



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101676323 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 07

(21) 申请号 200910167317. 3

(22) 申请日 2009. 08. 13

(30) 优先权数据

2008-240745 2008. 09. 19 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

(51) Int. Cl.

C08L 9/00 (2006. 01)

C08L 15/00 (2006. 01)

C08L 7/00 (2006. 01)

C08K 3/36 (2006. 01)

C08K 3/04 (2006. 01)

B60C 1/00 (2006. 01)

B60C 5/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 100999593 A, 2007. 07. 18, 说明书实施例 1-3.

EP 1970405 A1, 2008. 09. 17, 说明书第 0029、0032 段, 实施例 1-5.

W0 2007077788 A1, 2007. 07. 12, 说明书第 0042 段, 实施例 1-12.

审查员 李颀

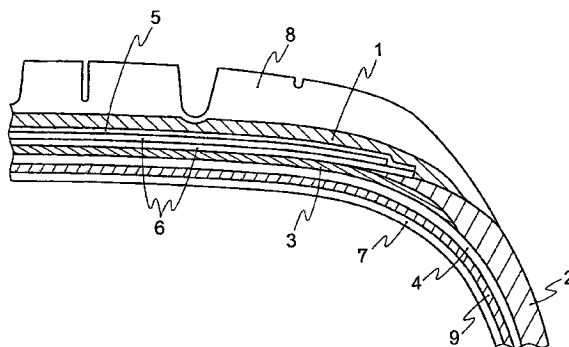
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用于轮胎的橡胶组合物

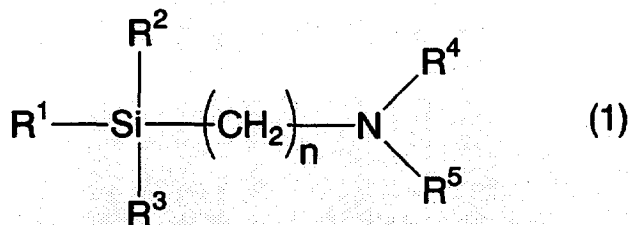
(57) 摘要

提供一种具有出色的低发热性 ($\tan \delta$) 和出色的断裂强度的轮胎用橡胶组合物。一种用于轮胎的橡胶组合物, 以 100 质量份的包含 10 ~ 60 质量% 的丁二烯橡胶 (a)、5 ~ 60 质量% 的改性二烯橡胶 (b) 和 20 ~ 75 质量% 的除 (a) 和 (b) 之外的二烯橡胶 (c) 的二烯橡胶组分 (A) 为基准, 该橡胶组合物包含 5 ~ 80 质量份的二氧化硅 (B), 其中丁二烯橡胶 (a) 包含 2.5 ~ 20 质量% 的 1, 2- 间同立构的聚丁二烯晶体。



1. 一种用于轮胎的橡胶组合物,以 100 质量份的包含 10 ~ 60 质量%的丁二烯橡胶 (a)、5 ~ 60 质量%的改性二烯橡胶 (b) 和 20 ~ 75 质量%的除 (a) 和 (b) 之外的二烯橡胶 (c) 的二烯橡胶组分 (A) 为基准,所述橡胶组合物还包含 5 ~ 80 质量份的二氧化硅 (B),其中所述丁二烯橡胶 (a) 包含 2.5 ~ 20 质量%的 1,2- 间同立构的聚丁二烯晶体,所述改性二烯橡胶 (b) 的末端用式 (1) 表示的化合物修饰:

[化学式 1]



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 是相同的或不同的,并且为烷基、烷氧基、乙缩醛基、羧基、巯基或其衍生物; R^4 和 R^5 是相同的或不同的,并且为烷基或氢原子,n 是整数。

2. 如权利要求 1 所述的用于轮胎的橡胶组合物,其特征在于,所述改性丁二烯橡胶 (b) 中的乙烯基含量为至多 35 质量%。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的用于轮胎的橡胶组合物,其特征在于,所述橡胶组合物用于胎侧壁、搭接部、胎面基部、缓冲胶片或结合胶层。

4. 一种使用如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的橡胶组合物的充气轮胎。

用于轮胎的橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于轮胎的橡胶组合物。

背景技术

[0002] 对于 SUV 轮胎和用于要求较高耐久性（在包括炎热地区和路况糟糕地区的那些地区）的高档汽车的轮胎来说，除了低燃费性能外，确保操控稳定性和断裂强度（耐久性）也是重要的。

[0003] 断裂强度与抗切割性和耐分离生长性有关。并且用于确保断裂强度的方法包括如下方法：比如，(1) 用炭黑代替二氧化硅；和 (2) 减少填料的含量，并且用包括 1,2- 间同立构的聚丁二烯晶体的丁二烯橡胶来弥补降低的刚性和裂纹增长性（例如，参照专利文献 1）。

[0004] 然而，上述方法 (1) 不能同时满足提高 E^* 和降低 $\tan \delta$ 的要求，并且因为上述方法 (2) 较易劣化填料的分散性和 $\tan \delta$ ，故也不能充足地满足提高 E^* 和降低 $\tan \delta$ 的要求。

