



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113372622 B

(45) 授权公告日 2024.04.02

(21) 申请号 202110223262.4

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2021.02.26

C08L 7/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08L 9/00 (2006.01)

申请公布号 CN 113372622 A

C08L 97/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.09.10

C08K 3/30 (2006.01)

(30) 优先权数据

B60C 1/00 (2006.01)

2020-041148 2020.03.10 JP

(73) 专利权人 住友橡胶工业株式会社

CN 102099409 A, 2011.06.15

地址 日本国兵库县神户市中央区胁浜町3  
丁目6番9号

CN 110540687 A, 2019.12.06

(72) 发明人 吉冈美夏子 富田皓太 伊藤博  
石野崇

US 2019366770 A1, 2019.12.05

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

US 4598105 A, 1986.07.01

专利代理人 陈剑华

审查员 裴少平

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

轮胎用橡胶组合物及轮胎

(57) 摘要

本发明提供冰上性能和耐磨性的综合性能得到改善的轮胎用橡胶组合物、以及使用其的轮胎。本发明为一种轮胎用橡胶组合物，包含橡胶成分和水溶性粒子，所述水溶性粒子满足下式(1)，并且具有存在2个以上峰的粒度分布： $50 < D_{50} < 50 \mu m$  (1)，式(1)中， $D_{50}$ 表示水溶性粒子的中值粒度。

1. 一种轮胎用橡胶组合物,包含橡胶成分和水溶性粒子,  
相对于所述橡胶成分100质量份,所述水溶性粒子的含量为1~40质量份,  
所述水溶性粒子满足下式(1),并且具有存在2个以上峰的粒度分布,  
所述粒度分布至少在粒径 $3\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下和粒径 $85\mu\text{m}$ 以上且 $115\mu\text{m}$ 以下存在峰,  
 $5\mu\text{m} < D_{50} < 50\mu\text{m}$  (1)

式(1)中,D<sub>50</sub>表示水溶性粒子的中值粒度。

2. 根据权利要求1所述的轮胎用橡胶组合物,其中,相对于所述橡胶成分100质量份,异戊二烯系橡胶的以质量份表示的含量C<sub>i</sub>及丁二烯橡胶的以质量份表示的含量C<sub>b</sub>满足下式(2):

$$|C_i - C_b| \leq 20 \text{ 质量份} \quad (2)$$

3. 根据权利要求1或2所述的轮胎用橡胶组合物,其中,所述水溶性粒子和树脂的混合比率为30/70~95/5。

4. 一种轮胎,具有使用权利要求1~3中任一项所述的橡胶组合物制成的胎面。

5. 根据权利要求4所述的轮胎,其中,所述轮胎是冬季轮胎。

## 轮胎用橡胶组合物及轮胎

### 技术领域

[0001] 本发明涉及轮胎用橡胶组合物以及使用其的轮胎。

### 背景技术

[0002] 为了在冰雪路面行驶,迄今为止已经采用使用防滑钉轮胎(spike tire)或在轮胎上安装链条,但由于会产生粉尘问题等环境问题,因此提出了作为替代的无钉防滑轮胎(studless tire)。无钉防滑轮胎由于是在比普通路面的路面凹凸更大的冰雪路面上使用的,所以在材料方面及设计方面下了一番工夫,开发出了添加有低温特性优良的二烯系橡胶的橡胶组合物、为了提高软化效果而大量添加软化剂的橡胶组合物等(参照专利文献1等)。

[0003] 例如,作为提高无钉防滑轮胎的冰上性能的手段,可以考虑增加丁二烯橡胶的量,但是如果增量过多,则橡胶中的流动性会变高,会发生各种化学品的喷霜(blooming),因此丁二烯橡胶的增量存在限度。另外,当增加丁二烯橡胶的量时,天然橡胶比率随之降低,因此也存在橡胶强度不足、耐磨性恶化的问题。

[0004] 作为其他的方法,也提出了添加氧化锌晶须等填料的方法(参照专利文献2)和添加短纤维的方法(参照专利文献3)等,但存在耐磨性下降的担忧,作为提高冰上性能的方法还称不上是充分的方法,仍有改善的余地。因此,希望在维持良好的耐磨性的同时,提高冰上性能并改善这些的综合性能。

[0005] 【现有技术文献】

[0006] 【专利文献】

[0007] 【专利文献1】日本特开2009-091482号公报

[0008] 【专利文献2】日本特开2005-53977号公报

[0009] 【专利文献3】日本特开2002-249619号公报

### 发明内容

[0010] 【发明要解决的课题】

[0011] 本发明是鉴于上述现状而完成的,目的在于提供一种冰上性能和耐磨性的综合性能得到改善的轮胎用橡胶组合物、以及使用其的轮胎。

[0012] 【解决课题的手段】

[0013] 本发明涉及一种轮胎用橡胶组合物,包含橡胶成分和水溶性粒子,

[0014] 所述水溶性粒子满足下式(1),并且具有存在2个以上峰的粒度分布。

[0015]  $D_{50} < 50\mu\text{m}$  (1)

[0016] (式(1)中,D<sub>50</sub>表示水溶性粒子的中值粒度。)

[0017] 优选地,所述粒度分布至少在粒径不足50μm和50μm以上处存在峰。

[0018] 优选地,相对于所述橡胶成分100质量份,所述水溶性粒子的含量为1~40质量份。

[0019] 优选地,所述粒度分布至少在粒径1μm以上且不足50μm处存在峰。

- [0020] 优选地,所述粒度分布至少在粒径 $50\mu\text{m}$ 以上且 $130\mu\text{m}$ 以下处存在峰。
- [0021] 优选地,相对于所述橡胶成分100质量份,异戊二烯系橡胶的含量 $C_i$  (质量份) 及丁二烯橡胶的含量 $C_b$  (质量份) 满足下式(2)。
- [0022]  $|C_i - C_b| \leq 20$ 质量份 (2)
- [0023] 优选地,所述水溶性粒子和树脂的混合比率为 $30/70 \sim 95/5$ 。
- [0024] 本发明还涉及一种轮胎,其具有使用所述橡胶组合物制成的胎面。
- [0025] 优选地,所述轮胎为冬季轮胎。
- [0026] **【发明效果】**
- [0027] 本发明是一种轮胎用橡胶组合物,其包含橡胶成分和水溶性粒子,所述水溶性粒子满足上式(1)并且具有存在2个以上峰的粒度分布,因此可以改善冰上性能和耐磨性的综合性能。

## 具体实施方式

- [0028] 本发明的轮胎用橡胶组合物包含橡胶成分和水溶性粒子,所述水溶性粒子满足上式(1)并且具有存在2个以上峰的粒度分布。由此,可以改善冰上性能和耐磨性的综合性能。
- [0029] 获得这种作用效果的机制尚不清楚,但推测如下。
- [0030] 由于使用了满足式(1)的D50小的水溶性粒子,因此水溶性粒子因路面上的水分而溶解形成的空隙的边缘量增加,边缘效应、水膜的去除效果变大。因此,冰上的稳健(robust)性提高,冰上性能(冰上抓地性能)得到显著改善。另外,使用满足式(1)的中值粒度小的水溶性粒子时,水溶性粒子难以成为断裂的起点,耐磨性的下降得到抑制。此外,由于使用具有存在2个以上峰的粒度分布的水溶性粒子,因此在低温~高温的宽温度区间内冰路面上的冰上性能得到改善。因此,可推测:通过使用满足式(1)并且具有存在2个以上峰的粒度分布的水溶性粒子,可以在保持良好的耐磨性的同时,冰上性能提高,这些的综合性能得到显着改善。
- [0031] 如此,本发明通过设定为含有满足 $D_{50} < 50\mu\text{m}$ 、并且具有存在2个以上峰的粒度分布的水溶性粒子的轮胎用橡胶组合物的构成,由此解决了改善冰上性能和耐磨性的综合性能的课题(目的)。即, $D_{50} < 50\mu\text{m}$ 、存在2个以上峰的粒度分布的特性并不规定课题(目的),本申请的课题是冰上性能和耐磨性的综合性能的改善,作为用于其的解决手段设定为满足该特性之类的构成。

