



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105764974 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(21)申请号 201480061159.2

(74)专利代理机构 上海市华诚律师事务所
31210

(22)申请日 2014.10.21

代理人 杜娟

(30)优先权数据

2013-240132 2013.11.20 JP

(51)Int.Cl.

G08L 9/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.06

B60C 1/00(2006.01)

G08K 3/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/077881 2014.10.21

G08K 3/22(2006.01)

G08K 3/36(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/076048 JA 2015.05.28

G08L 7/00(2006.01)

G08L 45/00(2006.01)

(71)申请人 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

权利要求书1页 说明书20页

(54)发明名称

冬胎

(57)摘要

本发明提供了一种冬胎,其同时呈现出改良的冰上抓地性能和耐磨性,且具有良好的机械强度。冬胎包括由一种橡胶组合物制成的胎面,该橡胶组合物包括:充油丁二烯橡胶,其具有95mol%以上的顺式含量、1mol%以下的乙烯基含量、重均分子量为530,000以上;异戊二烯系二烯橡胶;二氧化硅;以及炭黑;充油丁二烯橡胶使用稀土系催化剂合成。相对于100质量%总橡胶固体,所述橡胶组合物包含8质量%至80质量%的包含于充油丁二烯橡胶中的丁二烯橡胶,13质量%至80质量%异戊二烯系二烯橡胶;并且相对于100质量份的总橡胶固体,所述橡胶组合物包含15至125质量份的二氧化硅和3至70质量份的炭黑,并且二氧化硅和炭黑的总含量是45至130质量份。

1. 一种冬胎,其包括由橡胶组合物制成的胎面,
所述橡胶组合物包括:
充油聚丁二烯橡胶,其具有95mol%以上的顺式含量、1mol%以下的乙烯基含量,其重均分子量为530,000以上;
异戊二烯系二烯橡胶;
二氧化硅;以及
炭黑,
所述油充聚丁二烯橡胶使用稀土催化剂合成,
基于100质量%的总橡胶固体,所述橡胶组合物包含8质量%至80质量%的包含于充油聚丁二烯橡胶中的聚丁二烯橡胶、以及13质量%至80质量%的异戊二烯系二烯橡胶,
相对于100质量份的总橡胶固体,所述橡胶组合物包含15至125质量份的二氧化硅和3至70质量份的炭黑,前提是二氧化硅和炭黑的混合总量是45至130质量份。
2. 根据权利要求1所述的冬胎,其中,
相对于100质量份的总橡胶固体,所述橡胶组合物的来自于交联剂的硫的总量为0.5到1.4质量份。
3. 根据权利要求1或2所述的冬胎,其中,
所述充油聚丁二烯橡胶的重均分子量为700,000以上。
4. 根据权利要求1-3中任一所述的冬胎,其中,
所述橡胶组合物进一步包括软化点是104℃至126℃的萘烯系树脂或氮吸附表面积为10至60m²/g的氢氧化铝中的至少一种。
5. 根据权利要求1-4中任一所述的冬胎,其中,基于100质量%的总橡胶固体,所述橡胶组合物包含:20质量%至70质量%的包含于充油聚丁二烯橡胶中的聚丁二烯橡胶、30质量%至70质量%的异戊二烯系二烯橡胶。
6. 根据权利要求2所述的冬胎,其中,
相对于100质量份的总橡胶固体,来自于交联剂的硫的总量为0.5-1.0质量份。

冬胎

技术领域

[0001] 本发明涉及一种冬胎,其包括由预定橡胶组合物制作的胎面。

背景技术

[0002] 冬胎,特别是无钉防滑冬胎被设计为在低温下具有降低的硬度,以更好地适用于冰上的细微不平,因此可以确保冰上抓地性能。为了达到这个目的,在用于无钉防滑冬胎的橡胶组合物中,使用具有低玻璃转化温度(T_g)的聚丁二烯橡胶(BR),特别是高顺式BR作为橡胶组分。

[0003] 进一步地,为提高冰上抓地性能通过如下进行尝试:在橡胶组合物中合用氢氧化铝、Pana-Tetra氧化锌、火山灰、蛋壳粉、磨碎的核桃等,从而改进提高冰上刮擦效果。为提高冰上抓地性能,通过如下进行其它尝试:将海绵橡胶或吸水橡胶结合到橡胶组合物中从而吸收或移除水膜,由此提高胎面胶和冰之间的粘着力。遗憾的是,这些方法会降低耐磨性。

[0004] 耐磨性低的轮胎将会导致里程数减少。同时,对于冬胎如无钉防滑冬胎而言,需要具备更高里程数。因此,需要用于在冬胎中使用的橡胶组合物不仅具有优异抓地性能还具有良好耐磨性。

[0005] 通过结合 α -甲基苯乙烯树脂、古马隆-茛树脂、或其它树脂改进抓地性能或耐磨性的方法是众所周知的(参见例如专利文献1)。SA85,购自Arizona化学公司的通用的 α -甲基苯乙烯树脂,最初被研发用于用作夏胎的包含苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)和聚丁二烯橡胶(BR)的橡胶组合物。然而最近,其也被结合在包含大量异戊二烯系二烯橡胶如天然橡胶(NR)的橡胶组合物中。

[0006] 遗憾的是,当具有高T_g的SA85或古马隆-茛树脂被结合到包含大量异戊二烯系二烯橡胶的橡胶组合物中时,在低温下的硬度(H_s)增加,以至于在冰上抓地性能降低。因此,仍存在改进空间。

[0007] 引用列表

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:JP2013-1805 A

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 如上所述,对于使得冬胎如无钉防滑冬胎同时具有高水准的冰上抓地性能和耐磨性上,还存在改进空间。

