



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110343295 A

(43)申请公布日 2019.10.18

(21)申请号 201910209283.3 *C08L 91/06*(2006.01)
(22)申请日 2019.03.19 *C08K 13/02*(2006.01)
(30)优先权数据 *C08K 3/04*(2006.01)
2018-070793 2018.04.02 JP *C08K 3/36*(2006.01)
C08K 5/09(2006.01)
(71)申请人 住友橡胶工业株式会社 *C08K 3/22*(2006.01)
地址 日本国兵库县神户市中央区胁浜町3 *B60C 1/00*(2006.01)
丁目6番9号 *B29C 35/02*(2006.01)
(72)发明人 三木尚之
(74)专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300
代理人 陈剑华
(51)Int.Cl.
C08L 7/00(2006.01)
C08L 9/06(2006.01)
C08L 9/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

胎面用橡胶组合物和轮胎

(57)摘要

本发明的课题在于提供一种轮胎,其具有由耐磨性能,尤其是在恶劣道路上行驶时中的耐磨性能优异的胎面用橡胶组合物构成的胎面。解决上述可以的手段为提供一种胎面用橡胶组合物,相对于包含50~70质量%的异戊二烯系橡胶、10~30质量%的丁二烯橡胶和20~40质量%的苯乙烯丁二烯橡胶的橡胶成分100质量份,含有10~70质量份的氮吸附比表面积为130m²/g以上的炭黑。

1. 一种胎面用橡胶组合物,其特征在于,相对于包含50~70质量%的异戊二烯系橡胶、10~30质量%的丁二烯橡胶和20~40质量%的苯乙烯丁二烯橡胶的橡胶成分100质量份,含有10~70质量份的氮吸附比表面积为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上的炭黑。

2. 根据权利要求1所述的胎面用橡胶组合物,其中,所述橡胶组合物的 $70^\circ\text{C}E^*$ 为6.2以上。

3. 根据权利要求1或2所述的胎面用橡胶组合物,其中,所述橡胶组合物的 $70^\circ\text{C}\tan\delta$ 为0.13以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的胎面用橡胶组合物,其中,二氧化硅的含量为0质量份以上10质量份以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的胎面用橡胶组合物,其中,苯乙烯丁二烯橡胶的苯乙烯含量为5~15质量%,乙烯基含量为30~45摩尔%,重均分子量为20万以上。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的胎面用橡胶组合物,其中,丁二烯橡胶的顺式含量为90%以上,重均分子量为40万以上。

7. 一种轮胎,其特征在于,所述轮胎具有由权利要求1~6中任一项所述的胎面用橡胶组合物构成的胎面。

胎面用橡胶组合物和轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及胎面用橡胶组合物和具有由该橡胶组合物构成的胎面的轮胎。

背景技术

[0002] 在恶劣道路行驶的载重汽车轮胎的胎面橡胶中,胎面产生的伤痕扩大而产生小的缺口损伤(切削)等,因此,需要确保对切削的耐久性能(耐缺口性能)。由此,作为胎面橡胶的橡胶成分,使用耐崩裂性能优异的天然橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶的同时,添加增强性高的炭黑和二氧化硅等增强剂。

[0003] 另一方面,作为轮胎的耐久性能,也要求耐磨性,主要在良好道路行驶中使用的全季节轮胎等中,混合丁二烯橡胶以期达到耐磨性的提高。但是,在胎面橡胶中混合丁二烯橡胶时,虽然可发现耐磨性趋于改善,但耐崩裂性能恶化,因此,就有这些性能难以兼具的问题。

[0004] 专利文献1中,记载了通过含有被结晶化的晶体炭黑使耐磨性能和耐花纹块缺口性能提高的胎面用橡胶组合物,但是,它们的兼具性尚有改善的余地。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 【专利文献1】日本特开2014-024890号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 本发明的目的在于:提供耐磨性能尤其是在恶劣道路路面(未铺装的粗糙路面)行驶时的耐磨性能优异的胎面用橡胶组合物和具有由该橡胶组合物构成的胎面的轮胎。

[0010] 解决课题的手段

[0011] 本发明者深入研究结果发现:含有规定量的异戊二烯系橡胶、丁二烯橡胶和苯乙烯丁二烯橡胶,以及具有规定的氮吸附比表面积的炭黑的胎面用橡胶组合物具有优异的耐磨性。进一步地,发现优选实施方式中,胎面用橡胶组合物的耐崩裂性能提高,从而完成本发明。

