



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116981729 A

(43) 申请公布日 2023. 10. 31

(21) 申请号 202180095938.4

(22) 申请日 2021.12.06

(30) 优先权数据

2021-046553 2021.03.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/044785 2021.12.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/195978 JA 2022.09.22

(71) 申请人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72) 发明人 曾根辽大

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 闫俊萍

(51) Int.Cl.

C08L 9/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

橡胶组合物和轮胎

(57) 摘要

本发明解决的问题为提供能够改善轮胎的低损耗性和操纵稳定性的橡胶组合物。橡胶组合物包括橡胶组分、氢化树脂和填料,其特征在于,橡胶组分包含改性的共轭二烯系聚合物,所述改性的共轭二烯系聚合物为具有活性末端的共轭二烯系聚合物与化合物[M]之间的反应产物,所述化合物[M]含有选自“-CR¹=N-A¹”基团和“-N=CR¹-A¹”基团(R¹为氢原子或烃基,并且A¹为具有烷氧基甲硅烷基的一价基团)当中的合计两个以上的基团,氢化树脂的软化点为大于110℃且聚苯乙烯换算的重均分子量为200g/mol~1200g/mol,并且填料包含二氧化硅。

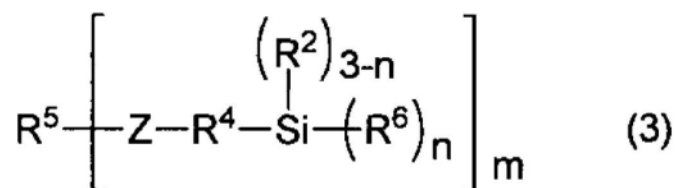
1. 一种橡胶组合物,其包括橡胶组分、氢化树脂和填料,

其中所述橡胶组分包含改性的共轭二烯系聚合物,所述改性的共轭二烯系聚合物为具有活性末端的共轭二烯系聚合物与化合物[M]的反应产物,所述化合物[M]含有选自基团“ $-CR^1=N-A^1$ ”和基团“ $-N=CR^1-A^1$ ”中的合计两个以上的基团,其中 R^1 为氢原子或烃基,并且 A^1 为具有烷氧基甲硅烷基的一价基团,

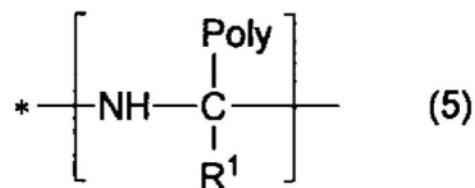
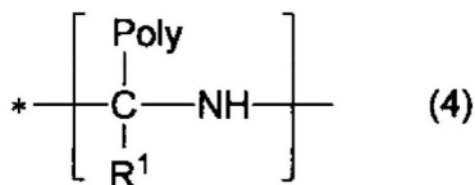
所述氢化树脂的软化点为大于110℃且聚苯乙烯换算的重均分子量为200g/mol~1200g/mol,并且

所述填料包含二氧化硅。

2. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中所述改性的共轭二烯系聚合物由以下通式(3)表示:



其中 R^2 为碳数为1~20的烃基, R^6 为碳数为1~20的烃氧基或改性或未改性的共轭二烯系聚合物链, R^4 为碳数为1~20的烷二基,Z为由以下通式(4)或(5)表示的基团, R^5 为碳数为1~20的m价烃基、或者碳数为1~20且含有选自由氮原子、氧原子和硫原子组成的组中的至少一种原子且不含活性氢的m价基团,n为1~3的整数,m为2~10的整数,并且多个 R^2 、 R^4 、 R^6 、Z和n相同或不同,



其中 R^1 为氢原子或烃基,Poly为改性或未改性的共轭二烯系聚合物链,并且“*”表示结合至 R^5 的原子键。

3. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中所述改性的共轭二烯系聚合物包含芳香族乙烯基单元和共轭二烯单元,并且所述芳香族乙烯基单元的比例为10质量%以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的橡胶组合物,其中所述改性的共轭二烯系聚合物的峰顶分子量(Mp)为小于 1.0×10^6 。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的橡胶组合物,其中所述氢化树脂为选自由氢化 C_5 系树脂、氢化 C_5/C_9 系树脂和氢化二环戊二烯系树脂组成的组中的至少一种。

6. 一种轮胎,其包括根据权利要求1~5中任一项所述的橡胶组合物。

橡胶组合物和轮胎

技术领域

[0001] 本公开涉及橡胶组合物和轮胎。

背景技术

[0002] 近年来,响应于随着对环境问题的增加的关注而全球向二氧化碳排放的限制的倾向,对改善汽车的燃料效率的要求在增长。为了满足此类需要,关于轮胎性能,需要滚动阻力的降低。作为降低轮胎的滚动阻力的传统方法,具有低损耗角正切($\tan\delta$) (下文中称为“优异的低损耗性”)的橡胶组合物通常用于轮胎。此处,例如配混改性聚合物、改性填料、和分散改进剂等各种技术用于改善橡胶组合物的低损耗性。

[0003] 例如,WO 2017/221943 A1(参考文献1)公开了一种橡胶组合物,其包含作为具有活性末端的共轭二烯系聚合物与含有选自基团“ $-\text{CR}^1=\text{N}-\text{A}^1$ ”和基团“ $-\text{N}=\text{CR}^1-\text{A}^1$ ”中的合计两个以上的基团(其中 R^1 为氢原子或烃基并且 A^1 为具有烷氧基甲硅烷基的一价基团)的化合物[M]的反应产物的改性的共轭二烯系聚合物;并且显示了橡胶组合物的优异的低发热性(低 $\tan\delta$ 和优异的低损耗性)。