[0012] 本发明旨在解决上述问题,并提供兼具改进的冰上抓地性能和耐磨性且进一步具有良好机械性能的冬胎。

[0013] 解决问题的方法

[0014] 本发明涉及一种冬胎,其包括由橡胶组合物制成的胎面,所述橡胶组合物包含:充

油聚丁二烯橡胶,其具有95mol%及以上的顺式含量、1mol%以下的乙烯基含量、重均分子量为530,000以上;异戊二烯系二烯橡胶;二氧化硅;炭黑,所述充油聚丁二烯橡胶使用稀土催化剂合成,基于100质量%总橡胶固体,所述橡胶组合物包含8质量%到80质量%的包含于充油聚丁二烯橡胶中的聚丁二烯橡胶、13质量%到80质量%的异戊二烯系二烯橡胶,相对于100质量份的总橡胶固体,所述橡胶组合物包含15质量份到125质量份的二氧化硅和3到70质量份的炭黑,前提是二氧化硅和炭黑的组合量是45质量份到130质量份。

[0015] 优选,相对于100质量份的总橡胶固体,所述橡胶组合物的来自于交联剂的硫的总量为0.5质量份到1.4质量份。

[0016] 所述充油聚丁二烯橡胶的重均分子量优选700,000及以上。

[0017] 所述橡胶组合物优选进一步包括:软化点是104°C到126°C的萘烯系树脂或氮吸附表面积为10到60m²/g的氢氧化铝中的至少一种。

[0018] 基于100质量%的总橡胶固体,所述橡胶组合物优选包含20质量%到70质量%的包含于充油聚丁二烯橡胶中的聚丁二烯橡胶、30质量%到70质量%的异戊二烯系二烯橡胶。

[0019] 相对于100质量份的总橡胶固体,源自交联剂的硫的总量优选0.5-1.0质量份。

[0020] 本发明的有益效果

[0021] 由于本发明所提供的冬胎包括由橡胶组合物制成的胎面,所述橡胶组合物包含预定量的特定充油聚丁二烯橡胶、异戊二烯系二烯橡胶、二氧化硅、和炭黑,所提供冬胎实现了冰上抓地效果、耐磨性和机械强度的平衡改进。

具体实施方式

[0022] 本发明所提供的冬胎包括由橡胶组合物制成的胎面,所述橡胶组合物包含预定量的特定充油聚丁二烯橡胶、异戊二烯系二烯橡胶、二氧化硅、和炭黑。该冬胎能够实现冰上抓地效果、耐磨性和机械强度的平衡改进。

[0023] 在本发明的冬胎中,特定的充油聚丁二烯橡胶和异戊二烯系二烯橡胶的使用使得聚丁二烯橡胶和异戊二烯系二烯橡胶均匀分散并相互纠缠。因此,应变可以均匀分布在整个橡胶中,并且进一步地,大量的二氧化硅分散在通常很少与二氧化硅混合的聚丁二烯橡胶相中,而大量的炭黑分散在通常很少与炭黑混合的异戊二烯系二烯橡胶相中,由此两种填料均匀分布并分散于两种橡胶相中。可能是由于这个原因,性能得以提高。

[0024] 首先说明橡胶组合物。

[0025] 本发明中的橡胶组合物包含充油聚丁二烯橡胶(充油BR),其使用稀土催化剂合成,并具有95mol%以上顺式含量、1mol%以下的乙烯基含量、重均分子量为530,000以上;异戊二烯系二烯橡胶;二氧化硅;以及炭黑。

[0026] 用于充油BR的稀土催化剂可以是已知的稀土催化剂。其例子包括镧系稀土化合物、有机铝化合物、铝氧烷、或含卤素的化合物,可选择性地带有路易斯碱。在这些中,特别优选包括含有钕化合物的钕(Nd)催化剂作为镧系稀土化合物。

[0027] 镧系稀土化合物的例子包括原子序数为57-71的稀土金属的卤化物、羧酸盐、醇化物、硫代醇化物及酰胺。如上所述,在这些中,优选钕催化剂,因为可以使得到的BR具有高顺式含量和低乙烯基含量。

[0028] 所述充油BR具有95mol%以上的顺式含量,优选为96mol%以上。如果顺式含量少于95mol%,那么可能无法获得良好的耐磨性和机械强度。顺式含量的上限没有特别限定,并且可以是100%。

[0029] 所述充油BR的乙烯基含量为1mol%以下,优选0.5mol%以下。如果乙烯基含量多于1mol%,耐磨性可能会降低。乙烯基含量的下限没有特别限定,并且可以是0mol%。

[0030] 所述充油BR的重均分子量(Mw)为530,000以上,优选600,000以上,更优选700,000以上。相反,尽管Mw的上限没有特别限定,但优选1,000,000以下,更优选950,000以下。当Mw大于1,000,000时,聚合物不易于分散且不易于混入填充物,以致机械强度趋向于恶化。

[0031] 所述充油BR指聚丁二烯橡胶,所述聚丁二烯通过在聚合物制备过程中将增量剂例如油添加到聚丁二烯橡胶中。当使用这样的聚丁二烯橡胶时,填料如二氧化硅、炭黑可以容易地分散到聚丁二烯橡胶中。增量剂组分的例子包括石蜡油、芳香油、环烷油、温和的萃取溶剂(MES)、经处理的馏分芳烃萃取物(TDAE)和溶剂残留芳烃萃取物(S-RAE)。在这些中,优选MES和TDAE。

[0032] 充油BR的充油水平(相比于100质量份的BR组分,油组分的量)没有特别限定。这个水平可适当选择,通常是5-100质量份,优选10-50质量份。

[0033] 充油BR可以例如通过使用稀土催化剂进行制造,也可以是商品。商品的例子包括购自于朗盛公司的BUNA-CB29TDAE(使用钨催化剂合成的稀土催化BR,相对于100质量份的橡胶组分,其包含37.5质量份的TDAE;顺式含量:95.8mol%,乙烯基含量:0.4mol%,Mw:760,000)和购自于朗盛公司的BUNA-CB29MES(使用钨催化剂合成的稀土催化BR,相对于100质量份的橡胶组分,其包含37.5质量份的MES,顺式含量:96.1mol%,乙烯基含量:0.4mol%,Mw:737,000)。

[0034] 基于100质量%的总橡胶固体,包含于充油BR中的BR组分(BR固体)的量为8质量%以上,优选10质量%以上,更优选15质量%以上,再更优选20质量%以上,特别优选35质量%以上。此含量为80质量%以下,优选75质量%以下,更优选70质量%以下,特别优选65质量%以下。如果该含量小于8质量%,则不期待改进冰上抓地性能或耐磨性。如果该含量大于80质量%,则橡胶化合物中的总油含量过量,以致二氧化硅与橡胶组分之间的相容性降低,并且机械强度下降。

