



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108136847 B

(45)授权公告日 2020.10.27

(21)申请号 201680060353.8

(22)申请日 2016.10.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108136847 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(30)优先权数据
2015-211348 2015.10.27 JP
2015-211347 2015.10.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.04.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/081363 2016.10.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02017/073492 JA 2017.05.04

(73)专利权人 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 间下亮 岸本浩通 北乡亮太

(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 汤国华

(51)Int.Cl.
B60C 11/00(2006.01)
B60C 1/00(2006.01)
C08L 9/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 102061014 A,2011.05.18
CN 103837556 A,2014.06.04
CN 103205031 A,2013.07.17
WO 2013125731 A1,2013.08.29
JP 2003147124 A,2003.05.21
US 2009062455 A1,2009.03.05

审查员 方凯

权利要求书1页 说明书19页 附图2页

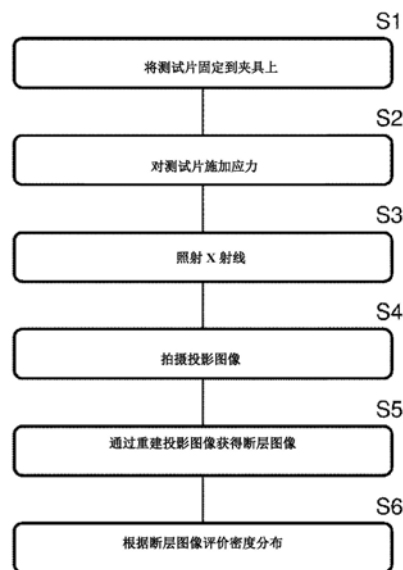
(54)发明名称

充气轮胎和交联橡胶组合物

(57)摘要

本发明提供耐磨性出色的充气轮胎和交联橡胶组合物,该充气轮胎的特征在于,包括:胎圈芯、胎体帘布层、设置在轮胎直径方向上比所述胎体帘布层更靠内侧处的内衬层以及设置在轮胎直径方向上比所述胎体帘布层更靠外侧处的胎面,所述胎面具有在1.5MPa的施加应力下拉伸时35%以上的低密度区域的体积、在3.0MPa的施加应力下拉伸时7.5%以下的空隙部分的体积、3以下的由下式(I)表示的填料分散性指数 ΔG^* ,该交联橡胶组合物具有在1.5MPa的施加应力下拉伸时35%以上的低密度区域的体积,在3.0MPa的施加应力下拉伸时7.5%以下的空隙部分的体积和3以下的由下式(I)表示的填料分散性指数 ΔG^* 。 $\Delta G^* = (G^*(4\%) - G^*(256\%)) / G^*(4\%)$ (I)式(I)中, $G^*(n\%)$ 表示当施用n%的应变时的剪切模量。

CN 108136847 B



1. 充气轮胎,其特征在于,包括:

分别设置在左右一对胎圈部上的胎圈芯、

从胎冠部经由两侧壁部延伸至两胎圈部并且固定在所述胎圈芯上的胎体帘布层、

设置在轮胎直径方向上比所述胎体帘布层更靠内侧处的内衬层,以及

设置在轮胎直径方向上比所述胎体帘布层更靠外侧处的胎面,

所述胎面具有在1.5MPa的施加应力下拉伸时35%以上的低密度区域的体积、在3.0MPa的施加应力下拉伸时7.5%以下的空隙部分的体积、1.5以上2.5以下的由下式(I)表示的填料分散性指数 ΔG^* ,

所述在1.5MPa的施加应力下拉伸时的低密度区域是密度为拉伸前交联橡胶组合物的密度的0.1~0.8倍的区域,所述在3.0MPa的施加应力下拉伸时的空隙部分是密度为拉伸前交联橡胶组合物的密度的0~0.1倍的区域,

$$\Delta G^* = (G^*(4\%) - G^*(256\%)) / G^*(256\%) \quad (I)$$

式(I)中, $G^*(n\%)$ 表示当施用n%的应变时的剪切模量。

2. 交联橡胶组合物,具有在1.5MPa的施加应力下拉伸时35%以上的低密度区域的体积,在3.0MPa的施加应力下拉伸时7.5%以下的空隙部分的体积和1.5以上2.5以下的由下式(I)表示的填料分散性指数 ΔG^* ,所述在1.5MPa的施加应力下拉伸时的低密度区域是密度为拉伸前交联橡胶组合物的密度的0.1~0.8倍的区域,所述在3.0MPa的施加应力下拉伸时的空隙部分是密度为拉伸前交联橡胶组合物的密度的0~0.1倍的区域,

$$\Delta G^* = (G^*(4\%) - G^*(256\%)) / G^*(256\%) \quad (I)$$

式(I)中, $G^*(n\%)$ 表示当施用n%的应变时的剪切模量。

3. 根据权利要求2所述的交联橡胶组合物,其中,所述橡胶组合物包含含有共轭二烯化合物的橡胶组分。

4. 根据权利要求2所述的交联橡胶组合物,其中,在1.5MPa的施加应力下拉伸时的低密度区域的体积是从使用X射线计算机断层摄影术的拉伸时的交联橡胶组合物的密度分布计算的,在3.0MPa的施加应力下拉伸时的空隙部分的体积是从使用X射线计算机断层摄影术的拉伸时的交联橡胶组合物的密度分布计算的。

5. 根据权利要求4所述的交联橡胶组合物,其中,用于将X射线转换为可见光的荧光体的衰减时间为100ms以下。

6. 根据权利要求4或5所述的交联橡胶组合物,其中,所述X射线的亮度为 10^{10} 光子/s/mrad²/mm²/0.1%bw以上。

充气轮胎和交联橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及充气轮胎和交联橡胶组合物。

背景技术

[0002] 通常认为用于轮胎胎面的交联橡胶组合物当填料的分散性变得更好时,具有优异的耐断裂性和耐磨性。其原因是,如果填料的分散性不好,那么填料会团聚并且团聚的填料成为断裂起点,由此导致耐断裂性和耐磨性的恶化。

[0003] 因此已经提出了用于提高填料在交联橡胶组合物中的分散性的各种技术(专利文献1等)。然而,好的分散性不一定会导致优异的耐断裂性和耐磨性,并且存在例外。换言之,有时存在这样的现象:尽管填料在交联橡胶组合物中的分散性好,但通过测量该交联橡胶组合物及其橡胶产品的耐磨性却发现不能获得好的结果。

[0004] 为了搞清楚该例外的产生机理,已经通过各种方法来观查断裂和摩擦现象。然而,机理尚未完全明了。

[0005] 同时,已知X射线计算机断层摄影术是作为用于分析由固体样本构成的材料和包含在其内部的低密度区域的技术。例如,专利文献2描述了一种可视分析由摩擦构件构成的材料和包含在其内部的低密度区域的方法。然而,在专利文献2中没有描述分析处于被施加外部能量的状态例如拉伸状态的样品材料或分析材料的密度。

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:JP2008-274017A

[0008] 专利文献2:JP2009-085732A

发明内容

[0009] 本发明要解决的问题

[0010] 本发明的目的是提供耐磨性优异的充气轮胎和交联橡胶组合物。

[0011] 解决问题的手段

[0012] 本发明的发明人进行了深入研究,结果发现,通过增加在1.5MPa施加应力下拉伸时的低密度区域,减少在3.0MPa施加应力下拉伸时的空隙部分,以及使填料的分散性较高,可以抑制在交联橡胶组合物内部产生的裂纹的生长并且可以进一步提高耐磨性,从而完成了本发明。

[0013] 即,本发明涉及一种充气轮胎,该充气轮胎包括分别设置在左右一对胎圈部上的胎圈芯、从胎冠部经由两侧壁部延伸至两个胎圈部并且固定在所述胎圈芯的胎体帘布层、设置在轮胎直径方向上比所述胎体帘布层更靠内侧处的内衬层以及设置在轮胎直径方向上比所述胎体帘布层更靠外侧处的胎面,所述胎面具有通过1.5MPa的施加应力拉伸时35%以上的低密度区域体积、通过3.0MPa的施加应力拉伸时7.5%以下的空隙部分体积、3以下的由下式(I)表示的填料分散性指数 ΔG^* 。

[0014]
$$\Delta G^* = (G^*(4\%) - G^*(256\%)) / G^*(256\%) \quad (I)$$

[0015] 式(I)中, $G^*(n\%)$ 表示当施用 $n\%$ 的应变时的剪切模量。

[0016] 此外,本发明涉及一种交联橡胶组合物,所述交联橡胶组合物具有在1.5MPa的施加应力拉伸时35%以上的低密度区域体积,在3.0MPa的施加应力拉伸时7.5%以下的空隙部分体积和3以下的由下式(I)表示的填料分散性指数 ΔG^* 。

[0017] $\Delta G^* = (G^*(4\%) - G^*(256\%)) / G^*(256\%)$ (I)

