



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107531951 B

(45)授权公告日 2020.09.11

(21)申请号 201680026027.5
 (22)申请日 2016.06.10
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 107531951 A
 (43)申请公布日 2018.01.02
 (30)优先权数据
 2015-119775 2015.06.12 JP
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日
 2017.11.03
 (86)PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2016/067428 2016.06.10
 (87)PCT国际申请的公布数据
 W02016/199915 JA 2016.12.15
 (73)专利权人 横滨橡胶株式会社
 地址 日本东京都
 (72)发明人 关根优子 芦浦诚 酒井亮介
 八柳史

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
 11247
 代理人 田欣 段承恩

(51)Int.Cl.
 C08L 9/06(2006.01) (续)

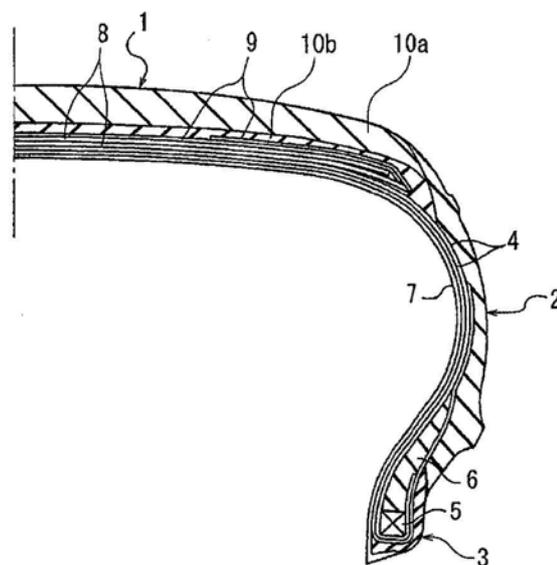
(56)对比文件
 US 6362272 B1,2002.03.26
 JP 特开2000-38423 A,2000.02.08
 WO 2014/104381 A1,2014.07.03
 CN 102268150 A,2011.12.07
 US 4580609 A,1986.04.08
 US 4547560 A,1985.10.15
 JP 特开2010-275386 A,2010.12.09
 JP 特开2013-1795 A,2013.01.07
 CN 103597020 A,2014.02.19
 JP 昭57-179212 A,1982.11.04
 CN 103183850 A,2013.07.03 (续)

审查员 蔡蒙蒙
 权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54)发明名称
 橡胶组合物以及使用该橡胶组合物的充气轮胎

(57)摘要
 本发明提供一种将低发热性以及拉伸断裂伸长率提高到以往水平以上的橡胶组合物。其特征在于,包含:含由至少一种苯乙烯-丁二烯共聚物构成的苯乙烯-丁二烯共聚物成分的二烯系橡胶以及增强性填充剂,所述苯乙烯-丁二烯共聚物成分满足:(1)结合苯乙烯的含量为5~50重量%;(2)含一个来自苯乙烯的单元的臭氧分解成分S1、以及含一个来自苯乙烯的单元及一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解成分S1V1的苯乙烯量的合计小于所述结合苯乙烯量的80重量%,所述臭氧分解成分S1V1的苯乙烯量的合计为所述结合苯乙烯量的10重量%以上;(3)含一个来自苯乙烯的单元以及两个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解成分S1V2的面

积强度为含来自苯乙烯的单元的全部臭氧分解物的面积强度的15%以上;(4)丁二烯部分的乙烯基含量为20%以上且小于50%。



CN 107531951 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

B60C 1/00(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

C08L 7/00(2006.01)

C08L 9/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101641378 A,2010.02.03

1. 一种橡胶组合物,其特征在於,包含:含至少一种苯乙烯-丁二烯共聚物的二烯系橡胶以及增强性填充剂,

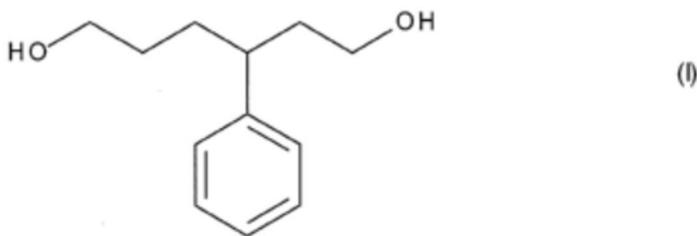
由所述至少一种苯乙烯-丁二烯共聚物构成的苯乙烯-丁二烯共聚物成分具有下述(1)~(4)的特性:

(1) 利用¹H-NMR测得的结合苯乙烯的含量为5~32.1重量%;

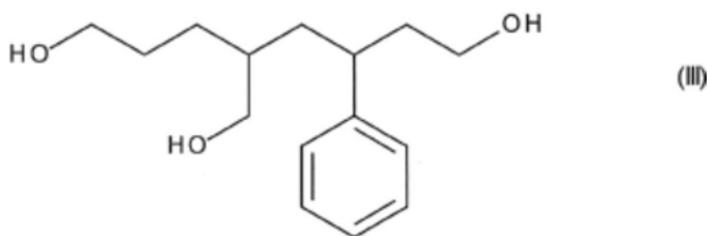
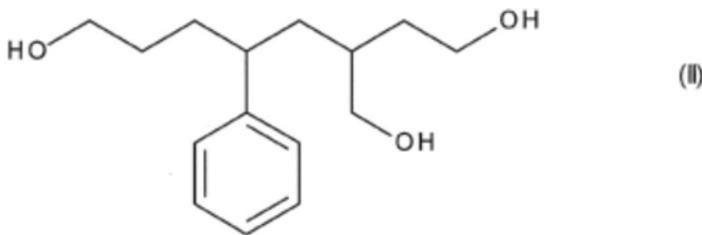
(2) 在利用凝胶渗透色谱(GPC)对通过臭氧分解得到的分解成分,即含一个来自苯乙烯的单元的分解成分S1、以及含一个来自苯乙烯的单元及一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的分解成分S1V1进行测定时,所述分解成分S1以及分解成分S1V1的苯乙烯量的合计小于所述结合苯乙烯量的80重量%,且所述分解成分S1V1的苯乙烯量的合计为所述结合苯乙烯量的10重量%以上;

(3) 在利用液相色谱质谱联用仪(LCMS)对通过臭氧分解得到的分解成分进行测定时,含一个来自苯乙烯的单元以及两个来自1,2-结合的丁二烯的单元的分解成分S1V2的面积强度为含来自苯乙烯的单元的全部分解成分的面积强度的15%以上;

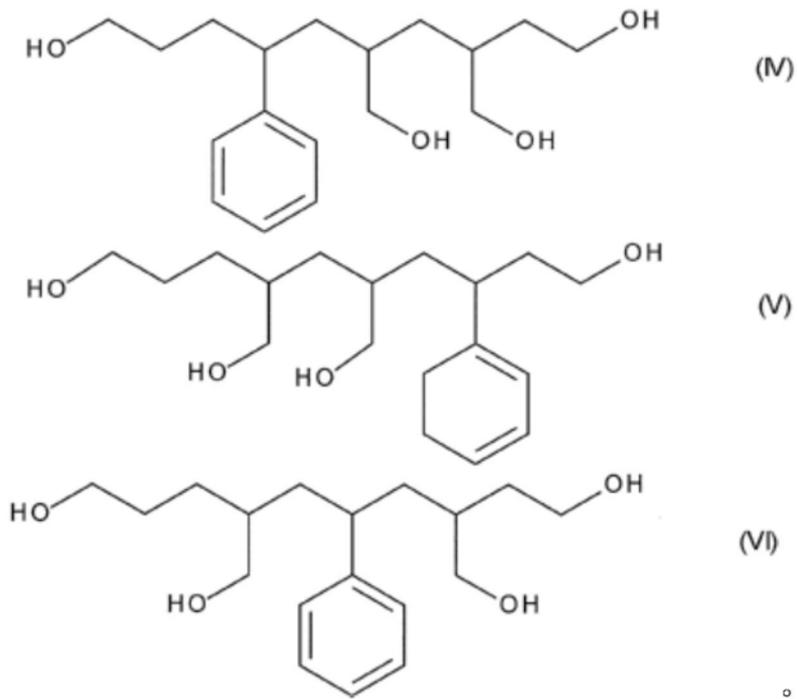
(4) 利用¹H-NMR测得的丁二烯部分的乙烯基含量为20%~46.7%,
所述分解成分S1为通式(I)所示的化合物,