[0012] 即,本发明涉及,(1)一种胎面用橡胶组合物,其特征在于,相对于包含50~70质量%的异戊二烯系橡胶、10~30质量%的丁二烯橡胶和20~40质量%的苯乙烯丁二烯橡胶的橡胶成分100质量份,含有10~70质量份的氮吸附比表面积为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上的炭黑,

[0013] (2)根据(1)所述的胎面用橡胶组合物,其中, $70^\circ\text{C}E^*$ 为6.2以上,

[0014] (3)根据(1)或(2)所述的胎面用橡胶组合物,其中, $70^\circ\text{C}\tan\delta$ 为0.13以下,

[0015] (4)根据(1)~(3)中任一项所述的胎面用橡胶组合物,其中,二氧化硅的含量为0质量份以上10质量份以下,

[0016] (5)根据(1)~(4)中任一项所述的胎面用橡胶组合物,其中,苯乙烯丁二烯橡胶的苯乙烯含量为5~15质量%,乙烯基含量为30~45摩尔%,BR量为55~65%,重均分子量为

20万以上,

[0017] (6)根据(1)~(5)中任一项所述的胎面用橡胶组合物,其中,丁二烯橡胶的顺式含量为90%以上,重均分子量为40万以上,

[0018] (7)一种轮胎,其特征在于,具有由(1)~(6)中任一项所述的胎面用橡胶组合物构成的胎面。

[0019] 根据上述(1)的构成,通过含有苯乙烯丁二烯橡胶(SBR),从而难以分散于丁二烯橡胶(BR)中的微粒碳的分散良好,可发挥炭黑的增强效果,提高在恶劣道路上行驶时的耐磨性能。

[0020] 根据上述(2)的构成,由恶劣道路中的石头等来自外部的异物引起的形变小,难以产生伤痕,因此,在崩裂磨损方面有利。

[0021] 根据上述(3)的构成,能够抑制由发热引起的胎面的软化而导致的耐磨性恶化。

[0022] 根据上述(4)的构成,通过使二氧化硅的混合量减少,从而作为破坏起点的二氧化硅的凝聚体减少,提高在恶劣道路上行驶时的耐磨性能。

[0023] 根据上述(5)的构成,SBR和BR的相溶性提高,在SBR相中存在的炭黑也分配入BR相,因此,提高BR相的橡胶强度,提高在恶劣道路上行驶时的耐磨性能。

[0024] 根据上述(6)的构成,BR的顺式含量高,聚合物链规则地排列,从而聚合物之间的相互作用变强,提高橡胶强度,因此,提高在恶劣道路上行驶时的耐磨性能。

[0025] 根据上述(7)的构成,能够制造在恶劣道路上行驶时的耐磨性能优异的轮胎。

[0026] 发明效果

[0027] 具有由本发明的橡胶组合物构成的胎面的轮胎,其耐磨性能,尤其是在恶劣道路上行驶时的耐磨性能优异。

具体实施方式

[0028] 作为本发明的一个实施方式的胎面用橡胶组合物,其特征在于,含有异戊二烯系橡胶、丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)和具有规定的氮吸附比表面积的炭黑。具体地,相对于包含50~70质量%的异戊二烯系橡胶、10~30质量%的丁二烯橡胶和20~40质量%的苯乙烯丁二烯橡胶的橡胶成分100质量份,含有10~70质量份的氮吸附比表面积为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上的炭黑。另外,本说明书中,使用“~”表示数值范围时,指包含其两端数值的数值范围。

[0029] 根据本实施方式轮胎用橡胶组合物,通过使苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)分散于异戊二烯/丁二烯聚合物,从而缓和在恶劣道路上行驶时产生的冲击。进一步地,通过含有规定量的氮吸附比表面积为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上的小颗粒炭黑,从而小颗粒炭黑分散于异戊二烯系橡胶、BR和SBR各相的边界附近,增加SBR和炭黑的接触面积。由此,强化异戊二烯系橡胶、BR和SBR各相间的联系,因此,能够有效地吸收在恶劣道路上行驶时产生的冲击。此外,认为通过小颗粒炭黑的使用,提高对于橡胶组合物的增强效果,提高耐磨性能和耐崩裂性能。

[0030] <橡胶成分>

[0031] 作为本实施方式中使用的橡胶成分,适宜使用苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、异戊二烯系橡胶和丁二烯橡胶(BR)。