[0018] 式(I)中, $G^*(n\%)$ 表示当施用 $n\%$ 的应变时的剪切模量。

[0019] 优选地,所述橡胶组分包括一种或多种含有共轭二烯化合物的橡胶组分。

[0020] 优选地,上述低密度区域是密度为拉伸前交联橡胶组合物的密度的0.1~0.8倍的区域。

[0021] 优选地,上述空隙部分是密度为拉伸前交联橡胶组合物的密度的0~0.1倍的区域。

[0022] 优选地,评价低密度区域体积和空隙部分体积的方法为X射线计算机断层摄影术。

[0023] 优选地,用于将X射线转换为可见光的荧光体的衰减时间为100ms以下。

[0024] 优选地,X射线的亮度为 10^{10} 光子/s/mrad²/mm²/0.1%bw以上。

[0025] 本发明的技术效果

[0026] 根据本发明的充气轮胎包括胎面,所述胎面具有在1.5MPa施加应力下拉伸时的大体积的低密度区域,在3.0MPa施加应力下拉伸时的小体积的空隙部分和高填料分散性,以及根据本发明的交联橡胶组合物具有在1.5MPa施加应力下拉伸时的大体积的低密度区域,在3.0MPa施加应力下拉伸时的小体积的空隙部分和高填料分散性,故可以提供耐磨性优异的充气轮胎和交联橡胶组合物。

附图说明

[0027] 图1是用于评价交联橡胶组合物在其拉伸时的密度分布的评价装置的一个实施例的示意透视图。

[0028] 图2是显示交联橡胶组合物在其拉伸时的密度分布的评价方法的过程步骤的流程图。

[0029] 符号说明

[0030] 1 评价装置

[0031] 2 应力施加装置

[0032] 3 拍摄装置

[0033] 4 评价装置

[0034] 10 橡胶测试片

具体实施方式

[0035] 本发明的交联橡胶组合物是符合如下条件的交联橡胶组合物:具有在1.5MPa施加应力下拉伸时的大体积的低密度区域,在3.0MPa施加应力下拉伸时的小体积的空隙部分和高填料分散性。应注意的是,本文所用的交联橡胶组合物是使用硫化剂和有机过氧化物进行交联的橡胶组合物。

[0036] 橡胶组分

[0037] 上述橡胶组分没有特别限定,在包括橡胶工业中已经使用的如下橡胶的橡胶组分中:二烯系橡胶例如异戊二烯橡胶,丁二烯橡胶(BR),苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR),苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR),氯丁橡胶(CR),丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)和丁基橡胶,可以适当选择并使用其一种或多种。特别优选的是,橡胶组分包括一种或更多种包含共轭二烯化合物的橡胶组分,并且从燃料效率,耐磨性,耐久性和湿抓地性的平衡的观点来看,优选包含SBR和BR的橡胶组分。

[0038] SBR没有特别限制,其实例包括乳液聚合的SBR(E-SBR),溶液聚合的SBR(S-SBR)等。SBR可以为充油的或者非充油的。此外,还可以使用具有增强的与填料相互作用能力的末端改性S-SBR和主链改性S-SBR。这些SBR可以单独使用或者可以两种或更多种组合使用。

[0039] 从抓地性能的观点来看,SBR的苯乙烯含量优选不小于16质量%,更优选不小于20质量%,进一步优选不小于25质量%,特别优选不小于30质量%。当苯乙烯含量太大时,苯乙烯基团变得彼此接近,聚合物变得太硬并且交联变得不均匀,这可能使得在高温下运行期间的发泡性变差,并且进一步存在由于性能的温度依赖性增加并且性能相对于温度变化大幅度变化所以在行驶的中后期不能获得稳定的抓地性能的趋势。因此,苯乙烯含量优选不超过60质量%,更优选不超过50质量%,进一步优选不超过40质量%。应注意的是,本文所用的SBR的苯乙烯含量根据¹H-NMR测量来计算。

[0040] 从交联橡胶组合物的Hs和抓地性能的观点来看,SBR的乙烯基含量优选不小于10%,更优选不小于15%。另一方面,从抓地性能,EB(耐久性)和耐磨性的观点来看,SBR的乙烯基含量优选不超过90%,更优选不超过80%,进一步优选不超过70%,特别优选不超过60%。应当注意的是,本文所用的SBR的乙烯基含量(1,2-键丁二烯单元的量)可以通过红外吸收光谱分析方法来确定。

[0041] SBR的玻璃化转变温度(Tg)优选不低于-45℃,更优选不低于-40℃。从防止温度带的冬季期间脆化引起的裂纹的观点来看,Tg优选不高于10℃,Tg更优选不高于5℃,Tg更优选不高于5℃。应当注意的是,本文使用的SBR的玻璃化转变温度是根据JIS K 7121,在10℃/分钟的升温速度条件下通过进行差示扫描量热测定法(DSC)测定的值。

[0042] 从抓地性能和发泡性的观点来看,SBR的重均分子量(Mw)优选不小于700,000,更优选不小于900,000,进一步优选不小于1,000,000。另一方面,从发泡性的角度考虑,重均分子量优选不超过2,000,000,更优选不超过1,800,000。应当注意的是,本发明中使用的SBR的重均分子量可以基于凝胶渗透色谱法(GPC)(Tosoh Corporation制造的GPC-8000系列;检测器:差示折射计;柱:由Tosoh Corporation制造的TSKGEL SUPERMALTPORE HZ-M)确定的测定值使用标准聚苯乙烯校准得到。

[0043] 出于可以获得足够的抓地性能的原因,橡胶组分中的SBR含量优选不小于30质量%,更优选不小于40质量%。另一方面,从耐磨性,抓地性能和燃料效率的观点来看,SBR含量优选不超过90质量%,更优选不超过85质量%,进一步优选不超过80质量%。

[0044] 特别是出于能够实现更高的抓地性能和发泡性的原因,优选橡胶组分含有40质量%以上的具有16~60质量%苯乙烯含量的SBR,更优选橡胶组分含有50质量%以上的具有25~55质量%苯乙烯含量的SBR。

[0045] BR没有特别限定,例如可以使用具有高顺式含量的BR(高顺式BR)例如来自ZEON CORPORATION的BR1220;来自Ube Industries,Ltd.的BR130B,BR150B;改性BR如来自ZEON

CORPORATION的BR1250H;具有间同立构聚丁二烯晶体的BR,例如来自Ube Industries,Ltd.的VCR412和VCR617;使用稀土元素催化剂合成的BR(稀土BR)例如来自LANXESS Japan的BUNA-CB25等。这些BR可以单独使用或者可以两种以上组合使用。考虑到加工性和优异的耐磨性和耐断裂性,特别优选高顺式BR和稀土BR。

[0046] 当橡胶组分包含BR时,从耐磨性,抓地性能和燃料效率的观点来看,橡胶组分中的BR含量优选不低于10质量%,更优选不低于15质量%,进一步优选不低于20质量%。此外,从耐磨性,抓地性能和燃料效率的观点来看,BR的含量优选不超过70质量%,更优选不超过60质量%。

[0047] 上述填料可以从通常用于交联橡胶组合物中的那些中任选地选择,并且炭黑和二氧化硅是优选的。

[0048] 炭黑的实例包括炉黑,乙炔黑,热裂法炭黑,槽法炭黑,石墨等,并且这些炭黑可以单独使用或者可以两种或更多种的组合使用。其中,炉黑是优选的,因为可以良好平衡地提高低温特性和耐磨性。

[0049] 从获得充分的增强性和耐磨性的观点来看,炭黑的氮吸附比表面积(N_2SA)优选不小于 $70m^2/g$,更优选不小于 $90m^2/g$ 。另外,从分散性优异,不易发热的性能的观点出发,炭黑的 N_2SA 优选为 $300m^2/g$ 以下,更优选为 $250m^2/g$ 以下。应当注意的是,本文所使用的炭黑的 N_2SA 根据JIS K6217-2“橡胶工业用炭黑-基本特性-第2部分:比表面积的测定-氮吸附法-单点法”进行测定。

[0050] 当橡胶组合物包含炭黑时,以橡胶组分100质量份计,其含量优选不小于3质量份,更优选不小于4质量份。当其含量小于3质量份时,存在不能获得足够的增强性的趋势。另一方面,炭黑的含量优选不超过200质量份,更优选不超过150质量份,进一步优选不超过60质量份。当其含量超过200质量份时,倾向于加工性降低,容易产生发热,耐磨性降低。

[0051] 二氧化硅没有特别限制,例如干法制备的二氧化硅(无水二氧化硅)和湿法制备的二氧化硅(含水二氧化硅),并且含水二氧化硅由于含有大量硅烷醇基团而是优选的。

[0052] 从耐久性和断裂伸长率的观点来看,二氧化硅的氮吸附比表面积(N_2SA)优选不小于 $80m^2/g$,更优选不小于 $100m^2/g$ 。另一方面,从燃料效率和加工性的观点来看,二氧化硅的 N_2SA 优选不大于 $250m^2/g$,更优选不大于 $220m^2/g$ 。值得注意的是,本文所用的二氧化硅的 N_2SA 是根据ASTM D3037-93测量的值。

[0053] 当橡胶组合物包含二氧化硅时,从耐久性和断裂伸长率的角度考虑,以橡胶组分为100质量份计,二氧化硅的含量优选不小于5质量份,更优选不小于10质量份。另一方面,从提高混炼时的分散性以及抑制因压延加热期间和压延后储存期间的二氧化硅的再团聚而引起的加工性降低的观点出发,二氧化硅的含量优选为200质量份以下,更优选为150质量份以下。

