



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106536610 B

(45)授权公告日 2019.07.05

(21)申请号 201580038883.8

杉本洋树

(22)申请日 2015.07.17

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(65)同一申请的已公布的文献号

11247

申请公布号 CN 106536610 A

代理人 黄媛 段承恩

(43)申请公布日 2017.03.22

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08L 9/00(2006.01)

2014-147301 2014.07.18 JP

B60C 1/00(2006.01)

2014-251499 2014.12.12 JP

C08K 3/36(2006.01)

2015-041986 2015.03.04 JP

C08K 5/103(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 5/5415(2006.01)

2017.01.16

C08K 5/548(2006.01)

C08L 25/08(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/JP2015/070564 2015.07.17

JP 特开2013-133401 A,2013.07.08,

(87)PCT国际申请的公布数据

JP 特开平9-309978 A,1997.12.02,

W02016/010143 JA 2016.01.21

CN 102958990 A,2013.03.06,

(73)专利权人 横滨橡胶株式会社

CN 104937023 A,2015.09.23,

地址 日本东京都

JP 特开2011-52090 A,2011.03.17,

(72)发明人 筑岛新 冈美幸 村濑庆介

审查员 周钰丁

权利要求书1页 说明书19页

(54)发明名称

橡胶组合物及使用了该橡胶组合物的充气轮胎

(57)摘要

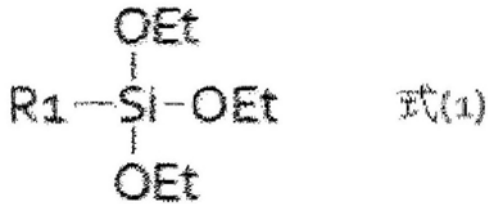
本发明提供提高二氧化硅的分散性,提高滚动阻力性,并且加工性优异的橡胶组合物以及使用了该橡胶组合物的充气轮胎。一种橡胶组合物,其对(A)二烯系橡胶100质量份,配合了:(B)二氧化硅5~200质量份,相对于上述二氧化硅为1~20质量%的(C)含硫硅烷偶联剂,相对于上述二氧化硅为1~20质量%的(D)例如正辛基三乙氧基硅烷,和相对于上述(B)二氧化硅的质量为1~20质量%的(E)来源于碳原子数8~24的脂肪酸的甘油单脂肪酸酯。

1. 一种橡胶组合物,其特征在于,对(A)二烯系橡胶100质量份,配合了:
5~200质量份的(B)二氧化硅,

相对于所述二氧化硅为1~20质量%的(C)含硫硅烷偶联剂,

(D)相对于所述二氧化硅为1~20质量%的(D-1)下述式(1)所示的烷基三乙氧基硅烷、
相对于所述二烯系橡胶100质量份为1~20质量份的(D-2)脂肪酸金属盐、或相对于所述二
烯系橡胶100质量份为0.1~5.0质量份的(D-3)秋兰姆系硫化促进剂,以及

相对于所述(B)二氧化硅的质量为1~20质量%的(E)来源于碳原子数8~24的脂肪酸
的甘油单脂肪酸酯,



式(1)中,R1表示碳原子数1~20的烷基,Et表示乙基。

2. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其特征在于,其进一步配合了下述(1)~(3)的共
聚物和下述(4)的氢化物中的至少1种,

(1) α -蒎烯-芳香族乙烯基化合物共聚物

(2) β -蒎烯-芳香族乙烯基化合物共聚物

(3) 由 α -蒎烯、 β -蒎烯、二聚戊烯构成的组中的至少2种与芳香族乙烯基化合物的共聚
物

(4) 所述(1)~(3)的共聚物的氢化物。

3. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其特征在于,所述(E)甘油单脂肪酸酯的配合量
相对于所述(D)式(1)所示的烷基三乙氧基硅烷为10~1000质量%。

4. 根据权利要求1~3的任一项所述的橡胶组合物,其特征在于,所述(E)甘油单脂肪酸
酯包含不饱和键。

5. 一种充气轮胎,胎面使用了权利要求1~4的任一项所述的橡胶组合物。

橡胶组合物及使用了该橡胶组合物的充气轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶组合物以及使用了该橡胶组合物的充气轮胎,详细地说,涉及提高二氧化硅的分散性,提高滚动阻力性,并且加工性优异的橡胶组合物以及使用了该橡胶组合物的充气轮胎。

背景技术

[0002] 近年来随着对变得日益严格的轮胎高性能化的要求,例如为了获得低滚动阻力性,已知在轮胎中配合二氧化硅的方法。然而,二氧化硅具有下述问题:由于其粒子表面所存在的硅烷醇基形成氢键而具有凝集的倾向,混炼时橡胶组合物的门尼粘度变高,使加工性恶化。

[0003] 为了提高二氧化硅的分散性,添加反应性高的含硫硅烷偶联剂是有利的。然而,这样的含硫硅烷偶联剂由于有未硫化橡胶的焦化等加工上的问题,因此具有不能大量地配合,得不到二氧化硅的充分的分散性,得不到良好的低滚动阻力性这样的课题。

[0004] 另外,作为提高二氧化硅配合橡胶组合物的加工性的现有技术,例如下述专利文献1中公开了,将作为添加剂的脂肪酸和三羟甲基丙烷添加至橡胶的技术。然而,现有技术中,都没有解决橡胶组合物中的上述问题。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2006-52407号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 因此本发明的目的在于提供提高二氧化硅的分散性,提高滚动阻力性,并且加工性优异的橡胶组合物以及使用了该橡胶组合物的充气轮胎。

[0010] 用于解决课题的方法

[0011] 本发明人等反复进行了深入研究,结果发现通过对二烯系橡胶,以特定量配合二氧化硅、含硫硅烷偶联剂、特定的(D)成分和特定的甘油单脂肪酸酯,从而可以解决上述课题,因此可以完成本发明。