### [0032] (橡胶成分)

[0033] 作为可用于橡胶组合物中的橡胶成分并无特别限定,可以使用在轮胎领域中使用的橡胶等。可列举例如异戊二烯系橡胶、丁二烯橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)、丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)、氯丁橡胶(CR)、丁基橡胶(IIR)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚橡胶(SIBR)等二烯系橡胶等。其中,基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点,优选异戊二烯系橡胶、BR。

[0034] 基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点,橡胶成分100质量%中的异戊二烯系橡胶含量优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上。该含量的上限并无特别限定,但优选为80质量%以下,更优选为60质量%以下,进一步优选为50质量%以下。

[0035] 作为异戊二烯系橡胶,可列举天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、改质NR、改性NR、改性IR等。NR可以使用SIR20、RSS#3、TSR20等轮胎工业中常用的NR,IR可以使用IR2200等轮

胎工业中常用的IR。改质NR可列举脱蛋白天然橡胶(DPNR)、高纯度天然橡胶(UPNR)等，改性NR可列举环氧化天然橡胶(ENR)、氢化天然橡胶(HNR)、接枝化天然橡胶等，改性IR可列举环氧化异戊二烯橡胶、氢化异戊二烯橡胶、接枝化异戊二烯橡胶等。它们可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0036] 基于冰上性能的观点, BR的顺式含量优选为80质量%以上, 更优选为85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。另外, 在本说明书中, 顺式含量(顺式-1,4-键含量)是根据通过红外吸收光谱分析或NMR分析测定的信号强度算出的值。

[0037] 基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点，橡胶成分100质量%中的BR的含量优选为10质量%以上，更优选为30质量%以上，进一步优选为40质量%以上。另外，该含量的上限并无特别限定，但优选为90质量%以下，更优选为80质量%以下，进一步优选为70质量%以下。

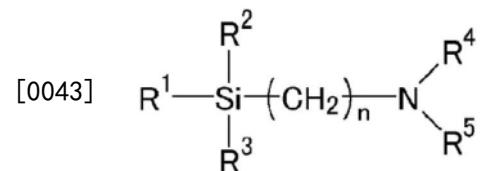
[0038] 作为BR，并无特别限定，可列举例如高顺式含量的BR、含有1,2-间规聚丁二烯结晶的BR（含SPB的BR）、使用稀土类元素系催化剂合成的丁二烯橡胶（稀土类系BR）、被锡化合物改性的锡改性丁二烯橡胶（锡改性BR）等轮胎工业中常用的BR。BR可以使用作为市售品的宇部兴产株式会社、JSR株式会社、旭化成株式会社、日本Zeon株式会社等的制品。它们可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0039] BR可以使用非改性BR、改性BR中的任意。

[0040] 作为改性BR,可以使用具有与二氧化硅等填料相互作用的官能团的改性BR等。例如,可列举用具有官能团的化合物(改性剂)对改性BR的至少一方末端进行了改性的末端改性BR(末端具有官能团的末端改性BR)、在主链上具有官能团的主链改性BR、在主链和末端具有官能团的主链末端改性BR(例如,在主链上具有官能团、至少一方末端被改性剂改性的主链末端BR)、通过分子中具有2个以上环氧基的多官能化合物改性(偶联)、引入有羟基或环氧基的末端改性BR等。

[0041] 作为上述官能团,可列举例如氨基、酰胺基、甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基、异氰酸酯基、亚氨基、咪唑基、脲基、醚基、羰基、氧代羰基、巯基、硫醚基(sulfide group)、二硫醚基(disulfide group)、磺酰基、亚硫酰基、硫代羰基、铵基、酰亚胺基、亚肼基、偶氮基、重氮基、羧基、氰基(nitrile group)、吡啶基、烷氧基、羟基、氨基、环氧基等。另外,这些官能团可具有取代基。其中,优选氨基(优选地,氨基所具有的氢原子被碳原子数1~6的烷基取代而得的氨基)、烷氧基(优选地,碳原子数1~6的烷氧基)、烷氧基甲硅烷基(优选地,碳原子数1~6的烷氧基甲硅烷基)。

[0042] 例如,作为改性BR,可适宜地使用通过下式所表示的化合物(改性剂)改性的BR等。



[0044] (式中, R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>相同或不同, 表示烷基、烷氧基、甲硅氧基、缩醛基、羧基(-COOH)、巯基(-SH)或它们的衍生物。R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>相同或不同, 表示氢原子或烷基。R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>可结合, 与氮原子一起形成环结构。n表示整数。)

[0045] 作为R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>,适宜地为烷氧基(优选碳原子数1~8、更优选碳原子数1~4的烷氧

基)。作为R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>,适宜地为烷基(优选碳原子数1~3的烷基)。n优选1~5,更优选2~4,进一步优选3。此外,R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>结合、与氮原子一起形成环结构时,优选4~8元环。另外,烷氧基中也包括环烷氧基(环己氧基等)、芳氧基(苯氧基、苄氧基等)。

[0046] 作为上式表示的化合物(改性剂)的具体例子,可列举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、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、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等。其中,优选3-二甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-二甲基氨基丙基三乙氧基硅烷、3-二乙基氨基丙基三甲氧基硅烷。它们可以单独使用,也可以2种以上并用。

[0047] 作为改性BR,也可以适宜地使用由以下的化合物(改性剂)改性而得的改性BR。作为改性剂,可列举例如乙二醇二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚等多元醇的聚缩水甘油醚;二缩水甘油基化双酚A等具有2个以上的酚基的芳香族化合物的聚缩水甘油醚;1,4-二缩水甘油基苯、1,3,5-三缩水甘油基苯、聚环氧液态聚丁二烯等聚环氧化合物;4,4'-二缩水甘油基-二苯基甲胺、4,4'-二缩水甘油基-二苄基甲胺等含环氧基的叔胺;二缩水甘油基苯胺、N,N'-二缩水甘油基-4-缩水甘油基氧基苯胺、二缩水甘油基邻甲苯胺、四缩水甘油基间二甲苯二胺、四缩水甘油基氨基二苯基甲烷、四缩水甘油基对苯二胺、二缩水甘油基氨基甲基环己烷、四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷等二缩水甘油基氨基化合物;

[0048] 双-(1-甲基丙基)氨基甲酰氯、4-吗啉碳酰氯、1-吡咯烷碳酰氯、N,N-二甲基氨基甲酰氯、N,N-二乙基氨基甲酰氯等含氨基的酰氯;1,3-双-(缩水甘油基氧基丙基)-四甲基二硅氧烷、(3-缩水甘油基氧基丙基)-五甲基二硅氧烷等含环氧基的硅烷化合物;

[0049] (三甲基甲硅烷基)[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]硫化物、(三甲基甲硅烷基)[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]硫化物、(三甲基甲硅烷基)[3-(三丙氧基甲硅烷基)丙基]硫化物、(三甲基甲硅烷基)[3-(甲基二甲氧基甲硅烷基)丙基]硫化物、(三甲基甲硅烷基)[3-(甲基二乙氧基甲硅烷基)丙基]硫化物、(三甲基甲硅烷基)[3-(甲基二丙氧基甲硅烷基)丙基]硫化物、(三甲基甲硅烷基)[3-(甲基二丁氧基甲硅烷基)丙基]硫化物等含硫醚基的硅烷化合物;