[0054] 当橡胶组合物包含二氧化硅时,优选将二氧化硅与硅烷偶联剂组合使用。可以使用在橡胶工业中与二氧化硅组合使用的任意的硅烷偶联剂作为本发明所述的硅烷偶联剂,例子包括硫化硅烷偶联剂例如Evonik Degussa制造的Si75,Si266(双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物)和由Evonik Degussa制造的Si69(双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物);巯基硅烷偶联剂(含巯基的硅烷偶联剂)例如3-巯基丙基三甲氧基硅烷,由Momentive Performance Materials制造的NXT-Z100,NXT-Z45和NXT;乙烯基硅烷偶联剂例如乙烯基三

乙氧基硅烷;氨基硅烷偶联剂如3-氨基丙基三乙氧基硅烷;缩水甘油氧基硅烷偶联剂例如 γ -缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷;硝基硅烷偶联剂例如3-硝基丙基三甲氧基硅烷;以及氯代硅烷偶联剂如3-氯丙基三甲氧基硅烷。这些硅烷偶联剂可以单独使用,也可以组合两种或两种以上使用。其中,从与二氧化硅的强结合力和优异的低发热特性的观点来看,硫化硅烷偶联剂和巯基硅烷偶联剂是优选的。

[0055] 当橡胶组合物包含硅烷偶联剂时,以二氧化硅为100质量份计,硅烷偶联剂的含量优选不小于2质量份,更优选不小于3质量份。当硅烷偶联剂的含量小于2质量份时,趋于不能充分获得改善填料分散性的效果。另一方面,硅烷偶联剂的含量优选不超过25质量份,更优选不超过20质量份。当硅烷偶联剂的含量超过25质量份时,趋于不能获得成本的效果。

[0056] 除了上述组分之外,根据本发明的交联橡胶组合物可以包含通常用于制造交联橡胶组合物的配合剂,例如树脂组分,油,氧化锌,硬脂酸,抗氧化剂,蜡,硫供体,硫化剂,硫化促进剂等。

[0057] 本发明的交联橡胶组合物的特征在于,通过1.5MPa的施加应力拉伸时低密度区域的体积为35%以上,通过3.0MPa的施加应力拉伸时的空隙部分的体积为7.5%以下,以及由式(I)表示的填料分散性指数 ΔG^* 为3以下。

[0058] 在具有大体积的低密度区域的交联橡胶组合物中,其交联结构高度均匀,因此,应力不会集中在特定区域而是分散的。具有小体积的产生的空隙部分的区域的交联橡胶组合物具有优异地对抗外部应力的耐久性如耐断裂性和耐磨性。此外,在具有高填料分散性的交联橡胶组合物中,填料的团聚体的量小且可以抑制应力集中。因为通过1.5MPa的施加应力拉伸时的低密度区域的体积大,通过3.0MPa的施加应力拉伸时的空隙部分的体积小,并且填料分散性高,所以根据本发明的交联橡胶组合物可以实现高耐磨性。

[0059] 通过1.5MPa的施加应力拉伸时的低密度区域的体积优选为40%以上。另一方面,通过1.5MPa的施加应力拉伸时的低密度区域的体积优选为95%以下。

[0060] 通过3.0MPa的施加应力拉伸时的空隙部分的体积优选为7.0%以下。

[0061] 为了实现使通过1.5MPa的施加应力拉伸时的低密度区域的体积为35%以上,并且通过3.0MPa的施加应力拉伸时的空隙部分的体积为7.5%以下,有必要使橡胶组合物中的交联状态均匀。作为使橡胶组合物中的交联状态均匀化的方法的例子,包括增加混炼时间或增加混炼工序数,从而使硫化剂和/或硫化促进剂的分散状态均匀的方法。

[0062] 下面将解释低密度区域和空隙部分。首先,如果施加于交联橡胶组合物的应力超过交联橡胶组合物的固有临界值,则交联橡胶组合物中密度的偏差产生,由此在其内部产生低密度区域。在这个低密度区域有可逆部分和不可逆部分。

[0063] 可逆部分是在施加应力小(1.5MPa)的情况下产生的低密度区域,并且通过释放应力而消失且恢复原始的均匀密度分布。这里,在施加应力小的情况下产生的低密度区域是其密度不小于拉伸前的交联橡胶组合物的平均密度的0.1倍和不大于拉伸前的交联橡胶组合物的平均密度的0.8倍的区域。通过评价该可逆部分的分布,可以高度精确地评价橡胶测试片。

[0064] 不可逆部分是在施加应力大(3.0MPa)的情况下产生的低密度区域,其中交联橡胶组合物的内部结构(分子链的键合)部分地被应力破坏,即使在应力释放后,低密度区域保留且不恢复原始状态。这里,在不可逆部分中,空隙部分是内部结构极端断裂并且其密度不

小于拉伸前的交联橡胶组合物的平均密度的0倍和不大于拉伸前的交联橡胶组合物的平均密度的0.1倍的区域。通过评价该空隙部分的分布,可以高度准确地评价橡胶测试片。

[0065] 对通过1.5MPa的施加应力拉伸时的低密度区域的体积和通过3.0MPa的施加应力拉伸时的空隙部分的体积的评价方法没有特别限制,只要可以评价拉伸时的交联橡胶组合物的密度分布即可,优选使用X射线计算机断层摄影术的评价方法。

[0066] 将参照附图描述使用X射线计算机断层摄影术评价拉伸时的交联橡胶组合物的密度分布的方法。图1是评价方法中使用的评价装置的一个实施例的示意透视图。如图1所示的评价装置1包括应力施加装置2,拍摄装置3和评价装置4。

[0067] 应力施加装置2施加应力用于拉伸橡胶测试片10,以在橡胶测试片10内部产生低密度区域。

[0068] 优选的是,应力施加装置2包括用于固定测试片10的一对夹具21和22,用于使夹具21和夹具22彼此相对移动、由此向测试片10施加应力的驱动装置23。在一个夹具21被固定的情况下,驱动装置23允许另一个夹具22在测试片10的轴向上移动。因此,可以施加使测试片10在其轴向上拉伸的应力。

[0069] 用测压元件(未示出)等检测施加到测试片10上的应力。测压元件的位置和类型可选地选择。利用应力施加装置2对橡胶测试片10施加预定的应力。驱动装置23构造成可以使得橡胶测试片10和夹具21、22能够相对于橡胶测试片10的轴线旋转。

[0070] 拍摄装置3将X射线照射到测试片10上以拍摄投影图像。拍摄装置3具有用于照射X射线的X射线管31和用于检测X射线并将其转换为电信号的检测器32。当橡胶测试片10和夹具21、22相对于橡胶测试片10的轴线旋转时,拍摄装置3拍摄多个投影图像,并且可以获得测试片10的整个周边的投影图像。

[0071] 检测器32具有用于将X射线转换为可见光的荧光体32a。荧光体32a的衰减时间优选为100ms以下。在荧光体32a的衰减时间超过100ms的情况下,当测试片10等相对于测试片10的轴线旋转的同时连续拍摄多个投影图像时,之前拍摄的投影图像的残影可能对之后要拍摄的投影图像产生不利影响。从这一观点出发,荧光体32a的衰减时间更优选为50ms以下,进一步优选为10ms以下。

[0072] 评价装置4基于由投影图像确定的密度分布来评价交联橡胶组合物的性能。对于评价装置4,例如应用计算机40。计算机40包括主体41,键盘42和显示装置43。该主体41设置有诸如中央处理单元(CPU),ROM,操作存储器和硬盘的存储装置。根据本实施方式的用于执行模拟方法的处理过程(程序)已经预先存储在存储装置中。

[0073] 图2是表示使用评价装置1评价交联橡胶组合物拉伸时的密度分布的方法的处理步骤的流程图。密度分布的评价方法包括对橡胶测试片10施加应力以在橡胶测试片10内产生密度偏差(低密度区域)的步骤S1和S2,用X射线照射橡胶测试片10并拍摄投影图像的拍摄步骤S3和S4,以及基于由投影图像确定的密度分布来评价交联橡胶组合物的密度分布的评价步骤S5和S6。

[0074] 在步骤S1中,橡胶测试片10被固定到夹具21,22上。

[0075] 橡胶测试片10的形状没有特别限定,但由于橡胶测试片10具有对称性并且可以容易地获得高重现性的测定结果,所以优选为圆柱状或长方体的形状,更优选为圆柱状。

[0076] 橡胶测试片10的直径优选为其轴向长度的五倍,更优选为十倍,进一步优选为二

十倍。根据这样的测试片10,当对橡胶测试片10施加应力时,橡胶测试片10的侧面的变形受到限制。其结果是,橡胶测试片10的体积增大,并在橡胶测试片10内部施加了非常大的应力。因此,在测试片10内容易产生低密度区域,能够迅速且容易地评价弹性材料的性能。