所述分解成分S1V1为通式(II)所示的化合物和通式(III)所示的化合物,



所述分解成分S1V2为通式(IV)~(VI)所示的化合物,



2. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其特征在于,所述二烯系橡胶还包含选自天然橡胶、聚异戊二烯、聚丁二烯中的至少一种。
3. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其特征在于,所述增强性填充剂包含选自二氧化硅、炭黑中的至少一种。
4. 一种充气轮胎,其特征在于,使用了权利要求1~3中任一项所述的橡胶组合物。
5. 根据权利要求4所述的充气轮胎,其特征在于,将所述橡胶组合物使用于胎冠。

橡胶组合物以及使用该橡胶组合物的充气轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及一种将低发热性以及拉伸断裂伸长率提高到以往水平以上的橡胶组合物以及使用该橡胶组合物的充气轮胎。

背景技术

[0002] 近年来,对充气轮胎要求高湿地抓地力性能以及低滚动阻力性。已知有为了满足这些而在构成轮胎的胎冠的橡胶组合物中配合苯乙烯-丁二烯共聚物、二氧化硅等增强性填充剂的技术。而且,为了改良橡胶组合物的耐磨耗性、橡胶硬度,例如提出了配合聚丁二烯、反应性高的二氧化硅的方案,但在该情况下,存在橡胶强度降低、或者加工性恶化等问题。

[0003] 专利文献1记载了:将配合了对来自苯乙烯的单元的排列进行特定的苯乙烯-丁二烯共聚物以及二氧化硅的橡胶组合物用于胎面的充气轮胎同时满足抗湿滑性、滚动阻力性以及耐磨耗性。但是,需求者对降低滚动阻力性的要求水平逐渐提高,专利文献1所记载的发明未必能充分满足其要求。

[0004] 专利文献2记载了一种苯乙烯-丁二烯共聚物,相对于苯乙烯-丁二烯共聚物中的苯乙烯总含量,具有长链苯乙烯嵌段为5重量%以下,来自苯乙烯的单元的一个单链为50重量%以上,以及苯乙烯总含量为苯乙烯-丁二烯共聚物的10~30重量%。但是,该发明对橡胶组合物的低发热性的改良也并不充分。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平03-239737号公报

[0008] 专利文献2:日本特开昭57-179212号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 本发明的目的在于,提供一种将低发热性以及拉伸断裂伸长率提高到以往水平以上的橡胶组合物。

[0011] 技术方案

[0012] 达成上述目的的本发明的橡胶组合物的特征在于,包含:含至少一种苯乙烯-丁二烯共聚物的二烯系橡胶以及增强性填充剂,其中,由所述至少一种苯乙烯-丁二烯共聚物构成的苯乙烯-丁二烯共聚物成分具有下述(1)~(4)的特性。

[0013] (1) 结合苯乙烯的含量为5~50重量%

[0014] (2) 在利用凝胶渗透色谱(GPC)对通过臭氧分解得到的分解成分,即含一个来自苯乙烯的单元的分解成分S1、以及含一个来自苯乙烯的单元及一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的分解成分S1V1进行测定时,所述分解成分S1以及分解成分S1V1的苯乙烯量的合计小于所述结合苯乙烯量的80重量%,且所述分解成分S1V1的苯乙烯量的合计为所述结合苯乙

烯量的10重量%以上

[0015] (3) 在利用液相色谱质谱联用仪 (LCMS) 对通过臭氧分解得到的分解成分进行测定时,含一个来自苯乙烯的单元以及两个来自1,2-结合的丁二烯的单元的分解成分S1V2的面积强度为含来自苯乙烯的单元的全部分解成分的面积强度的15%以上

[0016] (4) 丁二烯部分的乙烯基含量为20%以上且小于50%

[0017] 有益效果

[0018] 如上述构成,本发明的橡胶组合物包含:含苯乙烯-丁二烯共聚物成分的二烯系橡胶以及增强性填充剂,所述苯乙烯-丁二烯共聚物成分满足:(1) 结合苯乙烯的含量为5~50重量%;(2) 含一个来自苯乙烯的单元的臭氧分解成分S1、以及含一个来自苯乙烯的单元及一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解成分S1V1的苯乙烯量的合计小于所述结合苯乙烯量的80重量%,且所述臭氧分解成分S1V1的苯乙烯量的合计为所述结合苯乙烯量的10重量%以上;(3) 含一个来自苯乙烯的单元以及两个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解成分S1V2的面积强度为含来自苯乙烯的单元的全部臭氧分解物的面积强度的15%以上;(4) 丁二烯部分的乙烯基含量为20%以上且小于50%,因此,能将低发热性以及拉伸断裂伸长率提高到以往水平以上。此外,能使橡胶组合物的耐磨耗性变得良好。

[0019] 所述二烯系橡胶包含选自天然橡胶、聚异戊二烯、聚丁二烯中的至少一种为好。此外,增强性填充剂是选自二氧化硅、炭黑中的至少一种为好。

[0020] 优选将上述的橡胶组合物用于充气轮胎,特别是用于胎冠为好。该充气轮胎能将耐磨耗性以及低滚动阻力性改良到以往水平以上。

附图说明

[0021] 图1是表示使用了本发明的橡胶组合物的充气轮胎的实施方式的一例的轮胎子午线方向的局部剖面图。

具体实施方式

[0022] 图1是表示使用了橡胶组合物的充气轮胎的实施方式的一例的剖面图。充气轮胎包含:胎面部1、侧壁部2、以及胎圈部3。

[0023] 在图1中,在左右的胎圈部3之间延伸设置有两层胎体层4,所述两层胎体层4将在轮胎径向延伸的增强帘线在轮胎周向上以规定的间隔排列并埋设于橡胶层,其两端部以绕埋设于胎圈部3的胎圈芯5夹入胎边芯6的方式从轮胎轴向内侧向外侧折回。在胎体层4的内侧配置有内衬层7。在胎面部1的胎体层4的外周侧配设有两层带束层8,所述两层带束层8将在轮胎周向倾斜并延伸的增强帘线在轮胎轴向上以规定的间隔排列并埋设于橡胶层。该两层带束层8的增强帘线以在层间使相对于轮胎周向的倾斜方向互为反向的方式交叉。在带束层8的外周侧配置有带束覆盖层9。在该带束覆盖层9的外周侧,由胎面橡胶层10a、10b形成有胎面部1。胎面橡胶层10a以及10b为胎冠以及胎面基部,优选能由本发明的橡胶组合物构成。