[0032] (异戊二烯系橡胶)

[0033] 作为异戊二烯系橡胶,可以使用例如,异戊二烯橡胶(IR)和天然橡胶等轮胎工业中通常的异戊二烯系橡胶。天然橡胶中,除了非改质天然橡胶(NR)之外,也包含环氧化天然橡胶(ENR)、氢化天然橡胶(HNR)、脱蛋白质天然橡胶(DPNR)、高纯度天然橡胶(UPNR)、接枝化天然橡胶等改性天然橡胶等。这些橡胶可以单独使用,也可以2种以上组合使用。

[0034] 作为NR,无特别限定,可以使用轮胎行业中通常的NR,例如SIR20、RSS#3、TSR20等可列举。

[0035] 橡胶成分中的异戊二烯系橡胶的含量为50质量%以上,优选52质量%以上,更优选55质量%以上。小于50质量%时,就有本发明的效果不充分的倾向。此外,异戊二烯系橡胶的含量为70质量%以下,优选68质量%以下,更优选65质量%以下。大于70质量%时,就有耐裂纹生长性降低的倾向。

[0036] (BR)

[0037] 作为BR,无特别限定,可以使用例如顺式1,4键含有率小于50%的BR(低顺式BR)、顺式1,4键含有率为90%以上的BR(高顺式BR)、使用稀土元素系催化剂合成的稀土系丁二烯橡胶(稀土系BR)、含有间同立构聚丁二烯晶体的BR(含有SPB的BR)、改性BR(高顺式改性BR、低顺式改性BR)等轮胎工业中通常的BR。这些BR中,从耐磨性优异的角度考虑,优选高顺式BR。

[0038] 作为高顺式BR,可列举例如日本瑞翁株式会社制的BR1220、宇部兴产株式会社制的BR130B、BR150B、BR150L、JSR株式会社制的BR730等。通过含有高顺式BR,从而能够提高低温特性和耐磨性能。作为稀土系BR,可列举例如LANXESS株式会社制的BUN A-CB25等。

[0039] 含有SPB的BR可列举:1,2-间同立构聚丁二烯结晶并非仅作为晶体分散于BR中而是在与BR化学键合的基础上进行分散的。作为这样的含有SPB的BR,可列举宇部兴产株式会社制的VCR-303、VCR-412、VCR-617等。

[0040] 作为改性BR,可列举:通过锂引发剂进行1,3-丁二烯的聚合之后,通过添加锡化合物而获得,进一步地改性BR分子的末端通过锡-碳键而被键合的改性BR(锡改性BR);在丁二烯橡胶的活性末端具有缩合烷氧基硅烷化合物的丁二烯橡胶(二氧化硅用改性BR)等。作为这样的改性BR,可列举例如日本瑞翁株式会社制的BR1250H(锡改性)、住友化学工业株式会社制的S改性聚合物(二氧化硅用改性)等。

[0041] BR的橡胶成分中的含量为10质量%以上,优选12质量%以上,更优选14质量%以上。小于10质量%时,有本发明的效果不充分的倾向。此外,BR的含量为30质量%以下,优选25质量%以下,更优选18质量%以下。大于30质量%时,有耐崩裂性能降低、易于产生花纹块缺口的倾向。

[0042] 从耐久性和耐磨性能的观点考虑,BR的顺式1,4键含有率(顺式含量)优选为90质量%以上,更优选93质量%以上,更优选95质量%以上。认为:顺式含量高,聚合物链规则地排列,从而聚合物之间的相互作用增强,提高橡胶强度,因此,提高在恶劣道路上行驶时的耐磨性能。

[0043] 从耐磨性和抓地性能等角度考虑,BR的重均分子量(Mw)优选为40万以上,更优选45万以上,进一步地优选50万以上。此外,从交联均匀性等角度考虑,Mw优选为200万以下,更优选100万以下。另外,可以基于凝胶渗透色谱(GPC)(东曹株式会社制GPC-8000系列,检测器:差示折光仪,色谱柱:东曹株式会社制的TSKGEL SUPERMA LTPORE HZ-M)的测定值,通

过标准聚苯乙烯换算而求得 M_w 。

[0044] (SBR)

