



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102199316 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201110066641. 3

C08L 7/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 03. 11

B60C 1/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2010-059840 2010. 03. 16 JP

(56) 对比文件

CN 101113217 A, 2008. 01. 30, 说明书实施例 1-10.

(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

EP 1837370 A1, 2007. 09. 26, 说明书第 0012-0025 段.

WO 2009084667 A1, 2009. 07. 09, 说明书实施

例 5-9.

(72) 发明人 近藤俊一

审查员 李颀

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所
31210

代理人 杜娟

(51) Int. Cl.

C08L 15/00 (2006. 01)

C08L 9/06 (2006. 01)

C08K 3/36 (2006. 01)

C08K 3/06 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书11页

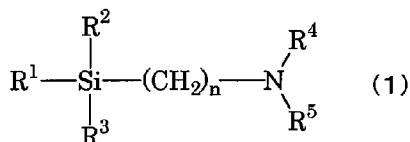
(54) 发明名称

轮胎用橡胶组合物和充气轮胎

(57) 摘要

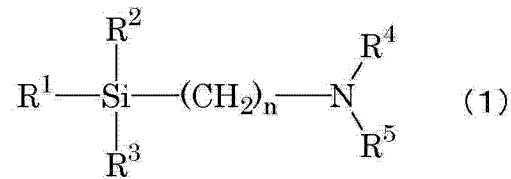
本发明的目的是提供一种轮胎用橡胶组合物, 该轮胎可获得抓地性能 (特别是湿抓地性能)、耐磨性、耐切割和切屑性能、滚动阻力性能 (低滚动阻力)、以及捏合能力的良好平衡; 以及一种使用所述橡胶组合物生产的充气轮胎。所述组合物包含: 橡胶组分 100 质量份, 其包含被通式 (1) 所示化合物改性的苯乙烯-丁二烯橡胶以及未改性的苯乙烯-丁二烯橡胶; 填料 80 质量份以下, 其包括二氧化硅; 以及硫磺 0.5 ~ 1.5 质量份, 并且所述改性苯乙烯-丁二烯橡胶具有 20 ~ 40 质量% 的结合苯乙烯含量以及 30 ~ 65 质量% 的乙烯基含量, 并且所述未改性苯乙烯-丁二烯橡胶具有 25 ~ 45 质量% 的结合苯乙烯含量以及 10 ~ 50 质量% 的乙烯基含量:

CN 102199316 B



1. 一种轮胎用橡胶组合物,其包含:

橡胶组分,其包含被通式(1)所示化合物改性的苯乙烯-丁二烯橡胶、未改性的苯乙烯-丁二烯橡胶以及丁二烯橡胶:



其中, R^1 、 R^2 和 R^3 可以彼此相同或不同,并且各自表示烷基、羟氧基、甲硅氧基、缩醛基、羧基、巯基、或它们的衍生物; R^4 和 R^5 可以彼此相同或不同,并且各自表示氢原子或烷基;并且 n 是整数;

填料,其包括二氧化硅,基于 100 质量份的所述橡胶组分,所述填料的量为 80 质量份以下;以及

硫磺,其含量基于 100 质量份的所述橡胶组分为 0.5 ~ 1.5 质量份,

所述改性苯乙烯-丁二烯橡胶,其含量基于 100 质量%的橡胶组分为 10 ~ 70 质量%,其中具有 20 ~ 40 质量%的结合苯乙烯含量以及 30 ~ 65 质量%的乙烯基含量,

所述未改性苯乙烯-丁二烯橡胶,其含量基于 100 质量%的橡胶组分为 10 ~ 40 质量%,其中具有 25 ~ 45 质量%的结合苯乙烯含量以及 10 ~ 50 质量%的乙烯基含量,并且所述丁二烯橡胶,其含量基于 100 质量%的橡胶组分为 5 ~ 30 质量%。

2. 如权利要求 1 所述的橡胶组合物,其特征在于,

所述橡胶组合物进一步包含天然橡胶。

3. 如权利要求 1 所述的橡胶组合物,其特征在于,所述橡胶组合物是用于胎面。

4. 一种使用如权利要求 1 所述的橡胶组合物所生产的充气轮胎。

轮胎用橡胶组合物和充气轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及一种轮胎用橡胶组合物、以及使用该橡胶组合物生产的充气轮胎。

背景技术

[0002] 为了全球环境保护,人们正在开发一种高燃料经济性汽车。这种情况导致了具有低滚动阻力汽车轮胎的需求。

[0003] 轮胎的滚动阻力主要由行驶中橡胶的重复变形引起的能量损失所导致。为了降低滚动阻力,例如,人们提出一种具有如下结构的轮胎:其中,呈现出最高滚动阻力贡献率(rolling resistance contributing ratio)(大约34%)的胎面部分由两层橡胶组成;内部橡胶层(胎面基部)由具有较低能量损失的橡胶制成,而外部橡胶层(胎面行驶面)由具有出色耐磨性的橡胶制成(专利文献1)。然而,在此情况下,仍然存在降低滚动阻力的改进空间。