[0005] 此外，因填料的含量减少引起的 E^* 的降低可用包括 1,2- 间同立构的聚丁二烯晶体的丁二烯橡胶进行一定程度的弥补，但当填料的含量过度减少时，会导致断裂强度的降低。

[0006] 此外，虽然专利文献 1 公开了一种包含在末端用锡改性的丁二烯橡胶作为二烯橡胶组分以及包含炭黑作为增强填料的橡胶组合物，但在专利文献 1 中用二氧化硅替代炭黑时，二氧化硅没有充分地分散在二烯橡胶组分中，于是不能同时充分满足提高 E^* 并降低 $\tan \delta$ 的要求。

[0007] [专利文献 1] 日本特开 No. 2006-63143 公报

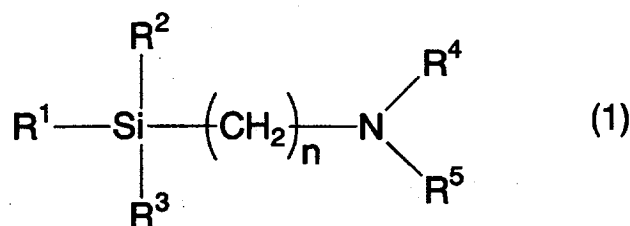
发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种具有优良的低发热性 ($\tan \delta$) 和优良的断裂强度的轮胎用橡胶组合物。

[0009] 本发明涉及一种用于轮胎的橡胶组合物，以 100 质量份的包括 10 ~ 60 质量%的丁二烯橡胶 (a)、5 ~ 60 质量%的改性二烯橡胶 (b) 和 20 ~ 75 质量%的除 (a) 和 (b) 之外的二烯橡胶 (c) 的二烯橡胶组分 (A) 为基准，该橡胶组合物包含 5 ~ 80 质量份的二氧化硅 (B)，其中丁二烯橡胶 (a) 包括 2.5 ~ 20 质量%的 1,2- 间同立构的聚丁二烯晶体，改性二烯橡胶 (b) 的末端用式 (1) 表示的化合物修饰：

[0010] [化学式 1]

[0011]



[0012] (其中 R^1 、 R^2 和 R^3 是相同的或不同的, 并且为烷基、烷氧基、乙缩醛基、羧基、巯基或其衍生物; R^4 和 R^5 是相同的或不同的, 并且为烷基或氢原子, n 是整数)。

[0013] 改性丁二烯橡胶 (b) 中的乙烯基含量为至多 35 质量%。

[0014] 橡胶组合物优选用于胎侧壁、搭接部、胎面基部、缓冲胶片 (cushion) 或结合胶层 (tie gum)。

[0015] 本发明还涉及一种使用改轮胎用橡胶组合物的充气轮胎。

[0016] 附图说明

[0017] 图 1 为轮胎的部分剖视图, 显示具有使用本发明的轮胎用橡胶组合物的胎侧壁、胎面基部、缓冲胶片和结合胶层的结构。

[0018] 图 2 为轮胎的部分剖视图, 显示具有使用本发明的轮胎用橡胶组合物的搭接部的结构。

[0019] 编号说明

[0020]	1	胎面基部	8	胎面行驶面
[0021]	2	胎侧壁	9	结合胶层
[0022]	3	缓冲胶片	10	搭接部
[0023]	4	胎体帘线	11	胎圈芯
[0024]	5	带束	12	胎圈三角胶
[0025]	6	缓冲层	13	胎体帘布层
[0026]	7	内衬层	14	胎圈包布

[0027] 具体实施方式

[0028] 下面使用附图说明在使用本发明的橡胶组合物的轮胎中作为胎侧壁、搭接部、胎面基部、缓冲胶片和结合胶层的胎侧壁、搭接部、胎面基部、缓冲胶片和结合胶层。

[0029] 图 1 为轮胎的部分剖视图, 显示了具有使用本发明的轮胎用橡胶组合物的胎侧壁、胎面基部、缓冲胶片和结合胶层的结构。

[0030] 如图 1 所示, 在具有胎面、胎侧壁 2、设置在胎面与胎侧壁 2 内侧的缓冲胶片 3、设置在缓冲胶片 3 内侧的胎体帘线 4、设置在胎面内侧和缓冲胶片 3 外侧的带束 5、设置在带束 5 的内侧和缓冲胶片 3 的外侧的缓冲层 6 和设置在胎体帘线 4 内侧的内衬层 7 的轮胎中, 胎面具有包含胎面基部 1 和胎面行驶面 8 的双层结构; 并且胎面基部 1 是设置在胎面行驶面 8 内侧和带束 5 外侧的橡胶层, 用以使胎面内侧处不需要提高耐磨性, 使整个胎面部分为低发热性并且吸收来自胎面的冲击和防止带束 / 缓冲层的损伤。

[0031] 此外, 如图 1 所示, 结合胶层 9 是设置在上述结构中的内衬层 7 外侧和胎体帘线 4 内侧的橡胶层, 并且用于介入胎体帘线与内衬层之间的粘附以及确保抗挠曲性。特别地, 当本发明的橡胶组合物用作结合胶层时, 低发热性和裂纹增长是优良的。