[0012] 即本发明如下。

[0013] 1.一种橡胶组合物,其特征在于,对(A)二烯系橡胶100质量份,配合了:

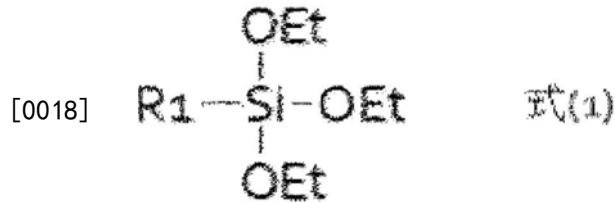
[0014] 5~200质量份的(B)二氧化硅,

[0015] 相对于上述二氧化硅为1~20质量%的(C)含硫硅烷偶联剂,

[0016] (D)相对于上述二氧化硅为1~20质量%的(D-1)下述式(1)所示的烷基三乙氧基硅烷、相对于上述二烯系橡胶100质量份为1~20质量份的(D-2)脂肪酸金属盐、或相对于上述二烯系橡胶100质量份为0.1~5.0质量份的(D-3)秋兰姆系硫化促进剂,以及

[0017] 相对于上述(B)二氧化硅的质量为1~20质量%的(E)来源于碳原子数8~24的脂

肪酸的甘油单脂肪酸酯。



[0019] (式(1)中, R₁表示碳原子数1~20的烷基, Et表示乙基。)

[0020] 2. 根据上述1所述的橡胶组合物, 其特征在于, 其进一步配合了下述(1)~(3)的共聚物和下述(4)的氢化物中的至少1种。

[0021] (1) α-蒎烯-芳香族乙烯基化合物共聚物

[0022] (2) β-蒎烯-芳香族乙烯基化合物共聚物

[0023] (3) 由α-蒎烯、β-蒎烯、二聚戊烯构成的组中的至少2种与芳香族乙烯基化合物的共聚物

[0024] (4) 上述(1)~(3)的共聚物的氢化物。

[0025] 3. 根据上述1所述的橡胶组合物, 其特征在于, 上述(E)甘油单脂肪酸酯的配合量相对于上述(D)式(1)所示的烷基三乙氧基硅烷为10~1000质量%。

[0026] 4. 根据上述1~3的任一项所述的橡胶组合物, 其特征在于, 上述(E)甘油单脂肪酸酯包含不饱和键。

[0027] 5. 一种充气轮胎, 胎面使用了上述1~4的任一项所述的橡胶组合物。

[0028] 发明的效果

[0029] 根据本发明, 由于对(A)二烯系橡胶, 以特定量配合了(B)二氧化硅、(C)含硫硅烷偶联剂、特定的(D)成分和特定的(E)甘油单脂肪酸酯, 从而可以提供提高(B)二氧化硅的分散性, 提高滚动阻力性, 并且加工性优异的橡胶组合物以及使用了该橡胶组合物的充气轮胎。

[0030] 特别是, (D-1)烷基三乙氧基硅烷可以不损害加工性而提供二氧化硅的高分散性, 烷基三乙氧基硅烷由于在二氧化硅-聚合物间不生成键, 因此会使橡胶的增强性降低, 因此担心断裂特性降低, 使耐磨耗性恶化。作为其理由, 认为这是因为含硫硅烷偶联剂对二氧化硅表面的硅烷醇基的反应速度与、烷基三乙氧基硅烷对二氧化硅表面的硅烷醇基的反应速度在两者间相等, 因此含硫硅烷偶联剂的反应量相对地减少。因此在本发明中, 配合了特定的(E)甘油单脂肪酸酯。(E)甘油单脂肪酸酯所具有的2个-OH基吸附于(B)二氧化硅表面的硅烷醇基, 脂肪酸的碳链作为疏水化部位起作用, 分散性提高, 使二氧化硅凝集块变得更细。通过该作用而二氧化硅的表面积增加, 因此与偶联剂的反应位点也增加。另一方面, (E)甘油单脂肪酸酯在二氧化硅表面仅经由氢键而吸附, 因此能够脱离, 不损害硅烷偶联剂的反应。因此, 即使在(D-1)烷基三乙氧基硅烷存在下, 断裂特性也不恶化。

[0031] 此外, (D-2)脂肪酸金属盐虽然可以提高二氧化硅的分散性, 但是对橡胶的增塑化效果高, 硬度降低, 轮胎的操纵稳定性恶化。即认为, 脂肪酸金属盐在橡胶中形成胶束那样的聚集体, 变形时该聚集体崩溃, 因此发挥增塑效果, 但如果在这样的体系中配合(E)甘油单脂肪酸酯, 则在脂肪酸金属盐的聚集时该酯共存, 阻碍聚集体的形成, 因此可以抑制增塑效果, 抑制橡胶的低硬度化。还可以避免由二氧化硅大量配合带来的加工性的恶化。

[0032] 此外, (D-3) 秋兰姆系硫化促进剂具有易于吸附于二氧化硅的表面, 使硫化速度放慢这样的问题, (E) 甘油单脂肪酸酯可以发挥使硫化促进剂向二氧化硅表面的吸附量减少的效果, 抑制硫化速度的降低。此外, 由于不需要增加硫化促进剂的量, 因此也可避免焦烧的恶化、耐弯曲疲劳性的恶化。

[0033] 特别是, 在 (E) 甘油单脂肪酸酯的烷基链为不饱和的情况下, 不饱和键成为与硫的反应位点, 使聚合物的交联密度相对地降低, 抑制多余的交联, 因此能够提高断裂强度、断裂伸长率。

具体实施方式

[0034] 以下, 进一步详细地说明本发明。

[0035] (A) 二烯系橡胶

[0036] 本发明所使用的 (A) 二烯系橡胶可以使用通常的橡胶组合物中可以配合的任意的二烯系橡胶, 可举出例如, 天然橡胶 (NR)、异戊二烯橡胶 (IR)、丁二烯橡胶 (BR)、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶 (SBR)、丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶 (NBR) 等。它们可以单独使用, 也可以将2种以上并用。此外, 其分子量、微观结构没有特别限制, 可以被胺、酰胺、甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基、羧基、羟基等末端改性, 也可以被环氧化。