[0024] 本发明的橡胶组合物包含:二烯系橡胶以及增强性填充剂。二烯系橡胶必须包含至少一种苯乙烯-丁二烯共聚物。在本说明书中,有时将由至少一种苯乙烯-丁二烯共聚物构成的聚合物成分称为“苯乙烯-丁二烯共聚物成分”。在本发明中,苯乙烯-丁二烯共聚物

成分满足以下(1)~(4)的全部特性。

[0025] (1) 结合苯乙烯的含量为5~50重量%

[0026] (2) 在利用凝胶渗透色谱(GPC)对通过臭氧分解得到的分解成分,即含一个来自苯乙烯的单元的分解成分S1、以及含一个来自苯乙烯的单元及一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的分解成分S1V1进行测定时,所述分解成分S1以及分解成分S1V1的苯乙烯量的合计小于所述结合苯乙烯量的80重量%,且所述分解成分S1V1的苯乙烯量的合计为所述结合苯乙烯量的10重量%以上

[0027] (3) 在利用液相色谱质谱联用仪(LCMS)对通过臭氧分解得到的分解成分进行测定时,含一个来自苯乙烯的单元以及两个来自1,2-结合的丁二烯的单元的分解成分S1V2的面积强度为含来自苯乙烯的单元的全部分解成分的面积强度的15%以上

[0028] (4) 丁二烯部分的乙烯基含量为20%以上且小于50%

[0029] 在苯乙烯-丁二烯共聚物成分由单独的苯乙烯-丁二烯共聚物构成时,需要单独的苯乙烯-丁二烯共聚物满足上述(1)~(4)的全部特性。

[0030] 此外,在苯乙烯-丁二烯共聚物成分由多种苯乙烯-丁二烯共聚物的混合物构成时,需要苯乙烯-丁二烯共聚物成分整体满足上述(1)~(4)的全部特性。只要苯乙烯-丁二烯共聚物成分整体满足(1)~(4)的全部特性,则构成混合物的各苯乙烯-丁二烯共聚物各自既可以满足上述(1)~(4)的全部特性,也可以不满足上述(1)~(4)的全部特性。优选的是,构成混合物的苯乙烯-丁二烯共聚物各自满足(1)~(4)的全部特性为好。通过由满足(1)~(4)的全部特性的两种以上的苯乙烯-丁二烯共聚物构成苯乙烯-丁二烯共聚物成分,能使橡胶组合物的低发热性以及拉伸断裂伸长率变得更优异。此外,能使橡胶组合物的耐磨耗性变得良好。

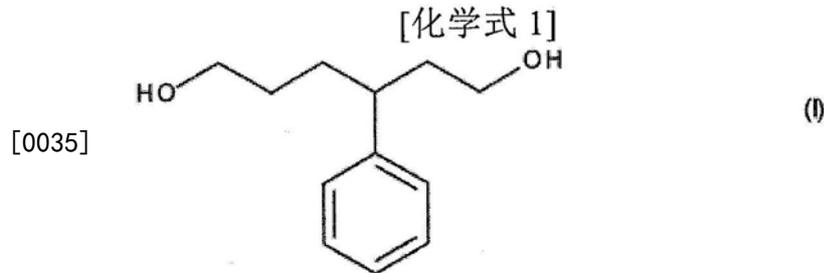
[0031] 在本发明中,对于苯乙烯-丁二烯共聚物成分而言,(1)结合苯乙烯的含量为5~50重量%,优选为10~40重量%。通过将苯乙烯-丁二烯共聚物成分的苯乙烯含量设在这样的范围内,能使橡胶组合物的耐磨耗性以及橡胶强度与湿滑特性的平衡变得良好。当苯乙烯-丁二烯共聚物成分的苯乙烯含量小于5重量%时,湿滑特性、耐磨耗性/橡胶强度会恶化。当苯乙烯-丁二烯共聚物成分的苯乙烯含量大于50重量%时,苯乙烯-丁二烯共聚物成分的玻璃化转变温度(Tg)会上升,粘弹性特性的平衡变差,难以得到降低发热性的效果。即,磁滞损耗与湿滑特性的平衡会恶化。需要说明的是,利用¹H-NMR对苯乙烯-丁二烯共聚物成分的苯乙烯含量进行测定。

[0032] 对于本发明所使用的苯乙烯-丁二烯共聚物成分而言,(2)利用凝胶渗透色谱(GPC)对通过臭氧分解得到的分解成分,即含一个来自苯乙烯的单元的臭氧分解成分S1、以及含一个来自苯乙烯的单元及一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解成分S1V1进行测定。此时,臭氧分解成分S1以及臭氧分解成分S1V1的苯乙烯量的合计小于所述结合苯乙烯量的80重量%,且臭氧分解成分S1V1的苯乙烯量的合计为所述结合苯乙烯量的10重量%以上。

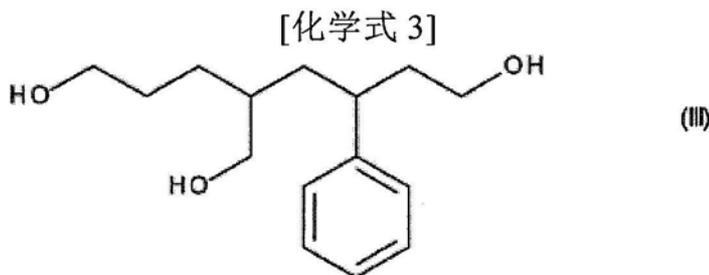
[0033] 苯乙烯-丁二烯共聚物是苯乙烯以及丁二烯的共聚物,包含苯乙烯的重复单元(苯乙烯单元)和丁二烯的重复单元(丁二烯单元)。丁二烯单元包含丁二烯以1,2-结合进行聚合的部分(在侧链具有乙烯基的乙烯的重复单元)以及以1,4-结合进行聚合的部分(2-丁烯的二价基团的重复单元)。此外,以1,4-结合进行聚合的部分包含反式-2-丁烯结构的重复

单元以及顺式-2-丁烯结构的重复单元。

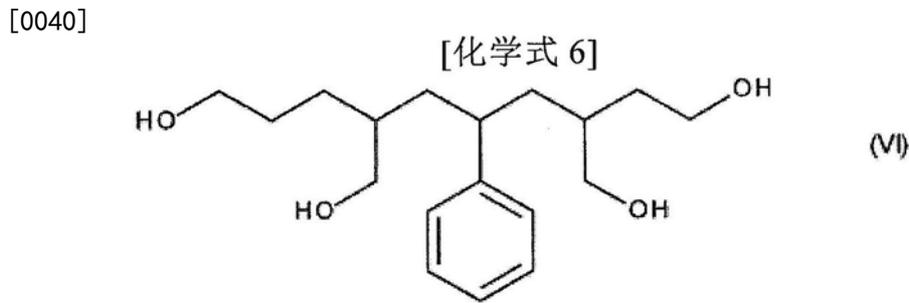
[0034] 当对苯乙烯-丁二烯共聚物进行臭氧分解时,以1,4-结合进行聚合的部分断裂。此外,侧链的乙烯基被氧化而成为羟甲基。由此,苯乙烯-丁二烯共聚物的、夹在相邻的两个以1,4-结合进行聚合的丁二烯单元间的重复单元生成为臭氧分解成分。例如,当主链中仅一个苯乙烯单元的、夹在两个以1,4-结合进行聚合的丁二烯单元间的部分进行臭氧分解时,生成下述通式(I)所示的化合物。在本说明书中,将通式(I)所示的化合物称为“臭氧分解成分S1”。



