酸：硬脂酸, NOF 公司

氧化锌：1 型氧化锌, Mitsui 矿业及冶炼有限公司

抗氧化剂：NOCRAC 6C, Ouchi Shinko 化学工业有限公司

硫：硫粉末, Tsurumi 化学品有限公司

硫化促进剂：Nocceler CZ, Ouchi Shinko 化学工业有限公司

10

按照表 3 中的组成将这些化学品捏合制成各种橡胶组合物试样。这些组合物在 170°C 下加压硫化 20 分钟得到硫化橡胶，对橡胶的性能进行下面的测试。

对硫化橡胶的评价测试如下所述。

(防滑性能)

15 使用 Ueshima Seisakusho 制造的平带式摩擦测试器 (FR 5010 型) 评价测试所制得硫化橡胶的防滑性能。从硫化制品上截取宽 20mm、直径 100mm 的圆柱形橡胶试样。在时速为 20 km/h、4 kgf 载荷以及外界气温为 5°C 和 40°C 的条件下，橡胶试样相对于路面的滑移比率从 0~70% 不等，读取测得的最大摩擦系数。每个试样的摩擦系数分别用指数表示，假定对照例 1 的摩擦系数为 100。指数值越大，防滑性能越好。

20 (转向稳定性)

制备一个以所制得的硫化橡胶作为胎面的轮胎。实际的行驶测试是在沥青测试跑道上使用安装有所述轮胎的车辆进行的。由进行测试的驾驶员对转向时的操控稳定性作评价，评价分为 5 级。等级越大，转向稳定性越好 (5: 优异, 4: 良好, 3: 一般, 2: 较差, 1: 差)。

(耐磨性)

25 使安装有上述轮胎的车辆在测试跑道上行驶 20 圈。测量测试前后胎面凹槽的深度，将该深度用指数表示，并设定对照例 1 胎面凹槽的深度为 100。指数值越大，耐磨性越好。

(耐渗出性)

观察轮胎表面，从视觉上评价油质材料的渗出程度。

○：不渗出

30 △：些许渗出

×：显著渗出

上述测试的评价结果示于表3。

表3

	实施例		对照例						
	1	2	1	2	3	4	5	6	
<u>组合物（重量份）</u>									
共聚物 A-1	100	-	100	100	100	100	100	-	
共聚物 A-2	-	100	-	-	-	-	-	-	
共聚物 A-3	-	-	-	-	-	-	-	100	
共聚物 B-0	-	-	40	-	-	-	-	-	
共聚物 B-1	40	40	-	-	-	-	-	40	
共聚物 B-2	-	-	-	40	-	-	-	-	
共聚物 B-3	-	-	-	-	40	-	-	-	
共聚物 B-4	-	-	-	-	-	40	-	-	
共聚物 B-5	-	-	-	-	-	-	40	-	
炭黑	70	70	70	70	70	70	70	70	
软化剂	30	30	30	30	30	30	30	30	
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2	
氧化锌	2	2	2	2	2	2	2	2	
抗氧化剂	1	1	1	1	1	1	1	1	
硫	1	1	1	1	1	1	1	1	
硫化促进剂	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
<u>测试结果</u>									
防滑性	5 °C	108	110	100	90	112	108	100	92
	40 °C	114	105	100	118	105	115	101	100
转向稳定性		4	4	3	5	4	5	3	3
耐磨性		115	119	100	114	120	115	99	117
耐渗出性		○	○	○	○	△	×	○	△

- 5 根据本发明，通过在具有特定微观结构的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶中混合特定加氢比例的低分子量芳族乙烯基共轭二烯共聚物，并进一步对苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶组合物中的苯乙烯含量和低分子量芳族乙烯基共轭二烯共聚物中的芳族乙烯基含量加以限定，能够提供一种耐磨性和防滑性得以高度平衡、复合物的渗出得到抑制的橡胶组合物，以及使用该组合物的轮胎。