[0032] 此外, 如图 1 所示, 胎侧壁 2 是设置在该轮胎结构中的缓冲胶片 3 外侧的橡胶层,

并且用于通过弯曲来吸收来自地面的冲击以及防止胎体帘线受到外部损伤。特别地,当本发明的橡胶组合物用作胎侧壁时,低发热性(近似等同于 LRR)和裂纹增长(近似等同于耐久性)是优良的。

[0033] 此外,如图 1 所示,缓冲胶片 3 是设置在该轮胎结构中的胎体帘线 4 外侧和缓冲层 6 下侧面的橡胶层,并且用于防止缓冲层 6 与胎体之间的分离。特别地,当本发明的橡胶组合物用作缓冲胶片时,低发热性和裂纹增长是优良的。

[0034] 图 2 为轮胎的部分剖视图,显示具有使用本发明的轮胎用橡胶组合物的搭接部的结构。

[0035] 如图 2 所示,在具有包含胎圈芯 11 和胎圈三角胶 12 的胎圈部、设置在胎圈部外面和胎侧壁 2 内侧的胎体帘布层 13、设置在胎侧壁 2 内侧的内衬层 7、和设置在轮胎中的轮辋在其中擦过的部分处的胎圈包布 14 的轮胎中,搭接部 10 是与胎体帘布层 13 毗邻并从胎侧壁 2 延伸到胎圈部的橡胶层并且用以保护轮缘安装部分。

[0036] 本发明的用于轮胎的橡胶组合物包括二烯橡胶组分(A)和二氧化硅(B),其中二烯橡胶组分(A)包括包含 1,2-间同立构的聚丁二烯晶体的丁二烯橡胶(a)(在下文中也称作包含 SPB 的 BR)、其末端被修饰的改性二烯橡胶(b)(在下文中也称作改性 BR)和除(a)和(b)之外的二烯橡胶(c)。

[0037] 至于在二烯橡胶组分(A)中的包含 SPB 的 BR(a),1,2-间同立构的聚丁二烯晶体不是其中晶体仅分散在 BR 中的那些晶体,而是优选化学地结合从而进一步地分散。由于晶体与橡胶组分化学地结合从而进一步分散的事实,裂纹的产生和增长倾向于受到抑制。

[0038] 此外,由于包含在 BR 中的 1,2-间同立构的聚丁二烯晶体具有足够的硬度,故即使交联密度很低,也可以获得足够的复数弹性模量。于是,可提高橡胶组合物的耐磨性。

[0039] 1,2-间同立构的聚丁二烯晶体的熔点优选为至少 180℃,进一步优选为至少 190℃。当其熔点低于 180℃时,晶体在轮胎加压硫化期间熔化,于是硬度倾向于降低。此外,1,2-间同立构的聚丁二烯晶体的熔点优选为至多 220℃,进一步优选为至多 210℃。当其熔点超过 220℃时,由于 BR 的分子量增大,故其在橡胶组合物中的分散性倾向于降低。

[0040] 在包含 SPB 的 BR(a)中,沸腾的正己烷中的不溶物的含量优选为至少 2.5 质量%,进一步优选为至少 8 质量%。当其含量低于 2.5 质量%时,倾向于不能获得具有充足硬度的橡胶组合物。此外,沸腾的正己烷中的不溶物的含量优选为至多 22 质量%,进一步优选为至多 20 质量%,更进一步优选为至多 18 质量%。当其含量超过 22 质量%时,BR 本身的粘度较高并且 BR 和填料在橡胶组合物中的分散性倾向于降低。此处,沸腾的正己烷中的不溶物是指包含 SPB 的 BR 中的 1,2-间同立构的聚丁二烯。

[0041] 包含 SPB 的 BR(a)中的 1,2-间同立构的聚丁二烯晶体的含量为至少 2.5 质量%,优选为至少 10 质量%。当其含量低于 2.5 质量%时,硬度是不充足的。此外,1,2-间同立构的聚丁二烯晶体的含量为至多 20 质量%,优选为至多 18 质量%。当其含量超过 20 质量%时,BR 几乎不分散在橡胶组合物中并且加工性能降低。

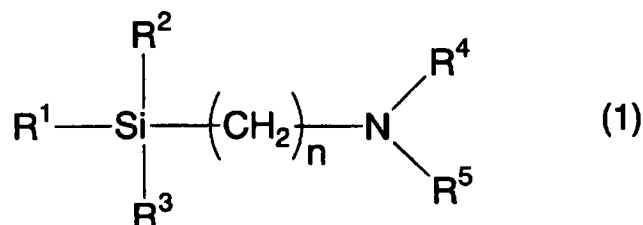
[0042] 二烯橡胶组分(A)中的包含 SPB 的 BR(a)的含量为至少 10 质量%,优选为至少 12 质量%,进一步优选为至少 15 质量%,因为此时具有优良的硬度 Hs(近似等同于复数弹性模量 E*)和裂纹增长。此外,二烯橡胶组分(A)中的包含 SPB 的 BR(a)的含量为至多 60 质量%,优选为至多 50 质量%,进一步优选为至多 45 质量%,因为此时断裂伸长被提高并且