[0004] 从改善车辆安全性的观点出发,还重要的是确保轮胎的操纵稳定性。因此,轮胎的燃料效率和操纵稳定性二者需要改善。

[0005] 鉴于此,WO 2018/056382 A1(参考文献2)公开了一种橡胶组合物,其包含:含有天然橡胶(A1)和玻璃化转变温度(T_g)为 -50°C 以下的改性的二烯系橡胶(A2)的橡胶组分(A);和热塑性树脂(B),其中在 30°C 、1%应变下的储存模量为4.5MPa以上,并且在 0°C 、4%应变下的储存模量为16.7MPa以下。根据参考文献2,轮胎中使用该橡胶组合物可以改善轮胎的操纵稳定性和湿路面性能,同时降低其滚动阻力。

[0006] 引用列表

[0007] 专利文献

[0008] 参考文献1:WO 2017/221943 A1

[0009] 参考文献2:WO 2018/056382 A1

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 然而,发明人的研究揭示以下:参考文献1中公开的橡胶组合物不具有充分的低损耗性,并且使用橡胶组合物的轮胎具有在操纵稳定性上的改善空间。使用参考文献2中公开的橡胶组合物的轮胎需要在操纵稳定性上改善,同时进一步降低滚动阻力。

[0012] 因此可有助的是提供可以改善轮胎的低损耗性和操纵稳定性的橡胶组合物。也可有助的是提供具有优异的低损耗性和操纵稳定性的轮胎。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 发明人因而提供以下:

[0015] 根据本公开的橡胶组合物为包括橡胶组分、氢化树脂和填料的橡胶组合物,

[0016] 其中所述橡胶组分包含改性的共轭二烯系聚合物,所述改性的共轭二烯系聚合物为具有活性末端的共轭二烯系聚合物与化合物[M]的反应产物,所述化合物[M]含有选自基团“ $-\text{CR}^1=\text{N}-\text{A}^1$ ”和基团“ $-\text{N}=\text{CR}^1-\text{A}^1$ ”中的合计两个以上的基团,其中 R^1 为氢原子或烃基,并且 A^1 为具有烷氧基甲硅烷基的一价基团,

[0017] 所述氢化树脂的软化点为大于 110°C 且聚苯乙烯换算的重均分子量为 $200\text{g/mol}\sim 1200\text{g/mol}$,并且

[0018] 所述填料包含二氧化硅。

[0019] 根据本公开的轮胎包括前述橡胶组合物。

[0020] 发明的效果

[0021] 因而可提供可以改善轮胎的低损耗性和操纵稳定性的橡胶组合物。

[0022] 还可提供具有优异的低损耗性和操纵稳定性的轮胎。

具体实施方式

[0023] 根据本公开的橡胶组合物和轮胎的实施方案将会在以下详细地描述。

[0024] <橡胶组合物>

[0025] 根据本公开的橡胶组合物包括橡胶组分、氢化树脂和填料。在根据本公开的橡胶组合物中,(1)橡胶组分包含改性的共轭二烯系聚合物,所述改性的共轭二烯系聚合物为具有活性末端的共轭二烯系聚合物与化合物[M]的反应产物,所述化合物[M]含有选自基团“ $-\text{CR}^1=\text{N}-\text{A}^1$ ”和基团“ $-\text{N}=\text{CR}^1-\text{A}^1$ ”中的合计两个以上的基团,其中 R^1 为氢原子或烃基,并且 A^1 为具有烷氧基甲硅烷基的一价基团,(2)氢化树脂的软化点为大于 110°C 且聚苯乙烯换算的重均分子量为 $200\text{g/mol}\sim 1200\text{g/mol}$,并且(3)填料包含二氧化硅。

[0026] 在根据本公开的橡胶组合物中,改性的共轭二烯系聚合物改善包含二氧化硅的填料的分散性,以使得滞后损耗降低且低损耗性改善。

[0027] 此外,在根据本公开的橡胶组合物中,氢化树脂容易地与橡胶组分相容并且改善橡胶组合物的硬度(弹性模量)。在轮胎中的此类橡胶组合物的使用可以改善轮胎的操纵稳定性。

[0028] 另外,在根据本公开的橡胶组合物中,组合改性的共轭二烯系聚合物和氢化树脂在改善低损耗性和操纵稳定性上具有协同效果。

[0029] 因此,在轮胎中的根据本公开的橡胶组合物的使用可以显著地改善轮胎的低损耗性和操纵稳定性。

[0030] (橡胶组分)

[0031] 根据本实施方案的橡胶组合物中的橡胶组分包含改性的共轭二烯系聚合物,该改性的共轭二烯系聚合物为具有活性末端的共轭二烯系聚合物与化合物[M]的反应产物,该化合物[M]含有选自基团“ $-\text{CR}^1=\text{N}-\text{A}^1$ ”和基团“ $-\text{N}=\text{CR}^1-\text{A}^1$ ”中的合计两个以上的基团,其中 R^1 为氢原子或烃基,并且 A^1 为具有烷氧基甲硅烷基的一价基团,并且该橡胶组分可进一步包含一种以上的其它橡胶组分。

[0032] 由于包含改性的共轭二烯系聚合物的橡胶组分,包含二氧化硅的填料的分散性改善并且改善橡胶组合物的低损耗性。此外,由于改性的共轭二烯系聚合物与氢化树脂(后述)组合,使用该橡胶组合物的轮胎的低损耗性和操纵稳定性可以显著地改善。

[0033] --改性的共轭二烯系聚合物--

[0034] 改性的共轭二烯系聚合物通过具有活性末端的共轭二烯系聚合物与化合物[M]的反应来获得,该化合物[M]含有选自基团“ $-\text{CR}^1=\text{N}-\text{A}^1$ ”和基团“ $-\text{N}=\text{CR}^1-\text{A}^1$ ”中的合计两个以上的基团,其中 R^1 为氢原子或烃基,并且 A^1 为具有烷氧基甲硅烷基的一价基团。