[0004] 在使胎面行驶面产生较低能量损失的情况下,可降低滚动阻力。然而,不利的是,抓地性能(特别是湿抓地性能)会下降,并且耐磨性和耐切割和切屑性能(cut and chip resistance)也下降。

[0005] 此外,存在一种降低滚动阻力的方法,其中二氧化硅与苯乙烯-丁二烯橡胶组合使用,所述与二氧化硅组合使用的苯乙烯-丁二烯橡胶被改性。然而,在大量使用用于与二氧化硅组合使用的改性苯乙烯-丁二烯橡胶时,捏合能力不利地下降。

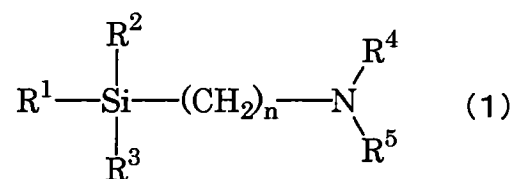
[0006] 专利文献1:JP 2009-079077A

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种轮胎用橡胶组合物,该轮胎可获得抓地性能(特别是湿抓地性能)、耐磨性、耐切割和切屑性能、滚动阻力性能(低滚动阻力)、以及捏合能力的良好平衡;以及提供一种使用该橡胶组合物生产的充气轮胎,由此解决上述问题。

[0008] 本发明涉及一种轮胎用橡胶组合物,其包含:橡胶组分,其包括被通式(1)所示的化合物改性的苯乙烯-丁二烯橡胶以及未改性的苯乙烯-丁二烯橡胶;填料,其包括二氧化硅,基于100质量份的橡胶组分,所述填料的含量为80质量份以下;以及硫磺,其含量基于100质量份的橡胶组分为0.5~1.5质量份,并且所述改性苯乙烯-丁二烯橡胶具有20~40质量%的结合苯乙烯含量以及30~65质量%的乙烯基含量,所述未改性苯乙烯-丁二烯橡胶具有25~45质量%的结合苯乙烯含量以及10~50质量%的乙烯基含量:

[0009]



[0010] 其中, R¹、R²和R³可以彼此相同或不同,并且各自表示烷基、羟基、甲硅氧基、缩

醛基、羧基、巯基、或它们的衍生物； R^4 和 R^5 可以彼此相同或不同，并且各自表示氢原子或烷基；并且 n 是整数。

[0011] 在所述轮胎用橡胶组合物中，橡胶组分优选进一步包括天然橡胶。

[0012] 轮胎用橡胶组合物优选用于胎面。

[0013] 本发明还涉及一种使用上述橡胶组合物所生产的充气轮胎。

[0014] 根据本发明的轮胎用橡胶组合物包含：橡胶组分，其包括具有特定的结合苯乙烯含量和乙烯基含量的被通式 (1) 改性的苯乙烯-丁二烯橡胶、以及具有预定的结合苯乙烯含量和乙烯基含量的未改性苯乙烯-丁二烯；含量不超过特定量的填料（包括二氧化硅）、以及预定量的硫磺。因此，橡胶组合物能够呈现出抓地性能（特别是湿抓地性能）、耐磨性、耐切割和切屑性能、滚动阻力性能（低滚动阻力）、以及捏合能力的良好平衡。此外，所述橡胶组合物还能够提供一种充气轮胎，所述充气轮胎在抓地性能（特别是湿抓地性能）、耐磨性、耐切割和切屑性能、滚动阻力性能上出色。

具体实施方式

[0015] 本发明的轮胎用橡胶组合物包含：橡胶组分，其包括具有特定的结合苯乙烯含量和乙烯基含量的、被通式 (1) 改性的苯乙烯-丁二烯橡胶（改性 SBR）；具有预定的结合苯乙烯含量和乙烯基含量的未改性的苯乙烯-丁二烯橡胶（未改性 SBR）；含量不超过特定量的填料（补强剂，包括二氧化硅）；以及预定含量的硫磺。

[0016] 在本发明中，上述改性苯乙烯-丁二烯橡胶能够降低滚动阻力。也可以通过包含二氧化硅作为填料并调节填料的含量为不超过特定量来进一步降低滚动阻力。此外，上述未改性苯乙烯-丁二烯橡胶能够改进抓地性能（特别是湿抓地性能）、捏合能力、耐磨性、以及耐切割和切屑性能。此外，能够通过含有预定量的硫磺来改进耐磨性和耐切屑性能。

[0017] 本发明的橡胶组合物包含具有特定的结合苯乙烯含量和乙烯基含量的、通过通式 (1) 的化合物改性的苯乙烯-丁二烯橡胶（改性 SBR）。因此，滚动阻力下降，同时，因此改进了二氧化硅可分散性，并且借此耐磨性。