$\tan \delta$ 未降低性是优良的。

[0043] 本发明通过包含改性 BR(b) 而实现二氧化硅的增强形式。此外,二氧化硅的分散性在捏合中得到促进从而可提高断裂强度。改性 BR(b) 是其末端用式 (1) 表示的化合物修饰的丁二烯橡胶。

[0044] [化学式 2]

[0045]



[0046] 式 (1) 中的 R^1 、 R^2 和 R^3 是相同的或不同的,并且是烷基、烷氧基、乙缩醛基、羧基、巯基或其衍生物。

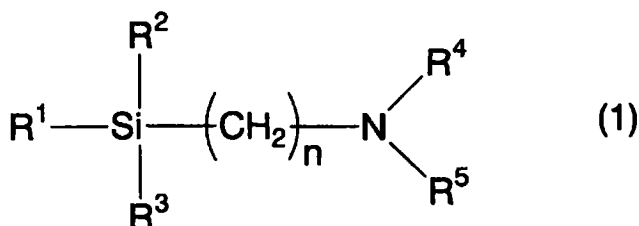
[0047] 式 (1) 中的 R^4 和 R^5 是相同的或不同的,并且是烷基或氢原子。

[0048] 式 (1) 中的 n 是整数。

[0049] 用式 (1) 表示的化合物改性的改性 BR(b) 是优选的,因为其与二氧化硅的结合性可提高并且当二氧化硅用作填料时,分散性得到提高。

[0050] [化学式 3]

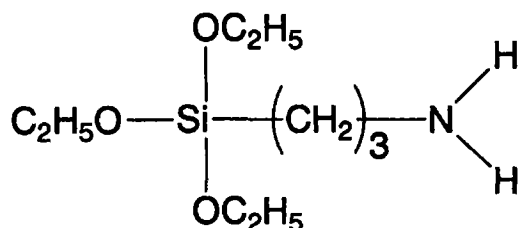
[0051]



[0052] 例如,至于式 (1) 的具体例子,如化学式 (4) 或 (5) 所示。

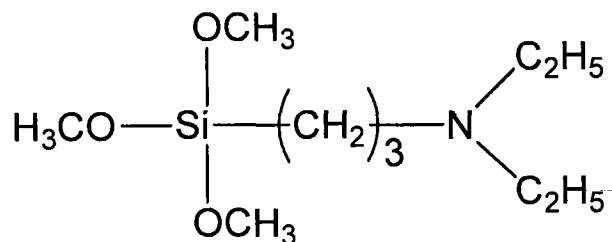
[0053] [化学式 4]

[0054]



[0055] [化学式 5]

[0056]



[0057] 用式 (1) 表示的化合物修饰的改性 BR(b) 的修饰率优选为至少 30%,进一步优选

为至少 50%，因为此时当包括二氧化硅时，与二氧化硅的结合量较大以及可充足地降低滚动阻力。此外，用式 (1) 表示的化合物修饰的改性 BR(b) 的修饰率优选为至多 80%，进一步优选为至多 70%，因为此时当包括二氧化硅时，可获得充足地与二氧化硅的交互作用以及在捏合橡胶时不会降低加工性能。

[0058] 用式 (1) 表示的化合物修饰的改性 BR(b) 的分子量分布 (M_w/M_n) 优选为较窄分子量分布，具体地说，优选为至多 2.3，进一步优选为至多 2.2，因为此时低分子量组分不会增加，于是滚动阻力不会降低。此外，其下限没有具体限定，但优选为 1。

[0059] 改性 BR(b) 中的乙烯基含量优选为至多 35 质量%，进一步优选为至多 30 质量%，更进一步优选为至多 25 质量%，因为此时轮辋磨损性能是优良的。此外，改性 BR(b) 中的乙烯基含量优选为至少 5 质量%，进一步优选为至少 7 质量%，更进一步优选为至少 10 质量%。

[0060] 二烯橡胶组分 (A) 中的改性 BR(b) 的含量为至少 5 质量%，优选为至少 10 质量%，因为此时可提高低发热性。此外，二烯橡胶组分 (A) 中的改性 BR(b) 的含量为至多 60 质量%，优选为至多 55 质量%，因为此时可提高橡胶的断裂强度。

[0061] 如上所述的除包含 SPB 的 BR(a) 和改性 BR(b) 之外的二烯橡胶组分 (c) 优选为选自于包括天然橡胶 (NR)、异戊二烯橡胶 (IR)、丁苯橡胶 (SBR)、具有高顺式含量的丁二烯橡胶 (高顺式 BR) 和环氧化天然橡胶 (ENR) 的组中的至少一种二烯橡胶。

[0062] NR 没有具体限定，可以使用通常用于橡胶工业中的那些，具体地说，可使用 RSS#3 和 TSR 20。

[0063] 此外，IR 也没有具体限定，可以使用传统上用于橡胶工业的那些。

[0064] 二烯橡胶组分 (A) 中的二烯橡胶组分 (c) 的含量为至少 20 质量%，因为此时具有优良的断裂强度和加工性能。此外，二烯橡胶组分 (A) 中的 NR 和 / 或 IR 的含量为至多 75 质量%，因为此时其具有优良的低发热性并且可提高硬度。