[0035] 具有活性末端的共轭二烯系聚合物通过使包含共轭二烯化合物的单体聚合来获得。用于聚合的共轭二烯化合物的实例包括1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-庚二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、3-甲基-1,3-戊二烯和2-氯-1,3-丁二烯。这些化合物当中,1,3-丁二烯、异戊二烯和2,3-二甲基-1,3-丁二烯是优选的,并且1,3-丁二烯是特别优选的。

[0036] 共轭二烯系聚合物可为共轭二烯化合物的均聚物,或者共轭二烯化合物和其它单体的共聚物。

[0037] 从提高橡胶组合物的硬度(弹性模量)的观点出发,共轭二烯系聚合物优选地为共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物的共聚物。用于聚合的芳香族乙烯基化合物的实例包括苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、5-叔丁基-2-甲基苯乙烯、乙烯基乙基苯、二乙烯基苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘、叔丁氧基苯乙烯、乙烯基苄基二甲基胺、(4-乙烯基苄基)二甲基氨基乙基醚、N,N-二甲基氨基乙基苯乙烯、N,N-二甲基氨基甲基苯乙烯、2-乙基苯乙烯、3-乙基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、2-叔丁基苯乙烯、3-叔丁基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、乙烯基二甲苯、乙烯基萘、乙烯基吡啶、二苯基乙烯、和含叔氨基的二苯基乙烯(例如,1-(4-N,N-二甲基氨基苄基)-1-苯基乙烯,等)。其中,作为芳香族乙烯基化合物,苯乙烯和 α -甲基苯乙烯是优选的,并且苯乙烯是特别优选的。

[0038] 在共轭二烯系聚合物为共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物的共聚物的情况下,从阴离子聚合中的高度活性的观点出发,在单体组成中包含1,3-丁二烯和苯乙烯的共聚物是优选的。共聚物优选地具有其中共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物的分布不规则的无规共聚部分,并且可以进一步具有由共轭二烯化合物或芳香族乙烯基化合物构成的嵌段部分。

[0039] 在共轭二烯系聚合物为共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物的共聚物的情况下,共轭二烯系聚合物中的芳香族乙烯基单元的比例优选地为小于10质量%。如果芳香族乙烯基单元的比例为小于10质量%,则当橡胶组合物用于轮胎时,轮胎的低损耗性可以进一步得到改善。

[0040] 在聚合中,除了共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物以外的一种以上的化合物(下文中也称为“其它单体”)可以用作单体。其它单体的实例包括丙烯腈、(甲基)丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸乙酯。其它单体的使用比例优选地为10质量%以下并更优选地为5质量%以下,相对于用于聚合的单体的总量。

[0041] 作为用于获得共轭二烯系聚合物的聚合方法,例如,可以使用溶液聚合、气相聚合、本体聚合等。溶液聚合是特别优选的。作为聚合模式,可以使用任意的分批模式和连续模式。在使用溶液聚合的情况下,聚合方法的具体实例涉及使得包含共轭二烯化合物的单体在有机溶剂中在聚合引发剂和任选的无规化剂的存在下聚合。

[0042] 作为用于聚合的聚合引发剂,优选使用碱金属化合物和碱土金属化合物中的至少

一种。聚合引发剂的具体实例包括：如甲基锂、乙基锂、正丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂和叔丁基锂等烷基锂，1,4-二锂丁烷，苯基锂，二苯乙烯锂，萘基锂，1,3-双(1-锂-1,3-二甲基戊基)苯，1,3-亚苯基双(3-甲基-1-苯基亚戊基)二锂，萘基钠，萘基钾，二正丁基镁，二正己基镁，乙氧基钾和硬脂酸钙。其中，锂化合物是优选的，并且烷基锂是更优选的。

[0043] 所使用的聚合引发剂的合计量优选地为0.2mmol~20mmol，相对于100g用于聚合的单体。

[0044] 聚合反应可以使用碱金属化合物和碱土金属化合物中的至少一种和具有与二氧化硅相互作用的官能团的化合物的混合物作为聚合引发剂来进行。由于聚合在此类混合物的存在下进行，共轭二烯系聚合物的聚合引发末端可以用与二氧化硅相互作用的官能团改性。

[0045] 在本说明书中，术语“与二氧化硅相互作用的官能团”意指具有如氮、硫、磷和氧等与二氧化硅相互作用的元素的基团。术语“相互作用”意指在分子间形成共价键或形成比共价键弱的分子间力(例如，分子间电磁力，例如离子-偶极相互作用、偶极-偶极相互作用、氢键、或范德华力)。

[0046] 作为用于改性聚合引发末端的具有与二氧化硅相互作用的官能团的化合物，如仲胺化合物等含氮化合物是优选的。含氮化合物的具体实例包括二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、十二亚甲基亚胺、N,N'-二甲基-N'-三甲基甲硅烷基-1,6-二氨基己烷、哌啶、吡咯烷、六亚甲基亚胺、七亚甲基亚胺、二环己基胺、N-甲基苄基胺、二-(2-乙基己基)胺、二烯丙基胺、吗啉、N-(三甲基甲硅烷基)哌嗪、N-(叔丁基二甲基甲硅烷基)哌嗪和1,3-二(三甲基甲硅烷基)-1,3,5-三嗪烷。

[0047] 在聚合在混合物的存在下进行的情况下，碱金属化合物和碱土金属化合物中的至少一种和具有与二氧化硅相互作用的官能团的化合物可以预先混合，并且混合物可以添加至聚合体系以进行聚合。选择性地，碱金属化合物和碱土金属化合物中的至少一种和具有与二氧化硅相互作用的官能团的化合物可以添加至聚合体系，并且在聚合体系中混合，以进行聚合。这两种情况包括于“使得包含共轭二烯化合物的单体在包含碱金属化合物和碱土金属化合物中的至少一种的引发剂的存在下聚合”的模式中。