[0050] 乙烯亚胺、丙烯亚胺等N-取代氮丙啶化合物;甲基三乙氧基硅烷等烷氧基硅烷;4-N,N-二甲基氨基二苯甲酮、4-N,N-二叔丁基氨基二苯甲酮、4-N,N-二苯基氨基二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二苯基氨基)二苯甲酮、N,N,N',N'-双-(四乙基氨基)二苯甲酮等具有氨基和/或取代氨基的(硫代)二苯甲酮化合物;4-N,N-二甲基氨基苯甲醛、4-N,N-二苯基氨基苯甲醛、4-N,N-二乙烯基氨基苯甲醛等具有氨基和/或取代氨基的苯甲醛化合物;N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-苯基-2-吡咯烷酮、N-叔丁基-2-吡咯烷酮、N-甲基-5-甲基-2-吡咯烷酮等N-取代吡咯烷酮;N-甲基-2-哌啶酮、N-乙烯基-2-哌啶酮、N-苯基-2-哌啶酮等N-取代哌啶酮;N-甲基- $\epsilon$ -己内酰胺、N-苯基- $\epsilon$ -己内酰胺、N-甲基- $\omega$ -月桂内酰胺、N-乙烯基- $\omega$ -月桂内酰胺、N-甲基- $\beta$ -丙内酰胺、N-苯基- $\beta$ -丙内酰胺等N-取代内酰胺类;其他,

[0051] N,N-双-(2,3-环氧丙氧基)-苯胺、4,4-亚甲基-双-(N,N-缩水甘油基苯胺)、三-(2,3-环氧丙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮类、N,N-二乙基乙酰胺、N-甲基马来酰亚胺、N,N-

二乙基脲、1,3-二甲基亚乙基脲、1,3-二乙烯基亚乙基脲、1,3-二乙基-2-咪唑啉酮、1-甲基-3-乙基-2-咪唑啉酮、4-N,N-二甲基氨基苯乙酮、4-N,N-二乙基氨基苯乙酮、1,3-双(二苯基氨基)-2-丙酮、1,7-双(甲基乙基氨基)-4-庚酮等。其中,优选由烷氧基硅烷改性而得的改性BR。

[0052] 另外,作为由上式所示的化合物(改性剂)改性而得的改性BR,适宜使用例如,溶液聚合的丁二烯橡胶的聚合末端(活性末端)被上式所示的化合物改性而得的BR等。根据所述化合物(改性剂)进行的改性可以用公知的方法实施。

[0053] 在橡胶组合物中,基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点,相对于橡胶成分100质量份,异戊二烯系橡胶的含量Ci(质量份)和丁二烯橡胶的含量Cb(质量份)优选满足下式(2)。

$$|Ci - Cb| \leq 20 \text{ 质量份} \quad (2)$$

[0055] 在这里,更优选 $|Ci - Cb| \leq 18$ 质量份,进一步优选 $|Ci - Cb| \leq 15$ 质量份。

[0056] 基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点,橡胶成分100质量%中的异戊二烯系橡胶和BR的合计含量,优选为30质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为80质量%以上,也可以为100质量%。

[0057] (水溶性粒子)

[0058] 水溶性粒子只要是具有在水中的溶解性的粒子就可无特别限定地使用,例如,可以使用在常温(20°C)的水中的溶解度为1g/100g水以上的材料。

[0059] 水溶性粒子的下式(1)、即D50(中值粒度)不足50μm。

[0060]  $D50 < 50\mu\text{m}$  (1)

[0061] (式(1)中,D50表示水溶性粒子的中值粒度。)

[0062] 基于冰上性能、耐磨性的观点,水溶性粒子的D50(中值粒度、中值粒径)优选为45μm以下,更优选为40μm以下,进一步优选为35μm以下。另一方面,该D50的下限没有特别限定,但是基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点,优选为3μm以上,更优选为5μm以上,进一步优选为10μm以上。

[0063] 所述水溶性粒子具有存在2个以上的峰(峰顶)的粒度分布。只要粒度分布的峰在2个以上,则无特别限定,可列举例如峰为2~10个、2~5个、2~3个的情况等。

[0064] 水溶性粒子的粒度分布只要为存在2个以上峰的分布即可,但优选至少在粒径不足50μm的区域存在峰(峰顶)、并且在粒径50μm以上的区域存在峰(峰顶)。通过在粒径不足50μm的区域存在峰,由此空隙形成时的边缘增加,因而在水膜多的高温路面上的性能提高,通过在粒径50μm以上的区域存在峰,由此橡胶表面的柔韧性增加,接触面积增加,因而存在在低温时的冰上性能提高的倾向。因此,通过存在这样的2个峰,存在兼具低温冰路面上的冰上性能和高温冰路面上的冰上性能的倾向。

[0065] 基于高温冰路面上的冰上性能的观点,所述粒径不足50μm的区域的峰(峰顶)优选为粒径1μm以上且不足50μm的峰,更优选为粒径1μm以上且40μm以下的峰,进一步优选为粒径3μm以上且25μm以下的峰。

[0066] 基于低温冰路面上的冰上性能的观点,所述粒径50μm以上的区域的峰(峰顶)优选为粒径50μm以上且130μm以下的峰,更优选为粒径80μm以上且120μm以下的峰,进一步优选为粒径85μm以上且115μm以下的峰。

[0067] 另外,水溶性粒子的粒度分布,是存在2个以上峰(峰顶)的分布,基于兼具低温冰路面和高温冰路面上的冰上性能的观点,优选具有粒径差在 $10\mu\text{m}$ 以上的2个以上的峰(峰顶),粒径差更优选 $50\mu\text{m}$ 以上,进一步优选 $70\mu\text{m}$ 以上。该粒径差的上限没有限定,但优选具有 $300\mu\text{m}$ 以下的2个以上的峰(峰顶),更优选 $200\mu\text{m}$ 以下,进一步优选 $130\mu\text{m}$ 以下。例如,在粒度分布具有粒径 $10\mu\text{m}$ 和 $100\mu\text{m}$ 的2个峰的情况下,具有粒径差为 $90\mu\text{m}$ (= $100\mu\text{m}-10\mu\text{m}$ )的2个峰。当粒度分布具有粒径 $10\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 和 $200\mu\text{m}$ 的3个峰时,具有粒径差为 $90\mu\text{m}$ (= $100\mu\text{m}-10\mu\text{m}$ )、 $100\mu\text{m}$ (= $200\mu\text{m}-100\mu\text{m}$ )、以及 $190\mu\text{m}$ (= $200\mu\text{m}-10\mu\text{m}$ )的3个峰,具有至少任意一个粒径差为 $10\mu\text{m}$ 以上的峰时,能够良好地兼备低温冰路面和高温冰路面上的冰上性能。

[0068] 另外,在本说明书中,使用激光衍射法测定粒度分布(粒径分布曲线),从所获得的粒径分布曲线能够确认2个以上的峰(峰顶)的存在。另外,D50(中值粒度),是通过使用激光衍射法的粒径分布测定求出的粒径分布曲线的累计质量值50%的粒径。具体的,它们可以通过后述的实施例中记载的方法测定。