[0035] 在这里,总橡胶固体是指在橡胶组合物中橡胶组分的固体含量。然而,如果当橡胶组分包括可与硫交联的液态橡胶时,则液体橡胶的含量也包括在总橡胶固体中。

[0036] 异戊二烯系二烯橡胶可以是,例如,合成聚异戊二烯橡胶(IR)、天然橡胶(NR)、或改性的天然橡胶。NR的例子包括脱蛋白天然橡胶(DPNR)和高纯度天然橡胶(UPNR)。改性天然橡胶的例子包括环氧化天然橡胶(ENR)、氢化天然橡胶(HNR)和接枝天然橡胶。在这些中,优选NR或IR,更优选NR。

[0037] 基于100质量%的总橡胶固体,异戊二烯系二烯橡胶含量是13质量%以上,优选20质量%以上,更优选25质量%以上,再更优选30质量%以上。该含量可以是80质量%以下,优选75质量%以下,更优选70质量%以下。如果该含量小于13%,则异戊二烯系二烯橡胶不能与其它二烯橡胶(即聚丁二烯橡胶)不能形成海-岛相,以致冰上抓地效果、耐磨性和辊加工性能(roll processability)下降。如果该含量大于80质量%,则橡胶化合物具有较高低温下硬度,以致降低冰上抓地性能和耐磨性。

散,且拉伸强度或耐磨性有可能降低。

[0049] SBR的重均分子量优选700,000以上,更优选800,000以上,再更优选900,000以上,特别优选1,000,000以上。相反,尽管对Mw的上限没有特别限定,但优选1,500,000以下,更优选1,300,000以下。当Mw少于700,000,耐磨性下降。当Mw大于1,500,000时,聚合物不容易分散且不容易与填料混合,以致机械强度趋向于劣化。

[0050] SBR的乙烯基含量优选5mol%以上,更优选10mol%以上,再更优选15mol%以上,但优选60mol%以下,更优选50mol%以下。当乙烯基含量落入上述范围内,可以充分得到本发明的效果。

[0051] SBR没有特别限定,其例子包括乳液聚合SBR(E-SBR)和溶液聚合SBR(S-SBR),其可以充油的,也可以不是充油的。考虑到耐磨性这一点,在这些之中,SBR优选充油E-SBR。用于二氧化硅的各自充油改性SBR(例如,具有用任何的各种改性剂改性的聚合链末端或主链的充油SBR)。

[0052] 充油SBR是通过如下制备的苯乙烯-丁二烯橡胶:在聚合物生产过程中将增量剂组分例如油加入到苯乙烯-丁二烯橡胶中。增量剂组分的例子如上所述。在这些中,优选芳香油、TDAE、环烷油、MES和S-RAE。考虑到耐磨性,特别优选TDAE或芳香油。

[0053] SBR的充油水平(相对于100质量份的SBR组分,油组分的量)没有特别限定。这个水平可适当选择,通常是5-100质量份,优选10-50质量份。

[0054] SBR可通过已知方法如阴离子聚合、阳离子聚合、乳液聚合进行制备,或可以是商品。商品的例子包括购自日本瑞翁公司的Nipol 9548和日本合成橡胶公司(JSR Corporation)的0122。

[0055] 如果用于需要湿抓地性能的冬胎的橡胶组合物包含任意上述SBR作为另一橡胶,基于100质量%的总橡胶固体,SBR的量优选为10质量%以上,更优选15质量%以上,再更优选30质量%以上,特别优选35质量%以上,同时优选80质量%以下,更优选70质量%以下,再更优选50质量%以下,特别优选40质量%以下。当该含量小于10质量%时,不能获得充分的湿抓地性能。当该含量大于80质量%时,冰上抓地性能下降。当这种SBR是充油SBR时,SBR的量是指包含于充油SBR中的SBR组分(SBR固体)的含量。

[0056] 在此,BR中的顺式含量(顺式-1,4-丁二烯单元的量)和乙烯基含量(1,2-丁二烯单元的量)和SBR中的乙烯基含量可以通过红外吸收光谱进行测量。SBR中的结合苯乙烯含量可通过¹H-NMR分析进行测定。BR和SBR的重均分子量(Mw)可通过实施例中描述的方法进行测定。

[0057] 在橡胶组合物中,包含在充油BR中的BR组分和异戊二烯系二烯橡胶的混合比例[(BR组分的质量)/(异戊二烯系二烯橡胶的质量)]优选20/80-80/20,更优选30/70-70/30,再更优选30/70-67/33。当该混合比例小于20/80或大于80/20,两个聚合物相的平衡补强和交联无法实现,因此不能充分实现本发明的效果。对于在用于轻型卡车的轮胎中使用,由于该轮胎的单位面积的接地面压力比乘用车轮胎高,因此,冰上抓地性能自动提高,可以使用相对小量的BR。

[0058] 该橡胶组合物包括二氧化硅和炭黑作为填料。两种填料中,二氧化硅倾向于容易混入与异戊二烯系二烯橡胶,同时炭黑倾向于容易混入BR中。因此,充油BR、异戊二烯系二烯橡胶、二氧化硅和炭黑的组合使用可以产生本发明的效果。

[0059] 二氧化硅的非限定性例子包括干二氧化硅(无水二氧化硅)和湿二氧化硅(水合二氧化硅)。优选湿二氧化硅,因为其含有许多硅醇基。

[0060] 二氧化硅的氮吸附比表面积(N_2SA)优选为 $80m^2/g$ 以上,更优选 $100m^2/g$ 以上,但优选 $280m^2/g$ 以下,更优选 $250m^2/g$ 以下。当 N_2SA 落入上述范围,则可以充分得到本发明的效果。