[0018] 在通式 (1) 的化合物中， R^1 、 R^2 和 R^3 可以彼此相同或者不同，并且各自表示烷基、羟氧基、甲硅氧基、缩醛基、羧基（-COOH）、巯基（-SH）、或它们的衍生物。烷基的例子包括 C1-C4 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、和叔丁基。羟氧基的例子包括 C1-C8（优选 C1-C6、更有效 C1-C4）烷氧基例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、和叔丁氧基。此处，羟氧基的例子进一步包括环烷氧基（例如，C5-C8 环烷氧基例如环己氧基）和芳氧基（例如，C6-C8 芳氧基例如苯氧基和苯甲氧基）。

[0019] 甲硅氧基的例子包括用 C1-C20 脂肪族基团或芳香族基团取代的甲硅氧基（例如三甲基甲硅氧基、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、三-对二甲苯基甲硅氧基）。

[0020] 缩醛基的例子包括通过 $-C(RR')-OR''$ 及 $-O-C(RR')-OR''$ 表示的基团。前者可能是甲氧甲基、乙氧甲基、丙氧甲基、丁氧甲基、异丙氧甲基、叔丁氧甲基、新戊氧甲基等。后者可能是甲氧甲氧基、乙氧甲氧基、丙氧甲氧基、异丙氧甲氧基、丁氧甲氧基、正丁氧甲氧基、叔丁氧甲氧基、正戊氧甲氧基、正己氧甲氧基、环戊氧甲氧基、叔己氧甲氧基等。 R^1 、 R^2 、和

R³各自优选烷氧基。在这种情况下,由于改性 SBR,滚动阻力的降低可以进一步提高。

[0021] 用于 R⁴和 R⁵的烷基可以列举为与如上所述相同的烷基。

[0022] 整数 n 优选 1~5。整数 n 更优选 2~4,并且最优选 3。如果 n 是 0,那么硅原子和氮原子难以彼此结合,同时如果 n 是 6 以上,那么改性效果可能削弱。

[0023] 通式 (1) 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、4-二甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、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、和 4-二乙基氨基丁基二乙氧基甲基硅烷。这些通式 (1) 的化合物的各个例子可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0024] 用通式 (1) 的化合物(改性剂)改性苯乙烯-丁二烯橡胶的方法可列举出常规的方法,例如在 JP H06-53768B 和 JP H06-57767B 中的方法。只要能使苯乙烯-丁二烯橡胶与改性剂接触,任何方法都可以使用。所述方法的例子包括:一种方法,其中通过聚合形成苯乙烯-丁二烯橡胶,随后将预定量的改性剂加入到聚合后的橡胶溶液中;以及一种方法,其中将改性剂加入至苯乙烯-丁二烯橡胶的溶液中,由此它们相互反应。

[0025] 这些将被改性的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)没有特别限制。所述 SBR 的例子包括乳液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶(E-SBR)和溶液聚合苯乙烯-丁二烯橡胶(S-SBR)。

[0026] 改性 SBR 具有 30 质量%以上的乙烯基含量,优选 33 质量%以上,并且更优选 35 质量%以上。乙烯基含量低于 30 质量%的改性 SBR 趋向于导致过低的抓地性能(特别是,湿抓地性能)。

[0027] 乙烯基含量为 65 质量%以下,优选 62 质量%以下,并更优选 60 质量%以下。乙烯基含量超过 65 质量%的改性 SBR 趋向于引起耐磨性的下降。

[0028] 此处的乙烯基含量(1,2-丁二烯单体含量)可以通过红外吸收光谱分析来测定。

[0029] 改性 SBR 具有 20 质量%以上的被结合的苯乙烯含量,即结合苯乙烯含量,优选 23 质量%以上,并且更优选 25 质量%以上。结合苯乙烯含量低于 20 质量%的改性 SBR 趋向于导致过低的抓地性能(特别是湿抓地性能)。结合苯乙烯含量为 40 质量%以下,优选 38 质量%以下,并且更优选 36 质量%以下。结合苯乙烯含量超过 40 质量%的改性 SBR 趋向

于更高的发热性 (heatbuild-up)。

[0030] 此处所述的结合苯乙烯含量可以通过 H^1 -NMR 测量法来测定。

[0031] 在 100 质量%的橡胶组分中,改性 SBR 含量优选 10 质量%以上,更优选 15 质量%以上,并且进一步优选 20 质量%以上。低于 10 质量%的改性 SBR 趋向于引起滚动阻力的降低不足。改性 SBR 含量优选 70 质量%以下,更优选 60 质量%以下,进一步优选 50 质量%以下,并且特别优选 40 质量%以下。超过 70 质量%的改性 SBR 趋向于引起捏合能力和耐切割和切屑性能的下降。

[0032] 本发明的橡胶组合物包含具有预定的结合苯乙烯含量和乙烯基含量的未改性苯乙烯-丁二烯橡胶(未改性 SBR)。借此,改进了抓地性能(特别是湿抓地性能)、捏合能力、耐磨性、以及耐切害和切屑性能。