[0069] 满足式(1)、并且具有存在2个以上峰的粒度分布的水溶性粒子,例如可以通过以下方法等制作:(i)使用满足式(1)、并且具有存在2个以上峰的粒度分布的水溶性粒子自身的方法;(ii)使用D50不足 $50\mu\text{m}$ 的水溶性粒子A和D50在 $50\mu\text{m}$ 以上的水溶性粒子B的混合物的方法(例如,使用 $1\mu\text{m} \leq D50 \leq 40\mu\text{m}$ 的水溶性粒子A和 $80\mu\text{m} \leq D50 \leq 120\mu\text{m}$ 的水溶性粒子B的混合物的方法等)。

[0070] 基于冰上性能、耐磨性的观点,水溶性粒子的纵横比优选为 $1:1 \sim 25$ ,更优选为 $1:1 \sim 20$ ,进一步优选为 $1:1 \sim 15$ ,更加优选为 $1:1 \sim 10$ ,更加优选为 $1:1 \sim 5$ ,特别优选为 $1:1 \sim 2.5$ 。

[0071] 另外,在本说明书中,可以通过透射型电子显微镜的观察来测定纵横比。

[0072] 相对于橡胶成分100质量份,水溶性粒子的含量(水溶性粒子的总量)优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,更加优选为15质量份以上。通过将该含量设定在下限以上,有助于边缘效果的成分量增加,存在获得良好冰上性能的倾向。该含量优选为60质量份以下,更优选为40质量份以下,进一步优选为35质量份以下。通过将该含量设定在上限以下,存在获得良好的断裂强度、耐磨性等橡胶物性的倾向。

[0073] 在橡胶组合物中,作为水溶性粒子,将D50不足 $50\mu\text{m}$ 的水溶性粒子A(例如,D50为 $1\mu\text{m}$ 以上、 $40\mu\text{m}$ 以下的水溶性粒子等)和D50为 $50\mu\text{m}$ 以上的水溶性粒子B(例如,D50为 $80\mu\text{m}$ 以上、 $120\mu\text{m}$ 以下的水溶性粒子等)的混合物加入橡胶组合物时,基于冰上性能和耐磨性的综合性能观点,该水溶性粒子A和该水溶性粒子B的混合比率(相对于橡胶组合物中的橡胶成分100质量份的A的含量(质量份)/相对于橡胶组合物中的橡胶成分100质量份的B的含量(质量份))优选为 $20/80 \sim 90/10$ ,更优选为 $40/60 \sim 80/20$ ,进一步优选为 $45/55 \sim 70/30$ 。

[0074] 作为水溶性粒子,可列举例如水溶性无机盐、水溶性有机物等。其中,基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点,优选水溶性无机盐。这些水溶性粒子可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0075] 作为水溶性无机盐,可列举硫酸镁、硫酸钾等金属硫酸盐;氯化钾、氯化钠、氯化钙、氯化镁等金属氯化物;氢氧化钾、氢氧化钠等金属氢氧化物;碳酸钾、碳酸钠等碳酸盐;磷酸氢钠、磷酸二氢钠等磷酸盐;等。其中,基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点,优选金属硫酸盐,更优选硫酸镁。

[0076] 作为水溶性有机物,可列举木质素衍生物、糖类等。作为木质素衍生物,适宜的是木质素磺酸、木质素磺酸盐等。木质素衍生物可通过亚硫酸盐制浆法(sulfite pulping process)、硫酸盐制浆法(kraft pulping process)中的任一种获得。

[0077] 作为木质素磺酸盐,可列举木质素磺酸的碱金属盐、碱土类金属盐、铵盐、醇胺盐等。其中,优选木质素磺酸的碱金属盐(钾盐、钠盐等)、碱土类金属盐(钙盐、镁盐、锂盐、钡盐等)。

[0078] 木质素衍生物的磺化度优选为磺化度 $1.5 \sim 8.0 / \text{OCH}_3$ 。此时,木质素衍生物包含木质素和/或其分解物的至少一部分被磺基取代的木质素磺酸和/或木质素磺酸盐,木质素磺酸的磺基可处于没有电离的状态,也可为磺基的氢被金属离子等离子取代。该磺化度更优选为 $3.0 \sim 6.0 / \text{OCH}_3$ 。

[0079] 另外,木质素衍生物粒子(构成该粒子的木质素衍生物)的磺化度是磺基的引入率,可以用下式求出。

[0080] 磺化度( $/\text{OCH}_3$ ) = 木质素衍生物中的磺基中的S(摩尔) / 木质素衍生物中的甲氧基(摩尔)

[0081] 糖类在构成碳原子数上没有特别的限制,可以为单糖、寡糖、多糖中的任意一种。作为单糖,可列举丙醛糖、酮丙糖等三碳糖;赤藓糖、苏糖等四碳糖;木糖、核糖等五碳糖;甘露糖、阿洛糖、阿卓糖、葡萄糖等六碳糖;景天庚酮糖等七碳糖等。作为寡糖,可列举蔗糖、乳糖等二糖;棉子糖、松三糖等三糖;阿卡波糖、水苏糖等四糖;低聚木糖、纤维低聚糖等低聚糖等。作为多糖,可列举糖原、淀粉(直链淀粉、支链淀粉)、纤维素、半纤维素、糊精、葡聚糖等。

[0082] (二氧化硅)

[0083] 所述橡胶组合物中,基于所述综合性能的观点,作为填料,优选含有二氧化硅。作为二氧化硅,可列举干式法二氧化硅(无水二氧化硅)、湿式法二氧化硅(含水二氧化硅)等。其中,从硅烷醇基多的理由考虑,优选湿式法二氧化硅。作为市售品,可以使用Evonik Degussa公司、RHODIA公司、东曹硅株式会社、Solvay Japan株式会社、株式会社德山等的制品。它们可单独使用,或者可并用2种以上。

[0084] 在橡胶组合物中,基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点,水溶性粒子和填料的混合比率(水溶性粒子的含量(质量份)/填料的含量(质量份(总填料量)))优选为 $5/95 \sim 50/50$ ,更优选为 $15/85 \sim 40/60$ ,进一步优选为 $20/80 \sim 35/65$ 。

[0085] 相对于橡胶成分100质量份,二氧化硅的含量优选为25质量份以上,更优选为50质量份以上,进一步优选为60质量份以上。通过将该含量设定在下限以上,存在获得良好耐磨性的倾向。该含量的上限没有特别限定,优选为300质量份以下,更优选为150质量份以下,进一步优选为100质量份以下。通过将该含量设定在上限以下,存在获得良好分散性的倾向。

[0086] 二氧化硅的氮吸附比表面积( $\text{N}_2\text{SA}$ )优选在 $70 \text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选在 $140 \text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选在 $160 \text{m}^2/\text{g}$ 以上。通过将该 $\text{N}_2\text{SA}$ 设定在下限以上,存在获得良好的耐磨性、断裂强度的倾向。另外,二氧化硅的 $\text{N}_2\text{SA}$ 的上限没有特别限定,但优选在 $500 \text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选在 $300 \text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选在 $250 \text{m}^2/\text{g}$ 以下。通过将该 $\text{N}_2\text{SA}$ 设定在上限以下,存在获得良好分散性的倾向。

[0087] 另外,二氧化硅的N<sub>2</sub>SA为根据ASTM D3037-93,用BET法测定的值。

[0088] 在橡胶组合物中,基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点,水溶性粒子和二氧化硅的混合比率(水溶性粒子的含量(质量份)/二氧化硅的含量(质量份))优选为5/95~50/50,更优选为15/85~40/60,进一步优选为20/80~35/65。

[0089] 在橡胶组合物中,基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点,二氧化硅和炭黑的合计含量100质量%中的二氧化硅含有率优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上。