[0061] 依照ASTM D3037-81来测定二氧化硅的 N_2SA 。

[0062] 炭黑的例子包括GPF、FEF、HAF、ISAF和SAF。

[0063] 炭黑的氮吸附比表面积(N_2SA)优选为 $50m^2/g$ 以上,更优选 $100m^2/g$ 以上,再更优选 $130m^2/g$ 以上,但优选 $250m^2/g$ 以下,更优选 $230m^2/g$ 以下,再更优选 $180m^2/g$ 以下。当 N_2SA 小于 $50m^2/g$,耐磨性会降低。当 N_2SA 大于 $250m^2/g$ 时,不能获得足够的加工性能。

[0064] 依照JISK 6217-2:2001来测定炭黑的 N_2SA 。

[0065] 相对于100质量份的总橡胶固体,二氧化硅的含量为15质量份以上,优选20质量份以上,同时满足是125质量份以下,优选118质量份以下。如果该含量小于15质量份,那么小应变的复数弹性模量(E^*)(范围是0.1%-0.5%)过高导致不能获得足够的冰上抓地性能和补强性能(耐磨性)。如果该含量大于125质量份,则填料含量太高以至于不能充分分散,结果断裂伸长率(耐崩裂性)或耐磨性会降低。

[0066] 相对于100质量份的总橡胶固体,炭黑的含量为3质量份以上,优选5质量份以上,同时满足是70质量份以下,优选65质量份以下。如果该含量小于3质量份,少量填料混入充油BR中,以致不能获得足够的耐磨性,且橡胶具有显著降低的抗紫外线降解性能。如果该含量大于70质量份,则冰上抓地性能和湿抓地性能会下降。

[0067] 相对于100质量份的总橡胶固体,二氧化硅和炭黑的结合量为45质量份以上,优选60质量份以上,更优选65质量份以上,同时是130质量份以下,优选125质量份以下,更优选120质量份以下。如果该结合量小于45份,那么冰上抓地性能和耐磨性会降低。如果结合量大于130质量份时,耐崩裂性或耐磨性会下降。

[0068] 混入的二氧化硅和炭黑的比率(二氧化硅/炭黑的质量比)优选20/80-96/4,更优选25/75-85/15。当这个比率小于20/80或大于96/4时,两个聚合物相的平衡补强和交联无法实现,因此,耐磨性或冰上抓地性能可能会降低。

[0069] 该橡胶组合物优选包含硅烷偶联剂。硅烷偶联剂的例子包括含硫(硫键)的化合物,如硫化物硅烷偶联剂、巯基硅烷偶联剂,乙烯基硅烷偶联剂,氨基硅烷偶联剂,环氧丙氧基硅烷偶联剂,硝基硅烷偶联剂,以及氯代硅烷偶联剂。商用硅烷偶联剂的具体例子包括购自赢创公司的Si69、Si75、Si363和购自迈图公司的NXT和NXTZ。

[0070] 相对于100质量份的总橡胶固体,硅烷偶联剂的量优选为1质量份以上,更优选3质量份以上。当该量小于1质量份时,其耐磨性或燃料经济性趋向于降低。硅烷偶联剂的量优选为15份以下,更优选12份以下。当该量大于15质量份时,硅烷偶联剂倾向于在聚合物交联中消耗,由此导致交联密度增加。因此,不能获得与成本增加相应的效果。

[0071] 橡胶组合物通常包含交联剂例如硫或混合交联剂。硫是在橡胶工业中常用的那些,如硫粉、沉淀硫、胶态硫、不溶性硫、高分散性硫、或可溶性硫,在这些中,硫粉是适合的。混合交联剂的例子包括商用产品,如KA9188和Duralink HTS。交联剂可以是硫、混合交联剂等的一种,或其两种以上的组合。也可以使用硫和混合交联剂的组合。

[0072] 在橡胶组合物中,相对于100质量份的总橡胶固体,来自于交联剂的硫的总量优选

0.5-1.4质量份。当来自于交联剂的硫的总量落入上述范围内,耐磨性可进一步提高。此外,在这种情况下,在夏天通常储存在仓库中的冬胎例如如无钉防滑冬胎中,可以充分抑制胎面橡胶的硬化。来自于交联剂的硫的总量更优选0.6质量份以上,再更优选0.65质量份以上,而且要更优选1.2质量份及以下,再更优选1.0质量份以下,特别优选0.8质量份以下。当该总量小于0.5质量份时,硫化橡胶硬度(Hs)或与相邻橡胶组分的共硫化可能会不足。当该总量大于1.4质量份时,耐磨性趋向于下降,且冰上抓地性能和断裂伸长率可能会恶化。

[0073] 来自于交联剂的硫的总量是指在最终捏合过程中引入的全部交联剂的净含硫量。例如,当不溶性硫(包含油的)用作交联剂时,其表示表示除去油含量的净含硫量。

[0074] 在橡胶组合物中,相对于100质量份的总橡胶固体,除了包含于充油BR和其它充油橡胶如充油SBR中的油之外,添加的额外的油的量优选35质量份以下,更优选30质量份以下,再更优选25质量份以下,但是可以不添加额外的油。充油橡胶与后述的树脂等的使用使得单独添加作为加工油的油的量减少,因此可以抑制在加工过程中捏合用转子的滑移和聚合物相之间的滑移,并且聚合物相(橡胶组分)能容易地彼此混合。

[0075] 额外的油的类型可与作为充油BR或充油SBR中的增量剂组分所添加的油的描述相同。

[0076] 该橡胶组合物可以包含通常在轮胎用橡胶组合物中使用的树脂。可以使用任何类型的树脂,例如包括古马隆-茛树脂、芳族萜烯树脂、萜烯酚醛树脂,芳族乙烯基聚合物(通过 α -甲基苯乙烯和/或苯乙烯聚合获得的树脂)、萜烯系树脂和松香系树脂。考虑到提高冰上抓地性能,在这些中优选萜烯系树脂。预期古马隆-茛树脂可改善拉伸强度和耐磨性。

[0077] 萜烯系树脂的例子包括通过对萜烯化合物进行聚合得到的聚萜烯树脂、和通过对萜烯化合物和芳族化合物聚合得到的芳香族改性萜烯树脂。也可以使用这些树脂的氢化产物。