[0033] 未改性 SBR 可以是与上述待被改性的苯乙烯-丁二烯橡胶相同的 SBR(E-SBR)。特别是,由于其降低滚动阻力的能力,优选 S-SBR。

[0034] 未改性 SBR 具有 10 质量%以上的乙烯基含量,优选 12 质量%以上,更优选 14 质量%以上,并且进一步优选 18 质量%以上。乙烯基含量低于 10 质量%的未改性 SBR 趋向于导致过低的抓地性能(特别是湿抓地性能)。

[0035] 该乙烯基含量为 50 质量%以下,优选 48 质量%以下,并更优选 46 质量%以下。乙烯基含量超过 50 质量%的未改性 SBR 趋向于引起滚动阻力性能的下降。

[0036] 未改性 SBR 具有 25 质量%以上的结合苯乙烯含量,优选 28 质量%以上,并且更优选 30 质量%以上。结合苯乙烯含量低于 25 质量%的未改性 SBR 趋向于导致过低的抓地性能(特别是湿抓地性能)。结合苯乙烯含量为 45 质量%以下,优选 43 质量%以下,并且更优选 41 质量%以下。结合苯乙烯含量超过 45 质量%的未改性 SBR 趋向于引起滚动阻力性能的下降。

[0037] 在 100 质量%的橡胶组分中,未改性 SBR 含量优选 10 质量%以上,并且更优选 15 质量%以上。低于 10 质量%的未改性 SBR 趋向于引起抓地性能(特别是湿抓地性能)和捏合能力的下降。

[0038] 未改性天然橡胶的使用量优选为 40 质量%以下,并且更优选 35 质量%以下。超过 40 质量%的未改性 SBR 趋向于引起滚动阻力性能的下降。在未改性 SBR 包含油组分(亦即,未改性 SBR 是油充橡胶)的情况下,未改性 SBR 的含量是指固体含量(橡胶含量)。

[0039] 除了改性 SBR 和未改性 SBR 之外,本发明的橡胶组合物可进一步包含其它橡胶,所述其它橡胶包括二烯橡胶例如天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、丁二烯橡胶(BR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、氯丁橡胶(CR)、丁基橡胶(IIR)、以及苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物橡胶(SIBR)。这些二烯橡胶的各个例子可以单独使用,也可以两种以上组合使用。特别是,由于其降低滚动阻力并提高耐磨性的能力,优选 NR。此外,由于其改进耐磨性及耐切割和切屑性能的能力,优选 BR。

[0040] NR 没有特别限制。所述 NR 的例子包括那些通常用于轮胎工业的橡胶,如 SIR 20、RSS#3、以及 TSR 20。

[0041] 在本发明的橡胶组合物包含 NR 的情况下,在 100 质量%的橡胶组分中,NR 含量优选 10 质量%以上,并且更优选 20 质量%以上。具有低于 10 质量% NR 含量的橡胶组分可能引起捏合能力的下降。NR 含量优选 50 质量%以下,并且更优选 45 质量%以下。NR 含量

超过 50 质量%的橡胶组分趋向于引起耐切割和切屑性能的下降。

[0042] BR 没有特别限制。BR 的例子包括：高顺式含量 BR 例如 BR 1220 (ZEON 公司)、以及 BR130B 和 BR 150B (宇部兴产株式会社)；以及含有间规立构聚丁二烯晶体的 BR 例如 VCR 412 和 VCR 617 (宇部兴产株式会社)。特别是, BR 优选顺式含量 95 质量%以上, 因为这种 BR 可导致耐磨性的提高。

[0043] 在本发明的橡胶组合物包含 BR 的情况下, 在 100 质量%的橡胶组分中, BR 含量优选 5 质量%以上, 并且更优选 10 质量%以上。BR 含量低于 5 质量%的橡胶组分趋向于引起耐磨性的改进。

[0044] BR 含量优选 30 质量%以下, 并且更优选 25 质量%以下。BR 含量超过 30 质量%的改性 SBR 趋向于引起抓地性能 (特别是湿抓地性能) 的大幅下降。

[0045] 在本发明中, 可使用包括二氧化硅在内的填料 (补强填料)。由于橡胶组合物包含二氧化硅作为填料, 滚动阻力下降, 同时可改进抓地性能 (特别是湿抓地性能)。

[0046] 可以通过将包括二氧化硅的填料的含量调整到不超过特定量来进一步降低滚动阻力。

[0047] 可以与二氧化硅一起使用的其它填料 (补强填料) 组分的例子包括炭黑、粘土、烟煤粉 (Austin Black)、和氢氧化铝。

[0048] 在橡胶组合物中, 基于 100 质量份的橡胶组分, 填料的含量优选 40 质量份以上, 并且更优选 45 质量份以上。填料含量低于 40 质量份趋向引起补强不足。基于 100 质量份橡胶组分, 填料的含量为 80 质量份以下, 优选 78 质量份以下, 并且更优选 75 质量份以下。超过 80 质量份的填料含量趋向于引起滚动阻力的增加并因此降低燃料经济性, 并导致捏合的加工性能下降。在另一个填料组分与二氧化硅一起使用的情况下, 填料的含量是指填料组分的总含量。