[0090] (硅烷偶联剂)

[0091] 橡胶组合物含有二氧化硅时,优选还含有硅烷偶联剂。

[0092] 作为硅烷偶联剂,没有特别限定,可列举例如双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)四硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)三硫化物、双(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)三硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)二硫化物、双(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)二硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)二硫化物、双(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基四硫化物、2-三乙氧基甲硅烷基乙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫化物等硫化物系;3-巯基丙基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基三乙氧基硅烷、Momentive公司制造的NXT、NXT-Z等巯基系;乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基系;3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷等氨基系;γ-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等环氧丙氧基系;3-硝基丙基三甲氧基硅烷、3-硝基丙基三乙氧基硅烷等硝基系;3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷等氯系等。作为市售品,可以使用德固赛公司、Momentive公司、信越有机硅株式会社、东京化成工业株式会社、Azmax株式会社、东丽·道康宁株式会社等的制品。它们可单独使用,或者可并用2种以上。

[0093] 相对于二氧化硅100质量份,硅烷偶联剂的含量优选在3质量份以上,更优选在6质量份以上。通过将该含量设定在下限以上,存在获得良好的断裂强度等的倾向。另外,所述含量优选在20质量份以下,更优选在15质量份以下。通过将该含量设定在上限以下,存在获得与添加量相称的效果的倾向。

[0094] (炭黑)

[0095] 基于所述综合性能的观点,橡胶组合物优选包含作为填料的炭黑。作为炭黑,没有特别限定,可列举N134、N110、N220、N234、N219、N339、N330、N326、N351、N550、N762等。作为市售品,可以使用旭碳株式会社、卡博特日本株式会社、东海碳(TOKAI CARBON)株式会社、三菱化学株式会社、狮王株式会社、新日化碳株式会社、哥伦比亚碳(Columbia Carbon)公司等的制品。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0096] 相对于橡胶成分100质量份,炭黑的含量优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上。通过将该含量设定在下限以上,存在获得良好的耐磨性、冰上性能(冰上抓地性能)等的倾向。另外,所述含量优选为10质量份以下,更优选为7质量份以下。通过将该含量设定在上限以下,存在获得橡胶组合物的良好加工性的倾向。

[0097] 炭黑的氮吸附比表面积( $N_2$ SA)优选在 $50m^2/g$ 以上,更优选在 $80m^2/g$ 以上,进一步优选在 $100m^2/g$ 以上。通过将该 $N_2$ SA设定在下限以上,存在获得良好的耐磨性、冰上性能的倾向。另外,所述 $N_2$ SA优选在 $200m^2/g$ 以下,更优选在 $150m^2/g$ 以下,进一步优选在 $130m^2/g$ 以下。通过将该 $N_2$ SA设定在上限以下,存在获得炭黑的良好分散性的倾向。

[0098] 另外,炭黑的氮吸附比表面积根据JIS K6217-2:2001求出。

[0099] 另外,在橡胶组合物中,基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点,相对于橡胶成分100质量份,二氧化硅和炭黑的合计含量优选为50~120质量份。下限优选在55质量份以上,进一步优选在60质量份以上。上限更优选在100质量份以下,进一步优选在80质量份以下。

[0100] (液体增塑剂)

[0101] 橡胶组合物可含有液体增塑剂。

[0102] 作为液体增塑剂,只要是 $20^\circ\text{C}$ 下为液体状态的增塑剂,则没有特别限定,可列举油、液态树脂、液态二烯系聚合物等。它们可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0103] 作为油,可列举例如操作油、植物油、或其混合物。作为操作油,可以使用例如石蜡系操作油、芳香族系操作油、环烷系操作油等。作为植物油,可列举蓖麻油、棉籽油、亚麻籽油、菜籽油、大豆油、棕榈油、椰子油、花生油、松香、松油、松焦油、妥尔油、玉米油、米油、红花油、芝麻油、橄榄油、向日葵油、棕榈仁油、山茶油、荷荷巴油、澳洲坚果油、桐油等。作为市售品,可以使用出光兴产株式会社、三共油化工业株式会社、日本能源株式会社、01isoy公司、H&R公司、丰国制油株式会社、昭和壳牌石油株式会社、富士兴产株式会社、日清奥利友集团株式会社等的制品。

[0104] 作为液态树脂,可列举在 $20^\circ\text{C}$ 下为液体状态的萜烯系树脂(包括萜烯酚树脂、芳香族改性萜烯树脂)、松香树脂、苯乙烯系树脂、C5系树脂、C9系树脂、C5/C9系树脂、双环戊二烯(DCPD)树脂、苯并呋喃-茚系树脂(包含苯并呋喃、茚单一树脂(single resin))、酚醛树脂、烯烃系树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸(酯)类树脂等。

[0105] 作为液态二烯系聚合物,可列举 $20^\circ\text{C}$ 下为液体状态的液态苯乙烯丁二烯共聚物(液态SBR)、液态丁二烯聚合物(液态BR)、液态异戊二烯聚合物(液态IR)、液态苯乙烯异戊二烯共聚物(液态SIR)、液态苯乙烯丁二烯苯乙烯嵌段共聚物(液态SBS嵌段聚合物)、液态苯乙烯异戊二烯苯乙烯嵌段共聚物(液态SIS嵌段聚合物)、液态法呢烯聚合物、液态法呢烯丁二烯共聚物等。它们的末端或主链可用极性基团改性。

[0106] 基于冰上性能的观点,相对于橡胶成分100质量份,液体增塑剂的含量(液体增塑剂的总量)优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上。基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点,上限优选在50质量份以下,更优选在40质量份以下,进一步优选在35质量份以下。

[0107] 橡胶组合物可含有树脂。树脂是指室温( $25^\circ\text{C}$ )下为固体状态的树脂。

[0108] 作为树脂,可列举例如芳香族乙烯基聚合物(aromatic vinyl polymer)、苯并呋喃-茚树脂、苯并呋喃树脂、茚树脂、酚醛树脂、松香树脂、石油树脂、萜烯系树脂、丙烯酸(酯)系树脂(acrylic resin)等。作为市售品,可以使用丸善石油化学株式会社、住友电木株式会社、安原化学株式会社、东曹株式会社、Rutgers Chemicals公司、BASF公司、亚利桑那化学公司、日涂化学株式会社、株式会社日本触媒、JXTG能源株式会社、荒川化学工业株

式会社、田冈化学工业株式会社、东亚合成株式会社等的制品。它们可单独使用,或者可组合使用2种以上。

[0109] 芳香族乙烯基聚合物是指,将 $\alpha$ -甲基苯乙烯和/或苯乙烯聚合而得的树脂,可列举苯乙烯的均聚物(苯乙烯树脂)、 $\alpha$ -甲基苯乙烯的均聚物( $\alpha$ -甲基苯乙烯树脂)、 $\alpha$ -甲基苯乙烯和苯乙烯的共聚物、苯乙烯和其他单体的共聚物等。

[0110] 苯并呋喃-茚树脂是指,作为构成树脂的骨架(主链)的主要单体成分,含有苯并呋喃以及茚的树脂,作为除苯并呋喃、茚以外的骨架中可含有的单体成分,可列举苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、甲基茚、乙烯基甲苯等。

[0111] 苯并呋喃树脂是指,作为构成树脂的骨架(主链)的主要单体成分,含有苯并呋喃的树脂。

[0112] 印树脂是指,作为构成树脂的骨架(主链)的主要单体成分,含有茚的树脂。

[0113] 作为酚醛树脂,可列举例如,通过用酸或碱催化剂使苯酚与甲醛、乙醛、糠醛等醛类反应而获得者。其中,优选通过酸催化剂反应而得到的酚醛树脂(酚醛清漆型酚醛树脂(novolac phenolic resin)等)。