[0037] 在这些二烯系橡胶中, 从本发明的效果方面出发, 二烯系橡胶优选为 SBR、BR。

[0038] (B) 二氧化硅

[0039] 作为本发明所使用的二氧化硅, 可以将干式二氧化硅、湿式二氧化硅、胶态二氧化硅和沉降二氧化硅等已知一直以来在橡胶组合物中所使用的任意的二氧化硅单独使用或将2种以上组合使用。

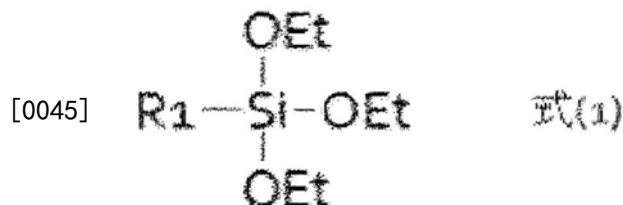
[0040] 另外本发明中, 从本发明的效果进一步提高这样的观点出发, 二氧化硅的氮吸附比表面积 (N_2SA) 优选为 $100 \sim 400 \text{m}^2/\text{g}$, 进一步优选为 $150 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ 。氮吸附比表面积 (N_2SA) 是按照 JIS K6217-2 而求出的值。

[0041] (C) 含硫硅烷偶联剂

[0042] 本发明所使用的含硫硅烷偶联剂只要能够用于配合二氧化硅的橡胶组合物即可, 可以例示例如双-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷、3-辛酰基硫代丙基三乙氧基硅烷等。

[0043] (D-1) 烷基三乙氧基硅烷

[0044] 本发明所使用的烷基三乙氧基硅烷为下述式 (1) 所示的化合物。



[0046] (式 (1) 中, R_1 表示碳原子数 1~20 的烷基, Et 表示乙基。)

[0047] 硅烷化合物。

[0048] 这里, 作为 R_1 的碳原子数 1~20 的烷基, 其中, 优选为碳原子数 7~20 的烷基, 具体

而言,可举出庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等。其中,从与二烯系橡胶的相容性的观点出发,进一步优选为碳原子数8~10的烷基,特别优选为辛基、壬基。

[0049] 通过使用(D-1)烷基三乙氧基硅烷,从而发挥抑制二氧化硅的凝集、粘度上升的效果。

[0050] (D-2) 脂肪酸金属盐

[0051] 作为本发明所使用的脂肪酸金属盐,可举出例如碳原子数3~30的饱和或不饱和脂肪酸的金属盐。作为脂肪酸,作为优选的脂肪酸,可举出例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸等。此外,作为形成这些脂肪酸的盐的金属,可举出选自K、Ca、Na、Mg、Zn、Co、Ni、Ba、Fe、Al、Cu和Mn中的至少1种金属,特别优选为Zn、K、Ca。

[0052] (D-3) 秋兰姆系硫化促进剂

[0053] 作为本发明所使用的秋兰姆系硫化促进剂,可举出例如,二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、二硫化四苄基秋兰姆、二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆、单硫化四甲基秋兰姆、四硫化双五亚甲基秋兰姆等,其中优选为二硫化四甲基秋兰姆。

[0054] (E) 甘油单脂肪酸酯

[0055] 本发明所使用的(E)甘油单脂肪酸酯是来源于碳原子数8~24的脂肪酸的单甘油酯。

[0056] 作为脂肪酸,具体而言,可举出辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、油酸、花生酸、山茶酸、木蜡酸等直链脂肪酸类。

[0057] 甘油单脂肪酸酯可以使用1种,也可以并用2种以上。

[0058] 从本发明的效果提高这样的观点出发,上述脂肪酸优选为硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸。

[0059] (橡胶组合物的配合比例)

[0060] 本发明的橡胶组合物的特征在于,对(A)二烯系橡胶100质量份,配合了:

[0061] 5~200质量份的(B)二氧化硅,

[0062] 相对于上述二氧化硅为1~20质量%的(C)含硫硅烷偶联剂,

[0063] (D)相对于上述二氧化硅为1~20质量%的(D-1)下述式(1)所示的烷基三乙氧基硅烷、相对于上述二烯系橡胶100质量份为1~20质量份的(D-2)脂肪酸金属盐、或相对于上述二烯系橡胶100质量份为0.1~5.0质量份的(D-3)秋兰姆系硫化促进剂,以及

[0064] 相对于上述(B)二氧化硅的质量为1~20质量%的(E)来源于碳原子数8~24的脂肪酸的甘油单脂肪酸酯。

[0065] 如果(B)二氧化硅的配合量小于5质量份,则增强性恶化,如果超过200质量份,则加工性恶化。

[0066] 如果(C)含硫硅烷偶联剂的合作量相对于(B)二氧化硅小于1质量%,则配合量过少而不能发挥本发明的效果。相反地如果超过20质量%,则焦烧恶化。

[0067] 如果(D-1)烷基三乙氧基硅烷的合作量相对于(B)二氧化硅小于1质量%,则配合量过少而不能发挥本发明的效果。相反地如果超过20质量%,则断裂强度、断裂伸长率恶化。

[0068] 如果(D-2)脂肪酸金属盐的合作量小于1质量份,则二氧化硅的分散性恶化。相反

地如果超过20质量份,则加工性恶化。

[0069] 如果(D-3)秋兰姆系硫化促进剂的配合量小于0.1质量份,则配合量过少而不能发挥本发明的效果。相反地如果超过5.0质量份,则耐焦烧性、耐弯曲疲劳性恶化。

[0070] 如果(E)甘油单脂肪酸酯的配合量相对于(B)二氧化硅小于1质量%,则配合量过少而不能发挥本发明的效果。相反地如果超过20质量%,则断裂强度、断裂伸长率恶化。