[0049] 二氧化硅没有特别限制。二氧化硅的例子包括干法二氧化硅 (硅酐) 和湿法二氧化硅 (水合硅酸)。优选湿法二氧化硅, 因为它含有更多的硅烷醇基。

[0050] 二氧化硅具有 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上的氮吸附比表面积 (N_2SA), 更优选 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上, 进一步优选 $120\text{m}^2/\text{g}$ 以上, 并特别加优选 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以上。具有小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ N_2SA 的二氧化硅趋向于引起耐磨性和耐切割和切屑性能的降低。二氧化硅的 N_2SA 优选 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下, 并更优选 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下。具有大于 $300\text{m}^2/\text{g}$ N_2SA 的二氧化硅趋向于引起捏合能力的下降。

[0051] 此处的二氧化硅的氮吸附比表面积是通过根据 ASTM D 3037-81 的 BET 法所测定的值。

[0052] 基于 100 质量份的橡胶组分, 橡胶组合物优选包含 40 质量份以上的二氧化硅, 并且更优选 45 质量份以上。低于 40 质量份的二氧化硅趋向于引起抓地性能 (特别是湿抓地性能) 的下降。基于 100 质量份橡胶组分, 二氧化硅的含量为 80 质量份以下, 优选 70 质量份以下, 并且进一步优选 65 质量份以下。超过 80 质量份的二氧化硅趋向于引起二氧化硅难以分散于橡胶中, 例如导致降低橡胶组合物的加工性能、以及降低捏合可加工性能。

[0053] 二氧化硅优选与硅烷偶联剂一起使用。由此改进耐磨性和捏合能力。

[0054] 用于本发明的硅烷偶联剂没有特别限制。其例子包括：硫化物型硅烷偶联剂, 例如二 (3-三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物、二 (2-三乙氧基硅烷基乙基) 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

基甲硅烷基乙基)四硫化物、二(2-三乙氧基硅烷基乙基)三硫化物、二(4-三甲氧基硅烷基)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-二甲基氨基硫羰基四硫化物、2-三乙氧基硅烷基乙基-N,N-二甲基氨基硫羰基四硫化物、和3-三乙氧基甲硅烷基丙基异丁烯酸酯一硫化物;巯基型硅烷偶联剂,例如3-巯基丙基三甲氧基硅烷和2-巯基乙基三乙氧基硅烷;乙烯基型硅烷偶联剂,例如乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷;氨基型硅烷偶联剂,例如3-氨基丙基三乙氧基硅烷和3-氨基丙基三甲氧基硅烷;环氧丙氧基型硅烷偶联剂,例如 γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷和 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷;硝基型硅烷偶联剂,例如3-硝基丙基三甲氧基硅烷和3-硝基丙基三乙氧基硅烷;和氯代型硅烷偶联剂,例如3-氯代丙基三甲氧基硅烷和3-氯代丙基三乙氧基硅烷。这些硅烷偶联剂可以单独使用,也可以两种以上组合使用。特别是,优选二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基),因为其能获得良好的捏合能力。

[0055] 基于100质量份的二氧化硅,硅烷偶联剂含量优选为1质量份以上,并且更优选3质量份以上。低于1质量份的硅烷偶联剂趋向于不足以呈现出其效果。基于100质量份的二氧化硅,硅烷偶联剂的含量有效20质量份或以下,并且更优选15质量份或以下。超过20质量份的硅烷偶联剂趋向于不足以呈现出根据其含量的效果,并且降低了捏合加工性能。

[0056] 本发明中的橡胶组合物优选包含炭黑。所用的炭黑的例子包括但不限于GPF、FEF、HAF、ISAF、和SAF。炭黑可增加补强并防止由紫外线引起的老化。

[0057] 炭黑优选具有 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上、并且更优选 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上的氮吸附比表面积(N_2SA)。具有低于 $50\text{m}^2/\text{g}$ N_2SA 的炭黑趋向于引起补强不足。炭黑优选具有 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下、并且更优选 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下的氮吸附比表面积。具有大于 $250\text{m}^2/\text{g}$ N_2SA 的炭黑不太可能良好地分散并且趋向于引起耐磨性的下降。

[0058] 炭黑的氮吸附比表面积可以通过JIS K6217中的A方法测定。

[0059] 炭黑优选具有 $50\text{ml}/100\text{g}$ 以上、并且更优选 $80\text{ml}/100\text{g}$ 以上的邻苯二甲酸二丁酯吸油量(DBP吸收值)。具有低于 $50\text{ml}/100\text{g}$ DBP吸收值的炭黑趋向于引起补强的下降,比如导致机械强度和耐磨性不足。炭黑的DBP吸收值的上限没有特别限制。