[0077] 橡胶测试片10以介于两夹具21,22之间的状态固定于两者之间。橡胶测试片10的上表面固定在夹具21的下表面上,并且测试片10的下表面固定在夹具22的上表面上。可以根据测试环境等适当地选择固定方法。例如,可以用粘合剂固定或由构成测试片10的弹性材料的硫化而引起的粘合固定。进一步地,测试片10可以通过分别在上表面和下表面以及下表面和上表面上设置相应的接合部分并连接接合部分,而被固定到夹具21,22上。

[0078] 在步骤S2中,如图1所示,夹具21和夹具22沿橡胶测试片10的轴向移动,即夹具22沿远离夹具21的方向移动,从而使橡胶测试片10拉伸。如果应力超过交联橡胶组合物的临界值,那么橡胶测试片10中产生密度偏差,并且在测试片10的内部产生低密度区域。

[0079] 在本发明中,为了确定用较小的施加应力所产生的低密度区域的分布,用于拉伸测试片10的应力为1.5MPa。进一步地,为了确定较大的施加应力下产生的低密度区域之中的空隙部分(内部结构极度破坏的区域)的分布,用于拉伸测试片10的应力为3.0MPa。

[0080] 在步骤S3中,X射线从X射线管31照射到橡胶测试片10上。X射线穿过橡胶测试片10并由检测器32检测。检测器32将检测到的X射线转换成电信号并将该电信号输出到计算机40。

[0081] 从X射线管31照射到橡胶测试片10上的X射线的亮度与X射线散射数据的S/N比密切相关。在X射线的亮度小的情况下,存在信号强度弱于X射线的统计误差的趋势,并且即使增加测量时间,也可能难以获得显示出足够好的S/N比的数据。从这个角度来看,X射线的亮度优选为 10^{10} 光子/s/mrad²/mm²/0.1%bw或更多。

[0082] 在步骤S4中,从检测器32输出的电信号由计算机40处理以获得投影图像。

[0083] 在步骤S5中,由计算机40重建投影图像以获得橡胶测试片10的三维断层图。然后在步骤S6中,交联橡胶组合物在拉伸时的密度分布可以根据断层图评价,并且可以获得可逆部分和空隙部分的体积。

[0084] 如上所述,在本发明的交联橡胶组合物中,由下式(I)表示的填料分散性指数 ΔG^* 为3以下。

$$[0085] \quad \Delta G^* = (G^*(4\%) - G^*(256\%)) / G^*(256\%) \quad (I)$$

[0086] 式(I)中, $G^*(n\%)$ 表示当施用n%的应变时的剪切模量。

[0087] 当交联橡胶组合物具有3以下的填料分散性指数 ΔG^* 时,所得到的交联橡胶组合物具有优异的填料分散性,具有少量的成为断裂起点的填料团聚体,并且制动阻力和耐磨性优异。 ΔG^* 优选为2.5以下。此外, ΔG^* 优选为0.1以上。

[0088] 用于实现填料分散性指数 ΔG^* 为3以下的方法的实例包括在加入填料之后增加混炼时间。例如,通过在加入填料后增加用于混炼硫化剂等组分的最终混炼时间,可以减小 ΔG^* 指数。此外,可以使用表面处理过的填料来提高分散性,并且可以使用用于提高填料分散性的硅烷偶联剂或碳偶联剂。

[0089] 本发明的交联橡胶组合物可以通过常规方法制备,只要交联橡胶组合物显示出上述拉伸时的低密度区域的体积和空隙部分的体积,并且可以获得上述填料分散性即可。例如,交联橡胶组合物可以通过如下方法或通过其它方法制备:将硫化剂和硫化促进剂以外

的上述组分用班伯里密炼机,混炼机,开放式辊等公知的混炼机进行混炼然后加入硫化剂和硫化促进剂,接着进一步混炼,然后进行硫化。

[0090] 由于可以使交联橡胶组合物的交联状态均匀并且容易获得拉伸时具有较多的低密度区域和拉伸时具有小体积的空隙部分的橡胶组合物,所以优选的是包括以下步骤的制备方法:引发橡胶组分、硫供体和含硫原子的硫化促进剂的混炼,随后向得到的混炼产物中加入填料并在120°C或更高的温度下混炼。

[0091] 硫供体是例如在硫化条件下(例如150°C,1.5MPa)或在低于硫化条件的温度和压力下释放活性硫的元素硫或硫化合物。换句话说,该硫化合物是在硫化条件(例如150°C,1.5MPa)下或者在低于硫化条件的温度和压力下通常表现出作为硫化剂功能的化合物。值得注意的是,这种释放的活性硫形成后面描述的侧挂结构的一部分。

[0092] 上述含硫原子的硫化促进剂表示包含硫原子的硫化促进剂,所述硫原子通过单键与其他分子结合。在含硫原子的硫化促进剂中,有释放活性硫的那些硫化促进剂和不释放活性硫的那些硫化促进剂,从抑制混炼过程中交联反应的进行的观点来看,不释放活性硫的含硫原子的硫化促进剂是优选的。

[0093] 通过在混炼橡胶组分和填料之前引发橡胶组分、硫供体和含硫原子的硫化促进剂的混炼,可以防止填料对硫供体和含硫原子的硫化促进剂的吸附,因此硫供体和含硫原子的硫化促进剂可以有效地分散在橡胶组分中。在上述制备方法中,将填料添加到通过混炼橡胶组分、硫供体和含硫原子的硫化促进剂获得的混炼产物中,然后在120°C或更高的混炼温度下混炼。在120°C或更高的混炼温度和混炼期间的机械剪切力下,活性硫从硫供体释放。硫供体,含硫原子的硫化促进剂和橡胶组分相互反应,导致形成含硫原子的硫化促进剂的全部或一部分(以下称为“硫化促进剂残基”)与橡胶组分结合的状态,即形成其中“-S-硫化促进剂残基”与橡胶组分结合的侧挂结构的状态。在该反应机理中,推测所释放的活性硫与含硫原子的硫化促进剂的硫原子反应以形成具有两个或更多个键合硫原子的结构,并且该结构部分与橡胶组分的双键部分反应。通过在形成侧挂结构的状态下进行混炼,橡胶组分与硫化促进剂残基一起移动,因此可以提高整体橡胶组合物中的硫化促进剂残基的分散状态的均匀性。因此,在上述制备方法中,可以提高硫化时交联密度的均匀性。应当注意的是,在此使用的混炼温度是混炼机中的橡胶组合物的实测温度,橡胶组合物的表面温度可以通过非接触式温度传感器等来测定。

[0094] 该制备方法的特征在于,例如,(1)在混炼填料之前引发橡胶组分、硫供体和含硫原子的硫化促进剂的混炼,和(2)在添加填料之后,混炼在混炼温度为120°C或更高下进行。只要满足上述要求,可以在任何步骤中添加任何材料。例如,在混炼步骤包括步骤X和步骤F这两个步骤的情况下,混炼步骤可以为在步骤X的初始阶段引发橡胶组分、硫供体和含硫原子的硫化促进剂的混炼,在步骤X的中期添加填料,在120°C以上的混炼温度下进行混炼,随后进行步骤F。另外,例如在混炼步骤包含步骤X,步骤Y,步骤F这3个步骤的情况下,混炼步骤可以为在步骤X中引发橡胶组分、硫供体和含硫原子的硫化促进剂的混炼,在随后的步骤Y中加入填料并在120°C或更高的混炼温度下进行混炼,然后进行步骤F。另外,其他包含三个步骤的混炼步骤的例子也可以是在步骤X的初始阶段引发橡胶组分、硫供体和含硫原子的硫化促进剂的混炼,在步骤X的中期添加填料,在120°C或更高的混炼温度下进行混炼,随后进行步骤Y和步骤F,或者可以是在步骤X的初始阶段引发橡胶组分、硫供体和含硫原子的

硫化促进剂的混炼,在步骤X的中期添加填料,在随后的步骤Y中在120℃或更高的混炼温度下添加填料并进行混炼,随后进行步骤F。应当注意到,可以在各个步骤之间进行再炼。

[0095] 混炼橡胶组分、硫供体和含硫原子的硫化促进剂的温度没有特别限制。从抑制硫供体和含硫原子的硫化促进剂的交联反应进行的观点出发,混炼温度优选低于160℃,更优选150℃以下。

[0096] 此外,在向橡胶组分中加入填料之前,橡胶组分、硫供体和含硫原子的硫化促进剂的混炼时间没有特别限制。从提高分散性的观点出发,混炼时间例如为10秒以上。

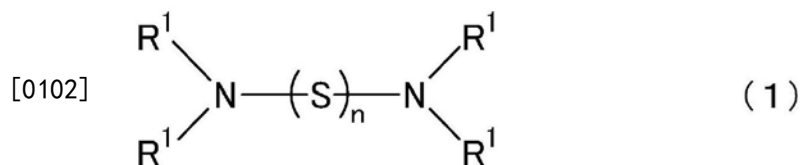
[0097] 从抑制交联反应过度进行的观点出发,添加填料后的混炼温度优选为170℃以下。