[0071] (B)二氧化硅的进一步优选的配合量是相对于(A)二烯系橡胶100质量份为50~150质量份。

[0072] (C)含硫硅烷偶联剂的进一步优选的配合量是相对于(B)二氧化硅为2~15质量%。

[0073] (D-1)烷基三乙氧基硅烷的进一步优选的配合量是相对于(B)二氧化硅为2~10质量%。

[0074] (D-2)脂肪酸金属盐的进一步优选的配合量是相对于二烯系橡胶100质量份为1~10质量份。

[0075] (D-3)秋兰姆系硫化促进剂的进一步优选的配合量是相对于(A)二烯系橡胶100质量份为0.1~3质量份。

[0076] (E)甘油单脂肪酸酯的进一步优选的配合量是相对于(B)二氧化硅为1~10质量%。

[0077] 这里本发明中,从防止未硫化橡胶的焦化、断裂特性的提高的观点出发,优选(E)甘油单脂肪酸酯的配合量相对于(D-1)烷基三乙氧基硅烷为10~1000质量%。进一步优选的上述比例为20~500质量%。

[0078] 此外本发明中,以进一步提高断裂特性作为目的,优选进一步配合了下述(1)~(3)的共聚物 and 下述(4)的氢化物中的至少1种。

[0079] (1) α -蒎烯-芳香族乙烯基化合物共聚物

[0080] (2) β -蒎烯-芳香族乙烯基化合物共聚物

[0081] (3) 由 α -蒎烯、 β -蒎烯、二聚戊烯构成的组中的至少2种与芳香族乙烯基化合物的共聚物

[0082] (4) 上述(1)~(3)的共聚物的氢化物。

[0083] 构成上述共聚物的芳香族乙烯基化合物可举出例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯,优选使用苯乙烯。

[0084] 上述共聚物的配合量优选相对于(A)二烯系橡胶100重量份为3~30重量份。

[0085] (其它成分)

[0086] 本发明的橡胶组合物中,除了上述成分以外,可以配合硫化或交联剂;硫化或交联促进剂;氧化锌、炭黑、粘土、滑石、碳酸钙那样的各种填充剂;防老剂;增塑剂等橡胶组合物中一般所配合的各种添加剂,这样的添加剂可以利用一般的方法进行混炼制成组合物,用于硫化或交联。这些添加剂的配合量只要不违背本发明的目的,可以为以往的一般的配合量。

[0087] 此外本发明的橡胶组合物适合于按照以往的充气轮胎的制造方法来制造充气轮胎,可以适用于胎面。

[0088] 实施例

[0089] 以下,通过实施例和比较例进一步说明本发明,但本发明不限于下述例。

[0090] 标准例1、实施例1~2和比较例1~7

[0091] 样品的调制

[0092] 在表1所示的配合(质量份)中,将除了硫化促进剂和硫黄以外的成分在1.7升的密闭式班伯里密炼机中混炼5分钟,然后使混炼物排出至密炼机外,使其质量冷却,在该班伯里密炼机中添加硫化促进剂和硫黄,进一步混炼,获得了橡胶组合物。接下来将所得的橡胶组合物在规定的模具中在160℃加压硫化20分钟,获得硫化橡胶试验片,采用以下所示的试验法测定未硫化的橡胶组合物和硫化橡胶试验片的物性。

[0093] 门尼粘度:按照JIS K6300,测定100℃时的未硫化橡胶的粘度。结果以标准例1的值设为100以指数表示。该值越低则表示粘度越低,加工性越良好。

[0094] 门尼焦烧:按照JIS K6300,在125℃进行了试验。结果以标准例1的值设为100以指数表示。该值越高,则表示焦化性越优异。

[0095] 断裂强度:按照JIS K 6251,在室温进行了试验。结果以标准例1的值设为100以指数表示。该值越高,则表示增强性越优异。

[0096] 断裂伸长率:按照JIS K 6251,在室温进行了试验。结果以标准例1的值设为100以指数表示。该值越高,则表示耐摩耗性越优异。

[0097] 将结果一并示于表1中。

[0098] [表1]

[0099]

表 1

	标准例 1	比较例 1	实施例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	实施例 2	比较例 6	比较例 7
SBR *1	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0
BR *2	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
二氧化硅 *3	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
炭黑 *4	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硅烷偶联剂 *5	7.2	7.2	7.2	7.2	13.2	—	—	7.2	7.2	7.2
烷基三乙氧基硅烷 *6	—	2.7	2.7	—	—	7.2	—	2.7	2.7	2.7
氧化锌 *7	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硬脂酸 *8	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
防老剂 *9	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
工艺油 *10	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
化合物—1 *11	—	—	6.0	6.0	—	6.0	13.2	—	—	—
化合物—2 *12	—	—	—	—	—	—	—	6.0	—	—
化合物—3 *13	—	—	—	—	—	—	—	—	6.0	—
化合物—4 *14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.0
硫黄 *15	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
硫化促进剂-1 *16	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
硫化促进剂-2 *17	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
测定结果										
门尼粘度	100	90	80	105	80	110	120	75	100	100
门尼焦烧	100	100	105	100	75	150	195	110	80	100
断裂强度	100	95	105	110	110	60	50	110	105	90
断裂伸长率	100	105	110	110	90	180	190	120	95	105

[0100] *1: SBR(旭化成(株)制タフデン3830, 充油量=相对于SBR100质量份为37.5质量份)