[0045] 作为SBR,无特别限定,可列举溶液聚合SBR(S-SBR)、乳液聚合SBR(E-SBR)、它们的改性SBR(改性S-SBR、改性E-SBR)等。作为改性SBR,可列举末端和/或主链被改性的SBR;被锡、硅化合物等偶联改性SBR(缩合物、具有支链结构的SBR等)等。其中,优选S-SBR。

[0046] 作为本实施方式可以使用的S-SBR,可列举JSR株式会社、住友化学株式会社、宇部兴产株式会社、旭化成株式会社、日本瑞翁株式会社等制造出售的S-SBR。

[0047] 从充分获得本发明效果的角度考虑,SBR的苯乙烯含量优选为5质量%以上,更优选7质量%以上,进一步地优选10质量%以上。此外,该苯乙烯含量优选为15质量%以下,更优选13质量%以下。苯乙烯含量大于15质量%时,有发热性变高的倾向。另外,本说明书中的SBR的苯乙烯含量通过 H^1 -NMR测定算出。

[0048] SBR的乙烯基含量优选30摩尔%以上,更优选33摩尔%以上,进一步地优选35摩尔%以上。乙烯基含量小于30摩尔%时,有湿性能降低的倾向。此外,该乙烯基含量优选为45摩尔%以下,优选42摩尔%以下,更优选40摩尔%以下。乙烯基含量大于60摩尔%时,有发热性变高的倾向。另外,本说明书中,SBR的乙烯基含量是指SBR中的丁二烯部分的1,2-键单元量,通过红外吸收光谱分析法测定。

[0049] 从耐磨性和抓地性能等角度考虑,SBR的重均分子量(M_w)优选为20万以上,更优选30万以上,进一步地优选40万以上,特别优选50万以上。此外,从交联均匀性等角度考虑, M_w 优选为200万以下,更优选100万以下。另外,可以基于凝胶渗透色谱(GPC)(东曹株式会社制GPC-8000系列,检测器:差示折光仪,色谱柱:东曹株式会社制的TSKGEL SUPERMALTPORE HZ-M)的测定值,通过标准聚苯乙烯换算而求得 M_w 。

[0050] 橡胶成分中的SBR的含量为20质量%以上,优选22质量%以上,更优选25质量%以上。小于20质量%时,有本发明的效果不充分的倾向。此外,SBR的含量为40质量%以下,优选37质量%以下,更优选35质量%以下。大于40质量%时,有发热性变高的倾向。

[0051] (其他的橡胶成分)

[0052] 作为根据本实施方式的橡胶成分,可以含有前述的SBR、异戊二烯系橡胶和BR以外的橡胶成分。其作为他的橡胶成分,可以使用橡胶工业中通常的使用的可交联的橡胶成分,可列举例如苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚橡胶(SIBR)、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIBS)、氯丁二烯橡胶(CR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、氢化丁腈橡胶(HNBR)、丁基橡胶(IIR)、乙烯丙烯橡胶、聚降冰片烯橡胶、硅橡胶、氯化聚乙烯橡胶、氟橡胶(FKM)、丙烯酸酯橡胶(ACM)、氯醚橡胶等。这些其他橡胶成分可以单独使用,也可以2种以上并用。

[0053] 从耐磨性能和耐崩裂性能的观点考虑,本实施方式中的胎面用橡胶组合物的70℃、初始应变10%、动态应变2%、频率10Hz的条件下的复弹性模量(70℃E*)优选为6.2MPa以上,更优选7.0MPa以上,进一步地优选7.5MPa以上,特别优选8.0MPa以上。

[0054] 本实施方式中的胎面用橡胶组合物的70℃、初始应变10%、动态应变2%、频率10Hz的条件下的 $\tan\delta$ (70℃ $\tan\delta$)优选为0.13以下,更优选0.11以下,进一步地优选0.09以下。大于0.13时,由于发热导致的胎面软化,有耐磨性恶化的倾向。

[0055] <炭黑>

[0056] 根据本实施方式的轮胎用橡胶组合物的特征在于,含有规定量的氮吸附比表面积

为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上的小颗粒炭黑。可以得到下述的橡胶组合物：通过使小颗粒炭黑分散于异戊二烯系橡胶、BR和SBR各相的边界附近，增加SBR和炭黑的接触面积，从而增强各相间联系，能够有效地吸收在恶劣道路上行驶时产生的冲击。此外，认为：通过小颗粒炭黑的使用，从而提高对于橡胶组合物的增强效果，提高耐磨性能和耐崩裂性能。