[0098] 此外,将填料添加到橡胶组分中并使混炼温度达到120℃后的混炼时间没有特别限制,从提高分散性的角度考虑,例如为2分钟以上。这里,混炼时间是指从将填料添加到橡胶组分中之后混炼温度达到120℃时的时间点至混炼步骤的全部步骤结束的时间点为止的时间。例如,在步骤X中向橡胶组分中添加填料后混炼温度达到120℃时,混炼时间是从该时间点到步骤F结束的时间点为止的时间。

[0099] 如上所述,可以使用元素硫和/或上述释放活性硫的硫化合物作为硫供体。元素硫的实例包括粉状硫,沉淀硫,胶体硫,表面处理硫,不溶性硫等。

[0100] 如果混配过多量的元素硫作为硫供体,则在混炼步骤中硫化反应可能过度进行。因此,即使使用元素硫作为硫供体时,以橡胶组分为100质量份计,其含量优选为0.1质量份以下。另一方面,从断裂强度的观点来看,其含量优选为0.05质量份以上。

[0101] 用作硫供体的硫化合物的实例包括由 $-(M-S-C-)_n-$ 表示的聚合多硫化物和具有通过单键键合了两个或更多个硫原子的 $-S_n-$ ($n \geq 2$) 结构并释放活性硫的化合物。该化合物的实例包括烷基酚二硫化物,吗啉二硫化物,具有 $-S_n-$ ($n \geq 2$) 的秋兰姆硫化促进剂(二硫化四甲基秋兰姆(TMTD),二硫化四乙基秋兰姆(TETD),二硫化四丁基秋兰姆(TBTD),二硫化双五亚甲基秋兰姆(DPTT)等),硫化促进剂例如2-(4'-吗啉二硫代)苯并噻唑(MDB)和多硫化物硅烷偶联剂(例如,由Degussa AG制造的Si69(双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物))和由下式(1), (2) 或 (3) 表示的硫化合物。



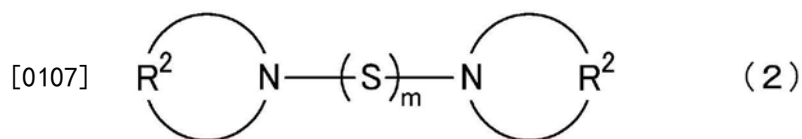
[0103] 式中 R^1 相同或不同,表示具有3-15个碳原子并且可以具有取代基的一价烃基, n 表示2-6的整数。

[0104] 上式(1)中的 R^1 为具有3至15个碳原子并且可以具有取代基的一价烃基,碳原子数优选为5至12,更优选6至10。一价烃基 R^1 可以是直链,支链或环状的任一种,并且可以是饱和或不饱和烃基(脂肪族,脂环族或芳香族烃基或其他基团)中的任一种。其中,优选可以具有取代基的芳香族烃基。

[0105] 优选的 R^1 的实例包括 C_{3-15} 烷基,经取代的 C_{3-15} 烷基, C_{3-15} 环烷基,经取代的 C_{3-15} 环烷基, C_{3-15} 芳烷基,经取代的 C_{3-15} 芳烷基等,其中,优选芳烷基和经取代的芳烷基。这里,烷基的实例包括丁基和辛基,环烷基的实例包括环己基,芳烷基的实例包括苄基和苯乙基。取代基的实例包括极性基团,例如氧代基($=O$),羟基,羧基,羰基,氨基,乙酰基,酰胺基和酰亚胺

基。

[0106] 此外,式(1)中的“n”是2至6的整数,优选2或3。



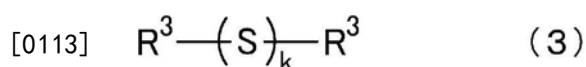
[0108] 式中, R^2 相同或不同,表示具有3~15个碳原子并且可以具有取代基的二价烃基,“m”表示2~6的整数。

[0109] 在上式(2)中, R^2 是具有3至15个碳原子并且可以具有取代基的二价烃基,并且碳原子数优选为3至10,更优选4至8。二价烃基 R^2 可以是直链,支链或环状的任一种,可以是饱和或不饱和的烃基(脂肪族,脂环族或芳香族烃基或其他基团)中的任一种。其中,优选可以具有取代基的脂肪族烃基,更优选直链脂肪族烃基。

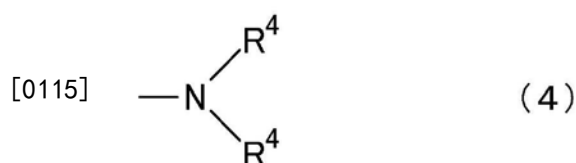
[0110] R^2 的实例包括 C_{3-15} 亚烷基,经取代的 C_{3-15} 亚烷基等。这里,亚烷基的实例包括亚丁基,亚戊基,亚己基,亚庚基,亚辛基,亚壬基等,取代基的实例包括与 R^1 中相同的取代基。

[0111] 另外,式(2)中的“m”为2~6的整数,优选2或3。

[0112] 由上述式(1)或(2)表示的硫化物的例子包括N,N'-二(γ -丁内酰胺)二硫化物,N,N'-二(5-甲基- γ -丁内酰胺)二硫化物,N,N'-二(5-乙基- γ -丁内酰胺)二硫化物,N,N'-二(5-异丙基- γ -丁内酰胺)二硫化物,N,N'-二(5-甲氧基- γ -丁内酰胺)二硫化物,N,N'-二(5-乙氧基- γ -丁内酰胺)二硫化物,N,N'-二(5-氯- γ -丁内酰胺)二硫化物,N,N'-二(5-硝基- γ -丁内酰胺)二硫化物,N,N'-二(5-氨基- γ -丁内酰胺)二硫化物,N,N'-二(δ -戊内酰胺(balerolactam))二硫化物,N,N'-二(δ -己内酰胺)二硫化物,N,N'-二(ϵ -己内酰胺)二硫化物,N,N'-二(3-甲基- δ -己内酰胺)二硫化物,N,N'-二(3-乙基- ϵ -己内酰胺)二硫化物,N,N'-二(3-异丙基- ϵ -己内酰胺)二硫化物,N,N'-二(δ -甲氧基- ϵ -己内酰胺)二硫化物,N,N'-二(3-乙氧基- ϵ -己内酰胺)二硫化物,N,N'-二(3-氯- ϵ -己内酰胺)二硫化物,N,N'-二(δ -硝基- ϵ -己内酰胺)二硫化物,N,N'-二(3-氨基- ϵ -己内酰胺)二硫化物,N,N'-二(ω -七内酰胺)二硫化物,N,N'-二(ω -八内酰胺)二硫化物,二硫代二己内酰胺,吗啉二硫化物,N-苄基-N-[(二苄基氨基)二硫烷基]苄基甲胺(N,N'-二硫代二(二苄胺))等。这些硫化物可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。



[0114] 式中 R^3 相同或不同,并且表示烷基,苯并噻唑基,氨基,吗啉基,二烷基硫代氨基甲酰基或由下式(4)表示的基团。“k”表示2至6的整数。



[0116] 式中 R^4 相同或不同,表示烷基,苯并噻唑基硫醚基,环烷基或氢原子。

[0117] 上述式(3)中的 R^3 相同或不同,表示烷基,苯并噻唑基,氨基,吗啉基,二烷基硫代氨基甲酰基或上述式(4)所示的基团。其中,优选具有1~10个碳原子的烷基,苯并噻唑基,氨基,吗啉代基或具有1~10个碳原子的二烷基硫代氨基甲酰基(烷基相同或不同,为具有1

~10个碳原子的烷基)。

[0118] 在二烷基硫代氨基甲酰基中具有1-10个碳原子的烷基和具有1-10个碳原子的烷基的实例包括甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,仲丁基,叔丁基,戊基,己基,庚基,2-乙基己基,辛基,壬基等。

[0119] 作为上述式(3)中 R^3 相同或不同的更优选的例子,包括苯并噻唑基,吗啉代基,二烷基硫代氨基甲酰基(所述烷基相同或不同,是具有1~5个碳原子的烷基)。上述式(3)中的 R^3 相同或不同的进一步优选的实例,包括苯并噻唑基或二烷基硫代氨基甲酰基(所述烷基相同或不同,是具有1~5个碳原子的烷基)。

[0120] 式(3)中的“k”是2至6的整数,并且进一步优选2或3。

[0121] 上述式(4)中的 R^4 相同或不同,各自为烷基,苯并噻唑基硫醚基团,环烷基或氢原子。烷基优选为具有1至10个碳原子的烷基,并且环烷基优选为具有1至5个碳原子的环烷基。

[0122] 作为式(3)表示的硫化合物的实例,包括二硫化四甲基秋兰姆,二硫化四甲基秋兰姆,二硫化四丁基秋兰姆,2-(吗啉二硫代)苯并噻唑,二硫化二苯并噻唑,N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺等,并且可以合适地使用二硫化二苯并二噻唑。这些可以单独使用或者可以两种或更多种组合使用。

[0123] 当使用起到硫供体功能的硫化合物时,出于加速形成侧挂型结构的原因,以橡胶组分为100质量份计,其含量优选不小于0.1质量份,更优选不小于0.2质量份。另一方面,从抑制混炼时的凝胶化的观点出发,其含量优选为5质量份以下,更优选为3质量份以下,进一步优选为2质量份以下。