- [0101] * 2:BR(日本ゼオン(株)制Nipol BR1220)
- [0102] * 3:二氧化硅(ローディア社制Zeosil 1165MP,氮吸附比表面积(N₂SA)=165m²/g)
- [0103] * 4:炭黑(キャボットジャパン(株)制シヨウブラックN339,氮吸附比表面积(N₂SA)=90m²/g)
- [0104] * 5:硅烷偶联剂(エボニックデグッサ社制Si69,双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物)
- [0105] * 6:烷基三乙氧基硅烷(信越化学(株)制KBE-3083,正辛基三乙氧基硅烷)
- [0106] * 7:氧化锌(正同化学工业(株)制氧化锌3种)
- [0107] * 8:硬脂酸(日油(株)制硬脂酸YR)
- [0108] * 9:防老剂(Solutia Europe社制Santoflex 6PPD)
- [0109] * 10:工艺油(昭和シェル石油(株)制エキストラクト4号S)
- [0110] * 11:化合物-1(シグマアルドリッチ社制单硬脂酸甘油酯)
- [0111] * 12:化合物-2(シグマアルドリッチ社制单油酸甘油酯)
- [0112] * 13:化合物-3(シグマアルドリッチ社制甘油)
- [0113] * 14:化合物-4(シグマアルドリッチ社制三硬脂酸甘油酯)
- [0114] * 15:硫黄(轻井泽精炼所社制油处理硫黄)
- [0115] * 16:硫化促进剂-1(大内新兴化学工业(株)制ノクセラ- CZ-G)
- [0116] * 17:硫化促进剂-2(Flexsys社制Perkacit DPG)
- [0117] 由上述表1的结果明确可知,由实施例1和2获得的橡胶组合物,由于对(A)二烯系橡胶,以特定量配合了(B)二氧化硅、(C)含硫硅烷偶联剂、(D-1)烷基三乙氧基硅烷和特定的(E)甘油单脂肪酸酯,因此相对于未配合上述(D)和(E)的标准例1,(B)二氧化硅的分散性提高,断裂特性提高,也防止了硫黄的焦化的问题。
- [0118] 比较例1是在标准例1所记载的橡胶组合物中配合有(D-1)烷基三乙氧基硅烷的例子,但断裂强度恶化了。
- [0119] 比较例2是在标准例1所记载的橡胶组合物中配合有(E)甘油单脂肪酸酯的例子,但门尼粘度恶化了。
- [0120] 比较例3是增加了标准例1所记载的橡胶组合物中的(C)含硫硅烷偶联剂的量的例子,但断裂伸长率和焦烧恶化了。
- [0121] 比较例4未配合(C)含硫硅烷偶联剂,因此断裂强度和门尼粘度恶化了。
- [0122] 比较例5是未配合(C)含硫硅烷偶联剂和(D-1)烷基三乙氧基硅烷,增加了(E)甘油单脂肪酸酯的量的例子,因此断裂强度和门尼粘度恶化了。
- [0123] 比较例6是未配合(E)甘油单脂肪酸酯,取而代之配合有甘油的例子,因此断裂伸长率和焦烧恶化了。
- [0124] 比较例7是未配合(E)甘油单脂肪酸酯,取而代之配合有三硬脂酸甘油酯的例子,因此断裂强度恶化了。
- [0125] 实施例3~7和比较例8~11
- [0126] 将(E)甘油单脂肪酸酯相对于(B)二氧化硅的配合量进行各种变更,除此以外,重复上述例。将结果示于表2中。另外,上述标准例1、实施例1、比较例1的结果也一并记载于表2。

[0127] 实施例8~9和比较例12

[0128] 在添加了树脂的体系中,研究(E)甘油单脂肪酸酯的配合的效果。除此以外,重复上述例。将结果一并示于表2中。

[0129] [表2]

[0130]

表2

	标准例 1	比较例 1	比较例 8	实施例 3	实施例 1	实施例 4	比较例 9	比较例 10	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 11	比较例 12	实施例 8	实施例 9
SBR *1	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0
BR *2	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
二氧化硅 *3	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
炭黑 *4	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硅烷偶联剂 *5	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
烷基三氧基硅烷 *6	—	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
氧化锌 *7	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硬脂酸 *8	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
防老剂 *9	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
工艺油 *10	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
化合物-1 *11	—	—	0.1	1.0	6.0	10.0	30.0	—	—	—	—	—	—	6.0	—
化合物-1相对于二氧化硅的比率(质量%)	—	—	0.1	1.1	6.7	11.1	33.3	—	—	—	—	—	—	6.7	—
化合物-2 *12	—	—	—	—	—	—	—	0.1	1.0	6.0	10.0	30.0	—	—	6.0
化合物-2相对于二氧化硅的比率(质量%)	—	—	—	—	—	—	—	0.1	1.1	6.7	11.1	33.3	—	—	6.7
树脂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10.0	10.0	10.0
硫黄 *15	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
硫化促进剂-1 *16	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
硫化促进剂-2 *17	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
测定结果															
门尼粘度	100	90	90	85	80	75	65	90	80	75	70	45	105	75	65
门尼焦烧	100	100	100	100	105	115	130	100	105	110	120	145	100	105	115
断裂强度	100	95	95	100	105	105	85	95	105	110	115	90	105	110	115
断裂伸长率	100	105	105	105	110	125	140	105	110	115	140	170	95	110	125

[0131] 树脂: (ヤスハラケミカル(株) 制萘烯苯乙烯树脂T0-125)

[0132] 根据表2的结果,比较例1、8、10中,由于未配合(E)甘油单脂肪酸酯,或配合量小于本发明所规定的下限,因此断裂强度恶化了。

[0133] 与此相对,实施例3、5中,由于(E)甘油单脂肪酸酯的配合量在本发明所规定的范围内,因此未使焦烧恶化而门尼粘度和断裂伸长率提高了。实施例4、6、7是增加了(E)甘油单脂肪酸酯的配合量的例子,各物性进一步提高了。