[0065] 高顺式 BR 是指其中获得的用于橡胶中丁二烯部分的顺式 1,4- 键的含量为至少 90% 的 BR。

[0066] 本发明通过包含用于特定的二烯橡胶组分 (A) 的二氧化硅可提高断裂伸长 (EB) 和切割性能。虽然传统上使用的锡改性的 BR BR1250H 与二氧化硅具有较弱的结合力并且 $\tan \delta$ 较差，但通过使用与二氧化硅具有较强结合力的改性 BR 可获得提高 $\tan \delta$ 的效果

[0067] 二氧化硅没有具体限定，但可使用通过干法制造的二氧化硅 (硅酸酐, SiO_2) 或通过湿法制造的二氧化硅 (脱水硅酸, SiO_2)，并且通过湿法制造的二氧化硅是优选的，因为在通过湿法制造的二氧化硅中包含大量的硅烷醇基。

[0068] 以 100 质量份的二烯橡胶组分为基准，二氧化硅的含量为至少 5 质量份，优选为至少 10 质量份，因为此时可获得混入二氧化硅的效果。此外，以 100 质量份的二烯橡胶组分为基准，二氧化硅的含量为至多 80 质量份，优选为至多 70 质量份，因为此时可提高低发热性。

[0069] 二氧化硅的氮吸附比表面积 (N_2SA) 优选为至少 $40\text{m}^2/\text{g}$ ，进一步优选为至少 $45\text{m}^2/\text{g}$ ，因为此时断裂强度被提高。此外，二氧化硅的 N_2SA 优选为至多 $250\text{m}^2/\text{g}$ ，进一步优选为至多 $200\text{m}^2/\text{g}$ ，因为此时低发热性可被提高。

[0070] 优选使用购自罗地亚 (Rhodia S. A.) 公司的 Z115GR ($N_2SA: 112\text{m}^2/\text{g}$) 和购自德国赛

公司的 Ultrasil VN 3 ($N_2SA:210m^2/g$), 因为当在用于小汽车的轮胎中使用时, 其增强特性和耐磨性显示出充足的效果, 并且加工性能和分散性也是良好的。

[0071] 此外, 当二氧化硅用作填料时, 优选硅烷偶联剂与二氧化硅一起组合使用。

[0072] 作为优选用于本发明中的硅烷偶联剂, 优选包括传统上与二氧化硅组合使用的合适的硅烷偶联剂, 例如, 可以使用硫化物系列比如

[0073] 二 (3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物、

[0074] 二 (2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 四硫化物、

[0075] 二 (4- 三乙氧基甲硅烷基丁基) 四硫化物、

[0076] 二 (3- 三甲氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物、

[0077] 二 (2- 三甲氧基甲硅烷基乙基) 四硫化物、

[0078] 二 (4- 三甲氧基甲硅烷基丁基) 四硫化物、

[0079] 二 (3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 三硫化物、

[0080] 二 (2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 三硫化物、

[0081] 二 (4- 三乙氧基甲硅烷基丁基) 三硫化物、

[0082] 二 (3- 三甲氧基甲硅烷基丙基) 三硫化物、

[0083] 二 (2- 三甲氧基甲硅烷基乙基) 三硫化物、

[0084] 二 (4- 三甲氧基甲硅烷基丁基) 三硫化物、

[0085] 二 (3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物、

[0086] 二 (2- 三乙氧基甲硅烷基乙基) 二硫化物、

[0087] 二 (4- 三乙氧基甲硅烷基丁基) 二硫化物、

[0088] 二 (3- 三甲氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物、

[0089] 二 (2- 三甲氧基甲硅烷基乙基) 二硫化物、

[0090] 二 (4- 三甲氧基甲硅烷基乙基) 二硫化物、

[0091] 3- 三甲氧基甲硅烷基丙基 -N, N- 二甲基硫代氨基甲酸四硫化物、

[0092] 3- 三乙氧基甲硅烷基丙基 -N, N- 二甲基硫代氨基甲酸四硫化物、

[0093] 2- 三乙氧基甲硅烷基乙基 -N, N- 二甲基硫代氨基甲酸四硫化物、

[0094] 2- 三甲氧基甲硅烷基乙基 -N, N- 二甲基硫代氨基甲酸四硫化物、

[0095] 3- 三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物、

[0096] 3- 三乙氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物、

[0097] 3- 三乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯一硫化物和

[0098] 3- 三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯一硫化物；

[0099] 巯基系列比如 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和 2- 巯基乙基三乙氧基硅烷；

[0100] 乙烯基系列比如乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷；

[0101] 氨基系列比如 3- 氨基丙基三乙氧基硅烷、3- 氨基丙基三甲氧基硅烷、3- (2- 氨基乙基) 氨基丙基三乙氧基硅烷和 3- (2- 氨基乙基) 氨基丙基三甲氧基硅烷；