[0078] 聚萜烯树脂是指由萜烯化合物聚合得到的树脂。萜烯化合物是具有由 $(C_5H_8)_n$ 所示组合物的烃或其含氧衍生物,其具有萜烯骨架,并划分为单萜($C_{10}H_{16}$)、倍半萜($C_{15}H_{24}$)、二萜($C_{20}H_{32}$)或其它萜烯。萜烯化合物的例子包括 α -蒎烯、 β -蒎烯、二戊烯、柠檬烯、月桂烯、别罗勒烯、罗勒烯、 α -水芹烯、 α -萜品烯、 γ -萜品烯、萜品油烯、1,8-桉树脑、1,4-桉树脑、 α -萜品醇、 β -萜品醇及 γ -萜品醇。

[0079] 聚萜烯树脂的例子包括由上述萜烯化合物得到的树脂,如蒎烯树脂,柠檬烯树脂,二戊烯树脂,蒎烯-柠檬烯树脂。在这些当中,优选蒎烯树脂,因为其聚合物应容易、其原料(天然松脂)价格低廉。蒎烯树脂通常含有 α -蒎烯和 β -蒎烯,二者是蒎烯的结构异构体,依据其中包含的组分的类型,蒎烯树脂可被分类为主要包含 β -蒎烯的 β -蒎烯树脂和主要包含 α -蒎烯的 α -蒎烯树脂。在本发明中,适合使用 β -蒎烯树脂。

[0080] 芳族改性的萜烯树脂的例子包括由上述的萜烯化合物和酚化合物制成的萜烯酚醛树脂;以及由上述萜烯化合物和苯乙烯化合物制成的萜烯苯乙烯树脂。此外,还可以使用由上述萜烯化合物、酚化合物和苯乙烯化合物制成的萜烯酚苯乙烯树脂。酚化合物的例子包括苯酚、双酚A、甲酚和二甲苯酚。此外,苯乙烯化合物的例子包括苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。

[0081] 萜烯系树脂优选聚萜烯树脂,更优选 β -蒎烯树脂,因为这些树脂能够特别良好地实现本发明的效果。

[0082] 萘烯系树脂优选具有104℃至126℃的软化点。这样具有特定软化点范围的萘烯系树脂将选择性地分散到橡胶组合物中的异戊二烯系二烯橡胶相中,因此不会降低充油BR的低温塑性。相反,当萘烯系树脂的软化点不在上述范围内,冰上抓地性能、耐磨性和机械强度的改进效果不足。萘烯系树脂的软化点更优选106℃以上,再更优选110℃以上,同时更优选为124℃以下,再更优选120℃以下。

[0083] 依据JISK 6220-1:2001,使用环与球软化点测量仪器测定萘烯系树脂的软化点,并且软化点被定义为球落下来的温度。

[0084] 萘烯系树脂的羟基值(mg KOH/g-凝胶)优选20以下,更优选15以下,更优选5以下,特别优选1以下,最优选0。当羟基值大于20,冰上抓地性能、耐磨性和机械强度的改进效果趋向于不足。

[0085] 萘烯系树脂的羟基值是指中和与乙酰化1克萘烯系树脂上的羟基成键的乙酸所需的氢氧化钾的毫克量,并通过电位滴定法测定(JIS K 0070:1992)。因此,不含酚化合物的萘烯系树脂的羟基值通常为0。

[0086] 当混入树脂时,相对于100质量的总橡胶固体,树脂的量优选1至50质量份。当该含量不在上述范围内,趋向于不能获得提高性能的效果,或性能趋向于恶化。该树脂的量更优选2质量份以上,再更优选5质量份以上,而同时更优选30质量份以下,再更优选25质量份以下。

[0087] 为提高冰上抓地性能,该橡胶组合物优选包含氢氧化铝。可以使用任何类型的氢氧化铝,包括在轮胎工业中常用的那些。氢氧化铝部分转化为莫氏硬度等于或高于二氧化硅的氧化铝或者在捏合期间附着并固定在二氧化硅上。其结果是,所得到的氧化铝聚集体或氢氧化铝预期产生粘固效应,从而提高冰上抓地性能。

[0088] 氢氧化铝的平均粒径优选0.69微米以下,更优选为0.65微米以下,再更优选0.62微米以下,但优选0.20微米以上,更优选为0.25微米以上,以提供良好的耐磨性和良好的冰上抓地性能。平均粒径大于0.69微米的氢氧化铝倾向于分离,从而导致耐磨损性的恶化,而平均粒径小于0.20微米的氢氧化铝可在地面接触时嵌入橡胶,从而不能有助于提高冰上抓地性能。

[0089] 氢氧化铝的平均粒径是指用透射型电子显微镜测定的数均粒径。

[0090] 氢氧化铝的氮吸附比表面积(N_2SA)优选 $10m^2/g$ 以上,更优选 $14m^2/g$ 以上,再更优选 $20m^2/g$ 以上,但还优选 $120m^2/g$ 以下,更优选 $60m^2/g$ 以下,更优选 $50m^2/g$ 以下,特别优选 $45m^2/g$ 以下,以提供良好的耐磨性和良好的冰上抓地性能。 N_2SA 小于 $10m^2/g$ 的氢氧化铝可能不具有改进冰上抓地性能或耐磨性的足够效果,而 N_2SA 超过 $120m^2/g$ 的氢氧化铝粒径非常小,以致在接触地面时嵌入橡胶,从而不能有助于提高冰上抓地性能。

[0091] 依据ASTM D3037-81对氢氧化铝的 N_2SA 进行测量。

[0092] 当混入氢氧化铝时,相对于100质量份的总橡胶固体,氢氧化铝的量优选为1质量份以上,更优选为2质量份以上,再更优选3质量份以上。当该量小于1质量份时,则氢氧化铝的改善效果趋向于不充分。氢氧化铝的量优选60质量份以下,更优选50质量份以下,再更优选40质量份以下。当该量超过60质量份,无法保证足够的耐磨性。

[0093] 因此,在本发明的另一优选实施方式中,为了提高冰上抓地性能,本发明的橡胶组合物进一步包含软化点是104℃至126℃的萘烯系树脂和/或氮吸附表面积10至 $60m^2/g$ 的的