[0134] 比较例9、11中,由于(E)甘油单脂肪酸酯的配合量超过本发明所规定的上限,因此断裂强度恶化了。

[0135] 比较例12是未配合(E)甘油单脂肪酸酯而配合有树脂的例子,但断裂伸长率和门尼粘度恶化了。

[0136] 与此相对,实施例8、9中,在本发明所规定的范围内配合有(E)甘油单脂肪酸酯,因此与比较例12的结果相比,全部物性都提高了。

[0137] 实施例10~15和比较例13~16

[0138] 将(E)甘油单脂肪酸酯相对于(D-1)烷基三乙氧基硅烷的配合量进行各种变更,除此以外,重复上述例。将结果示于表3中。另外,上述标准例1的结果也一并记载于表3中。

[0139] [表3]

[0140]

表3

	标准例 1	实施例 10	实施例 11	实施例 12	比较例 13	比较例 14	实施例 13	实施例 14	实施例 15	比较例 15	比较例 16
SBR *1	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0
BR *2	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
二氧化硅 *3	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
炭黑 *4	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硅烷偶联剂 *5	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
烷基三乙氧基硅烷 *6	—	1.0	4.0	5.0	0.1	5.9	1.0	4.0	5.0	0.1	5.9
氧化锌 *7	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硬脂酸 *8	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
防老剂 *9	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
工艺油 *10	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
化合物—1 *11	6.0	5.0	2.0	1.0	5.9	0.1	—	—	—	—	—
化合物—1相对于烷基三乙氧基硅烷的比率(质量%)	—	500	50	20	5900	2	—	—	—	—	—
化合物—2 *12	—	—	—	—	—	—	5.0	2.0	1.0	5.9	0.1
化合物—2相对于烷基三乙氧基硅烷的比率(质量%)	—	—	—	—	—	—	500	50	20	5900	2
硫黄 *15	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
硫化促进剂-1 *16	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
硫化促进剂-2 *17	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
测定结果											
门尼粘度	100	100	100	95	105	95	95	90	90	105	100
门尼焦烧	100	100	100	105	100	100	105	105	110	105	100
断裂强度	100	110	105	100	100	95	115	115	105	95	95
断裂伸长率	100	105	105	105	100	100	120	110	115	95	95

[0141] 根据表3的结果,实施例10~15中,(E)甘油单脂肪酸酯的配合量相对于(D-1)烷基三乙氧基硅烷在10~1000质量%的范围内,因此各种物性改良了。

[0142] 比较例13、15中, (D-1) 烷基三乙氧基硅烷的配合量小于本发明所规定的下限, 因此门尼粘度恶化, 其它物性也未改良。

[0143] 比较例14、16中, (E) 甘油单脂肪酸酯的配合量小于本发明所规定的下限, (E) 甘油单脂肪酸酯的配合量相对于 (D-1) 烷基三乙氧基硅烷为约2质量%, 因此断裂强度恶化了。

[0144] 标准例2、实施例16~24和比较例17~24

[0145] 样品的调制

[0146] 在表4所示的配合(质量份)中, 将除了硫化促进剂和硫黄以外的成分在1.7升的密闭式班伯里密炼机中混炼5分钟, 使橡胶排出至密炼机外, 使其室温冷却。接着, 将该橡胶再次加入该密炼机中, 添加硫化促进剂和硫黄进一步混炼, 获得了橡胶组合物。接下来将所得的橡胶组合物在规定的模具中在160℃加压硫化20分钟, 获得硫化橡胶试验片, 采用以下所示的试验法测定未硫化的橡胶组合物和硫化橡胶试验片的物性。

[0147] 门尼粘度: 使用上述橡胶组合物, 按照JIS K6300, 测定100℃时的未硫化橡胶的粘度。结果以标准例2的值设为100以指数表示。指数越小, 则表示粘度越低, 加工性越良好。另外, 在调制橡胶组合物之后, 在室温保存1周, 然后使用其进行了测定上述门尼粘度的实验。

[0148] 轮胎滚动阻力性: JIS D 4324:2009, 按照乘用车用条件以80km/h进行了试验。结果以标准例2的值设为100以指数表示。指数越小, 则表示为低滚动阻力性。

[0149] 轮胎操纵稳定性: 准备在胎面中装入有硫化橡胶试验片的真车, 由汽车检测员进行感官评价, 通过下述评价基准进行了评价。A: 优, B: 良, C: 可。

[0150] 佩恩效应(Payne effect): 使用未硫化的组合物, 按照ASTM P6204, RPA2000中测定了G' (0.56%应变)。结果以标准例2的值设为100以指数表示。指数越小, 意味着二氧化硅的分散性越高。

[0151] 将结果一并示于表4中。

[0152] [表4]

量份)

- [0155] * 19:BR(日本ゼオン(株)制Nipol BR1220)
- [0156] * 20:二氧化硅(ローディア社制Zeosil 1165GR,氮吸附比表面积(N₂SA)=165m²/g)
- [0157] * 21:炭黑(キャボットジャパン(株)制ショウブラックN339,氮吸附比表面积(N₂SA)=90m²/g)
- [0158] * 22:硅烷偶联剂(Evonik Degussa社制Si69,双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物)
- [0159] * 23:氧化锌(正同化学工业(株)制氧化锌3种)
- [0160] * 24:硬脂酸(日油(株)制珠硬脂酸YR)
- [0161] * 25:防老剂(Solutia Europe社制Santoflex 6PPD)
- [0162] * 26:工艺油(昭和シェル石油(株)制エキストラクト4号S)
- [0163] * 27-1:硬脂酸锌(东京化成工业(株)制)
- [0164] * 27-2:硬脂酸钾
- [0165] * 27-3:硬脂酸钙
- [0166] * 27-4:硬脂酸钠
- [0167] * 27-5:硬脂酸镁
- [0168] * 28-1:甘油单脂肪酸酯-1(シグマアルドリッチ制单硬脂酸甘油酯)
- [0169] * 28-2:甘油单脂肪酸酯-2(单油酸甘油酯)
- [0170] * 28-3:甘油单脂肪酸酯-3(单山~~茶~~酸甘油酯)
- [0171] * 29-1:比较脂肪酸酯-1(シグマアルドリッチ制甘油)
- [0172] * 29-2:比较脂肪酸酯-2(单丁酸甘油酯)
- [0173] * 30:硫黄(轻井泽精炼所社制油处理硫黄)
- [0174] * 31:硫化促进剂-1(大内新兴化学工业(株)制ノクセラ-CZ-G)
- [0175] * 32:硫化促进剂-2(Flexsys社制Perkacit DPG)