[0102] 环氧丙氧基系列比如 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；

[0103] 硝基系列比如 3- 硝基丙基三甲氧基硅烷和 3- 硝基丙基三乙氧基硅烷；

[0104] 氯代系列比如 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。

[0105] 当硅烷偶联剂被包括时,以 100 质量份的二氧化硅为基准,硅烷偶联剂的含量优选为至少 5 质量份,进一步优选为至少 8 质量份。当硅烷偶联剂的含量低于 5 质量份时,断裂强度趋于极大地降低。此外,硅烷偶联剂的含量优选为至多 15 质量份,进一步优选为至多 10 质量份。当硅烷偶联剂的含量超过 15 质量份时,倾向于通过添加硅烷偶联剂不能获得效果比如提高断裂强度和降低滚动阻力。

[0106] 考虑到提高增强特性、确保耐气候性以及防止光学劣化,除二氧化硅外,用于本发明的填料可以包括炭黑。

[0107] 以 100 质量份的二烯橡胶组分 (A) 为基准,炭黑的含量优选为至少 5 质量份,进一步优选为至少 10 质量份,更进一步优选为至少 15 质量份,因为此时可确保耐气候性,防止光学劣化并且复数弹性模量 (E^*) 较高。此外,以 100 质量份的二烯橡胶组分 (A) 为基准,炭黑的含量优选为至多 50 质量份,进一步优选为至多 45 质量份,更进一步优选为至多 40 质量份,这是因为此时 $\tan \delta$ 较低(低发热性)并且高断裂伸长 (EB) 是优良的。

[0108] 炭黑的 N_2SA 优选为至少 $30m^2/g$,进一步优选为至少 $35m^2/g$,更进一步优选为至少 $40m^2/g$,因为此时复数弹性模量 (E^*) 较高并且断裂伸长 (EB) 较高。此外,炭黑的 N_2SA 优选为至多 $100m^2/g$,进一步优选为至多 $90m^2/g$,更进一步优选为至多 $80m^2/g$,这是因为就 $\tan \delta$ 较低(低发热性)该点来说其是优越的。

[0109] 例如,炭黑优选为炭黑比如 N550、N660 和 N326,因为此时较高的 E^* 和较高的 EB、以及较低的 $\tan \delta$ 均得到满足。

[0110] 以 100 质量份的二烯橡胶组分 (A) 为基准,本发明中包含的用于增强的填料比如二氧化硅和炭黑的总含量优选为至少 25 质量份,进一步优选为至少 30 质量份,更进一步优选为至少 35 质量份,因为此时就 E^* 较高以及 EB 较高来说其是优越的。此外,以 100 质量份的二烯橡胶组分 (A) 为基准,用于增强的填料的总含量优选为至多 60 质量份,进一步优选为至多 55 质量份,更进一步优选为至多 50 质量份,因为此时就 $\tan \delta$ 较低来说其是优越的。

[0111] 除了二烯橡胶组分、用于增强的填料比如炭黑和二氧化硅以及硅烷偶联剂之外,本发明的用于轮胎的橡胶组合物视需要可以包括通常量的通常用于橡胶组合物制备的配合剂,比如用于增强的填料比如粘土、抗氧化剂、氧化锌、硬脂酸、芳香油、蜡、硫化剂比如硫以及硫化促进剂。

[0112] 本发明的橡胶组合物通过一般方法制造。也就是说,使用班伯里密炼机、捏和机以及开放式辊机,通过捏合上述配合剂制造橡胶组合物,然后进行硫化。

[0113] 此外,因为该橡胶组合物具有优良的低发热性和断裂强度以及优良的裂纹增长,故其可用于胎侧壁、搭接部、胎面基部、缓冲胶片或结合胶层。

[0114] 此外,本发明还涉及一种使用该轮胎用橡胶组合物的充气轮胎。

[0115] 本发明的充气轮胎通过通常的方法使用本发明的橡胶组合物制造。也就是说,将视需要混入配合剂的本发明的橡胶组合物挤出,并在未硫化阶段,将其加工成与轮胎的胎侧壁、搭接部、胎面基部、缓冲胶片以及结合胶层的形状相匹配,接着通过通常的方法在轮胎造型机上塑模;从而形成生胎。在硫化机中将生胎加热加压以获得充气轮胎。

[0116] 实施例

[0117] 下面将结合实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不局限于这些实施例。

[0118] [0061]

[0119] 然后,对用于实施例和对照例的各种化学品进行说明。

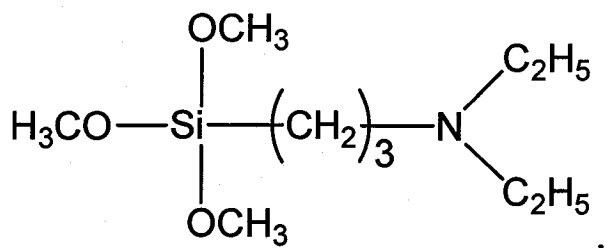
[0120] 天然橡胶 (NR) :TSR20

[0121] 丁二烯橡胶 (BR) :Nipol BR1220(乙烯基含量:1 质量%并且未改性), Zeon 公司制造。包含 SPB 的 BR:VCR 617(分散有 1,2- 间同立构的聚丁二烯晶体,1,2- 间同立构的聚丁二烯晶体的含量:17 质量%;1,2- 间同立构的聚丁二烯晶体的熔点:200℃;沸腾的正己烷中的不溶物:15 ~ 18 质量%), 宇部兴产工业株式会社制造。