[0060] 炭黑的DBP吸收值可以根据日本工业标准JIS K6217-4的方法来测量。

[0061] 在本发明的橡胶组合物包含炭黑的情况下,基于100质量份的橡胶组分,炭黑的含量优选2质量份以上,并且更优选5质量份以上。低于2质量份的炭黑趋向于引起补强不足。基于100质量份橡胶成分,炭黑含量优选30质量份以下,并且更优选25质量份以下。超过30质量份的炭黑趋向于引起滚动阻力性能的下降。

[0062] 本发明的橡胶组合物包含预定量的硫磺。由此改进耐磨性及耐切割和切屑性能。硫磺的例子包括硫磺粉末,沉淀硫磺,胶体硫磺,不溶性硫磺,和高分散硫磺。

[0063] 如果在常用橡胶组合物中硫磺的含量受到限制,那么可以取决于配方(例如,橡胶组分和填料的类型)可能改变交联密度,可能导致强度下降等问题。相反,在本发明的橡胶组合物中,即使限制了硫磺含量,这种下降也会被抑制,耐磨性和耐切割和切屑性能也可得到有利改进,这是因为所述本发明的橡胶组合物包含包括改性SBR和未改性SBR的橡胶组分、以及不超过特定含量的填料(包括二氧化硅)。

[0064] 基于 100 质量份橡胶组分,硫磺的含量为 0.5 质量份以上,并且优选 0.7 质量份以上。低于 0.5 质量份的硫磺趋向于引起耐磨性的下降。基于 100 质量份橡胶组分,硫磺含量为 1.50 质量份以下,优选 1.40 质量份以下,更优选 1.34 质量份以下,并且进一步优选 1.30 质量份以下。超过 1.50 质量份的硫磺趋向于引起耐磨性和耐切割和切屑性能的下降。

[0065] 除了上述组分之外,本发明的橡胶组合物可以可选地包含常用于轮胎工业的配合剂,例如氧化锌、硬脂酸、各种抗老化剂、抗氧化剂、防臭氧剂、软化剂(例如,油)、蜡、和硫化促进剂。

[0066] 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'-二环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺(DZ)、巯基苯并噻唑(MBT)、二硫化二苯并噻唑(MBTS)、和 N,N'-二苯胍(DPG)。特别是,由于其能够易于调节硫化时间(硫化速度),优选 TBBS,并且更优选 TBBS 和 DPG 的组合物。

[0067] 基于 100 质量份的橡胶组分,橡胶组合物优选包含 3 质量份以上、并且更优选 5 质量份以上的软化剂。低于 3 质量份的软化剂趋向于引起捏合能力的下降。基于 100 质量份橡胶组分,软化剂的含量优选 25 质量份以下,更优选 20 质量份以下,并且进一步优选 15 质量份以下。超过 25 质量份的软化剂趋向于引起橡胶刚度的下降,比如导致耐磨性的降低。在橡胶组合物中使用含有油组分的橡胶的情况下,软化剂的含量包括油组分的含量。

[0068] 在本发明的橡胶组合物中,包含包括改性 SBR 和未改性 SBR 的橡胶组分、以及不超过特定含量的填料(包括二氧化硅),可以获得出色的捏合能力,并且因此可以将软化剂的含量设定为如上所述含量。结果是,耐磨性及耐切割和切屑性能的下降被抑制,从而获得了抓地性能(特别是湿抓地性能)、耐磨性、耐切割和切屑性能、滚动阻力性能(低滚动阻力)、以及捏合能力的良好平衡。

[0069] 可通过常用方法生产本发明的橡胶组合物。更具体地说,可通过如下方法生产所述橡胶组合物:将上述组分用设备例如班伯里混炼机、捏合机、或开炼机捏合,然后硫化捏合物。所述橡胶组合物可用于各种轮胎组件,并且特别适用于胎面。

[0070] 本发明的充气轮胎可以使用所述橡胶组合物通过常用方法来生产。更具体地说,将包含上述组分的未硫化橡胶组合物挤塑并加工成轮胎组件例如胎面的形状,然后在轮胎成型机上以常规方法与其它轮胎组件一起模压,从而形成未硫化轮胎。然后,将未硫化轮胎在硫化器中加热加压,从而制成轮胎。

[0071] 实施例

[0072] 下面将参照实施例对本发明进行详细描述,但本发明不限于实施例。

[0073] 用于实施例和比较例中的各化学试剂列于如下。

[0074] BR:BR150B(宇部兴产株式会社,顺式含量:97 质量%)

[0075] NR:TSR20

[0076] 改性 SBR 1:HPR355(JSR 株式会社,被通式(1)的化合物改性的 S-SBR,结合苯乙烯含量:28 质量%,乙烯基含量:56 质量%)