[0036] 此外,当主链中一个苯乙烯单元以及一个以1,2-结合进行聚合的丁二烯单元的、夹在相邻的以1,4-结合进行聚合的丁二烯单元间的部分进行臭氧分解时,生成下述通式(II) (III)所示的化合物。在本说明书中,将通式(II) (III)所示的化合物称为“臭氧分解成分S1V1”。



[0038] 而且,当主链中一个苯乙烯单元以及两个以1,2-结合进行聚合的丁二烯单元的、夹在相邻的以1,4-结合进行聚合的丁二烯单元间的部分进行臭氧分解时,生成下述通式(IV)~(VI)所示的化合物。在本说明书中,将通式(IV)~(VI)所示的化合物称为“臭氧分解成分S1V2”。



[0041] 如上所述,夹在相邻的两个以1,4-结合进行聚合的丁二烯单元间的部分通过臭氧分解生成成为来自苯乙烯的单元及/或来自1,2-结合的丁二烯的单元被夹在两末端的羟乙基间的分解成分。此外,由两个以上以1,4-结合进行聚合的丁二烯单元连续的重复部分生成1,4-丁二醇。

[0042] 本发明所使用的苯乙烯-丁二烯共聚物成分中,在利用凝胶渗透色谱(GPC)对通过臭氧分解得到的分解成分进行测定时,臭氧分解成分S1以及臭氧分解成分S1V1的苯乙烯量的合计小于结合苯乙烯量的80重量%,优选为30~70重量%,更优选为50~70重量%。在此,含一个来自苯乙烯的单元的分解成分是指,如上所述的仅含一个来自苯乙烯的单元的臭氧分解成分S1,以及含一个来自苯乙烯的单元和一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解成分S1V1。利用凝胶渗透色谱(GPC)对臭氧分解成分进行测定,由此求出各分解成分中的来自苯乙烯的单元的摩尔数。基于该来自苯乙烯的单元的摩尔数,计算出各臭氧分解成分中的苯乙烯的重量。需要以上述方式求出的臭氧分解成分S1以及S1V1的苯乙烯量的合计小于结合苯乙烯量的80重量%。由此,能使耐磨耗性变得优异。

[0043] 此外,除上述之外,本发明所使用的苯乙烯-丁二烯共聚物成分中,在利用凝胶渗透色谱(GPC)对通过臭氧分解得到的分解成分进行测定时,含一个来自苯乙烯的单元以及一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的分解成分S1V1的苯乙烯量的合计为结合苯乙烯量的10重量%以上,优选为10~30重量%。在此,臭氧分解成分S1V1为如上所述的仅含一个来自苯乙烯的单元以及一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解成分,相当于所述通式(II)(III)所示的分解成分。利用凝胶渗透色谱(GPC)对臭氧分解成分进行测定,由此,求出

通式(II) (III)所示的分解成分的摩尔数,并基于此计算出苯乙烯的重量。需要该含一个来自苯乙烯的单元以及一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解成分的苯乙烯量为结合苯乙烯量的10重量%以上。由此,能使低发热性以及拉伸断裂伸长率变得更优异。此外,能确保耐磨耗性。

[0044] 在本说明书中,对苯乙烯-丁二烯共聚物成分进行臭氧分解的方法以及臭氧分解物的测定按照田中等(Polymer,22,1721(1981))以及(Macromolecules,16,1925(1983))中所记载的方法来进行。需要说明的是,在田中等所记载的分析方法中,将上述通式(I) (II)以及(III)的合计称为“苯乙烯单链”。对此,如上所述,本发明着眼于仅含一个来自苯乙烯的单元的臭氧分解成分S1以及含一个来自苯乙烯的单元和一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解成分S1V1的合计量(S1+S1V1;上述通式(I) (II) (III)所示的分解成分的合计)、以及含一个来自苯乙烯的单元及一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的分解成分(S1V1;上述通式(II) (III)所示的分解成分),分别地进行分析。

[0045] 在本说明书中,利用凝胶渗透色谱(GPC)对臭氧分解成分进行测定的条件可以按如下所述进行设定。

[0046] 测定仪:LC-9104(日本分析工业公司制)

[0047] 色谱柱:通过串联连结JAIGEL-1H以及JAIGEL-2H(均为日本分析工业公司制)各2根来使用

[0048] 检测器:UV DETECTOR 3702(日本分析工业公司制)

[0049] 差示折光仪RI DETECTOR RI-7(日本分析工业公司制)

[0050] 洗脱液:氯仿

[0051] 色谱柱温度:室温

[0052] 对于本发明所使用的苯乙烯-丁二烯共聚物成分而言,(3)在利用液相色谱质谱联用仪(LCMS)对通过臭氧分解得到的分解成分进行测定时,含一个来自苯乙烯的单元以及两个来自1,2-结合的丁二烯的单元的分解成分S1V2的面积强度为含来自苯乙烯的单元的全部分解成分的面积强度的15%以上,优选为15~40%。通过将分解成分S1V2的面积强度设为15%以上,能使低发热性变得更优异。在此,含一个来自苯乙烯的单元以及两个来自1,2-结合的丁二烯的单元的分解成分S1V2为仅含一个来自苯乙烯的单元以及两个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解成分,相当于所述通式(IV) (V)以及(VI)所示的分解成分。利用液相色谱质谱联用仪(LCMS)对它们进行测定,由此对具有通式(IV) (V)以及(VI)的分子量的分解成分求出特征峰的面积强度。

[0053] 能利用以下的测定方法和分析方法求出各分解成分的面积强度。各分解成分分子能在钠加合离子的状态下检测,因此,基于该质谱提取各自的质量色谱图。在含一个来自苯乙烯的单元以及两个来自1,2-结合的丁二烯的单元的分解成分S1V2的情况下,钠加合离子的质谱为333.21。在333.21的质量色谱图中,确认分解成分S1V2的谱峰并求出其面积强度A[S1V2]。同样地,求出其他含来自苯乙烯的单元的全部分解成分的面积强度,并求出其之和A[total]。由 $A[S1V2]/A[total] \times 100$ 的计算式计算出:含一个来自苯乙烯的单元以及两个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解物S1V2的面积强度A[S1V2]相对于含来自苯乙烯的单元的全部分解成分的面积强度之和A[total]的比例。

[0054] 在本说明书中,利用液相色谱质谱联用仪(LCMS)对臭氧分解成分进行测定的条件

可以按照如下所述进行设定。

- [0055] 液相色谱仪:Alliance2695 (日本Waters公司制)
- [0056] 质谱仪:ZQ2000 (日本Waters公司制)
- [0057] 色谱柱:Hydrosphere C18, (YMC公司制,内径:2.0mm,长度:150mm,粒径3 μ m)
- [0058] 注入量:5 μ L (约10mg/mL)
- [0059] 移动相A:水
- [0060] 移动相B:甲醇
- [0061] 流速:0.2mL/min
- [0062] 时间程序:B conc.20% (0分钟) \rightarrow 100% (35分钟) \rightarrow 100% (50分钟)
- [0063] 离子源温度:120 $^{\circ}$ C
- [0064] 脱溶剂温度:350 $^{\circ}$ C
- [0065] 锥电压:40V
- [0066] 离子化法:(ESI positive模式)
- [0067] 质量分析条件:Scan测定质量范围m/z 50-2000