[0122] 甲氧基硅烷改性的丁二烯橡胶(改性 BR):改性 BR(用化学式(5)中的化合物改性的 BR):

[0123] [化学式 5]

[0124]



[0125] 修饰率:70 ~ 75%, Mw/Mn:1.11 并且乙烯基含量:25 ~ 30%), 住友化学株式会社制造。

[0126] 锡改性丁二烯橡胶(锡改性 BR):BR 1250H(使用锂作为引发剂的聚合反应,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。

[0127] 炭黑(1):FEF(N550, N₂SA:40m²/g), 三菱化学株式会社制造。

[0128] 炭黑(2):SEASTNH(等同于 N351, N₂SA:74m²/g), 购自 Tokai Carbon 有限公司。

[0129] 二氧化硅(1):Z115GR(N₂SA:112m²/g), 购自罗地亚公司。

[0130] 二氧化硅(2):Ultrasil VN 3(N₂SA:175m²/g, 平均粒径:15nm), 购自德固赛公司。

[0131] 硅烷偶联剂:Si75(二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物), 购自 Degussa Huls 公司。

[0132] 氧化锌:Zinc Flower No.1, 购自三井金属矿业株式会社。

[0133] 硬脂酸:硬脂酸, 购自 NOF 公司。

[0134] 抗氧化剂:NOCRAC 6C, 购自大内新兴化学工业株式会社。

[0135] 蜡:SUNNOC, 购自大内新兴化学工业株式会社。

[0136] 芳香油:DIANAPROCESS AH-24, 购自出光兴产株式会社。

[0137] 不溶性硫:SEIMISULFUR(二硫化碳的不溶性硫:60%以及 10%的油) 日本乾溜工业株式会社制造。

[0138] 硫化促进剂 TBBS:NOCCELER NS(N-叔丁基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺), 购自大内新兴化学工业株式会社。

[0139] 实施例 1 ~ 9 和对照例 1 ~ 8

[0140] 表 1 所示为作为胎侧壁和结合胶层的优选配方,表 2 所示为作为搭接部的优选配方。用班伯里密炼机,根据表 1 和 2 所示的配合量将除了硫和硫化促进剂之外的化学品捏合在一起。将表 1 和 2 所示配合量的硫和硫化促进剂添加到获得的捏合品中,接着用开放式辊机捏合该混合物以获得生胶组合物。然后,在 170℃ 的条件下硫化获得的生胶组合物 12 分钟,以制得实施例 1 ~ 9 和对照例 1 ~ 8 中的用于试验的生胶片,并且使用获得的用于试验的生胶片进行如下所示的试验。

[0141] (粘弹性试验)

[0142] 使用岩本制作所株式会社制造的粘弹性光谱仪,在 30℃ 的温度、10% 的初始应变、2% 的动态应变和 10Hz 的频率的条件下测定硫化橡胶组合物的复数弹性模量 (E^*) 和损耗角正切 ($\tan \delta$)。此外,结果表明, E^* 越大,硬度越高, $\tan \delta$ 越小,低发热性越优良。

[0143] (耐切割性)

[0144] 使用用于耐切割性指数的摆式冲击刻痕试验机,用由钢制成的宽度为 20mm 的刀刃刮伤试样,并且测定切割痕的深度。假定实施例 1 中的耐切割性指数为 100,那么通过如下计算式用指数表示各个配方的切割痕的深度。结果表明,耐切割性指数越大,耐切割性越出色。

[0145] (耐切割性指数) = (实施例 1 的切割痕的深度) ÷ (各个配方的切割痕的深度) × 100 (拉伸试验)

[0146] 根据日本工业标准 JIS K 6251 “硫化橡胶和热塑性橡胶 - 拉伸性能的确定方法”,使用包含上述硫化橡胶组合物的 No. 3 哑铃体型试样进行拉伸试验,并测定断裂伸长 EB (%)。结果表明,EB 越大,橡胶强度越出色。

[0147] (抗挠裂性)

[0148] 在试样的中心形成 2mm 的刮痕,用 30% 的初始应变进行刺激并重复 2 百万次,并对裂纹增长的尺寸进行评估。结果如表 1 和 2 所示。结果表明,值越小,抗挠裂性越好。

[0149] (滚动阻力)

[0150] 使用滚动阻力测定器,在轮辋尺寸为 15×6JJ、轮胎内压力为 200kPa、负载为 4.41kN 以及速度为 80km/h 的条件下,对用于试验的轮胎(尺寸:195/65R15GT065,用于小汽车的夏用轮胎)的滚动阻力进行测定。进一步地,假定对照例 1 中的轮胎的滚动阻力指数为 100,那么通过如下计算式用指数表示各个配方的滚动阻力。此外,结果表明,滚动阻力指数越小,滚动阻力降低地越多,并且滚动阻力性能越好。