[0077] 未改性 SBR 1:Tufdene 3830(旭化成株式会社, S-SBR,结合苯乙烯含量:33 质量%,乙烯基含量:34 质量%,油含量:37.5 质量份(基于 100 质量份橡胶固体),未改性)

[0078] 未改性 SBR 2:Nipol 1723(ZEON 株式会社, E-SBR,结合苯乙烯含量:23.5 质量%,乙烯基含量:18 质量%,油含量:37.5 质量份(基于 100 质量份橡胶固体),未改性)

[0079] 未改性 SBR 3:Tufdene 4850(旭化成株式会社, S-SBR, 结合苯乙烯含量:40 质量%, 乙烯基含量:46 质量%, 油含量:50 质量份(基于 100 质量份橡胶固体), 未改性)

[0080] 未改性 SBR 4:SLR6430(陶氏化学公司, S-SBR, 结合苯乙烯含量:40 质量%, 乙烯基含量:14 质量%, 油含量:37.5 质量份(基于 100 质量份橡胶固体), 未改性)

[0081] 炭黑:DIABLACK I(三菱化学株式会社, N220, N₂SA:114m²/g, DBP 吸收值:114ml/100g)

[0082] 二氧化硅:Nipsil VN3(Nihon Silica 公司, N₂SA:210m²/g)

[0083] 硅烷偶联剂:Si266(德固赛公司, 二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物)

[0084] 油:NC300(Japan Energy 公司)

[0085] 蜡:SUNNOC 蜡(大内新兴化学工业株式会社)

[0086] 抗老化剂:OZONONE 6C(精工化学株式会社)

[0087] 硬脂酸:硬脂酸“KIRI”(日油株式会社)

[0088] 氧化锌:Ginrei R(东邦锌株式会社)

[0089] 硫磺:硫磺粉(鹤见化学工业株式会社)

[0090] 硫化促进剂 NS:NOCCELER NS(大内新兴化学工业株式会社, N-叔丁基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺)

[0091] 硫化促进剂 DPG:NOCCELER D(大内新兴化学工业株式会社, N, N'-二苯胍)

[0092] 实施例 1~5 和比较例 1~4

[0093] 根据表 1 中所示的各个配方, 将除了硫磺和硫化促进剂之外的原料投入 1.7L 班伯里混炼机中, 并在 150℃ 下混炼 5 分钟, 从而提供捏合物。用双辊开炼机(open two-roll mill) 在 80℃ 下将硫磺和硫化促进剂捏合入所获得的捏合物中, 捏合 5 分钟。由此制备未硫化橡胶组合物。由所制备的未硫化橡胶组合物形成橡胶薄片。此橡胶薄片在 150℃ 和 25kgf 下加压硫化 5 分钟, 从而制备出硫化橡胶组合物。

[0094] 此外, 将所制备的未硫化橡胶组合物模压为胎面形状, 并与其它轮胎组件组合, 从而形成未硫化轮胎。将未硫化轮胎在 150℃ 下硫化 35 分钟, 以便制备出试验轮胎(轮胎尺寸:175/65R15)。

[0095] 对由此获得的未硫化橡胶组合物、硫化橡胶组合物、和试验轮胎进行以下评估。结果如表 1 所示。

[0096] (硬度)

[0097] 各个硫化橡胶组合物的硬度(Hs)根据日本工业标准 JIS K 6253(肖氏 A 硬度试验)用硬度试验仪在 25℃ 下来测定。数值越大, 组合物越坚硬。

[0098] (粘弹性试验)

[0099] 从各个硫化橡胶上切下样品条以使样品条具有如下尺寸:宽 4mm×长 30mm×厚 1.5mm。样品用粘弹性谱仪(Iwamoto Seisakusho 公司)在 30℃、10%的初始应变、2%的动态应变、和 10Hz 的频率下测定损耗正切(tan δ)和复数模量(E*)。Tan δ 越小, 滚动阻力越低并且燃料经济性越好。E* 越大, 操纵稳定性越好。

[0100] (湿抓地性能)

[0101] 基于在防抱死系统(ABS)评估中所测定的制动性能来评估湿抓地性能。更具体地说, 将各套试验轮胎安设在安装有 ABS 的 1800cc 乘用车上。然后, 在沥青路面(潮湿路面,

刹车滑行次数 (skid number) :约 50) 上进行实际汽车行驶试验,并测定减速,如用于此处,所述减速是在 100km/h 下施加刹车后汽车停止所需要的距离。基于以下公式,将各个配方的测定结果表示为相对于比较例 1 的减速值表示为 100 时的湿抓地性能的指数。湿抓地性能的指数越大,制动性能越好,并且湿抓地性能越高。

[0102] (湿抓地性能的指数) = (比较例 1 的减速)/(各个配方的减速) × 100

[0103] (耐磨性)