[0057] 小颗粒炭黑的氮吸附比表面积(N_2SA)为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上，优选 $135\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更优选 $140\text{m}^2/\text{g}$ 以上。氮吸附比表面积小于 $130\text{m}^2/\text{g}$ 时，有耐磨性能不充分的倾向。此外，氮吸附比表面积的上限无特别限定，从加工性的角度考虑，优选 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更优选 $160\text{m}^2/\text{g}$ 以下，进一步地优选 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下。另外，氮吸附比表面积可以根据JIS K 6217-2“橡胶用炭黑-基本特性-第2部：比表面积的求得方法-氮吸附法-单点法”测定。

[0058] 相对于橡胶成分100质量份，小颗粒炭黑的含量为10质量份以上，优选大于20质量份，更优选大于30质量份，进一步地优选大于35质量份。小于10质量份时，有耐磨性能不充分的倾向。此外，炭黑的含量为70质量份以下，优选65质量份以下，更优选60质量份以下。大于70质量份时，有易于发热的倾向。

[0059] 根据本实施方式的轮胎用橡胶组合物，作为炭黑，优选不含氮吸附比表面积(N_2SA)小于 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的炭黑。在含有氮吸附比表面积小于 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的炭黑时，从增强性的角度考虑，相对于橡胶成分100质量份，其含量优选为30质量份以下，更优选20质量份以下，进一步地优选10质量份以下。

[0060] <其他成分>

[0061] 除了前述成分以外，本实施方式的胎面用橡胶组合物可以适当含有橡胶组合物的制造中通常使用的混合剂，例如，前述的炭黑以外的填充剂(其他填充剂)、氧化锌、硬脂酸、防老剂、加工助剂、蜡、软化剂、硫化剂、硫化促进剂等。

[0062] 作为前述其他填充剂，无特别限定，可列举二氧化硅、氢氧化铝、氧化铝(alumina)、碳酸钙、滑石粉等，这些填充剂可以单独使用，也可以2种以上组合使用。

[0063] 作为二氧化硅，无特别限定，可列举例如干式法二氧化硅(无水硅酸)、湿式法二氧化硅(含水硅酸)等，从硅醇基多的角度考虑，优选湿式法二氧化硅。

[0064] 从耐久性和断裂伸长率的观点考虑，二氧化硅的氮吸附比表面积(N_2SA)优选为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更优选 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上。此外，从低油耗性和加工性的角度考虑，二氧化硅的氮吸附比表面积优选为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更优选 $220\text{m}^2/\text{g}$ 以下。另外，本说明书中的二氧化硅的氮吸附比表面积为根据ASTM D3037-93测定的值。

[0065] 含有二氧化硅时，从耐久性和断裂伸长率的观点考虑，相对于橡胶成分100质量份，其含量优选为1质量份以上，更优选3质量份以上。此外，从耐磨性的角度考虑，二氧化硅的含量优选为10质量份以下，更优选8质量份以下，进一步地优选6质量份以下。另外，二氧化硅也可以为0质量份。

[0066] 二氧化硅优选与硅烷偶联剂并用。作为硅烷偶联剂，可以使用橡胶工业中传统上可以与二氧化硅并用的任意硅烷偶联剂，可列举例如双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物等硫化物系；3-巯基丙基三甲氧基硅烷、Momentive公司制的NXT-Z100、NXT-Z45、NXT等巯基系(具有巯基的硅烷偶联剂)；乙烯基三乙氧基硅烷等乙烯基系；3-氨基丙基三乙氧基硅烷等氨基系； γ -缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷等缩水甘油氧基系；3-硝基丙基三甲氧基硅烷等硝基系；3-氯丙基三甲氧基硅烷等

氯基系等。这些可以单独使用,也可以2种以上组合使用。

[0067] 含有硅烷偶联剂时,从能够得到充分的填料分散性的改善效果和粘度降低等效果的角度考虑,相对于二氧化硅100质量份,其含量优选为1质量份以上,更优选3质量份以上。此外,从不能得到充分的偶联效果、二氧化硅分散效果,降低增强性的角度考虑,硅烷偶联剂的含量优选为12质量份以下,更优选10质量份以下。