[0048] 出于例如，调节表示聚合物中的乙烯基键的含量的乙烯基键含量的目的，可以使用无规化剂。无规化剂的实例包括二甲氧基苯、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二甘醇二丁基醚、二甘醇二甲基醚、2,2-二(四氢呋喃基)丙烷、2-(2-乙氧基乙氧基)-2-甲基丙烷、三乙基胺、吡啶、N-甲基吗啉和四甲基乙二胺。这些无规化剂可以单独地或以两种以上的组合使用。

[0049] 用于聚合的有机溶剂为对反应为惰性的任意有机溶剂，例如，脂肪族烃、脂环族烃和芳香族烃。特别地，碳数为3~8的烃是优选的。其具体实例包括丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、环己烷、丙烯、1-丁烯、异丁烯、反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯、1-戊炔、2-戊炔、1-己烯、2-己烯、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、庚烷、环戊烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、1-戊烯、2-戊烯和环己烯。这些有机溶剂可以单独地或以两种以上的组合使用。

[0050] 在溶液聚合的情况下，从维持生产性和聚合控制的容易性之间的平衡的观点出发，反应溶剂中的单体浓度优选地为5质量%~50质量%并更优选地为10质量%~30质量%。聚合反应的温度优选地为-20℃~150℃并更优选地为0℃~120℃。聚合反应优选地在充分的压力下进行以使得单体基本上保持在液相中。此类压力可以通过以下方法来获

得：例如，将反应器的内部用对聚合反应为惰性的气体加压。

[0051] 通过凝胶渗透色谱(GPC)测量的共轭二烯系聚合物的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)优选地为 $5.0 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^6$ 。如果Mw为 5.0×10^4 以上，则交联的聚合物的拉伸强度、低发热性和耐磨耗性趋于改善。如果Mw为 2.0×10^6 以下，则使用改性的聚合物获得的橡胶组合物的加工性趋于改善。Mw更优选地为 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ 。

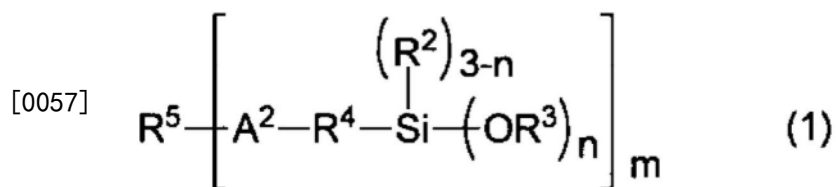
[0052] 在具有活性末端的共轭二烯系聚合物中，共轭二烯单元(例如，丁二烯单元)中的乙烯基键含量优选地为10质量%~70质量%，并更优选地为20质量%~60质量%。如果乙烯基键含量为10质量%以上，则抓地特性趋于改善。如果乙烯基键含量为70质量%以下，所得的硫化橡胶的耐磨耗性趋于改善。在本说明书中，“乙烯基键含量”为表示相对于共轭二烯系聚合物中的共轭二烯化合物(例如丁二烯)的全部结构单元，具有1,2-键的结构单元的含量比率的值，并且为通过 $^1\text{H-NMR}$ 测量的值。

[0053] 改性的共轭二烯系聚合物通过使前述共轭二烯系聚合物与化合物[M]反应来获得，化合物[M]含有选自基团“ $-\text{CR}^1=\text{N}-\text{A}^1$ ”和基团“ $-\text{N}=\text{CR}^1-\text{A}^1$ ”(其中 R^1 为氢原子或烃基，并且 A^1 为具有烷氧基甲硅烷基的一价基团)中的至少一种基团(下文中也称为“特定亚氨基”)的合计两个以上。

[0054] 通过使用含有合计两个以上的特定亚氨基的化合物作为改性剂，可以获得用与如二氧化硅等填料相互作用的基团改性且通过改性工序而具有很多聚合物链的分支的改性的共轭二烯系聚合物。

[0055] 在特定亚氨基中， R^1 的烃基的实例包括碳数为1~20的烷基、碳数为3~20的环烷基、碳数为2~20的烯基、和碳数为6~20的芳基。 A^1 的残余结构没有限制，只要其具有烷氧基甲硅烷基即可，但 A^1 优选地为进一步具有亚甲基或聚亚甲基的基团，并且更优选地为具有亚甲基或聚亚甲基以及烷氧基甲硅烷基，并且亚甲基或聚亚甲基结合至形成碳-氮双键的氮原子或碳原子的基团。包含于化合物[M]中的特定亚氨基的数目为2以上，并且优选地为2~6。化合物[M]中的多个 R^1 和 A^1 可以相同或不同。

[0056] 特别地，化合物[M]优选地为由以下通式(1)表示的化合物：



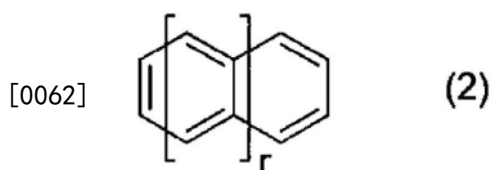
[0058] 其中 R^2 和 R^3 各自独立地为碳数为1~20的烃基， R^4 为碳数为1~20的烷二基， A^2 为基团“ $^*\text{-C}(\text{R}^1)=\text{N}-$ ”或基团“ $^*\text{-N}=\text{C}(\text{R}^1)-$ ”(其中 R^1 为氢原子或烃基，并且“ * ”表示结合至 R^5 的原子键)， R^5 为碳数为1~20的m价烃基、或者碳数为1~20且含有选自由氮原子、氧原子和硫原子组成的组中的至少一种原子且不含活性氢的m价基团，n为1~3的整数，m为2~10的整数，并且多个 R^2 、 R^3 、 R^4 、 A^2 和n可以相同或不同。

[0059] 在式(1)中， R^2 和 R^3 各自的烃基的实例包括碳数为1~20的烷基、烯丙基、碳数为3~20的环烷基和碳数为6~20的芳基。 R^4 的碳数为1~20的烷二基(亚烷基)优选地为直链的。