[0114] 作为松香树脂,可列举以天然松香、聚合松香、改性松香、它们的酯化合物、它们的氢化物为代表的松香系树脂等。

[0115] 作为石油树脂,可列举C5系树脂、C9系树脂、C5/C9系树脂、双环戊二烯(DCPD)树脂等。

[0116] 作为萜烯系树脂,可以使用将萜烯化合物聚合而得到的聚萜烯树脂、或将萜烯化合物和芳香族化合物聚合而得的芳香族改性萜烯树脂等。另外,也可以使用它们的氢化物。

[0117] 聚萜烯树脂为将萜烯化合物聚合而得的树脂。该萜烯化合物是由 $(C_5H_8)_n$ 的组成表示的烃及其含氧衍生物,是以可分类为单萜烯( $C_{10}H_{16}$ )、倍半萜烯( $C_{15}H_{24}$ )、二萜烯( $C_{20}H_{32}$ )等的萜烯为基本骨架的化合物,可列举例如 $\alpha$ -蒎烯、B-蒎烯、双戊烯、柠檬烯、月桂烯、别罗勒烯、罗勒烯、 $\alpha$ -水芹烯、 $\alpha$ -萜品烯、 $\gamma$ -萜品烯、萜品油烯、1,8-桉树脑、1,4-桉树脑、 $\alpha$ -萜品醇、 $\beta$ -萜品醇、 $\gamma$ -萜品醇等。

[0118] 作为聚萜烯树脂,可列举以上述萜烯化合物为原料的蒎烯树脂、柠檬烯树脂、双戊烯树脂、蒎烯/柠檬烯树脂等。其中,从聚合反应容易的角度、天然松脂为原料所以价格低廉的角度考虑,优选蒎烯树脂。蒎烯树脂通常含有为异构体的关系的 $\alpha$ -蒎烯和 $\beta$ -蒎烯这两者,基于所含有成分的差异,可分类为以 $\beta$ -蒎烯为主要成分的 $\beta$ -蒎烯树脂、和以 $\alpha$ -蒎烯为主要成分的 $\alpha$ -蒎烯树脂。

[0119] 作为芳香族改性萜烯树脂,可列举以所述萜烯化合物和酚系化合物为原料的萜烯酚树脂、或以所述萜烯化合物和苯乙烯系化合物为原料的萜烯苯乙烯树脂等。另外,也可以使用以所述萜烯化合物、酚系化合物和苯乙烯系化合物为原料的萜烯酚苯乙烯树脂。另外,作为酚系化合物,可列举例如苯酚、双酚A、甲酚、二甲苯酚等。另外,作为苯乙烯系化合物,可列举苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等。

[0120] 作为丙烯酸(酯)系树脂(acrylic resin),可以使用具有羧基、将芳香族乙烯基单体成分和丙烯酸(酯)系单体成分共聚得到的苯乙烯丙烯酸(酯)树脂等苯乙烯丙烯酸(酯)系树脂等。其中,可以适宜地使用无溶剂型含羧基的苯乙烯丙烯酸(酯)系树脂。

[0121] 无溶剂型含羧基的苯乙烯丙烯酸(酯)系树脂是指,极力不使用作为辅助原料的聚

合引发剂、锁转移剂、有机溶剂等地,通过高温连续聚合法(高温连续本体聚合法)(美国专利第4,414,370号说明书、日本专利特开昭59-6207号公报、日本专利特公平5-58005号公报、日本专利特开平1-313522号公报、美国专利第5,010,166号说明书、东亚合成研究年报TREND2000第3号第42-45页等记载的方法)合成的(甲基)丙烯酸(酯)系树脂(聚合物)。另外,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸……”表示“甲基丙烯酸……”和“丙烯酸……”。

[0122] 作为构成丙烯酸(酯)系树脂的丙烯酸(酯)系单体成分,可列举例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯(丙烯酸-2-乙基己酯等烷基酯、芳基酯、芳烷基酯等)、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺衍生物等(甲基)丙烯酸衍生物。另外,(甲基)丙烯酸是丙烯酸和甲基丙烯酸的总称。

[0123] 作为构成丙烯酸(酯)系树脂的芳香族乙烯基单体成分,可列举例如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、二乙烯基苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘等芳香族乙烯基单体。

[0124] 另外,作为构成丙烯酸(酯)系树脂的单体成分,可将(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸衍生物、芳香族乙烯基单体与其他单体成分一起使用。

[0125] 在橡胶组合物中,基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点,水溶性粒子和树脂的混合比率(水溶性粒子的含量(质量份)/树脂的含量(质量份))优选为30/70~95/5,更优选为40/60~90/10,进一步优选为45/55~90/10。

[0126] 在橡胶组合物中,基于冰上性能的观点,相对于橡胶成分100质量份,树脂和液体增塑剂的合计含量(树脂和液体增塑剂的总量)优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上。基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点,上限优选在50质量份以下,更优选在40质量份以下,进一步优选在35质量份以下。

[0127] 在橡胶组合物中,基于冰上性能和耐磨性的综合性能的观点,水溶性粒子与树脂和液体增塑剂的合计含量(树脂和液体增塑剂的总量)的混合比率(水溶性粒子的含量(质量份)/树脂和液体增塑剂的总量(质量份))优选为10/90~70/30,更优选为15/85~60/40,进一步优选为20/80~50/50。

[0128] (其他材料)

[0129] 基于耐龟裂性、耐臭氧性等的观点,所述橡胶组合物优选含有防老剂。

[0130] 作为防老剂,并没有特别限定,可列举苯基- $\alpha$ -萘胺等萘胺系防老剂;辛基化二苯胺、4,4'-双( $\alpha$ , $\alpha'$ -二甲基苄基)二苯胺等二苯胺系防老剂;N-异丙基-N'-苯基对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺、N,N'-二-2-萘基对苯二胺等对苯二胺系防老剂;2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉的聚合物等喹啉系防老剂;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、苯乙烯化苯酚等单酚系防老剂;四-[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷等双酚系、三酚系、多酚系防老剂等。其中,优选对苯二胺系防老剂、喹啉系防老剂,更优选N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉的聚合物。作为市售品,可使用例如精工化学株式会社、住友化学株式会社、大内新兴化学工业株式会社、Flexis公司等的制品。

[0131] 相对于橡胶成分100质量份,防老剂的含量优选为0.2质量份以上,更优选为0.5质量份以上。通过将该含量设定在下限以上,存在获得充分耐臭氧性的倾向。该含量优选为7.0质量份以下,更优选为4.0质量份以下。通过将该含量设定在上限以下,存在获得良好的

轮胎外观的倾向。

[0132] 橡胶组合物优选含有硬脂酸。基于所述综合性能的观点，相对于橡胶成分100质量份，硬脂酸的含量优选为0.5~10质量份，更优选为0.5~5质量份。

[0133] 另外，作为硬脂酸，可以使用以往公知的硬脂酸，可以使用例如日油株式会社、NOF公司、花王株式会社、富士胶片和光纯药株式会社、千叶脂肪酸株式会社等的制品。

[0134] 橡胶组合物优选含有氧化锌。基于所述综合性能的观点，相对于橡胶成分100质量份，氧化锌的含量优选为0.5~10.0质量份，更优选为1.0~5.0质量份。

[0135] 另外，作为氧化锌，可以使用以往公知的氧化锌，可以使用例如三井金属矿业株式会社、东邦锌株式会社、HAKUSUI TECH株式会社、正同化学工业株式会社、堺化学工业株式会社等的制品。