氢氧化铝。

[0094] 除了上述组分,该橡胶组合物可以掺入在生产橡胶组合物中的通常使用的合适的配合剂,如氧化锌、硬脂酸、加工助剂、抗氧化剂、蜡或硫化促进剂。

[0095] 本发明中的橡胶组合物可通过传统已知方法例如下述方法进行制备。

[0096] 例如,首先除交联剂和硫化促进剂以外的组分在橡胶捏合机例如班伯里混炼机或开炼机中混合(添加)并捏合(基础混炼步骤),得到捏合混合物。然后,将交联剂和硫化促进剂混入(添加)到捏合混合物中并捏合(F-捏合),随后进行硫化,由此制备橡胶组合物。该橡胶组合物用于轮胎胎面。

[0097] 基础捏合步骤没有特别限制,只要将橡胶组分和其它组分捏合。基础捏合步骤可以是单一步骤,或者可选性地划分为一系列步骤如X-捏合(其中,捏合橡胶组分、1/2二氧化硅、炭黑和1/2硅烷偶联剂);及Y-捏合(除交联剂和硫化促进剂以外,将X-捏合中获得的捏合混合物、剩余的二氧化硅、剩余的硅烷偶联剂和其它组分进行捏合)。

[0098] 可以通过常用的方法由橡胶组合物生产本发明的冬胎。

[0099] 具体地,通过在硫化前混合所述组分制备的橡胶组合物挤出并加工成胎面的形状,然后在轮胎成型机上以常规方法与其它轮胎组件组合,以构造未硫化轮胎。未硫化轮胎在硫化器中加热加压,从而提供轮胎。通过这种方式,生产包括混合了上述组分的胎面的冬胎。

[0100] 本发明的冬胎可适合用于乘用车车、大型乘用车车、大型越野车(SUV)、轻型卡车、卡车、公共汽车等的无钉防滑冬胎、雪地用轮胎、防滑钉轮胎等。

[0101] 实施例

[0102] 本发明参考如下实施例进行具体说明,但本发明不限于如下实施例。

[0103] 制备的聚合物的物理性能按如下进行测定。

[0104] [顺式含量]

[0105] 顺式含量通过红外吸收光谱进行测定。

[0106] [重均分子量(Mw)]

[0107] 在以下(1)-(8)条件下通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定重均分子量(Mw)。

[0108] (1)装置:HLC-8220,购自东曹株式会社

[0109] (2)分离柱:HM-H,购自东曹株式会社,两柱串联

[0110] (3)测定温度:40℃

[0111] (4)载体:四氢呋喃

[0112] (5)流速:0.6mL/分钟

[0113] (6)注入量:5微升

[0114] (7)检测器:差示折射计

[0115] (8)分子量标准:聚苯乙烯标准

[0116] [乙烯基含量]

[0117] 乙烯基含量通过红外吸收光谱测定。

[0118] [结合苯乙烯含量]

[0119] 结合苯乙烯含量通过使用购自日本电子株式会社(Jeol Ltd.)的JNM-ECA系列的NMR分析仪测量。

[0120] <末端改性剂的制备>

[0121] 在氮气中,将20.8g的3-(N,N-二甲基氨基)丙基三甲氧基硅烷(AZmax株式会社)倒入250mL量瓶中,并加入无水己烷(关东化学株式会社)至总量为250mL,由此制备末端改性剂。

[0122] <制造例1(改性BR)>

[0123] 18L环己烷(关东化学株式会社)、2000g丁二烯(高千穗贸易有限公司)和53mmol的乙醚(关东化学株式会社)加入到用氮气充分吹扫的30升耐压容器中,随后升温至60℃。

[0124] 接着,加入16.6毫升正丁基锂(关东化学株式会社),随后搅拌3小时。然后,加入12mL的0.4mol/L的溶于己烷中的四氯化硅溶液并搅拌30分钟。然后,加入13mL的末端改性剂并搅拌30分钟。向反应溶液中加入置于2mL甲醇(关东化学株式会社)中的0.2g 2,6-叔丁基对甲酚(大内新兴化学工业株式会社)。把获得的反应溶液倒入含有18升甲醇的不锈钢容器中,然后收集聚集体。所述聚集体减压干燥24小时,以获得改性BR(BR 5)。改性BR的顺式含量为38mol%, Mw为420,000,并乙烯基含量为13mol%。

[0125] <制造例2(改性SBR)>

[0126] 18L正己烷、740g苯乙烯(关东化学株式会社)、1260g丁二烯和17mmol四甲基乙二胺加入到用氮气充分吹扫的30升耐压容器中,随后升温至40℃。然后加入10.5mL正丁基锂,然后将温度升高至50℃,随后搅拌3小时。然后,加入3.5mL的溶于己烷中的0.4mol/L的四氯化硅溶液并搅拌30分钟。然后,加入30mL的末端改性剂并搅拌30分钟。向反应溶液中加入置于2mL甲醇(关东化学株式会社)中的0.2g 2,6-叔丁基对甲酚(大内新兴化学工业公司)。将所获得的反应溶液倒入含有18升甲醇的不锈钢容器中,然后收集聚集体。所述聚集体减压干燥24小时,以获得改性SBR(SBR 2)。改性SBR的结合苯乙烯含量为37.5mol%, Mw为925,000,并且乙烯基含量为55.8mol%。

[0127] 在实施例和比较例中使用的各种化学品整体列于如下。

[0128] NR:TSR20

[0129] IR:IR2200,购自日本合成橡胶株式会社

[0130] BR1:BUNA-CB24(使用钨催化剂合成的钨催化BR,非充油,顺式含量:97mol%),购自朗盛公司

[0131] BR2:BR133P(使用钴催化剂合成的钴催化BR,充油(石蜡油),基于每100质量份的橡胶组分,37.5质量份的石蜡油,乙烯基含量:2mol%,顺式含量:96mol%, Mw:400,000),购自宇部兴产工业株式会社

[0132] BR3:BUNA-CB29TDAE(钨催化BR,充油),购自朗盛公司

[0133] BR4:BUNA-CB29MES(钨催化BR,充油),购自朗盛公司

[0134] BR5:在制造例1中制备的用于二氧化硅的改性BR(非充油,乙烯基含量:13mol%,顺式含量:38mol%, Mw:420,000)