[0060] 以上说明也适用于包含于 A^2 中的 R^1 。从更有效地改善二氧化硅分散性的观点出发，n优选地为2或3并更优选地为3。

[0061] R^5 的m价烃基的实例包括通过从碳数为1~20的链状烃、碳数为3~20的脂环族烃

和碳数为6~20的芳香族烃除去m个氢原子获得的基团。从更有效地改善所得的硫化橡胶的耐磨耗性的观点出发,通过从芳香族烃的环部分除去m个氢原子获得的基团(芳香族环基团)是优选的。芳香族烃的具体实例包括由以下通式(2)表示的环结构和其中由以下式(2)各自表示的两个以上的环结构连接的多环结构(例如,联苯基)。

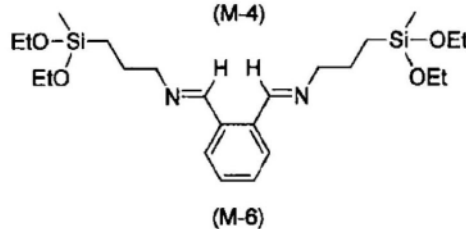
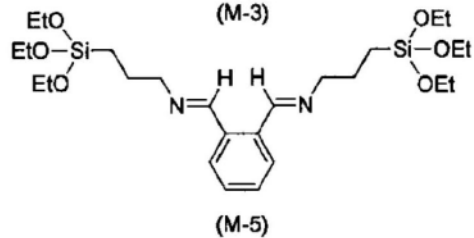
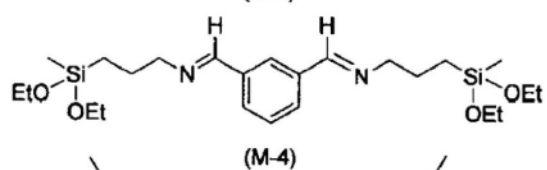
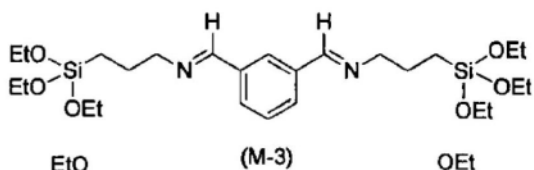
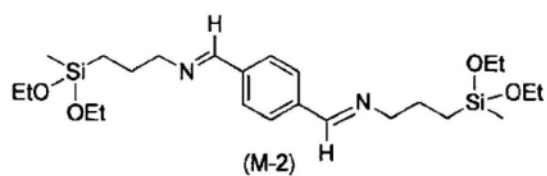
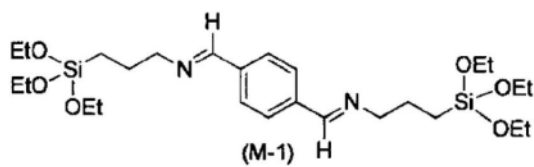


[0063] 其中r为0~5的整数。

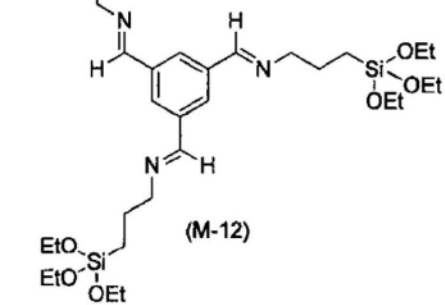
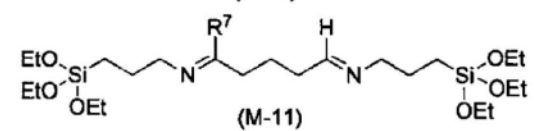
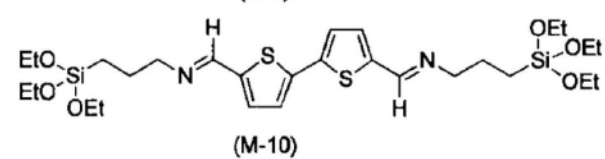
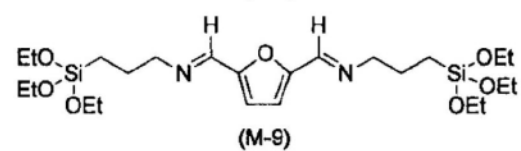
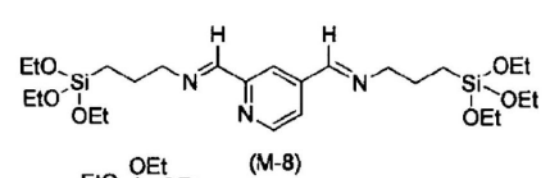
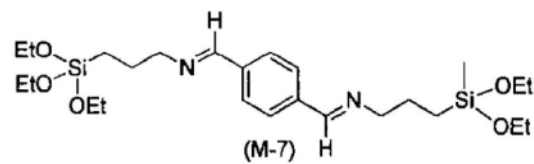
[0064] 在R⁵为碳数为1~20且含有选自氮原子、氧原子和硫原子组成的组中的至少一种原子且不含活性氢的m价基团的情况下的优选的具体实例包括m价杂环基团和具有叔胺结构的m价基团。杂环基团优选地为共轭体系。例如,杂环基团为通过从吡啶、嘧啶、吡嗪、喹啉、萘啶(naphthalidine)、呋喃、噻吩等的单环或稠环,或者借由连接多个此类单环或稠环形成的结构的环部分除去m个氢原子获得的基团。

[0065] m为2~10的整数。从橡胶组合物的加工性的观点出发,m优选地为2~6。在本说明书中,术语“活性氢”意指结合至除了碳原子以外的原子的氢原子,优选地,具有比聚亚甲基的碳-氢键低的键能。