[0151] (滚动阻力指数) = (各个配方的滚动阻力) / (对照例 1 的滚动阻力) × 100

[0152] 上述评估结果如表 1 和 2 所示。

[0153] 表 1 所示为作为胎侧壁和结合胶层的优选配方,表 2 所示为作为搭接部的优选配方。

[0154]

[0155]

表 1

胎侧壁和结合胶层配方	实施例					对照例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
混入量 (质量份)										
NR	40	70	40	40	40	40	70	40	40	40
包含SPB的BR	30	15	30	30	30	30	15	30	30	30
改性BR	30	15	30	30	30	-	-	-	-	-
末端锡改性的BR	-	-	-	-	-	30	15	30	30	30
炭黑 (1)	25	25	35	5	5	25	25	35	5	45
二氧化硅 (1)	20	20	10	40	-	20	20	10	40	-
二氧化硅 (2)	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-
硅烷偶联剂	1.6	1.6	0.8	3.2	3.2	1.6	1.6	0.8	3.25	-
氧化锌	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
抗氧化剂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
蜡	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
芳香油	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
不溶性硫	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

[0156]

-续表 1-											
胎侧壁和结合胶层配方		实施例					对照例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
评估结果											
E* 30°C		6.1	6.2	6.3	5.9	6.6	6.0	5.9	6.1	5.4	6.2
tan δ 30°C		0.142	0.150	0.138	0.110	0.126	0.148	0.154	0.142	0.130	0.145
耐切割性指数		100	120	95	135	145	90	115	95	105	75
断裂伸长 EB (%)		520	580	510	600	640	495	550	480	550	450
抗挠裂性指数		105	95	105	115	120	100	85	95	110	80
轮胎滚动阻力指数		102	99	102	104	103	100	98	100	101	100

表 2

搭接部配方	实施例								对照例		
	6	7	8	9	6	7	8		6	7	8
混入量 (质量份)											
NR	35	35	35	35	35	35	35		35	35	35
末端锡改性的BR	-	-	-	-	45	45	45		45	45	45
改性BR	45	45	45	20	-	-	-		-	-	-
包含SPB的BR	20	20	20	45	20	20	20		20	20	20
二氧化硅 (1)	20	30	40	20	-	-	20		20	20	20
炭黑 (2)	30	20	10	30	50	30	30		30	30	30
硅烷偶联剂	1.6	2.4	3.2	1.6	-	-	1.6		2.4	2.4	1.6
氧化锌	3	3	3	3	3	3	3		3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2		2	2	2
抗氧化剂	2	2	2	2	2	2	2		2	2	2
蜡	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1
芳香油	8	8	8	8	8	8	8		8	8	8
不溶性硫	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		2.5	2.5	2.5
硫化促进剂 TBBS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		2.5	2.5	2.5

[0157]

	实施例					对比例		
	6	7	8	9	6	7	8	
-续表2-								
搭接部配方								
评估结果								
E* 30°C	8.9	7.7	7.4	9.5	8.8	8.4	9.0	
tan δ 30°C	0.140	0.130	0.125	0.148	0.162	0.152	0.153	
耐切割性指数	110	115	120	130	100	110	100	
断裂伸长 EB (%)	340	360	380	310	280	340	260	
抗挠裂性指数	110	125	135	100	100	105	90	
轮胎滚动阻力指数	102	103	104	102	100	101	100	

[0158] 根据本发明,通过包含特定的二烯橡胶组分和进一步包含特定量的二氧化硅,可获得具有出色的低发热性、操控稳定性和耐久性的轮胎。

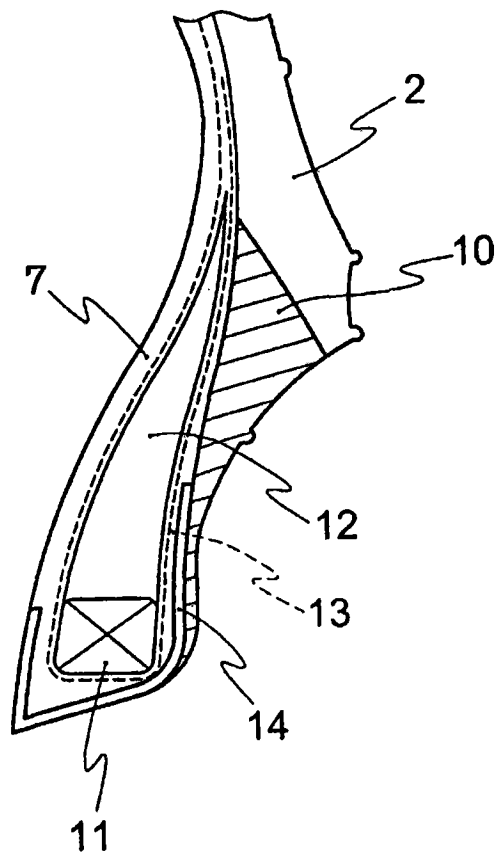


图 2