[0135] SBR1:Nipol 9548(E-SBR,充油,基于每100质量份橡胶组分,37.5质量份的油,结合苯乙烯含量:35质量%,乙烯基含量:18mol%, Mw:1,085,000),购自吉翁公司(Zeon Corporation)

[0136] SBR2:在制造例2中制造的用于二氧化硅的改性SBR(非充油,结合苯乙烯含量:37.5质量%,乙烯基含量:55.8mol%, Mw:925000)

- [0137] 炭黑1:SHOBLACK N220($N_2SA:114m^2/g$),购自日本Cabot株式会社
- [0138] 炭黑2:SHOBLACK N134($N_2SA:148m^2/g$),购自日本Cabot株式会社
- [0139] 二氧化硅1:Zeosil 1085Gr($N_2SA:90m^2/g$),购自罗地亚公司
- [0140] 二氧化硅2:ULTRASIL VN3($N_2SA:175m^2/g$),购自赢创公司
- [0141] 树脂1:NOVARES C10(液态古马隆-茛树脂,软化点: $5^{\circ}C-15^{\circ}C$),购自罗格斯化学
- [0142] 树脂2:SYLVARES SA85(α -甲基苯乙烯和苯乙烯的共聚物,软化点: $85^{\circ}C$, $M_w:1000$),购自亚利桑那化学公司
- [0143] 树脂3:SYLVARES TR5147(聚萘烯树脂(柠檬烯树脂),软化点: $115^{\circ}C$,羟基值:约0),购自亚利桑那化学
- [0144] 树脂4:YS树脂PX1150N(β -蒎烯树脂,软化点: $115^{\circ}C$,羟基值:约0),购自安原化学株式会社
- [0145] 树脂5:YS树脂T0115(萘烯苯乙烯树脂,软化点: $115^{\circ}C$,羟基值:约0),购自安原化学株式会社
- [0146] 氢氧化铝1:干研磨ATH#B(平均粒径: $0.15\mu m$, $N_2SA:61m^2/g$)
- [0147] 氢氧化铝2:干研磨ATH#B(平均粒径: $0.25\mu m$, $N_2SA:45m^2/g$)
- [0148] 氢氧化铝3:ATH#B(平均粒径: $0.6\mu m$, $N_2SA:15m^2/g$),购自住友化学株式会社
- [0149] 氢氧化铝4:HIGILITE H43(平均粒径: $0.75\mu m$, $N_2SA:6.7m^2/g$),购自昭和电工株式会社
- [0150] 石蜡油:P200,购自JX新日本石油和能源公司(JX Nippon Oil&Energy Corporation)
- [0151] TDAE油:VivaTec400,购自H&R公司
- [0152] 蜡:Oxyace355,购自日本精蜡株式会社
- [0153] 6PPD:Antigene 6C(N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺),购自住友化学株式会社
- [0154] TMQ:NOCRAC 224(2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物),购自大内新兴化学工业株式会社
- [0155] 硬脂酸:硬脂酸“Tsubaki”,购自日油株式会社
- [0156] 氧化锌:Ginrei R,购自东邦锌株式会社
- [0157] 硅烷偶联剂:Si75(双(3-三乙氧基甲甲硅烷基丙基)二硫化物),购自赢创德固赛公司
- [0158] 含油5%的硫粉:HK-200-5,购自细井化学工业株式会社
- [0159] TBBS:NOCCELER NS-G(N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺),购自大内新兴化学工业株式会社
- [0160] DPG:NOCCELER D(二苯胍),购自大内新兴化学工业株式会社
- [0161] 混合交联剂:Vulcuren VP KA9188(1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰基二硫)己烷)(硫含量:20.6%),购自朗盛公司
- [0162] 下表1和表2集中表示了BR1至5和SBR1至2的物理性能。

[0163]

[表 1]

	充油/ 非充油	增量剂组分	相对于 100 质量份 橡胶组分的油含量 (质量份)	合成中使用 的催化剂	顺式含量 (mol%)	乙烯基含量 (mol%)	重均分子量 (Mw)	备注
BR 1	非充油	—	—	Nd	97	0.7	541,000	朗盛
BR 2	充油	石蜡油	37.5	Co	96	2	400,000	宁部兴产工业株 式会社
BR 3	充油	TDAE	37.5	Nd	95.8	0.4	760,000	朗盛
BR 4	充油	MES	37.5	Nd	96.1	0.4	737,000	朗盛
BR 5	非充油	—	—	Li	98	13	420,000	制造例 1

[0164] <实施例和比较例>

[0165] 根据表3-5所示的配方,首先使用班伯里混炼机在150℃下捏合全部量的橡胶组分

[表 2]

	充油/ 非充油	增量剂组分	相对于 100 质量份 橡胶组分的油含量 (质量份)	SBR 类型	结合苯乙 烯含量 (质量%)	乙 烯基含 量(mol%)	重均分子量(Mw)	备注
SBR 1	充油	TDAE	37.5	E-SBR	35	18	1,085,000	古翁公司
SBR 2	非充油	—	—	用于二氧化硅 的改性 SBR	37.5	55.8	925,000	制造例

和炭黑、1/2量的二氧化硅、1/2量的硅烷偶联剂5分钟(X-捏合)。然后,加入除交联剂和硫化促进剂之外的剩余二氧化硅和硅烷偶联剂、以及其余材料(抗氧剂、氧化锌、树脂等),并在150℃下捏合4分钟(Y-捏合),得到捏合混合物。然后向捏合混合物中加入交联剂和硫化促进剂,使用双辊开炼机在105℃下捏合4分钟(F-捏合),从而制备未硫化橡胶组合物。

[0166] 未硫化橡胶组合物在170℃下加压硫化12分钟以制备硫化的橡胶组合物。

[0167] 分别地,将未硫化橡胶组合物挤出为胎面形状,并与轮胎成型机上其它轮胎组件组合,随后在170℃下硫化12分钟以制备试验冬胎(轮胎尺寸:195/65R15,轮胎用于乘用车)。