[0124] 起到硫供体功能的硫化促进剂包括具有通过单键与其他分子键合的硫原子的硫化促进剂。因此,起到硫供体功能的含硫原子的硫化促进剂具有硫供体和含硫原子的硫化促进剂两者的功能,并且通过混配大量的起到硫供体功能的单种含硫原子的硫化促进剂或者通过组合使用两种或更多种这种硫化促进剂,可能形成侧挂型结构。但是,在混配大量起到硫供体功能的含硫原子的硫化促进剂时,混炼时交联反应会过度进行,在混配少量的起到硫供体功能的含硫原子的硫化促进剂时,难以获得使交联密度均匀的效果。因此,在添加填料之前进行混炼的硫供体和含硫原子的硫化促进剂优选为硫供体(起到硫供体和/或其他硫供体的功能的含硫原子的硫化促进剂)和不释放硫的含硫原子的硫化促进剂。

[0125] 不释放硫的含硫原子的硫化促进剂是在硫化条件下(例如150°C,1.5MPa)或在低于硫化条件的温度和压力下不释放硫的含硫原子的硫化促进剂。换句话说,这种不释放硫的含硫原子的硫化促进剂是在硫化条件下(例如150°C,1.5MPa)或在低于硫化条件的温度和压力下不显示出作为硫化剂的功能的含硫原子的硫化促进剂。

[0126] 不释放硫的含硫原子的硫化促进剂的实例包括噻唑系硫化促进剂(2-巯基苯并噻唑(MBT),2-巯基苯并噻唑的锌盐(ZnMBT),2-巯基苯并噻唑的环己胺盐(CMBT)等);亚磺酰胺系硫化促进剂(N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(CBS),N-(叔丁基)-2-苯并噻唑亚磺酰胺(TBBS),N,N-二环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺等);四甲基秋兰姆一硫化物(TMTM)的硫化促进剂;二硫代氨基甲酸酯系硫化促进剂(五亚甲基二硫代氨基甲酸哌啶鎓(PPDC),双二甲基二硫代氨基甲酸锌(ZnMDC),二乙基二硫代氨基甲酸锌(ZnEDC),二丁基二硫代氨基甲酸锌(ZnBDC),N-乙基-N-苯基二硫代氨基甲酸锌(ZnEPDC),N-五亚甲基二硫代氨基甲酸锌

(ZnPDC), 二丁基二硫代氨基甲酸钠 (NaBDC), 二甲基二硫代氨基甲酸铜 (CuMDC), 二甲基二硫代氨基甲酸铁 (FeMDC), 二乙基二硫代氨基甲酸碲 (TeEDC) 等); 等等。值得注意的是, 作为噻唑系硫化促进剂的二-2-苯并噻唑基亚磺酰胺 (MBTS) 具有 $-S_n-$ ($n \geq 2$), 并且是释放硫的硫化促进剂, 但在通常混合量的情况下对天然橡胶和丁二烯橡胶不显示出作为硫化剂的功能, 因此可以与不释放硫的含硫原子的硫化促进剂等效地使用。

[0127] 出于硫化反应在硫化步骤中有效地进行的原因, 以橡胶组分为100质量份计, 含硫原子的硫化促进剂的含量优选不小于1.0质量份, 更优选不小于1.5质量份。另一方面, 从抑制橡胶表面上的焦烧和沉淀的角度考虑, 其含量优选不超过5质量份, 更优选不超过3质量份。

[0128] 在上述制备方法中, 优选的是在将填料加入到橡胶组分中并在120°C或更高的混炼温度下混炼之后, 进一步混炼额外的硫供体。通过添加额外的硫供体, 在混炼期间抑制交联反应过度进行, 同时在硫化期间交联反应可以充分进行。

[0129] 在将填料添加到橡胶组分中并在120°C或更高的混炼温度下混炼之后, 在接下去的步骤F中添加额外的硫供体。额外的硫供体可以是与将填料添加到橡胶组分之前混炼的同种类的硫供体, 或者可以是不同种类的硫供体。其实例包括元素硫如粉状硫, 沉淀硫, 胶体硫, 表面处理硫, 不溶性硫等。

[0130] 额外的硫供体的含量没有特别限定, 出于硫化步骤中硫化反应有效地进行的理由, 以橡胶组分为100质量份计, 其含量优选为0.5质量份以上, 更优选为0.8质量份以上。另一方面, 出于耐磨性优异的理由, 其含量优选不大于3.0质量份, 更优选不大于2.5质量份。

[0131] 当在步骤F中添加额外的硫供体时, 可以加入常用的硫化促进剂。通常的硫化促进剂的例子包括作为含硫原子的硫化促进剂的秋兰姆系二硫化物和多硫化物; 作为不含硫原子的硫化促进剂的胍系, 醛-胺系, 醛-氨系和咪唑啉系的硫化促进剂; 等等。

[0132] 以橡胶组分为100质量份计, 在步骤F中加入的硫化促进剂的含量优选不小于0.1质量份。在步骤F中加入的硫化促进剂的混配量与在将填料添加至橡胶组分之前待混炼的含硫原子的硫化促进剂的混配量的质量比优选高于0%且不大于80%, 进一步优选为不大于60%。当该质量比不大于80%时, 可以获得抑制焦化并且具有优异的耐断裂性和耐磨性的交联橡胶组合物。

[0133] 本发明的交联橡胶组合物不仅可以用于轮胎部件如胎面, 底部胎面, 胎体, 侧壁和轮胎胎圈, 还可以用于防振橡胶, 带, 软管和橡胶工业中的其他橡胶产品。特别地, 具有由本发明的交联橡胶组合物构成的胎面的轮胎由于具有优异的耐磨性, 而是优选的。

[0134] 使用本发明的交联橡胶组合物制造的轮胎可以使用未交联橡胶组合物以通常方法来制造。即, 轮胎可以通过如下方式制造: 根据需要将上述添加剂与二烯橡胶组分混配而制备未交联橡胶组合物, 将未交联橡胶组合物挤出加工成胎面等形状, 然后在轮胎成型机上与其他轮胎部件层压在一起, 并通过常规成型方法成型, 从而形成未硫化轮胎, 并在硫化机中加热和压缩该未硫化轮胎。

[0135] 本发明的充气轮胎的结构不受特别限制, 并且可以是常规的充气轮胎的结构。即, 本发明的充气轮胎可以通过使用由本发明的交联橡胶组合物制造的部件来制造, 该部件为构成具有传统结构的充气轮胎的轮胎部件中的至少一个部件。特别优选充气轮胎包括分别设置在左右一对胎圈部上的胎圈芯、从胎冠部经由两侧壁部延伸至两个胎圈部并且固定在

所述胎圈芯的胎体帘布层、设置在轮胎直径方向上比所述胎体帘布层更靠内侧处的内衬层以及设置在轮胎直径方向上比所述胎体帘布层更靠外侧处的胎面,所述胎面具有通过1.5MPa的施加应力拉伸时35%以上的低密度区域的体积、通过3.0MPa的施加应力拉伸时7.5%以下的空隙部分的体积和3以下的由上式(I)表示的填料分散性指数 ΔG^* 。应注意的是,上述胎面是与路面接触的部分,并且在胎面由两种或更多种不同的交联橡胶组合物构成并且至少一种交联橡胶组合物为本发明所述的交联橡胶组合物的情况下,所获得的轮胎是本发明的轮胎。

[0136] 实施例

[0137] 将基于实施例描述本发明,但是本发明不仅限于此。

[0138] 下面将解释在实施例和比较例中使用的各种化学品。

[0139] SBR1:按照后述制备改性SBR1的方法制备(S-SBR,苯乙烯含量:26质量%,乙烯基含量:59%, T_g :-25°C, M_w : 4×10^5)

[0140] SBR2:由ZEON CORPORATION制造的Nipol 1502(E-SBR,苯乙烯含量:23.5质量%,乙烯基含量:小于20%, T_g :-54°C, M_w : 5×10^5)

[0141] BR:由Ube Industries,Ltd.制造的BR150B

[0142] 二氧化硅:由Evonik Degussa制造的ULTRASIL VN3(N_2SA :175m²/g)

[0143] 硅烷偶联剂:由Evonik Degussa制造的Si266(双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物)

[0144] 炭黑:由Mitsubishi Chemical Corporation制造的DIABLACK I(N_2SA :98m²/g,DBP吸油量:124ml/100g)

[0145] 氧化锌:由Mitsui Mining&Smelting Co.,Ltd.制造的氧化锌No.2

[0146] 硬脂酸:由NOF制造的硬脂酸珠“Tsubaki”

[0147] 抗氧化剂:由Seiko Chemical Co.,Ltd.制造的OZONONE 6C(N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对苯二胺,6PPD)

[0148] 油:由Idemitsu Kosan Co.,ltd.制造的Diana Process油AH-24。

[0149] 元素硫:由Tsurumi Chemical Industry Co.,Ltd.制造的粉末硫

[0150] 硫化促进剂:由OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.制造的Nocceler NS(TBBS N-叔丁基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺)

[0151] 硫供体:由Rhein Chemie Corporation制造的Rhenogran CLD80(己内酰胺二硫化物)