[0068] 作为防老剂,无特别限定,可以使用橡胶领域可以使用的防老剂,可列举例如喹啉类、醌类、酚类、苯二胺类防老剂等。

[0069] 含有防老剂时,相对于橡胶成分100质量份,防老剂含量优选为0.5质量份以上,更优选0.8质量份以上。此外,从填充剂等分散性、断裂伸长率、混炼效率的观点考虑,防老剂的含量优选2.0质量份以下,更优选1.5质量份以下,更优选1.2质量份以下。

[0070] 作为加工助剂,可列举例如硬脂酸锌等脂肪酸金属盐等。具体地,可列举例如Struktol公司制的EF44、WB16等脂肪酸皂系加工助剂。相对于橡胶组分总量100质量份,加工助剂的混合比例优选为0.1质量份以上,优选5质量份以下,特别优选3质量份以下。

[0071] 含有蜡时,从橡胶耐候性的角度考虑,相对于橡胶成分100质量份,含量优选为0.5质量份以上,更优选1质量份以上。此外,从喷霜引起的轮胎白化的角度考虑,该含量优选为10质量份以下,更优选5质量份以下。

[0072] 含有硬脂酸时,从硫化速度的观点考虑,相对于橡胶成分100质量份,其含量优选0.2质量份以上,更优选1质量份以上。此外,从加工性的角度考虑,该含量优选10质量份以下,5质量份以下更优选。

[0073] 含有氧化锌时,从硫化速度的观点考虑,相对于橡胶成分100质量份,其含量优选为0.5质量份以上,更优选1质量份以上。此外,从耐磨性能的观点考虑,该含量优选为10质量份以下,更优选5质量份以下。

[0074] 软化剂是指可溶于丙酮的成分,可列举例如操作油和植物油脂等油;液状二烯系聚合物等。这些软化剂可以单独使用,也可以2种以上并用。其中,优选油。

[0075] 作为油可列举例如操作油、植物油脂、它们的混合物等。作为操作油,可列举石蜡系操作油、环烷系操作油、芳香族系操作油(芳香油)等。作为植物油脂可列举蓖麻油、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、米糠油、红花油、芝麻油、橄榄油、葵花籽油、棕榈仁油、山茶油、荷荷巴油、澳洲坚果油、桐油等。其中,优选芳香油。

[0076] 作为液状二烯系聚合物,如果是重均分子量为50000以下的二烯系聚合物,就无特别限定,可列举例如苯乙烯丁二烯共聚物(橡胶)、丁二烯聚合物(橡胶)、异戊二烯聚合物(橡胶)、丙烯腈丁二烯共聚物(橡胶)等。液状二烯系聚合物中,从冰雪上性能优异的角度考虑,优选液状苯乙烯丁二烯共聚物(液状苯乙烯丁二烯橡胶(液状SBR))。此外,从耐磨性能的提高效果大的角度考虑,优选液状丁二烯聚合物(液状丁二烯橡胶(液状BR))。

[0077] 从耐磨性的提高效果优异的角度考虑,液状二烯系聚合物的重均分子量(Mw)优选为1000以上,更优选1500以上。此外,从冰雪上性能的角度考虑,优选50000以下,更优选20000以下,更优选15000以下。另外,本说明书中,可以基于凝胶渗透色谱(GPC)(东曹株式会社制GPC-8000系列,检测器:差示折光仪,色谱柱:东曹株式会社制的TS KGEL SUPERMALTPORE HZ-M)的测定值,通过标准聚苯乙烯换算而求得重均分子量(Mw)。

[0078] 从加工性的角度考虑,相对于橡胶成分100质量份,软化剂的含量优选为1质量份以上,更优选3质量份以上。此外,从耐粘连性能和耐磨性的角度考虑,软化剂的含量优选为10质量份以下,更优选5质量份以下。

[0079] 作为硫化剂,适宜使用硫。作为硫,可以使用粉末硫、油处理硫、沉降硫、胶体硫、不溶性硫、高分散性硫等。

[0080] 作为硫化剂,含有硫时,从确保充分的硫化反应得到良好的抓地性能和耐磨性的角度考虑,相对于橡胶成分100质量份,其含量为优选0.5质量份以上,更优选1.0质量份以上。此外,从劣化的角度考虑,该含量优选为3.0质量份以下,更优选2.5质量份以下。

[0081] 作为硫以外的硫化剂,可列举例如田冈化学工业株式会社制的TACKIROL V200, Flexsys公司制的DURALINK HTS (1,6-六亚甲基-二硫代硫酸钠·二水合物), LANXESS公司制的KA9188 (1,6-双(N,N'-二苄基硫代氨基甲酰基二硫代)己烷)等含硫原子的硫化剂、过氧化二异丙苯等有机过氧化物等。