[0136] 橡胶组合物中可添加蜡。基于所述综合性能的观点，相对于橡胶成分100质量份，蜡的含量优选为0.1~5.0质量份，更优选为0.5~3.0质量份。

[0137] 作为蜡，没有特别限定，可以列举石油系蜡、天然系蜡等，另外，还可以使用对多种蜡进行了纯化或化学处理的合成蜡。这些蜡可以单独使用，也可以并用2种以上。作为石油系蜡，可列举石蜡、微晶蜡等。作为天然系蜡，只要是源自石油外资源的蜡，则没有特别限定，可列举例如，小烛树蜡、巴西棕榈蜡、木蜡、米蜡、霍霍巴蜡等植物系蜡；蜜蜡、羊毛脂、鲸蜡等动物系蜡；地蜡(ozokerite)、(纯)地蜡(ceresine)、矿脂(petrolatum)等矿物系蜡；以及它们的纯化物等。作为市售品，可以使用例如大内新兴化学工业株式会社、日本精蜡株式会社、精工化学株式会社等的制品。另外，蜡的含量，基于耐臭氧性、成本的观点，适当设定即可。

[0138] 基于在聚合物链上形成适度的交联链、赋予良好的所述综合性能的观点，在橡胶组合物中，优选添加硫。

[0139] 相对于橡胶成分100质量份，硫的含量优选为0.1质量份以上，更优选为0.5质量份以上，进一步优选为0.7质量份以上。该含量优选为6.0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。通过将该含量设定在所述范围内，存在获得良好的所述综合性能的倾向。

[0140] 作为硫，可列举橡胶工业中通常所使用的粉末硫、沉淀硫、胶体硫、不溶性硫、高分散性硫、可溶性硫等。作为市售品，可使用鹤见化学工业株式会社、轻井泽硫黄株式会社、四国化成工业株式会社、Flexis公司、日本乾溜工业株式会社、细井化学工业株式会社等的制品。它们可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0141] 橡胶组合物优选含有硫化促进剂。

[0142] 硫化促进剂的含量没有特别限制，可以根据要求的硫化速度或交联密度自由决定，相对于橡胶成分100质量份，通常为0.3~10质量份，优选为0.5~7质量份。

[0143] 硫化促进剂的种类没有特别限制，可以使用通常所使用的硫化促进剂。作为硫化促进剂，可列举2-巯基苯并噻唑、二-2-苯并噻唑基二硫化物、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺等噻唑系硫化促进剂；二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)、二硫化四苄基秋兰姆(TBzTD)、二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆(TOT-N)等秋兰姆系硫化促进剂；N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺、N-氨基亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-氨基亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N'-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺等次磺酰胺系硫化促进剂；

二苯基胍、二邻甲苯基胍、邻甲苯基双胍等胍系硫化促进剂。它们可以单独使用,也可以2种以上并用。其中,优选次磺酰胺系硫化促进剂、胍系硫化促进剂。

[0144] 在橡胶组合物中,除了上述成分以外,也可以适当添加轮胎工业中通常使用的配合剂,例如脱模剂等材料。

[0145] 作为橡胶组合物的制造方法,可以使用公知的方法,例如,可通过使用开放式辊炼机、班伯里密炼机等橡胶混炼装置混炼上述各成分之后进行硫化的方法等制造。

[0146] 作为混炼条件,在混炼除硫化剂和硫化促进剂以外的添加剂的基础捏炼工序中,混炼温度通常为50~200℃,优选80~190℃,混炼时间通常为30秒~30分钟,优选1分钟~30分钟。混炼硫化剂、硫化促进剂的最终捏炼工序中,混炼温度通常为100℃以下,优选为室温~80℃。另外,通常对混炼有硫化剂、硫化促进剂的组合物实施加压硫化等硫化处理。作为硫化温度,通常为120~200℃,优选为140~180℃。

[0147] 橡胶组合物可适宜地用于胎侧壁、胎面基部(base tread)、胎圈三角胶(bead apex)、搭接部三角胶(clinch apex)、内衬层、底胎面(under tread)、缓冲层贴胶(breaker topping)、帘布层贴胶(plytopping)、胎面(单层胎面、多层胎面的胎面行驶面(cap tread)等)等轮胎的各部件,特别适宜用于胎面。

[0148] (轮胎)

[0149] 可以使用所述橡胶组合物,按照通常的方法制造所述轮胎。即,在未硫化阶段将添加了所述各成分的橡胶组合物挤出加工为上述各部件(胎面等)的形状,与其他轮胎部件一起,在轮胎成型机上按照通常方法成形,由此形成未硫化轮胎。在硫化机中对该未硫化轮胎进行加热加压,得到轮胎。

[0150] 作为轮胎,可列举充气轮胎、无气(实心)轮胎等,其中,优选充气轮胎。特别适合作为冬季轮胎(无钉防滑轮胎、雪地轮胎、镶钉轮胎等)使用。轮胎可应用于乘用车用轮胎、大型乘用车用轮胎、大型SUV用轮胎、货车及客车等重载荷用轮胎、轻型货车用轮胎、两轮机动车用轮胎、竞赛用轮胎(高性能轮胎)等。

[0151] 【实施例】

[0152] 结合实施例,具体说明本发明,但本发明并非仅限于这些实施例。

[0153] 以下,对实施例和比较例中使用的各种化学品进行说明。

[0154] NR:RSS#3

[0155] BR:宇部兴产制造的BR150B(顺式含量:95质量%以上)

[0156] 炭黑:三菱化学株式会社制造的SEAST N220(N<sub>2</sub>SA:114m<sup>2</sup>/g)

[0157] 二氧化硅:Evonik Degussa公司制造的ULTRASIL VN3(N<sub>2</sub>SA:172m<sup>2</sup>/g)

[0158] 硅烷偶联剂:Evonik Degussa公司制造的Si266

[0159] 水溶性粒子A1:马居化成工业株式会社制造的MN-00经适当过筛而制造(硫酸镁,D50(中值粒度)10μm)

[0160] 水溶性粒子A2:马居化成工业株式会社制造的MN-00经适当过筛而制造(硫酸镁,D50(中值粒度)30μm)

[0161] 水溶性粒子A3:东京化成工业株式会社制造的木质素磺酸钠(D50(中值粒度)10μm)

[0162] 水溶性粒子B1:马居化成工业株式会社制造的MN-00经适当过筛而制造(硫酸镁,

D50(中值粒度) 100 $\mu\text{m}$

[0163] 水溶性粒子B2:马居化成工业株式会社制造的MN-00经适当过筛而制造(硫酸镁, D50(中值粒度) 110 $\mu\text{m}$ )

[0164] 水溶性粒子B3:马居化成工业株式会社制造的MN-00经适当过筛而制造(硫酸镁, D50(中值粒度) 200 $\mu\text{m}$ )

[0165] 蜡:日本精蜡株式会社制造的OZOACE Wax

[0166] 防老剂:大内新兴化学工业株式会社制造的NOCRAC 6C

[0167] 油:出光兴产株式会社制造的PS-32(石蜡系操作油)

[0168] 树脂1:聚萜烯树脂(安原化学株式会社制造的YS Resin PX1250)

[0169] 树脂2:双环戊二烯树脂(DCPD树脂)(日本Zeon株式会社制造的“Quintone 1325”)

[0170] 硬脂酸:日油株式会社制造的椿(TSUBAKI)