[0152] 以下将解释用于SBR1的制备方法的各种化学品。

[0153] 环己烷:由Kanto Chemical Industry Co.,Ltd.制造的环己烷

[0154] 吡咯烷:由Kanto Chemical Industry Co.,Ltd.制造的吡咯烷

[0155] 二乙烯基苯:由SIGMA-ALDRICH JAPAN制造的二乙烯基苯

[0156] 1.6M正丁基锂己烷溶液:由Kanto Chemical Industry Co.,Ltd.制造的1.6M正丁基锂己烷溶液

[0157] 异丙醇:由Kanto Chemical Industry Co.,Ltd.制造的异丙醇

[0158] 苯乙烯:由Kanto Chemical Industry Co.,Ltd.制造的苯乙烯

[0159] 丁二烯:由TAKACHIHO CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.制造的1,3-丁二烯

[0160] 四甲基乙二胺:由Kanto Chemical Industry Co.,Ltd.制造的N,N,N',N'-四甲基乙二胺

[0161] 改性剂:由Azmax Co.制造的3-(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷

[0162] SBR1的制备方法

[0163] 在氮气充分置换的100ml容器中,加入环己烷50ml,吡咯烷4.1ml和二乙烯基苯8.9ml,然后向混合物中加入1.6M正丁基锂己烷溶液0.7ml,在0℃搅拌。1小时后,加入异丙醇终止反应,然后萃取并精制以获得单体-A。接着,在氮气充分置换的1000ml耐压容器中,加入600ml环己烷,12.6ml苯乙烯,71.0ml丁二烯,0.06g单体-A和0.11ml四甲基乙二胺,并向该混合物中加入0.2ml 1.6M正丁基锂己烷溶液,然后在40℃下搅拌。3小时后,加入0.5ml改性剂,搅拌混合物。1小时后,加入3ml异丙醇终止聚合。向反应溶液中添加2,6-叔丁基对甲酚1g后,用甲醇对溶液进行再沉淀处理,然后加热干燥,得到SBR1。

[0164] 实施例1~13和比较例1~3

[0165] 根据表1和2中所示的混配配方,将步骤X中所示的各种化学品在1.7L班伯里密炼机中在100℃排出温度下混炼5.0分钟(步骤X)。随后,将步骤X中得到的混炼产物和步骤Y中所示的各种化学品用1.7L班伯里密炼机在不低于140℃的温度下混炼30秒,并在150℃的排出温度下进一步混炼3分钟(步骤Y)。然后,将步骤Y中获得的混炼产物和步骤F中所示的各种化学品,在约80℃下用开放式辊混炼表1所示混炼时间,以获得未硫化橡胶组合物(步骤F)。使用具有特定形状的挤出喷嘴的挤出机将得到的未硫化橡胶组合物挤出成型为胎面形式,并将挤出物与其他轮胎部件层压以形成未硫化轮胎,然后在170℃下加压硫化12分钟以生产测试轮胎(轮胎尺寸:195/65R15)。使用得到的试验轮胎进行以下评价。评价结果显示在表1和2中。

[0166] 低密度区域的体积

[0167] 通过切割试验轮胎的胎面部分制备具有10mm直径和1mm高度的柱形的橡胶测试片,并且将每个橡胶测试片固定到图1所示的夹具上并开始测试片的拉伸。在用1.5MPa的施加应力进行拉伸的同时,照射X射线(亮度: 10^{16} 光子/s/mrad²/mm²/0.1%bw),进行计算机断层摄影。根据通过重建拍摄的图像而制得的三维断层图像获得的密度分布,来计算拉伸的橡胶测试片中的低密度区域的体积比。应当注意的是,X射线计算机断层摄影是在大型同步辐射装置SPring-8 Beamline BL20B2中进行的,并且P43(Gd₂O₃:Tb)(其中荧光体的衰减时间为1ms)用作荧光体。CT重建是通过将200张厚度为10微米的断层图像层叠一起通过卷积反投影方法(Convention Back Projection Method)进行的。假定拉伸前的橡胶试验片的平均密度为1,则低密度区域是密度为0.1~0.8的区域。

[0168] 空隙区域的体积

[0169] 通过切割试验轮胎的胎面部分制备具有10mm直径和1mm高度的柱形的橡胶测试片,并且将每个橡胶测试片固定到图1所示的夹具上并开始测试片的拉伸。在用3.0MPa的施加应力拉伸时,照射X射线(亮度: 10^{16} 光子/s/mrad²/mm²/0.1%bw),进行计算机断层摄影。根据通过重建拍摄的图像而制得的三维断层图像获得的密度分布,来计算拉伸的橡胶测试片中的空隙部分的体积比。应当注意的是,X射线计算机断层摄影是在大型同步辐射装置SPring-8 Beamline BL20B2中进行的,并且P43(Gd₂O₃:Tb)(其中荧光体的衰减时间为1ms)用作荧光体。CT重建是通过将200张厚度为10微米的断层图像层叠在一起通过卷积投影法

(Convention Back Projection Method) 进行的。假设拉伸之前的橡胶测试片的平均密度为1,则空隙部分是密度为0至0.1的区域。

[0170] 填料的分散性

[0171] 通过切割试验轮胎的胎面部分而制备橡胶测试片,使用由Alpha Technology Co.,Ltd.制造的RPA2000来测量每个橡胶测试片从4%到256%的应变下的应变剪切力 G^* 。然后,通过下式得到填料分散性指数 ΔG^* 。

[0172] $\Delta G^* = (G^*(4\%) - G^*(256\%)) / G^*(256\%)$

[0173] $G^*(n\%)$ 表示当施用 $n\%$ 的应变时的剪切模量。

[0174] 耐磨性

[0175] 按与上述相同的方法生产的每个试验轮胎被装载在家用FF车辆的四个轮子上,并且在8000km的车辆行驶之后,测量每个轮胎胎面部分的凹槽的深度。根据四个车轮的槽深度的算术平均值计算当轮胎的槽深度减少1mm的行驶距离。假设比较例1的耐磨性指数为100,各混配配方的结果由下式用指数(耐磨性指数)表示。耐磨性指数越大,耐磨性越好。

[0176] 耐磨性指数 = (轮胎槽深度减少1mm时的行驶距离) / (轮胎槽深度减少1mm时的比较例1的行驶距离) $\times 100$

[0177] 表1

	实施例		比较例	
	1	1	2	3
配合量 (质量份)				
步骤 X				
SBR1	50	50	50	55
SBR2	30	30	30	20
BR	20	20	20	25
[0178] 硫化促进剂	1	—	—	1
硫供体	1.5	—	—	1.5
步骤 Y				
二氧化硅	70	70	70	70
硅烷偶联剂	6	6	6	6
炭黑	5	5	5	5
油	15	15	15	5
氧化锌	5	5	5	5
硬脂酸	3	3	3	3
抗氧化剂	2	2	2	2

	硫化促进剂	1	1	1	1
	硫供体	1.5	1.5	1.5	1.5
	步骤 F				
	硫	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫化促进剂	—	1	1	—
	硫供体	—	1.5	1.5	—
[0179]	混炼时间 (min)	30	3	30	3
	评价				
	低密度区域体积 (%)	71	25	26	71
	空隙部分体积 (%)	6.2	9.2	8.3	6.2
	填料分散性 (ΔG^*)	2.0	3.6	2.1	3.5
	耐磨性指数	154	100	115	129

[0180] 表2

		实施例											
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	配合量												
	(质量份)												
	步骤 X												
	SBR1	55	55	55	55	48	54	56	58	55	55	55	55
	SBR2	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	BR	15	15	15	15	22	16	14	12	15	15	15	15
	硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硫供体	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.0	0.7	0.5
	步骤 Y												
	二氧化硅	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	硅烷偶联剂	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	炭黑	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	油	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

[0181]

	硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	抗氧化剂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	硫化促进剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	硫供体	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.0	0.7	0.5
	步骤 F												
	硫	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫化促进剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
[0182]	硫供体	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	混炼时间 (min)	32	30	28	26	30	30	30	30	30	30	30	30
	评价												
	低密度区域体积 (%)	70	60	50	40	75	60	50	40	71	71	71	71
	空隙部分体积 (%)	6.3	6.7	7.0	7.3	6.2	6.2	6.2	6.2	6.3	6.7	7.0	7.3
	填料分散性 (ΔG^*)	1.5	2.0	2.5	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	耐磨性指数	152	146	141	130	158	150	147	139	153	148	144	138

[0183] 实施例14至16

[0184] 根据表3所示的混配配方和排出温度和时间,用1.7L班伯里密炼机混炼步骤X中所示的化学品(步骤X)。随后,将步骤X中获得的混炼产物和步骤Y中所示的化学品用1.7L班伯里密炼机在表3所示的排出温度和时间下混炼,并且在排出温度150°C下进一步混炼3分钟(步骤Y)。然后,在表3所示的排出温度和时间(步骤F)下,将步骤Y中获得的混炼产物和步骤F中所示的化学品用开放式辊混炼以获得未硫化橡胶组合物。使用具有特定形状的挤出喷嘴的挤出机将得到的未硫化橡胶组合物挤出成型为胎面形式,并将挤出物与其他轮胎部件层压以形成未硫化轮胎,然后在170°C下加压硫化12分钟以生产测试轮胎(轮胎尺寸:195/65R15)。使用获得的测试轮胎进行以下评价。评价结果如表3所示。