[0068] 对于本发明所使用的苯乙烯-丁二烯共聚物成分而言,(4)丁二烯部分的乙烯基含量为20%以上且小于50%。通过将苯乙烯-丁二烯共聚物成分中的丁二烯部分的乙烯基含量设为20%以上,能维持橡胶强度,并使湿滑特性与滚动阻力性的平衡变得良好。此外,通过将苯乙烯-丁二烯共聚物成分中的丁二烯部分的乙烯基含量设为小于50%,能维持、提高拉伸断裂伸长率。需要说明的是,利用 $^1\text{H-NMR}$ 对丁二烯部分的乙烯基含量进行测定。

[0069] 在二烯系橡胶100重量%中,具有(1)~(4)的特性的苯乙烯-丁二烯共聚物成分的含量优选为40重量%以上,更优选为60~100重量%,进一步优选为80~100重量%。通过含有40重量%以上的由特性(1)~(4)特定的苯乙烯-丁二烯共聚物成分,能使橡胶组合物的低发热性以及拉伸断裂伸长率变得更优异。

[0070] 由特性(1)~(4)特定的苯乙烯-丁二烯共聚物成分可以通过组合单独的苯乙烯-丁二烯共聚物或多种苯乙烯-丁二烯共聚物进行制备。一般情况下,以溶液聚合法合成的苯乙烯-丁二烯共聚物能够控制其链结构,能通过合成时的聚合温度、导入单体的时机、无规化剂的种类以及量等容易地调制出特性(1)~(4)。此外,在混合现有的苯乙烯-丁二烯共聚物时,能通过组合多种能够控制链结构的溶液聚合苯乙烯-丁二烯共聚物或者将无规结构作为主体的乳液聚合苯乙烯-丁二烯共聚物与一种以上的溶液聚合苯乙烯-丁二烯共聚物组合来制备具有特性(1)~(4)的苯乙烯-丁二烯共聚物成分。

[0071] 本发明的橡胶组合物可以包含满足全部特性(1)~(4)的除苯乙烯-丁二烯共聚物成分以外的其他二烯系橡胶。作为其他二烯系橡胶,例如,可列举出:天然橡胶(NR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、聚丁二烯橡胶(低顺式BR)、高顺式BR、高反式BR(丁二烯部分的反式结合含量70~95%)、苯乙烯-异戊二烯共聚橡胶、丁二烯-异戊二烯共聚橡胶、溶液聚合无规苯乙烯-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶、乳液聚合无规苯乙烯-丁二烯-异戊二烯共聚橡胶、乳液聚合苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚橡胶、丙烯腈-丁二烯共聚橡胶、高乙烯基SBR-低乙烯基SBR嵌段共聚橡胶、聚异戊二烯-SBR嵌段共聚橡胶、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物等。

[0072] 在二烯系橡胶100重量%中,其他二烯系橡胶的含量优选为60重量%以下,更优选

为0~40重量%，进一步优选为0~20重量%。能够通过含有其他二烯系橡胶来改善耐磨耗性、低发热性以及拉伸断裂伸长率等各种物性。

[0073] 本发明的橡胶组合物包含二烯系橡胶以及增强性填充剂。作为增强性填充剂，例如可以举例示出：炭黑、二氧化硅、粘土、氢氧化铝、碳酸钙、云母、滑石、氢氧化铝、氧化铝、氧化钛、硫酸钡等无机填料；以及纤维素、卵磷脂、木质素、树枝状聚合物等有机填料。其中，优选配合选自炭黑、二氧化硅的至少一种。

[0074] 通过在橡胶组合物中配合炭黑，能使橡胶组合物的耐磨耗性以及橡胶强度变得优异。炭黑的配合量并不特别限定，但相对于二烯系橡胶100重量份，优选为10~100重量份，更优选为25~80重量份为好。

[0075] 作为炭黑，可以配合炉黑、乙炔黑、热裂解炭黑、槽法炭黑、石墨等炭黑。其中，优选炉黑，作为其具体例可以列举出：SAF、ISAF、ISAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、FEF等。这些炭黑可以分别单独使用或者将两种以上组合使用。此外，也可以使用利用各种酸化合物等对这些炭黑实施了化学修饰的表面处理炭黑。

[0076] 此外，通过在橡胶组合物中配合二氧化硅，能使橡胶组合物的低发热性以及湿地抓地力性能变得优异。二氧化硅的配合量并不特别限定，但相对于二烯系橡胶100重量份，优选为10~150重量份，更优选为40~100重量份为好。

[0077] 作为二氧化硅，可以使用通常用于轮胎胎面用橡胶组合物的二氧化硅，例如：湿法二氧化硅、干法二氧化硅或者使炭黑表面负载有二氧化硅的碳-二氧化硅(双相填料)、利用硅烷偶联剂或聚硅氧烷等对二氧化硅与橡胶这两者具有反应性或相容性的化合物进行了表面处理的二氧化硅等。其中，优选以水合硅酸为主成分的湿法二氧化硅。

[0078] 在本发明中，相对于二烯系橡胶100重量份，含二氧化硅及/或炭黑的增强性填充剂的配合量优选为10~150重量份，更优选为40~100重量份为好。当增强性填充剂的配合量小于10重量份时，无法充分地得到增强性能，橡胶硬度、拉伸断裂强度不足。此外，当增强性填充剂的配合量大于150重量份时，发热性变大，并且拉伸断裂伸长率降低。此外，耐磨耗性会恶化，并且加工性也会恶化。

[0079] 本发明的橡胶组合物通过共同配合二氧化硅和硅烷偶联剂来进一步改善低发热性以及耐磨耗性，因此优选。通过共同配合二氧化硅和硅烷偶联剂，提高二氧化硅的分散性并进一步提高与二烯系橡胶的增强性。相对于二氧化硅配合量，硅烷偶联剂优选配合2~20重量%，更优选配合5~15重量%为好。在硅烷偶联剂的配合量小于二氧化硅重量的2重量%的情况下，无法充分地得到提高二氧化硅的分散性的效果。此外，当硅烷偶联剂大于20重量%时，二烯系橡胶成分趋于容易胶化，因此无法得到所希望的效果。

[0080] 作为硅烷偶联剂，并不特别限制，但优选含硫的硅烷偶联剂，例如可以举例示出：双-(3-三乙氧基硅烷基丙基)四硫化物、双(3-三乙氧基硅烷基丙基)三硫化物、双(3-三乙氧基硅烷基丙基)二硫化物、双(2-三乙氧基硅烷基乙基)四硫化物、双(3-三甲氧基硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三甲氧基硅烷基乙基)四硫化物、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-巯基丙基二甲基甲氧基硅烷、2-巯基乙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷以及Evonik公司制的VP Si363等日本特开2006-249069号公报中举例示出的巯基硅烷化合物等、3-三甲氧基硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物、3-三乙氧基硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物、3-三乙氧基硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫化物、3-三甲氧基硅烷基

丙基甲基丙烯酸酯单硫化物、3-三甲氧基硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三乙氧基硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、2-三乙氧基硅烷基乙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、双(3-二乙氧基甲基硅烷基丙基)四硫化物、二甲氧基甲基硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、二甲氧基甲基硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物、3-辛酰基硫代丙基三乙氧基硅烷、3-丙酰基硫代丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷等。此外,硅烷偶联剂为有机硅化合物,作为有机硅化合物,也可以举例示出聚硅氧烷、在聚硅氧烷的侧链或两末端或一末端或侧链与两末端这两者导入一个以上的氨基或环氧基或醇基或巯基或羧基或氢基或聚醚基或酚基或硅醇基或丙烯酰基或甲基丙烯酰基或长链烷基等有机基的硅油,使一种以上的有机硅烷进行缩合反应而得到的有机硅低聚物等。其中,优选双-(3-三乙氧基硅烷基丙基)四硫化物、双(3-三乙氧基硅烷基丙基)二硫化物。