[0171] 氧化锌:三井金属矿业株式会社制造的氧化锌2号

[0172] 硫:鹤见化学工业株式会社制造的粉末硫

[0173] 硫化促进剂:大内新兴化学工业株式会社制造的Nocceler NS

[0174] (水溶性粒子的粒度分布(粒径分布)、D50(中值粒度、中值粒径)的测定)

[0175] 针对各实施例、比较例使用的水溶性粒子(混合物等),采用株式会社岛津制作所制造的SALD-2000J型,通过激光衍射法(测定操作如下),得到粒径分布曲线,确定曲线中的各峰(各峰顶( $\mu\text{m}$ )),进一步测定粒径分布曲线的累计质量值50%的粒径(D50( $\mu\text{m}$ ))。结果如各表所示。

[0176] <测定操作>

[0177] 将水溶性粒子在室温下分散于分散溶剂(甲苯)和分散剂(10质量%琥珀酸二(2-乙基己酯)磺酸钠/甲苯溶液)的混合溶液中,对得到的分散液一边进行超声波照射,一边将该分散液搅拌5分钟,得到试验液。将该试验液转移至批式池(batch cell),1分钟后进行测定。(折射率:1.70-0.20i)

[0178] <实施例和比较例>

[0179] 按照各表所示的配方,使用1.7L班伯里密炼机,添加NR和二氧化硅、BR和二氧化硅,分别在150°C条件下混炼3分钟,得到混炼物(母炼胶(master batch))。然后,在得到的母炼胶中添加除硫和硫化促进剂以外的材料,在150°C的条件下混炼2分钟,得到混炼物。再添加硫和硫化促进剂,使用开放式辊炼机,在80°C条件下捏合5分钟,得到未硫化橡胶组合物。将得到的未硫化橡胶组合物在170°C下、使用0.5mm厚的模具加压硫化12分钟,得到硫化橡胶组合物。

[0180] 另外,将得到的各未硫化橡胶组合物分别成型为胎面行驶面形状,与其他轮胎部件一起贴合,在170°C下硫化15分钟,由此制造出冬季试验轮胎(轮胎尺寸:195/65R15)。

[0181] 对于得到的硫化橡胶组合物、冬季试验轮胎,在室温暗处存放3个月后,进行如下评价。结果如各表所示。另外,表1、2的基准比较例分别是比较例1-1、比较例2-1。

[0182] <冰上性能>

[0183] 使用冬季试验轮胎,在以下条件下评价冰上的真车性能。试验场地是住友橡胶工业株式会社的北海道名寄测试跑道进行,在气温-1°C(高温时的冰上性能)及-5°C(低温时的冰上性能)下分别进行评价。然后,将试验用轮胎安装在日本国产2000cc的FR车上,测定

在30km/h的时速下踩踏锁定制动器(10ck brake)直至停车所需的冰上制动距离(stopping distance)。将基准比较例的制动距离设为100,根据下式算出。指数越大,表示冰上性能越优异。

[0184] (冰上性能) = (基准比较例的制动距离) / (各配方的制动距离) × 100

[0185] <耐磨性>

[0186] 对于硫化橡胶组合物,使用株式会社岩本制作所制造的兰伯恩磨耗试验机,以表面转速50m/分钟、附加载重3.0kg、落砂量15g/分钟,在滑移率20%的条件下,测定磨损量,算出该磨损量的倒数。将基准比较例的磨损量的倒数设为100,将各配方的磨损量的倒数用指数表示。指数越大,表示耐磨性越优异。

[0187] <综合性能>

[0188] 对于冰上性能(-1℃)、冰上性能(-5℃)和耐磨性的综合性能,将冰上性能(-1℃、指数)、冰上性能(-5℃、指数)与耐磨性(指数)之和评价为它们的综合性能。

【表 1】

	实施例						比较例	
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-1	1-2	1-3
NR	50	50	50	50	50	50	50	50
BR	50	50	50	50	50	50	50	50
炭黑	5	5	5	5	5	5	5	5
二氧化硅	70	70	70	70	70	70	70	70
硅烷偶联剂	8	8	8	8	8	8	8	8
水溶性粒子 A1 (D50=10μm、硫酸镁)	10	20	-	-	20	10	-	-
水溶性粒子 A2 (D50=30μm、硫酸镁)	-	-	20	-	-	-	-	-
水溶性粒子 A3 (D50=10μm、木质素磺酸钠)	-	-	-	10	-	-	-	-
水溶性粒子 B1 (D50=100μm、硫酸镁)	10	10	10	10	-	-	10	30
水溶性粒子 B2 (D50=110μm、硫酸镁)	-	-	-	-	10	-	-	-
水溶性粒子 B3 (D50=200μm、硫酸镁)	-	-	-	-	-	20	20	-
蜡	1	1	1	1	1	1	1	1
防老剂	2	2	2	2	2	2	2	2
油	30	30	30	30	30	30	30	30
硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1
氧化锌	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂	2	2	2	2	2	2	2	2
水溶性粒子 (整体) 的 D50 (μm)	35	15	38	26	18	151	167	83
水溶性粒子 (整体) 的粒度分布的峰数 (个)	2	2	2	2	2	2	2	1
该粒度分布中各峰的粒径 (μm)	10μm 100μm	10μm 100μm	30μm 100μm	20μm 100μm	10μm 110μm	100μm 200μm	100μm 200μm	100μm 200μm
冰上性能 (-1℃)	105	111	104	102	111	100	95	96
冰上性能 (-5℃)	102	102	102	102	105	100	101	97
耐磨性	122	108	103	119	107	100	100	103
综合性能	329	321	309	323	323	300	293	296

【表 2】

[0190]

	实施例							比较例					
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-1	2-2	2-3	2-4	
NR	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
BR	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
炭黑	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
二氧化硅	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
硅烷偶联剂	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
水溶性粒子 A1 (D50=10μm、硫酸镁)	10	10	20	-	-	20	10	10	10	-	-	-	
水溶性粒子 A2 (D50=30μm、硫酸镁)	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	
水溶性粒子 A3 (D50=10μm、木质素磺酸钠)	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	
水溶性粒子 B1 (D50=100μm、硫酸镁)	10	10	10	10	10	-	10	10	-	10	30	-	
水溶性粒子 B2 (D50=110μm、硫酸镁)	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	
水溶性粒子 B3 (D50=200μm、硫酸镁)	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20	-	30	
蜡	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
防老剂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
油	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
树脂1(聚酯烯树指)	10	20	12	14	16	18	-	-	7	9	13	15	
树脂2(DCPD树脂)	-	-	-	-	-	-	11	19	-	-	-	-	
硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
氧化锌	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
硫	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
硫化促进剂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
水溶性粒子(整体)的D50(μm)	35	35	15	38	26	18	35	35	151	167	83	188	
水溶性粒子(整体)的粒度分布的峰数(个)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	
该粒度分布中各峰的粒径(μm)	10μm 100μm	10μm 100μm	30μm 100μm	20μm 100μm	10μm 100μm	10μm 100μm	10μm 100μm	10μm 100μm	100μm 200μm	100μm 200μm	100μm 200μm	100μm 200μm	
冰上性能(-1℃)	106	108	113	106	105	115	106	109	100	95	97	96	
冰上性能(-5℃)	103	104	102	103	104	106	103	104	100	100	97	102	
耐磨性	122	122	108	103	119	107	122	122	100	97	103	93	
综合性能	331	334	323	312	328	331	335	300	292	297	291		

[0191] 根据各表,在包含橡胶成分、和满足式(1)并且具有存在2个以上峰的粒度分布的水溶性粒子的实施例中,冰上性能(-1℃)、冰上性能(-5℃)和耐磨性的综合性能得到改善。