[0185] 表3

	实施例		
	14	15	16
[0186] 配合量			

(质量份)			
步骤 X			
SBR1	50	50	50
SBR2	30	30	30
BR	20	20	20
混炼温度 (°C)	100	100	100
混炼时间 (分钟)	5	5	5
步骤 Y			
二氧化硅	70	70	70
硅烷偶联剂	6	6	6
炭黑	5	5	5
油	15	15	15
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	3	3	3
抗氧化剂	2	2	2
硫化促进剂	1	1	1
硫供体	1.5	1.5	1.5
混炼温度 (°C)	160	160	160
混炼时间(分钟)	5	7	10
步骤 F			
硫	1.5	1.5	1.5
硫化促进剂	1	1	1
硫供体	1.5	1.5	1.5
混炼温度 (°C)	80	80	80
混炼时间 (min)	33	36	39
评价			
低密度区域体积 (%)	68	70	71
空隙部分体积 (%)	7.3	7.0	6.8
填料分散性 (ΔG^*)	1.4	1.2	1.0
耐磨性指数	121	123	126

[0187] 从表1至3所示的结果可以看出,本发明的充气轮胎包括胎面,所述胎面具有在1.5MPa的施加应力下拉伸时大体积的低密度区域、在3.0MPa的施加应力拉伸时小体积的空

隙部分以及高填料分散性,本发明的交联橡胶组合物具有在1.5MPa的施加应力下拉伸时大体积的低密度区域、在3.0MPa的施加应力下拉伸时小体积的空隙部分以及高填料分散性,所述的充气轮胎和交联橡胶组合物是分别具有优异的耐磨性的充气轮胎和交联橡胶组合物。

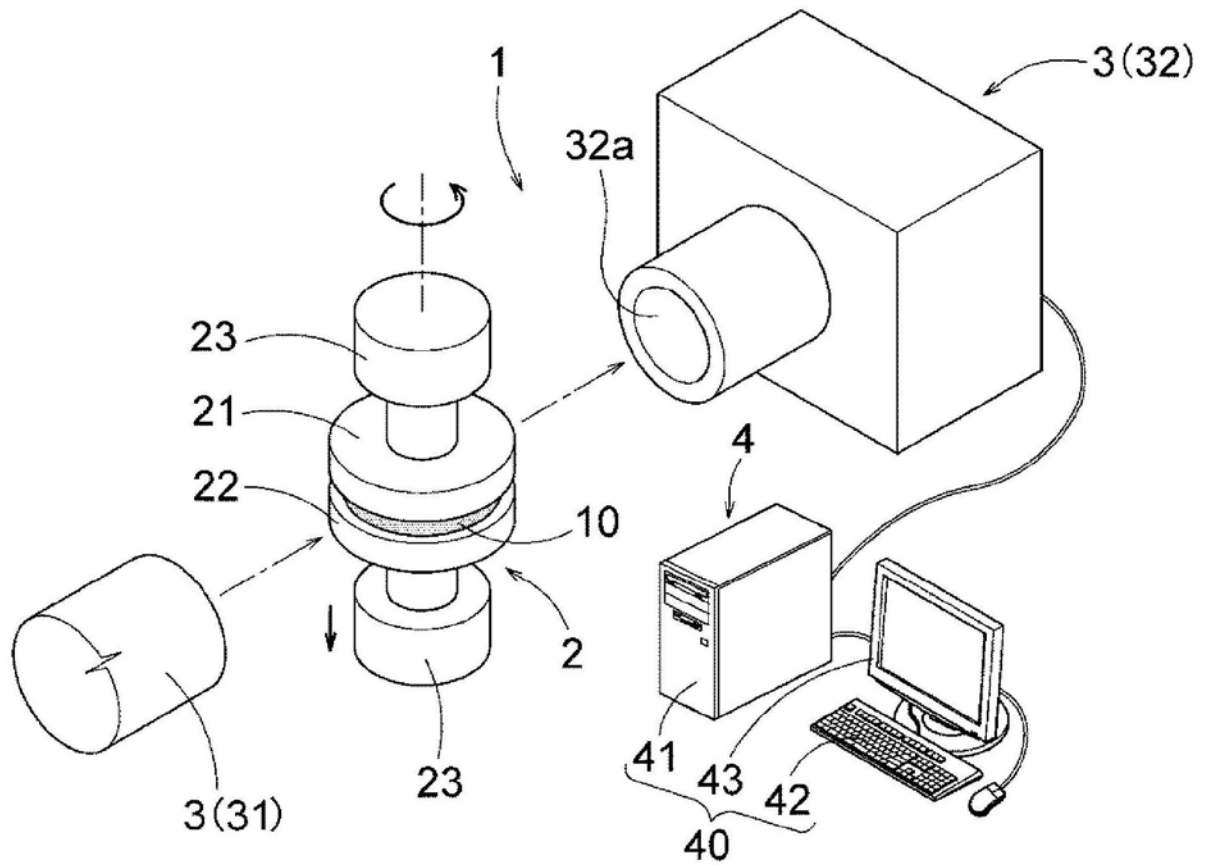


图1

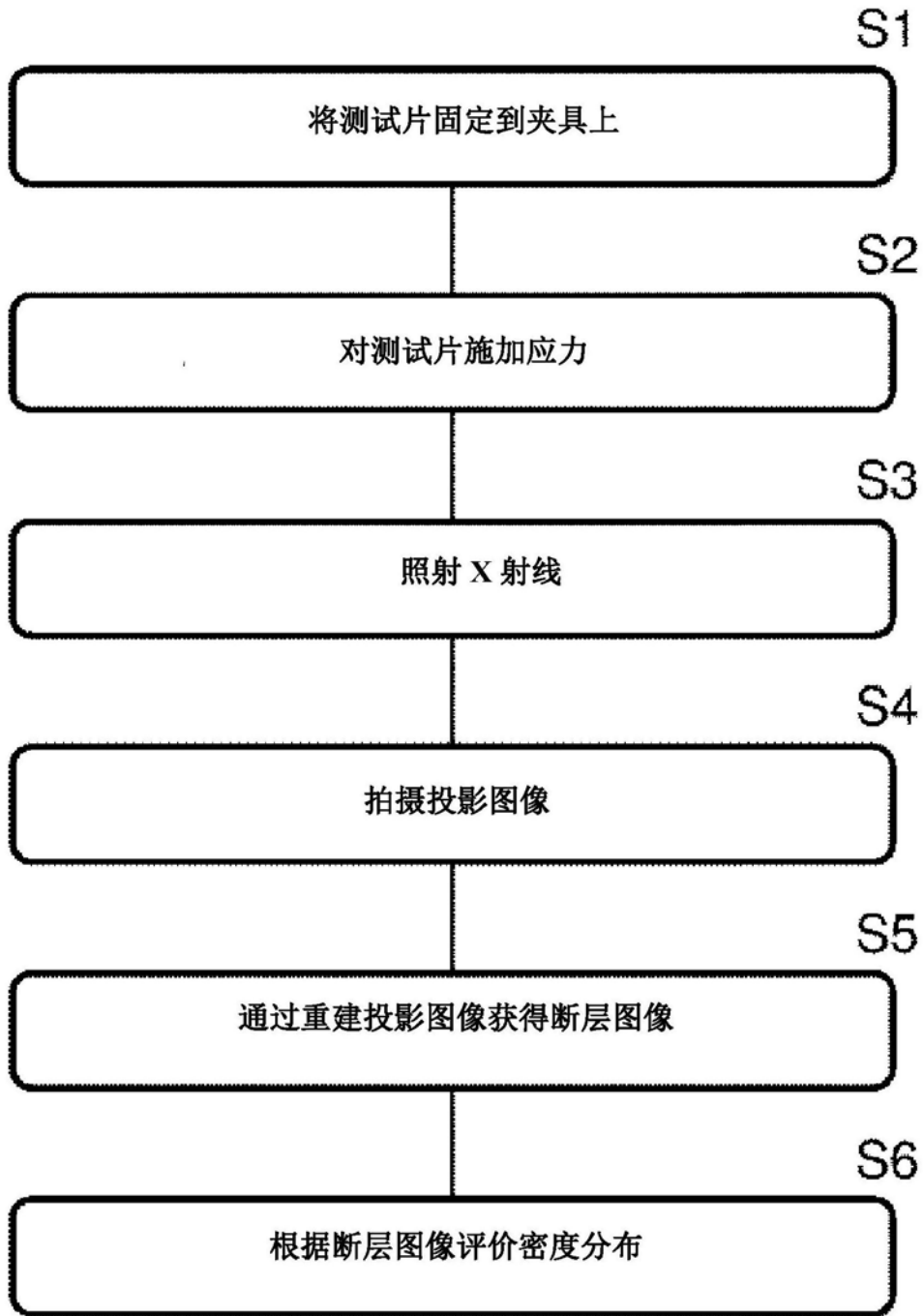


图2