[0081] 在本发明的橡胶组合物中,除上述成分以外,还可以按照常规方法配合硫化剂或交联剂、硫化促进剂、抗老化剂、加工助剂、增塑剂、液态聚合物、热固性树脂、热塑性树脂等轮胎胎面用橡胶组合物中一般使用的各种配合剂。可以利用一般方法对这种配合剂进行混炼制成橡胶组合物,用于进行硫化或交联。只要不违反本发明的目的,则这些配合剂的配合量可以采用以往的一般配合量。轮胎胎面用橡胶组合物可以通过使用公知的橡胶用混炼机械,例如班伯里密炼机、捏合机(kneader)、滚筒机(roll)等混合上述各成分来制备。

[0082] 作为硫化剂或交联剂,并不特别限定,例如,可以列举出:粉末硫、沉淀硫、胶体硫、不溶性硫、高分散性硫等之类的硫;一氯化硫、二氯化硫等之类的卤化硫;过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物等之类的有机过氧化物等。其中,优选硫,特别优选粉末硫。这些硫化剂或交联剂分别单独使用,或者将两种以上组合使用。相对于二烯系橡胶100重量份,硫化剂的配合比例通常为0.1~15重量份,优选为0.3~10重量份,进一步优选为0.5~5重量份的范围。

[0083] 作为硫化促进剂,并不特别限定,例如,可以列举出:N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑亚磺酰胺、N-氧亚乙基-2-苯并噻唑亚磺酰胺、N-氧亚乙基-2-苯并噻唑亚磺酰胺、N,N'-二异丙基-2-苯并噻唑亚磺酰胺等亚磺酰胺系硫化促进剂;二苯胍、二邻甲苯胍、邻甲苯双胍等胍系硫化促进剂;二乙基硫脲等硫脲系硫化促进剂;2-巯基苯并噻唑、二苯并噻唑二硫化物、2-巯基苯并噻唑锌盐等噻唑系硫化促进剂;四甲基秋兰姆单硫化物、四甲基秋兰姆二硫化物等秋兰姆系硫化促进剂;二甲基二硫代氨基甲酸钠、二乙基二硫代氨基甲酸锌等二硫代氨基甲酸系硫化促进剂;异丙基黄原酸钠、异丙基黄原酸锌、丁基黄原酸锌等黄原酸盐系硫化促进剂;等硫化促进剂。其中,特别优选包含亚磺酰胺系硫化促进剂的硫化促进剂。这些硫化促进剂分别单独使用,或者将两种以上组合使用。相对于二烯系橡胶100重量份,硫化促进剂的配合量优选为0.1~15重量份,更优选为0.5~5重量份。

[0084] 作为抗老化剂,并不特别限制,可列举出:2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物、p,p'-二辛基二苯胺、N,N'-二苯基-对亚苯基二胺、N-苯基-N'-1,3-二甲基丁基-对亚苯基二胺等胺系抗老化剂,2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)

等酚系抗老化剂。这些抗老化剂分别单独使用,或者将两种以上组合使用。相对于二烯系橡胶100重量份,抗老化剂的配合量优选为0.1~15重量份,更优选为0.5~5重量份。

[0085] 作为加工助剂,并不特别限制,例如,可以使用:硬脂酸等高级脂肪酸、硬脂酸酰胺之类的高级脂肪酸酰胺、硬脂胺之类的脂肪族高级胺、硬脂醇之类的脂肪族高级醇、甘油脂肪酸酯等脂肪酸与多元醇的偏酯、硬脂酸锌等脂肪酸金属盐、氧化锌等。可适当选择配合量,但相对于二烯系橡胶100重量份,高级脂肪酸、脂肪族高级酰胺、高级醇、脂肪酸金属盐的配合量优选为0.05~15重量份,更优选为0.5~5重量份。相对于二烯系橡胶100重量份,氧化锌的配合量优选为0.05~10重量份,更优选为0.5~3重量份。

[0086] 作为用作配合剂的增塑剂,并不特别限定,例如,可根据用途选择:芳香系、环烷烃系、石蜡系、有机硅系等填充油。二烯系橡胶每100重量份中,增塑剂的使用量通常为1~150重量份,优选为2~100重量份,进一步优选为3~60重量份的范围。在增塑剂的使用量在该范围内时,增强剂的分散效果、拉伸强度、耐磨耗性、耐热性等被平衡在高值。作为其他增塑剂,可以列举出二甘醇、聚乙二醇、硅油等。

[0087] 作为热固性树脂,并不特别限制,例如,可以列举出:间苯二酚-甲醛树脂、苯酚-甲醛树脂、脲-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、苯酚衍生物-甲醛树脂等,具体而言,可以列举出间3,5-二甲苯酚-甲醛树脂、5-甲基间苯二酚-甲醛树脂等通过加热或者通过给予热和亚甲基供体进行固化或高分子量化的热固性树脂;以及其他胍胺树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、乙烯基酯树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、呋喃树脂、聚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂、环氧树脂等。

[0088] 作为热塑性树脂,并不特别限制,例如,作为通用的热塑性树脂,可列举出聚苯乙烯系树脂、聚乙烯系树脂、聚丙烯系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚氨酯系树脂、聚砜系树脂、聚苯醚系树脂、聚苯硫醚系树脂等。此外,还可列举出:苯乙烯- α -甲基苯乙烯树脂、茛-异丙烯基甲苯树脂、香豆酮-茛树脂等芳香族烃系树脂;双环戊二烯树脂,主原料为1,3-戊二烯、戊烯、甲基丁烯等的石油树脂等烃类树脂;烷基酚树脂、改性酚醛树脂、萘烯酚醛树脂、萘烯系树脂、芳香族改性萘烯树脂等。

[0089] 本发明的橡胶组合物将低发热性及拉伸断裂伸长率、以及耐磨耗性提高到以往水平以上,因此,能将充气轮胎的耐磨耗性以及低滚动阻力性(燃油经济性能)改良到以往水平以上。

[0090] 本发明的橡胶组合物能适用于:充气轮胎的胎冠部、基部胎面部、侧壁部、胎边芯部以及胎体层、带束层、带束覆盖层等帘线用包覆橡胶;泄气保用轮胎(run flat tire)中的剖面月牙形的侧面增强橡胶层,轮辋缓冲部等。在这些构件中使用了本发明的橡胶组合物的充气轮胎能通过改良低发热性、拉伸断裂伸长率以及耐磨耗性来将低滚动阻力性(燃油经济性能)以及耐磨耗性维持/提高到以往水平以上。

[0091] 以下,通过实施例进一步对本发明进行说明,但本发明的范围并不限于这些实施例。

[0092] 实施例

[0093] 制备出将苯乙烯-丁二烯共聚物单独或按照表1、2中示出的配合比进行混合的13种苯乙烯-丁二烯共聚物成分,并测定出:(1)结合苯乙烯的含量;(2)含一个来自苯乙烯的单元的臭氧分解成分S1、以及含一个来自苯乙烯的单元及一个来自1,2-结合的丁二烯的单

元的臭氧分解成分S1V1的苯乙烯量的合计相对于结合苯乙烯量之比 (S1+S1V1;重量%),以及含一个来自苯乙烯的单元及一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解成分S1V1的苯乙烯量的合计相对于结合苯乙烯量之比 (S1V1;重量%); (3) 含一个来自苯乙烯的单元以及两个来自1,2-结合的丁二烯的单元的分解成分S1V2的面积强度相对于含来自苯乙烯的单元的全部分解成分的面积强度之比 (S1V2;%); 以及(4) 丁二烯部分的乙烯基含量。此外, NS460、NS522、NS570、E581、Tufdene2330、HP755B以及Nipol 1739为充油品, 因此, 记载有实际配合量的同时, 在括号内记载有橡胶成分的净配合量。