[0168] 在以下项目中对硫化橡胶组合物和由此制备的试验冬胎进行评价。结果如表3-5所示。(硬度(Hs))

[0169] 25℃下硫化橡胶组合物的硬度(邵氏A)根据JIS K6253“硫化橡胶或热塑性橡胶-硬度的测定”使用A型硬度计测定。

[0170] 为确保安全性(操纵稳定性),实施例和比较例的配方都调整到25℃下的特定硬度范围(52±1)。将硬度调整至特定范围内,可以对拉伸强度、湿抓地性能和耐磨性进行适当比较。

[0171] (拉伸试验)

[0172] 从硫化橡胶组合物制备的3号哑铃形试验片在室温下经受根据JIS K6251“硫化橡胶或热塑性橡胶-拉伸应力-应变性能测定”的拉伸试验,从而测量断裂伸长率EB(%).EB值表示为比较例1设定等于100的指数。指数越高表示机械强度越高、并且耐久性越好,95以上的指数表示实际可接受的机械强度。

[0173] (湿抓地性能)

[0174] 将试验冬胎安装在日本制造的2000cc排量的前置引擎-后轮驱动的乘用车上。测试驾驶员绕着具有湿沥青路面的试验赛道行驶10圈,并评估在车辆转向期间的操纵稳定性。结果被表示为比较例1设定等于100的指数。指数越高表示湿抓地性能越好,并且95以上的指数表示实际上可接受的湿抓地性能。

[0175] 应当注意,由于已知湿抓地性能显示出冰上抓地性能的相似趋势,具有优异的湿抓地性能的冬胎可以被认为也具有优异的冰上抓地性能。

[0176] (耐磨性)

[0177] 将试验冬胎安装在日本制造的2000cc排量的前置引擎-后轮驱动乘用车上。该车具有在干燥沥青路面的试验赛道上行驶,然后测量其在轮胎胎面橡胶中的剩余沟槽深度(初始深度:8.0mm)。剩余的沟槽深度表示为比较例1设定等于100的指数。指数越高表示耐磨性越好,并且105以上的指数表示耐磨性优于比较例1;进一步地,120以上的指数被认为是具有特别优异的耐磨性。

[0178]

[表 3]

	实施例 1	比较例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
NR	40	40	40	40	40	40	—	70	30	15	40	40	40	40
IR	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—
BR 1	—	60	—	—	30	40	—	—	—	—	—	—	—	—
BR 2 (上排: 油组分, 下排: 聚合物组分)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BR 3 (上排: 油组分, 下排: 聚合物组分)	—	—	22.5	—	—	—	—	—	18.75	16.875	—	—	—	—
BR 4 (上排: 油组分, 下排: 聚合物组分)	22.5	—	—	15	3.75	7.5	30	11.25	—	—	22.5	22.5	22.5	22.5
BR 5	60	—	—	40	10	20	80	30	—	—	60	60	60	60
SBR 1 (上排: 油组分, 下排: 聚合物组分)	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SBR 2	—	—	—	—	—	—	—	—	7.5	—	—	—	—	—
炭黑 1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
炭黑 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
二氧化硅 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
二氧化硅 2	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
树脂 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
树脂 2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
树脂 3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
树脂 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
树脂 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
氢氧化铝 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
氢氧化铝 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(续前页) 单位

[0180]

[表 4]

	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
NR	40	—	70	—	40	40	40
IR	—	15	12	12	—	—	—
BR 1	53	—	—	18	—	—	—
BR 2(上排: 油组分, 下排: 聚合物组分)	—	—	—	—	—	—	22.5
BR 3(上排: 油组分, 下排: 聚合物组分)	—	—	—	—	—	—	60
BR 4(上排: 油组分, 下排: 聚合物组分)	2.6	31.875	6.75	26.25	22.5	22.5	—
BR 5	7	85	18	70	60	60	—
SBR 1(上排: 油组分, 下排: 聚合物组分)	—	—	—	—	—	—	—
SBR 2	—	—	—	—	—	—	—
炭黑 1	5	5	5	5	—	5	5
炭黑 2	—	—	—	—	35	—	—
二氧化硅 1	—	—	—	—	—	127	—
二氧化硅 2	60	60	60	60	13	—	60
树脂 1	—	—	—	—	—	10	—
树脂 2	10	10	10	10	10	—	10
树脂 3	—	—	—	—	—	—	—
树脂 4	—	—	—	—	—	10	—
树脂 5	—	—	—	—	—	—	—
氢氧化铝 1	—	—	—	—	—	—	—
氢氧化铝 2	—	—	—	—	—	—	—

(质量组成)

[0182]

[表 5]

	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25
NR	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
IR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BR 1	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BR 2(上排:油组分,下排:聚合物组分)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BR 3(上排:油组分,下排:聚合物组分)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BR 4 (上排:油组分,下排:聚合物组分)	15	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	19.5
BR 5	40	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	52
SBR 1(上排:油组分,下排:聚合物组分)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8
SBR 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
炭黑 1	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
炭黑 2	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
二氧化硅 1	-	-	115	-	-	-	-	-	-	-	-	-
二氧化硅 2	15	80	-	60	60	60	60	60	60	60	60	60
树脂 1	-	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
树脂 2	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
树脂 3	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
树脂 4	-	-	10	-	10	-	20	10	10	10	10	-
树脂 5	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
氢氧化铝 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
氢氧化铝 2	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
氢氧化铝 3	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-

配方组成(质量份)

地,115以上的平均值被视为三个性能特别出色且平衡。

[0185] 表3-5的结果表明,在实施例(其中,使用含有预定量的特定充油聚丁二烯橡胶、异戊二烯系二烯橡胶、二氧化硅和炭黑的各橡胶组合物)中,实现了冰上抓地性能、耐磨性和机械强度的平衡改进。特别是,其证明了在实施例(其中,基于100质量%的总橡胶固体,根据本发明的包含在特定充油聚丁二烯橡胶中的聚丁二烯橡胶组分为35质量%至65质量%)中,“三个性能的平均值”为115以上,因此三个性能:冰上抓地性能、耐磨性和机械强度,都特别出色且平衡。