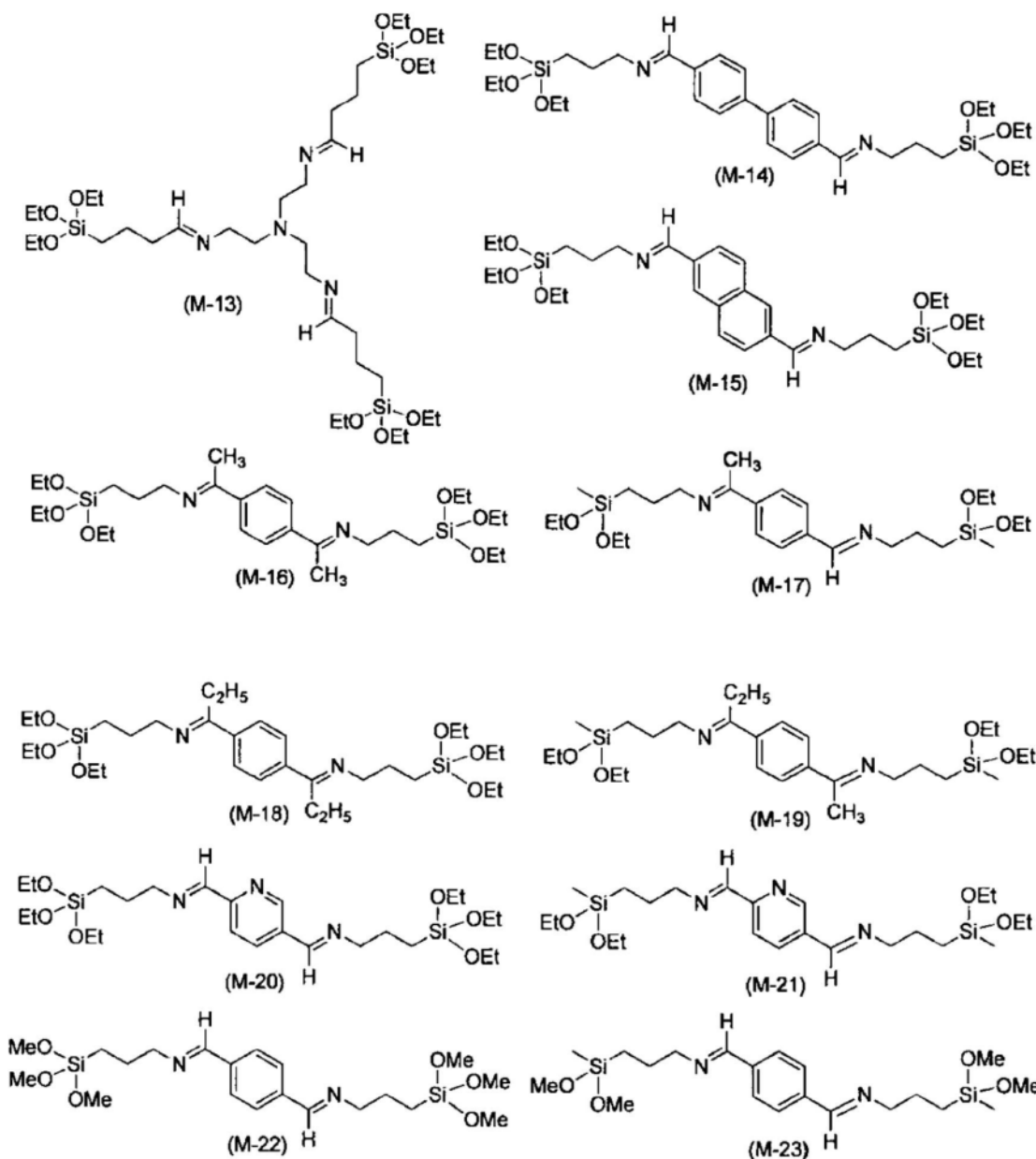
[0066] 化合物[M]的具体实例包括由以下式(M-1)~(M-23)表示的化合物。这些化合物[M]可以单独地或以两种以上的组合使用。式(M-11)中的R⁷表示氢原子或烷基。



[0067]



[0068]



[0069] 化合物[M]可以通过适当地组合有机化学的标准方法来合成。例如,获得由式(1)表示的化合物的方法包括:(i)含有烷氧基甲硅烷基和 R^4 的单官能胺化合物(例如,3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷,等)与含有 R^5 的多官能醛化合物(例如,对苯二甲醛、间苯二甲醛、邻苯二甲醛、2,4-吡啶二甲醛,等)的脱水缩合的方法;和(ii)含有 R^5 的多官能胺化合物(例如,三(2-氨基乙基)胺、N,N'-双(2-氨基乙基)甲基胺,等)与含有烷氧基甲硅烷基和 R^4 的单官能含羟基化合物(例如,4-(三乙氧基甲硅烷基)丁醛,等)的脱水缩合的方法。这些合成反应优选地在适合的有机溶剂中,任选地在适当的催化剂的存在下进行。化合物[M]的合成方法不限于以上。

[0070] 具有活性末端的共轭二烯系聚合物与化合物[M]之间的反应可以例如,作为溶液反应来进行。从充分地推进改性反应的观点出发,化合物[M]的使用比例(在使用两种以上的化合物[M]的情况下的总量)优选地为0.01mol以上,并更优选地为0.05mol以上,相对于参与聚合的聚合引发剂中的1mol金属原子。关于上限,化合物[M]的使用比例优选地为小于2.0mol,并更优选地为小于1.5mol,相对于参与聚合的聚合引发剂中的1mol金属原子,以便

避免过量添加。

[0071] 改性反应的温度典型地与聚合反应相同,并优选地为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$,并更优选地为 $0^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。如果反应温度低,则改性后的聚合物的粘度趋于增加。如果反应温度高,则聚合活性末端趋于失活。反应时间优选地为1分钟 $\sim$ 5小时,并更优选地为2分钟 $\sim$ 1小时。