[0104] 将各套试验轮胎安设在装备有 ABS 的 1800cc 乘用车上,并且车辆在用于耐磨试验的预定道路上行驶。在行驶 8000km 之后,测定轮胎胎面部分的凹槽深度。然后,计算凹槽深度减少 1mm 的行驶距离,并且通过以下等式计算将其变为指数值。指数值越大,耐磨性越好。

[0105] (耐磨性的指数) = (各配方中凹槽深度减少 1mm 的行驶距离)/(比较例 1 中凹槽深度减少 1mm 的行驶距离)

[0106] (耐切割和切屑性能)

[0107] 将各套试验轮胎安设在装备有 ABS 的 1800cc 乘用车上,并且车辆在碎石 (graveled) 路上行驶。在行驶 100km 之后,观察并评估轮胎胎面表面的外观 (对于胎面碎屑的耐性程度 (Degree of resistance to tread chipping) 为:良好 > 可接受 > 差)。

[0108] (滚动阻力)

[0109] 各试验轮胎在如下条件下用滚动阻力试验仪进行运行:轮辋 15×6JJ,内压 230kPa,负载 3.43kN,以及速度 80km/h,以便测定其滚动阻力。将各个配方的滚动阻力表示为相对于比较例 1 的滚动阻力表示为 100 时的指数值。指数值越小,滚动阻力越低并且燃料经济性越好。

[0110] (捏合能力)

[0111] 各未硫化橡胶组合物的门尼粘度 (ML1+4/130℃) 根据 JIS K6300-1 “未硫化橡胶 - 物理性能 - 第一部分:用门尼粘度计测定门尼粘度和预硫化性能”进行测定。亦即,预热 1 分钟至温度达到 130℃时进行门尼粘度试验,并且在此温度条件下旋转小转子。在旋转 4 分钟后,测定门尼粘度。结果按如下三个等级来评估:

[0112] 好:低于 70;

[0113] 可接受:70 ~ 90;

[0114] 差:高于 90。

[0115] [表 1]

[0116]

	实施例 1	比较例 1	比较例 2	比较例 3	实施例 2	比较例 4	实施例 3	实施例 4	实施例 5
BR	15	—	15	15	10	10	15	15	15
NR	—	30	—	—	35	35	—	—	—
改性 SBR 1 (HPR355)	65	70	85	65	35	35	65	65	65
未改性 SBR 1 (T3830)	27.5	—	—	—	27.5	—	—	—	27.5
未改性 SBR 2 (SBR1723)	—	—	—	27.5	—	27.5	—	—	—
未改性 SBR 3 (T4850)	—	—	—	—	—	—	30	—	—
未改性 SBR 4 (SLR6430)	—	—	—	—	—	—	—	27.5	—
炭黑	5	5	5	5	5	5	5	5	5
二氧化硅	60	75	60	60	60	60	60	60	65
硅烷偶联剂	4.8	6.0	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	5.2
油	—	25	10	—	—	—	—	—	—
蜡	3	3	3	3	3	3	3	3	3
抗老化剂	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2
氧化锌	3	3	3	3	3	3	3	3	3
硫磺	1.00	1.70	1.00	1.00	1.30	1.30	1.00	1.00	0.50
硫化促进剂 NS	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
硫化促进剂 DPG	1.2	0.5	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Hs	60	60	61	60	60	60	59	60	60
E* (Mpa)	7.3	6.8	7.5	7.1	7.3	7.1	6.8	7.5	7.0
Tanδ	0.160	0.195	0.150	0.165	0.165	0.170	0.170	0.165	0.170
湿抓地性能	100	100	98	95	98	94	102	102	100
耐磨性	108	100	94	110	120	122	107	107	109
耐切割和切屑性能	好	可接受	差	好	好	好	好	好	好
滚动阻力	96	100	95	97	96	97	97	96	97
捏合能力	好	好	差	好	好	好	好	好	好

配方 (质量份)

评估

[0117] 在橡胶组合物包含如下组分的实施例 1 中获得了湿抓地性能、耐磨性、耐切割和切屑性能、滚动阻力性能 (低滚动阻力) 和捏合能力的良好平衡: 具有特定的结合苯乙烯含

量和乙烯基含量的被通式 (1) 的化合物改性的苯乙烯-丁二烯橡胶;具有预定的结合苯乙烯含量和乙烯基含量的未改性苯乙烯-丁二烯橡胶(未改性 SBR 1、未改性 SBR 3、或者未改性 SBR 4);不超过特定含量的填料(包括二氧化硅);以及预定量的硫磺。在进一步使用 NR 的实施例 2 中,耐磨性显著优于实施例 1 中。另一方面,在橡胶组合物不含未改性 SBR 的比较例 1 和 2 中,耐磨性和耐切割和切削性能(以及滚动阻力性能(比较例 1))、或者捏合能力(比较例 2)不如实施例。在包含没有预定的结合苯乙烯含量的未改性苯乙烯-丁二烯橡胶(未改性 SBR 2)的比较例 3 和 4 中,湿抓地性能低于实施例。