[0176] 根据上述表4的结果,如果将标准例2与比较例17进行比较,则比较例17的组合物由于配合有由硬脂酸锌构成的加工助剂,因此加工性改良了,但是硬度降低,轮胎操纵稳定性恶化了。

[0177] 与此相对,实施例16~24中,对二烯系橡胶,以特定量配合了具有特定的比表面积的二氧化硅、硅烷偶联剂、特定的甘油单脂肪酸酯和脂肪酸金属盐,因此显示良好的加工性,此外由于二氧化硅的高分散化而显示出优异的低滚动阻力性。进一步抑制硬度的降低,确保了优异的轮胎操纵稳定性。

[0178] 比较例18中,由于未配合脂肪酸金属盐,因此加工性恶化了。

[0179] 比较例19是代替甘油单脂肪酸酯而使用了甘油的例子,因此加工性、滚动阻力性恶化,轮胎操纵稳定性未观察到改善。

[0180] 比较例20是使用了单丁酸甘油酯的例子,因此佩恩效应恶化了。此外,滚动阻力性、轮胎操纵稳定性未观察到改善。

[0181] 比较例21中,脂肪酸金属盐的配合量小于本发明所规定的下限,因此加工性恶化了。

[0182] 比较例22中,脂肪酸金属盐的配合量超过本发明所规定的上限,因此轮胎操纵稳定性未观察到改善。

[0183] 比较例23中,甘油单脂肪酸酯的配合量小于本发明所规定的下限,因此滚动阻力性、轮胎操纵稳定性、佩恩效应未观察到改善。

[0184] 比较例24中,甘油单脂肪酸酯的配合量超过本发明所规定的上限,因此加工性、滚动阻力性恶化了。

[0185] 标准例3、实施例25~26、28~34和比较例25~35

[0186] 样品的调制

[0187] 在表5和6所示的配合(质量份)中,将除了硫化促进剂和硫黄以外的成分在1.7升的密闭式班伯里密炼机中混炼5分钟,使橡胶排出至密炼机外,使其室温冷却。接着,将该橡胶再次加入该密炼机中,添加硫化促进剂和硫黄进一步混炼,获得了橡胶组合物。接下来将所得的橡胶组合物在规定的模具中在160℃加压硫化20分钟,获得硫化橡胶试验片,采用以下所示的试验法测定未硫化的橡胶组合物和硫化橡胶试验片的物性。

[0188] 硫化速度:按照JIS 6300,利用振动式盘硫化试验机,以振幅1度、160℃测定达到95%的硫化度的时间(T95,分钟)。结果以标准例3的值设为100以指数表示。该值越小,则表示硫化速度越快,生产性越优异。

[0189] 耐弯曲疲劳性:按照JIS K6251,使用JIS 3号哑铃状样品,以应变率60%施与循环应变,测定直至断裂为止的次数。结果以标准例3的值设为100以指数表示。指数越大,则表示耐弯曲疲劳性越优异。

[0190] 硬度:按照JIS K6253,在20℃进行了试验。结果以标准例3的值设为100以指数表示。指数越大,则表示硬度越高。

[0191] $\tan\delta$ (60℃):按照JIS K6394,在60℃进行了试验。结果以标准例3的值设为100以指数表示。指数越小,则表示为低发热性。

[0192] 将结果一并示于表5和6中。

[0193] [表5]

[0194]

表5

	标准例 3	比较例 25	比较例 26	比较例 27	实施例 25	实施例 26	比较例 28	比较例 29	比较例 30	实施例 27
SBR *33	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0
BR *34	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
二氧化硅-1 *35	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	—	50.0	90.0
二氧化硅-2 *36	—	—	—	—	—	—	—	90.0	—	—
炭黑 *37	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硅烷偶联剂-1 *38	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
氧化锌 *39	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硬脂酸 *40	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
防老剂 *41	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
工艺油 *42	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	20.0	10.0	30.0
甘油单脂脂肪酸酯-1 *43	—	—	—	6.0	6.0	6.0	—	6.0	6.0	6.0
甘油单油酸酯-2 *43'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
甘油单山萘酸酯-3 *43''	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比较脂脂肪酸酯-1 *44	—	—	—	—	—	—	6.0	—	—	—
比较脂脂肪酸酯-2 *44'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硫黄 *45	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫化促进剂-1(CZ) *46	2.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0
硫化促进剂-2(DPG) *47	—	0.8	1.0	—	0.8	—	0.8	0.8	0.8	0.8
硫化促进剂-3(TOT-N) *48	—	0.2	0.4	—	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2
硫化促进剂-4(TT) *48'	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硫化促进剂-5(TBzTD) *48''	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硫化促进剂-6(Vulcuren) *48'''	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硅烷偶联剂-2 *49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.0
测定结果										
T95	100	95	90	105	85	80	90	85	85	80
耐弯曲疲劳性	100	95	85	105	105	105	95	105	105	110
硬度(20°C)	100	100	105	100	100	105	95	85	80	105
tan δ (60°C)	100	95	90	95	85	85	110	90	90	70

[0195]

[表6]

[0196]