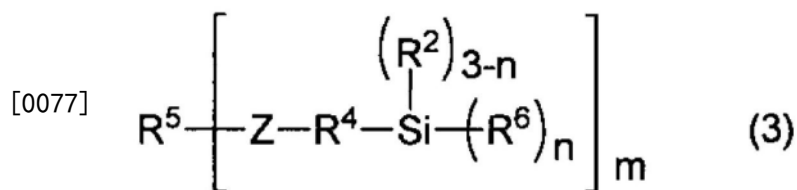
[0072] 在具有活性末端的共轭二烯系聚合物与化合物[M]之间的反应中,一种以上的其它改性剂或偶联剂可以与化合物[M]一起使用。其它改性剂或偶联剂没有限制,只要它们为能够与通过聚合获得的共轭二烯系聚合物的活性末端反应的化合物即可,并且可以使用作为用于共轭二烯系聚合物的改性剂或偶联剂而已知的化合物。在使用其它改性剂或偶联剂的情况下,其它改性剂或偶联剂的使用比例优选地为10mol%以下,并更优选地为5mol%以下。

[0073] 包含于反应溶液中的改性的共轭二烯系聚合物可以通过例如,如汽提等已知的脱溶剂方法和如热处理等干燥操作来分离。从获得具有充分高的门尼粘度和良好的形状稳定性的改性的共轭二烯系聚合物和获得具有优异的加工性的橡胶组合物的观点出发,由GPC测量的改性的共轭二烯系聚合物的聚苯乙烯换算的重均分子量优选地为 $1.0\times 10^5\sim 4.0\times 10^6$ 。聚苯乙烯换算的重均分子量更优选地为 $1.8\times 10^5\sim 3.0\times 10^6$,并且进一步优选地为 $2.0\times 10^5\sim 2.0\times 10^6$ 。改性的共轭二烯系聚合物的重均分子量为从在具有活性末端的共轭二烯系聚合物与化合物[M]之间的反应之后由GPC测量的GPC曲线的最大峰分子量获得的值。

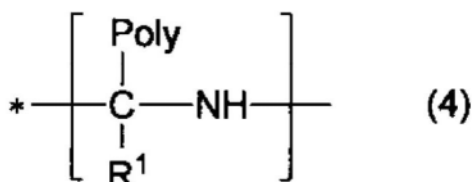
[0074] 改性的共轭二烯系聚合物具有其中改性或未改性的共轭二烯系聚合物链结合至化合物[M]中的多个反应点(碳-氮双键(C=N基团)、烷氧基甲硅烷基)的分支结构。

[0075] 从所获得的改性的共轭二烯系聚合物的充分高的门尼粘度和良好的冷流的观点出发,每分子的改性的共轭二烯系聚合物的聚合物链的分支数优选地为3以上,并更优选地为在3 $\sim$ 20的范围内。据信,因为C=N基团与烷氧基甲硅烷基相比反应性更高,并且优先地与共轭二烯系聚合物的活性末端反应,残余的烷氧基甲硅烷基的数目增加,并且改性的共轭二烯系聚合物与二氧化硅之间的相互作用改善,因此可以实现优异的低损耗性。

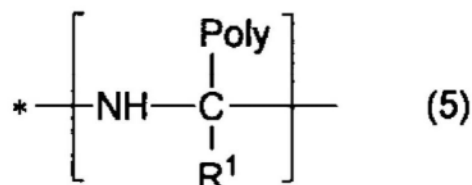
[0076] 改性的共轭二烯系聚合物优选地由以下通式(3)表示:



[0078] 其中 R^2 为碳数为1 $\sim$ 20的烃基, R^6 为碳数为1 $\sim$ 20的烃氧基或者改性或未改性的共轭二烯系聚合物链, R^4 为碳数为1 $\sim$ 20的烷二基,Z为由以下通式(4)或(5)表示的基团, R^5 为碳数为1 $\sim$ 20的m价烃基、或碳数为1 $\sim$ 20且含有选自氮原子、氧原子和硫原子组成的组中的至少一种原子且不含活性氢的m价基团,n为1 $\sim$ 3的整数,m为2 $\sim$ 10的整数,并且多个 R^2 、 R^4 、 R^6 、Z和n可以相同或不同。



[0079]



[0080] 其中 R^1 为氢原子或烃基, Poly为改性或未改性的共轭二烯系聚合物链, 并且“*”表示结合至 R^5 的原子键。

[0081] 由通式(3)表示的改性的共轭二烯系聚合物具有改善包含二氧化硅的填料的分散性的显著效果, 因此可以进一步改善橡胶组合物的低损耗性。此外, 当橡胶组合物用于轮胎时, 轮胎的低损耗性可以进一步得到改善。

[0082] 在通式(3)、(4)和(5)中, R^1 、 R^2 、 R^4 和 R^5 如关于通式(1)所描述。 R^6 的烃氧基优选地为乙氧基或者甲氧基。 R^6 的共轭二烯系聚合物链和通式(4)和(5)中的共轭二烯系聚合物链 Poly具有对应于前述聚合工序中获得的具有活性末端的共轭二烯系聚合物的结构。这些共轭二烯系聚合物链可以在其末端具有与二氧化硅相互作用的官能团。

[0083] 在根据本实施方案的橡胶组合物中, 优选的是, 改性的共轭二烯系聚合物包含芳香族乙烯基单元和共轭二烯单元, 并且改性的共轭二烯系聚合物中的芳香族乙烯基单元的比例为10质量%以下。如果改性的共轭二烯系聚合物包含芳香族乙烯基单元和共轭二烯单元并且芳香族乙烯基单元的比例为10质量%以下, 则当橡胶组合物用于轮胎时, 轮胎的低损耗性可以进一步得到改善。