[0094] 利用¹H-NMR测定出苯乙烯-丁二烯共聚物成分的(1) 结合苯乙烯的含量、以及(4) 丁二烯部分的乙烯基含量。

[0095] 苯乙烯-丁二烯共聚物成分的臭氧分解的条件如前文所述。此外, 利用凝胶渗透色谱(GPC)测定出: (2) 含一个来自苯乙烯的单元的臭氧分解成分S1、以及含一个来自苯乙烯的单元及一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解成分S1V1的苯乙烯量的合计相对于结合苯乙烯量之比 (S1+S1V1;重量%), 以及含一个来自苯乙烯的单元及一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解成分S1V1的苯乙烯量的合计相对于结合苯乙烯量之比 (S1V1;重量%)。凝胶渗透色谱(GPC)的测定条件如前文所述。进而, 利用液相色谱质谱联用仪(LCMS)测定出: (3) 含一个来自苯乙烯的单元以及两个来自1,2-结合的丁二烯的单元的分解成分S1V2的面积强度相对于含来自苯乙烯的单元的全部分解成分的面积强度之比 (S1V2;%)。液相色谱质谱联用仪(LCMS)的测定条件如前文所述。

[0096] 使用1.7L的密闭式班伯里密炼机, 对将表3所示的配合剂作为共同配方、包含表1、2所示的苯乙烯-丁二烯共聚物成分(多种苯乙烯-丁二烯共聚物的混合物)以及其他二烯系橡胶的配方的13种橡胶组合物(实施例1~10, 比较例1~3)中除了硫以及硫化促进剂以外的成分进行混合6分钟, 在150℃下从密炼机取出后, 冷却至室温。之后, 再次使用1.7升的密闭式班伯里密炼机混合3分钟, 取出后, 用开放式滚筒机(Open roll)混合硫以及硫化促进剂, 由此制备出橡胶组合物。使用规定的模具, 将所得到的橡胶组合物在160℃下硫化30分钟, 制作出硫化橡胶试验片。使用所得到的硫化橡胶试验片, 通过以下的测定方法对拉伸断裂伸长率、60℃的tanδ以及耐磨耗性进行了评价。

[0097] 60℃的tanδ

[0098] 使用岩本制作所(株)制的粘弹性谱仪, 在拉伸变形应变率 $10 \pm 2\%$ 、振幅20Hz、温度60℃的条件下, 测定所得到的硫化橡胶试验片的动态粘弹性, 求出tanδ(60℃)。

[0099] 所得的结果作为将比较例1的值设为100的指数记载于表1、2的“tanδ(60℃)”栏中。tanδ(60℃)的指数越小, 越为低发热性, 意味着: 制成轮胎时, 滚动阻力越小。

[0100] 拉伸断裂伸长率

[0101] 使用所得到的硫化橡胶试验片, 依据JIS K6251制作出哑铃JIS3号形试验片, 在室温(20℃)下以500mm/分钟的拉伸速度进行拉伸试验, 测定出断裂时的拉伸断裂伸长率。所得的结果作为将比较例1的值设为100的指数记载于表1、2的“拉伸断裂伸长率”栏中。拉伸断裂伸长率的指数越大, 拉伸断裂伸长率越大, 意味着: 制成轮胎时, 耐久性越优异。耐磨耗性

[0102] 使用所得到的硫化橡胶试验片, 依据JIS K6264, 使用Lambourn磨耗试验机(岩本制作所株式会社制), 在载荷15.0kg(147.1N)、滑移率25%的条件下测定出磨耗量。计算出

所得到的结果各自的倒数,作为将比较例1的磨耗量的倒数设为100的指数记载于表1、2的“耐磨耗性”栏中。耐磨耗性的指数越大,意味着耐磨耗性越优异。

[0103] [表1]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3
Tufdene2000R	重量份		70	
NS116	重量份		30	
NS522	重量份	137.5 (100)		
NS570	重量份			81.25 (65)
NS612	重量份			35
NR	重量份			
油	重量份	0	37.5	21.25
结合苯乙烯的含量	重量%	39.2	22.8	31.7
乙烯基含量	%	42.2	26.0	31.7
S1+S1V1	重量%	59.2	69.2	74.7

[0104]

S1V1	重量%	9.0	7.4	9.4
S1V2 (面积强度比)	%	16.0	8.3	22.3
耐磨耗性	指数	100	102	101
拉伸断裂伸长率	指数	100	102	96
tanδ(60℃)	指数	100	131	98

[0105]

[0106]

[表 2]

	实施例 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
E581			41.25 (30)	55 (40)						
Tufdene2000R					42.5					
Tufdene2330		99 (72)	96.25 (70)							
YO31		18		60						
HPR850								70		
HP755B						48.13 (35)				
NS116					42.5		41.25 (30)			
NS460						48.13 (35)	96.25 (70)		82.5 (60)	
NS522										87.5 (70)
NS570										
5220M	80								40	30
Nipol 1739								41.25 (30)		
NR					15					
BR	20	10				30				
油	37.5	10.5	0	22.5	37.5	11.24	0	26.25	15	20
结合苯乙烯的含量	26.3	26.0	28.9	32.1	30.8	39.4	35.0	30.8	34.0	36.3
乙烯基含量	26.5	34.3	32.6	42.6	47.9	40.8	48.4	46.7	35.9	30.3
S1+SIV1	56.0	61.8	54.5	56.4	66.6	65.7	55.6	58.3	57.9	64.4
SIV1	15.4	11.3	11.6	12.9	16.5	10.4	10.1	14.8	11.6	10.4
SIV2 (面积强度比)	36.2	20.1	22.1	19.1	28.2	18.5	16.5	20.2	24.1	30.9
耐磨耗性	108	106	105	103	102	105	103	105	104	110
拉伸断裂伸长率	101	102	102	100	103	106	102	101	102	108
tanδ(60°C)	71	95	97	91	100	95	98	88	89	88

[0107] 表1、2中使用的原材料的种类如下所示。

[0108] • Tufdene2000R:旭化成Chemicals公司制Tufdene2000R,结合苯乙烯量为23.6重

量%，乙烯基含量为9.8%，非充油品

[0109] • NS116:日本Zeon公司制NS116,结合苯乙烯量为20.9重量%，乙烯基含量为63.8%，非充油品

[0110] • NS460:日本Zeon公司制NS460,结合苯乙烯量为25.1重量%，乙烯基含量为62.8%，在SBR100重量份中添加了油成分37.5重量份的充油品

[0111] • NS522:日本Zeon公司制NS522,结合苯乙烯量为39.2重量%，乙烯基含量为42.2%，在SBR100重量份中添加了油成分37.5重量份的充油品

[0112] • NS570:日本Zeon公司制NS570,结合苯乙烯量为40.6重量%，乙烯基含量为19.0%，在SBR100重量份中添加了油成分25重量份的充油品

[0113] • NS612:日本Zeon公司制NS616,结合苯乙烯量为15.1重量%，乙烯基含量为31.2%，非充油品

[0114] • E581:旭化成Chemicals公司制E581,结合苯乙烯量为35.6重量%，乙烯基含量为41.3%，在SBR100重量份中添加了油成分37.5重量份的充油品