[0082] 作为硫化促进剂,可列举例如次磺酰胺系、噻唑系、秋兰姆系、硫脲系、胍系、二硫代氨基甲酸系、醛-胺系或者醛-胺系、咪唑啉系、或黄原酸盐系硫化促进剂等。这些硫化促进剂可以单独使用,也可以2种以上并用。其中,其中,优选次磺酰胺系硫化促进剂、噻唑系硫化促进剂和胍系硫化促进剂,更优选次磺酰胺系硫化促进剂。

[0083] 作为次磺酰胺系硫化促进剂,可列举例如可列举例如N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(TBBS)、N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(CBS)、N,N-二环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(DCBS)等。其中,优选N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(TBBS)和N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺(CBS)。

[0084] 作为噻唑系硫化促进剂,可列举例如2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑的环己基胺盐、二-2-苯并噻唑基二硫化物等。其中,优选2-巯基苯并噻唑。

[0085] 作为胍系硫化促进剂,可列举例如1,3-二苄基胍、1,3-二邻甲苯基胍、1-邻甲苯基双胍、二邻苯二酚硼酸盐的二邻甲苯基胍盐、1,3-二邻异丙苯基胍、1,3-二邻联苯基胍、1,3-二邻异丙苯基-2-丙酰基胍等。其中,优选1,3-二苄基胍。

[0086] 含有硫化促进剂时,从确保充分的硫化速度的角度考虑,相对于橡胶成分100质量份,其含量优选为0.5质量份以上,优选1.0质量份以上。此外,从抑制喷霜的角度考虑,硫化促进剂的含量优选为10质量份以下,更优选5质量份以下。

[0087] <橡胶组合物和轮胎的制造>

[0088] 根据本实施方式的胎面用橡胶组合物可以用通常的方法制造。例如可以通过用班伯里密炼机和捏合机、开放式辊炼机等通常的橡胶工业中使用的公知混炼机,混炼交联剂和硫化促进剂以外的前述各成分中的成分之后,向其中加入交联剂和硫化促进剂,进一步地混炼,其后硫化的方法等制造。

[0089] 根据本实施方式的轮胎,可以使用上述胎面用橡胶组合物,通过通常的方法制造。即,通过在轮胎成形机上,将混炼上述的各成分得到的未硫化橡胶组合物按照胎面等轮胎部件的形状挤出加工而得的部件,与其他轮胎部件一起贴合,用通常的方法成形,从而形成未硫化轮胎,在硫化机中加热加压该未硫化轮胎,从而可以制造。

[0090] 本实施方式涉及的轮胎,无特别范畴的限定,优选作为乘用车用轮胎、载重汽车和客车等载重用轮胎、两轮机动车用轮胎、补气保用轮胎、非充气轮胎等,特别适宜作为载重

汽车用的操控用轮胎(最前轮用轮胎)使用。此外,由于根据本实施方式的轮胎的耐磨性能和耐崩裂性能优异,因此,适宜在恶劣道路路面(未铺装的粗糙路面)的行驶。

[0091] 【实施例】

[0092] 基于实施例,具体地说明本发明,但是,本发明并不限于此。

[0093] 对实施例和比较例中使用的各种化学试剂进行说明。

[0094] NR:TSR20

[0095] SBR1:非充油溶液聚合SBR (Mw:50万、苯乙烯含量:10质量%、乙烯基含量:40摩尔%、顺式/反式=0.68)

[0096] SBR2:非充油溶液聚合SBR (Mw:71万、苯乙烯含量:23.5质量%、乙烯基含量:20摩尔%、顺式/反式=0.20)

[0097] BR:宇部兴产株式会社制的UBEPOL BR150B (Mw:44万、高顺式BR、顺式-1,4键含量:96%)

[0098] 炭黑1:东海碳素株式会社制的N134 ($N_2SA:143m^2/g$)

[0099] 炭黑2:卡博特日本株式会社制的SHOBLACK N220 ($N_2SA:114m^2/g$)

[0100] 二氧化硅:赢创德固赛公司制的ULTRASIL VN3 ($N_2SA:175m^2/g$ 、平均一次粒径:15nm)