表6

	标准例3	实施例28	实施例29	比较例31	实施例30	实施例31	实施例32	比较例32	实施例32	比较例33	实施例34	比较例34	实施例35
SBR *33	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0
BR *34	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
二氧化硅-1 *35	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
二氧化硅-2 *36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
炭黑 *37	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硅烷偶联剂-1 *38	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
氧化锌 *39	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硬脂酸 *40	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
防老剂 *41	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
工艺油 *42	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
甘油单脂肪酸酯-1 *43	—	—	—	—	6.0	6.0	6.0	0.1	6.0	30.0	6.0	6.0	6.0
甘油单脂肪酸酯-2 *43'	—	6.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
甘油单山梨酸酯-3 *43''	—	—	6.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比较脂肪酸酯-1 *44	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比较脂肪酸酯-2 *44'	—	—	—	6.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硫黄 *45	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫化促进剂-1(CZ) *46	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫化促进剂-2(DPG) *47	—	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
硫化促进剂-3(TOT-N) *48	—	0.2	0.2	0.2	—	—	—	0.2	0.2	0.2	0.05	0.5	6.5
硫化促进剂-4(TT) *48'	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
硫化促进剂-5(TBzTD) *48''	—	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—
硫化促进剂-6(Vulcuren) *48'''	—	—	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—
硅烷偶联剂-2 *49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
测定结果													
T95	100	80	90	90	80	70	90	95	85	70	105	60	45
耐弯曲疲劳性	100	110	105	100	105	105	120	95	105	90	110	105	40
硬度(20℃)	100	105	100	95	100	105	100	100	105	100	95	100	110
tan δ (60℃)	100	80	85	105	80	80	85	95	80	105	105	80	75

[0197] 量份)

* 33: SBR (旭化成 (株) 制タフデン3830, 充油量 = 相对于SBR100质量份为37.5质量份)

- [0198] * 34:BR(日本ゼオン(株)制Nipol BR1220)
- [0199] * 35:二氧化硅-1((Evonik Degussa社制Ultrasil 9000GR,BET比表面积=235m²/g)
- [0200] * 36:二氧化硅-2(ローディア社制Zeosil 1165GR,氮吸附比表面积(N₂SA)=165m²/g)
- [0201] * 37:炭黑(キャボットジャパン(株)制シヨウブラックN339,氮吸附比表面积(N₂SA)=90m²/g)
- [0202] * 38:硅烷偶联剂-1(Evonik Degussa社制Si69,双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物)
- [0203] * 39:氧化锌(正同化学工业(株)制氧化锌3种)
- [0204] * 40:硬脂酸(日油(株)制珠硬脂酸YR)
- [0205] * 41:防老剂(Solutia Europe社制Santoflex 6PPD)
- [0206] * 42:工艺油(昭和シェル石油(株)制エキストラクト4号S)
- [0207] * 43:甘油单脂肪酸酯-1(シグマアルドリッチ制单硬脂酸甘油酯)
- [0208] * 43':甘油单脂肪酸酯-2(单油酸甘油酯)
- [0209] * 43'':甘油单脂肪酸酯-3(单山~~茶~~酸甘油酯)
- [0210] * 44:比较脂肪酸酯-1(シグマアルドリッチ制甘油)
- [0211] * 44':比较脂肪酸酯-2(单丁酸甘油酯)
- [0212] * 45:硫黄(轻井泽精炼所社制油处理硫黄)
- [0213] * 46:硫化促进剂-1(大内新兴化学工业(株)制ノクセラ- CZ-G,次磺酰胺系)
- [0214] * 47:硫化促进剂-2(Flexsys社制Perkacit DPG,二苯基胍系)
- [0215] * 48:硫化促进剂-3(大内新兴化学工业(株)制ノクセラ-TOT-N,秋兰姆系)
- [0216] * 48':硫化促进剂-4(大内新兴化学工业(株)制ノクセラ-TT,秋兰姆系)
- [0217] * 48'':硫化促进剂-5(大内新兴化学工业(株)制ノクセラ-TBzTD,秋兰姆系)
- [0218] * 48''':硫化促进剂-6(Lanxess社制Vulcuren,秋兰姆系)
- [0219] * 49:硅烷偶联剂-2(正辛基三乙氧基硅烷(信越化学工业(株)制KBE-3083)
- [0220] 由下表5和6的结果可知,实施例25~26、28~34的橡胶组合中,对二烯系橡胶,以特定量配合了具有特定的比表面积的二氧化硅、硅烷偶联剂、特定的甘油单脂肪酸酯和秋兰姆系硫化促进剂,因此与标准例相比,即使大量配合高比表面积的二氧化硅,也提高其分散性,不降低硫化速度,耐弯曲疲劳性优异,维持或提高了硬度和发热性。
- [0221] 与此相对,比较例25~26中,由于未配合特定的甘油单脂肪酸酯,因此成为耐弯曲疲劳性差的结果。
- [0222] 比较例27中,由于未配合秋兰姆系硫化促进剂,因此硫化速度恶化了。
- [0223] 比较例28是代替甘油单脂肪酸酯而使用了甘油的例子,因此耐弯曲疲劳性、硬度和发热性都受损了。
- [0224] 比较例29中,二氧化硅的氮吸附比表面积(N₂SA)小于200m²/g,因此硬度降低了。
- [0225] 比较例30中,二氧化硅的配合量小于本发明所规定的下限,因此硬度降低了。
- [0226] 比较例31是配合有甘油单丁酸酯的例子,因此硬度降低了。
- [0227] 比较例32中,甘油单脂肪酸酯的配合量小于本发明所规定的下限,因此耐弯曲疲

劳性恶化了。

[0228] 比较例33中,甘油单脂肪酸酯的配合量超过本发明所规定的上限,因此耐弯曲疲劳性和发热性恶化了。

[0229] 比较例34中,秋兰姆系硫化促进剂的配合量小于本发明所规定的下限,因此硫化速度、硬度和发热性恶化了。

[0230] 比较例35中,秋兰姆系硫化促进剂的配合量超过本发明所规定的上限,因此耐弯曲疲劳性恶化了。

[0231] 实施例27

[0232] 实施例25中,进一步配合3.0质量份的正辛基三乙氧基硅烷(信越化学工业(株)制KBE-3083),重复实施例25。

[0233] 将其结果一并示于表5中。可知硫化速度和发热性进一步改良了。