[0115] • Tufdene2330:旭化成Chemicals公司制Tufdene2330,结合苯乙烯量为25.8重量%，乙烯基含量为28.5%，在SBR100重量份中添加了油成分37.5重量份的充油品

[0116] • Y031:旭化成Chemicals公司制Y031,结合苯乙烯量为27.1重量%，乙烯基含量为57.5%，非充油品

[0117] • HPR850:JSR公司制HPR850,结合苯乙烯量为27.0重量%，乙烯基含量为58.8%，非充油品

[0118] • HP755B:JSR公司制HP755B,结合苯乙烯量为39.6重量%，乙烯基含量为39.4%，在SBR100重量份中添加了油成分37.5重量份的充油品

[0119] • 5220M:Korea Kumho Petrochemica公司制5220M,结合苯乙烯量为26.3重量%，乙烯基含量为26.5%，非充油品

[0120] • Nipol 1739:日本Zeon公司制,结合苯乙烯量为39.8重量%，乙烯基含量为18.4%，在SBR100重量份中添加了油成分37.5重量份的充油品

[0121] • NR:天然橡胶,TSR20

[0122] • BR:聚丁二烯,日本Zeon公司制Nipol BR1220

[0123] • 油:昭和Shell石油公司制Extract 4号S

[0124] [表3]

橡胶组合物的共同配方		
二氧化硅	70.0	重量份
硅烷偶联剂	5.6	重量份
炭黑	5.0	重量份
氧化锌	3.0	重量份
[0125] 硬脂酸	2.0	重量份
抗老化剂	1.5	重量份
蜡	1.0	重量份
硫	1.5	重量份
硫化促进剂-1	1.7	重量份
硫化促进剂-2	2.0	重量份

[0126] 需要说明的是,表3中使用的原材料的种类如下所示。

- [0127] • 二氧化硅:日本Silica公司制Nipsil AQ
- [0128] • 硅烷偶联剂:硫化物系硅烷偶联剂, Degussa公司制Si69VP
- [0129] • 炭黑:昭和Cabot公司制SHOBLACK N339M
- [0130] • 氧化锌:正同化学工业公司制氧化锌三种
- [0131] • 硬脂酸:日油公司制硬脂酸
- [0132] • 抗老化剂: Solutia Euro公司制Santoflex 6PPD
- [0133] • 蜡:大内新兴化学工业公司制石蜡
- [0134] • 硫:轻井泽精炼所制油处理硫
- [0135] • 硫化促进剂-1:三新化学公司制Sanceler CM-P0 (CZ)
- [0136] • 硫化促进剂-2:三新化学公司制Sanceler D-G (DPG)

[0137] 根据表1、2可明显地确认出:实施例1~10的橡胶组合物的低发热性得以改良。此外,确认出维持、提高耐磨耗性以及拉伸断裂伸长率。

[0138] 关于比较例2的橡胶组合物,苯乙烯-丁二烯共聚物成分中含一个来自苯乙烯的单元以及一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解物的苯乙烯量的合计相对于结合苯乙烯量的比例(S1V1)小于10重量%,含一个来自苯乙烯的单元以及两个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解物的面积强度的比例(S1V2)小于15%,因此,发热性(60℃的tanδ)大。

[0139] 关于比较例3的橡胶组合物,苯乙烯-丁二烯共聚物成分中含一个来自苯乙烯的单元以及一个来自1,2-结合的丁二烯的单元的臭氧分解物的苯乙烯量的合计相对于结合苯乙烯量的比例(S1V1)小于10重量%,因此,拉伸断裂强度以及拉伸断裂伸长率差。

[0140] 符号说明

[0141] 1 胎面部

[0142] 10a、10b 胎面橡胶层

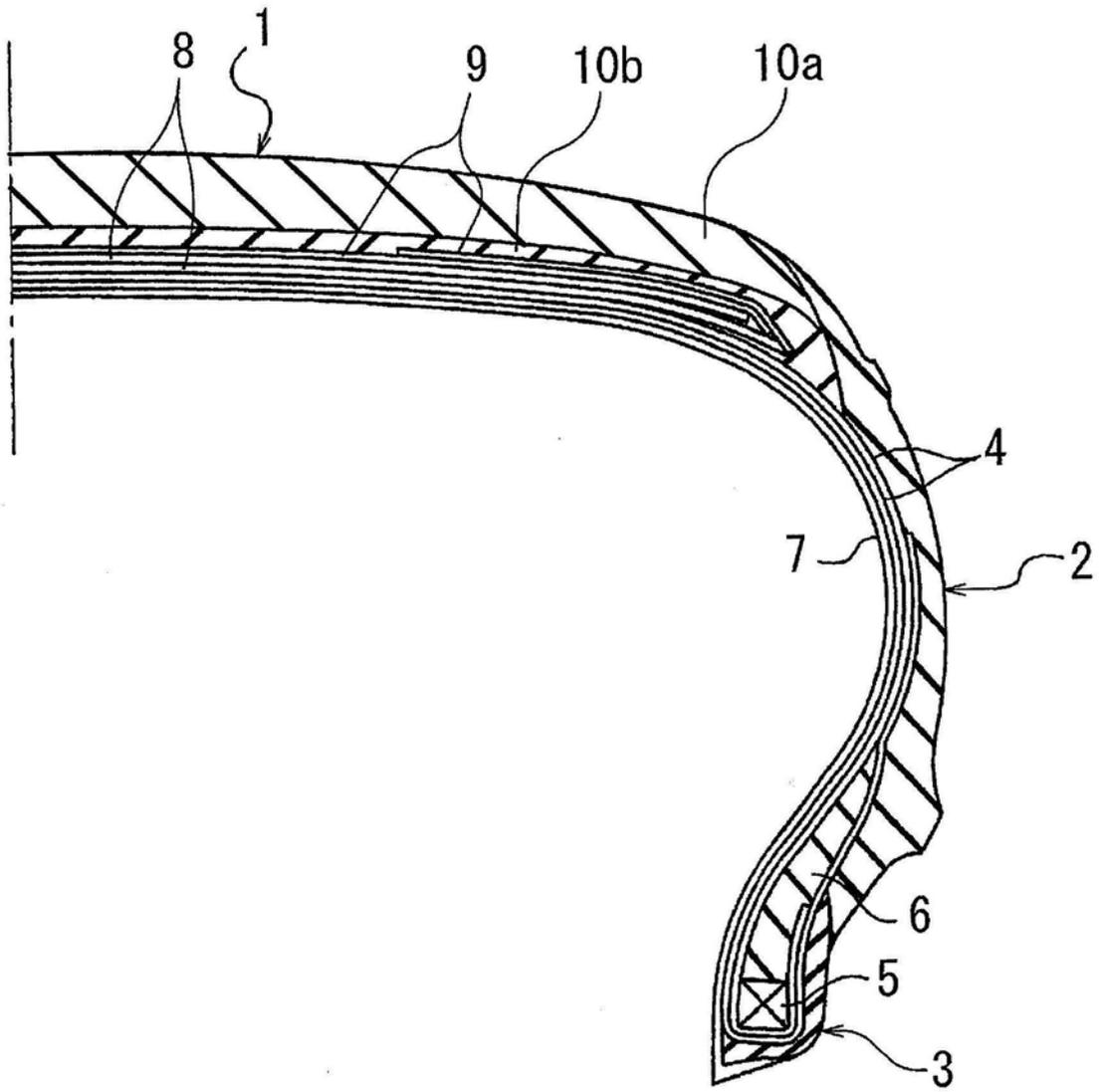


图1