[0101] 蜡:日本精蜡株式会社制的Ozoace 355

[0102] 防老剂1:大内新兴化学株式会社制的NOCRAC 6C (N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基对苯二胺、6PPD)

[0103] 防老剂2:大内新兴化学株式会社制的NOCRAC RD (聚(2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉))

[0104] 硬脂酸:日油株式会社制的珠状硬脂酸“椿”

[0105] 氧化锌:三井金属矿业株式会社制的氧化锌2号

[0106] 硫:鹤见化学工业株式会社制的粉末硫

[0107] 硫化促进剂:大内新兴化学工业株式会社制的NOCCELER NS (N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺 (TBBS))

[0108] 实施例和比较例

[0109] 根据表1所示的混合配方,用1.7L密闭型班伯里密炼机,将除了硫和硫化促进剂之外的化学试剂混炼5分钟直至到达排出温度170℃,得到混炼物。接着,通过前述班伯里密炼机在排出温度150℃下再次混炼(再练)所得到的混炼物4分钟。接着,使用双轴开放式辊炼机,向所得到的混炼物中添加硫和硫化促进剂,捏和4分钟,直至达到105℃,得到未硫化橡胶组合物。通过将所得到的未硫化橡胶组合物在170℃下加压硫化12分钟,从而制作试验用橡胶组合物。

[0110] 此外,用具备规定形状的模头(die)的挤出机将上述未硫化橡胶组合物挤出成形为轮胎胎面的形状,与其他的轮胎部件一起贴合,形成未硫化轮胎,通过加压硫化,来制造试验用轮胎(12R22.5,载重汽车、客车用轮胎)。

[0111] 对得到的未硫化橡胶组合物、硫化橡胶组合物和试验用轮胎进行下述评价。评价结果如表1所示。

[0112] <粘弹性试验>

[0113] 使用株式会社岩本制作所制的粘弹谱仪VES,在温度70℃、初始应变10%、动态应变2%、频率10Hz的条件下,测定各硫化橡胶组合物的复弹性模量(70℃E*)和 $\tan\delta$ (70℃ $\tan\delta$)。

[0114] <在恶劣道路上行驶时的耐磨性能>

[0115] 将各试验用轮胎安装在最大载重量10吨的载重汽车(2-D车)的全部车轮上。测定在未铺装的,砂石散乱,路面的起伏大的恶劣道路上行驶30000km后的轮胎胎面部的花纹沟深度,求得轮胎花纹沟深度减少1mm时的行驶距离。结果用指数表示,表示指数越大耐磨性越良好。指数用下述的公式求得。

[0116] (耐磨性指数) = (各混合例的轮胎花纹沟减少1mm时的行驶距离) / (比较例1的轮胎花纹沟减少1mm时的行驶距离) × 100

[0117] <断裂伸长率>

[0118] 根据JIS K 6251由各硫化橡胶组合物制作3号哑铃状试验片,实施拉伸试验。测定断裂伸长率(EB),用以比较例1的值作为100的指数表示。显示EB指数越大橡胶组合物的耐崩裂性能越良好。

[0119] 【表1】

[0120] 表1

[0121]

		实施例				比较例
		1	2	3	4	1
混合量 (质量份)	NR	60	60	60	60	60
	SBR1	25	40	25	—	25
	SBR2	—	—	—	25	—
	BR	15		15	15	15
	炭黑1	50	50	50	50	—
	炭黑2	—	—	—	—	54
	二氧化硅	—	—	8	—	8
	蜡	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	防老剂1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	防老剂2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	硬脂酸	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	氧化锌	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	硫	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫化促进剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
评价	70°CCE *	6.5	6.2	7.5	6.0	8.0
	70°Ctan δ	0.10	0.13	0.10	0.13	0.09
	耐磨性能	111	106	113	109	100
	EB指数	111	111	117	111	100

[0122] 由表1的结果可知,具有由本发明的轮胎用橡胶组合物(含有包含规定的苯乙烯丁二烯橡胶、异戊二烯系橡胶和丁二烯橡胶的橡胶成分)构成的胎面的轮胎,在恶劣道路上行驶时的耐磨性能优异,此外耐磨性能和耐崩裂性能的综合性能也得到改善。

[0123] 工业上的使用可能性

[0124] 具有由本发明的胎面用橡胶组合物构成的胎面的轮胎,其耐磨性能,尤其是在恶劣道路上行驶时的耐磨性能优异。