[0084] 在根据本实施方案的橡胶组合物中, 改性的共轭二烯系聚合物中的共轭二烯单元(例如, 丁二烯单元)中的乙烯基键含量优选地为10质量%~70质量%, 并更优选地为20质量%~60质量%。如果乙烯基键含量为10质量%以上, 则抓地特性趋于改善。如果乙烯基键含量为70质量%以下, 则所得的硫化橡胶的耐磨耗性趋于改善。

[0085] 在根据本实施方案的橡胶组合物中, 改性的共轭二烯系聚合物的峰顶分子量(M_p)优选地小于 1.0×10^6 。如果改性的共轭二烯系聚合物的峰顶分子量(M_p)为小于 1.0×10^6 , 则橡胶组合物的加工性趋于改善。改性的共轭二烯系聚合物的峰顶分子量(M_p)优选地为 50×10^3 以上。峰顶分子量(M_p)为从对应于由凝胶渗透色谱(GPC)获得的GPC曲线的最大峰的顶点的保留时间按聚苯乙烯换算而获得的值。

[0086] 从低损耗性的观点出发, 橡胶组分中的改性的共轭二烯系聚合物的比例优选地为5质量%以上, 并更优选地为10质量%以上。橡胶组分中的改性的共轭二烯系聚合物的比例可以为100质量%, 但优选地为60质量%以下, 并更优选地为50质量%以下。

[0087] --其它橡胶组分--

[0088] 除了改性的共轭二烯系聚合物以外的橡胶组分的实例包括天然橡胶(NR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、氯丁橡胶(CR)、丁基橡胶(IIR)、卤化丁基橡胶、和乙烯-丙烯橡胶(EPR、EPDM)。

[0089] 橡胶组分中的其它橡胶组分的比例优选地为95质量%以下,并更优选地为90质量%以下,并且优选地为40质量%以上,并更优选地为50质量%以上。

[0090] (氢化树脂)

[0091] 根据本实施方案的橡胶组合物包括氢化树脂。氢化树脂的软化点为大于110℃且聚苯乙烯换算的重均分子量为200g/mol~1200g/mol。

[0092] 如果氢化树脂的软化点为110℃以下,则轮胎的低损耗性和操纵稳定性不能得到充分地改善。从进一步改善轮胎的低损耗性和操纵稳定性的观点出发,氢化树脂的软化点优选地为115℃以上,更优选地为118℃以上,进一步优选地为121℃以上,甚至更优选地为123℃以上,甚至更优选地为125℃以上,甚至更优选地为127℃以上,甚至更优选地为128℃以上,并甚至更优选地为129℃以上。从进一步改善轮胎的低损耗性和操纵稳定性的观点出发,氢化树脂的软化点优选地为145℃以下,更优选地为143℃以下,并且进一步优选地为140℃以下。

[0093] 如果氢化树脂的聚苯乙烯换算的重均分子量为小于200g/mol,则氢化树脂从轮胎中析出,并且氢化树脂的效果不能完全地展现。如果氢化树脂的聚苯乙烯换算的重均分子量为大于1200g/mol,则氢化树脂与橡胶组分的相容性受阻。

[0094] 从抑制氢化树脂从轮胎中析出并抑制轮胎外观的劣化的观点出发,氢化树脂的聚苯乙烯换算的重均分子量优选地为300g/mol以上,更优选地为500g/mol以上,进一步优选地为700g/mol以上,并甚至更优选地为750g/mol以上。从提高氢化树脂与橡胶组分的相容性并进一步提高氢化树脂的效果的观点出发,氢化树脂的聚苯乙烯换算的重均分子量优选地为1150g/mol以下,更优选地为1100g/mol以下,并且进一步优选地为1050g/mol以下。

[0095] 本文中,“氢化树脂”意指通过使树脂还原氢化获得的树脂。

[0096] 作为氢化树脂的原料的树脂的实例包括C₅系树脂、C₅/C₉系树脂、C₉系树脂、萜烯系树脂、二环戊二烯系树脂和萜烯-芳香族化合物系树脂。这些树脂可以单独地或以两种以上的组合使用。

[0097] C₅系树脂的实例包括使得借由石化工业中的石脑油(naphtha)的热解获得的C₅馏分(共)聚合而得到的脂肪族系石油树脂。

[0098] C₅馏分通常包括:烯属烃,例如1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯或3-甲基-1-丁烯等;二烯属烃,例如2-甲基-1,3-丁二烯、1,2-戊二烯、1,3-戊二烯或3-甲基-1,2-丁二烯;等。市售品可以用作C₅系树脂。

[0099] C₅/C₉系树脂是指C₅/C₉系合成石油树脂。C₅/C₉系树脂的实例包括通过将源自石油的C₅-C₁₁馏分使用如AlCl₃或BF₃等Friedel-Crafts催化剂聚合而获得的固体聚合物。具体实例包括具有苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯和茚等作为主要组分的共聚物。

[0100] 作为C₅/C₉系树脂,具有少量C₉以上的组分的树脂从与橡胶组分的相容性的观点出发是优选的。此处,包括“少量C₉以上的组分”意味着,树脂的全部量中的C₉以上的组分的量为小于50质量%,并优选地为40质量%以下。市售品可以用作C₅/C₉系树脂。

[0101] C₉系树脂是指C₉系合成石油树脂。C₉系树脂的实例包括通过将C₉馏分使用如AlCl₃或BF₃等Friedel-Crafts催化剂聚合而获得的固体聚合物。

[0102] C₉系树脂的实例包括主要由茚、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等组成的共聚物。

[0103] 萜烯系树脂为固体树脂,该固体树脂通过从松属树中获得松香时同时获得的松节

油或者分离自松节油的聚合组分的使用Friedel-Crafts催化剂的聚合获得。实例包括 β -蒎烯树脂和 α -蒎烯树脂。萜烯-芳香族化合物系树脂的典型实例为萜烯-酚树脂。萜烯-酚树脂可以使用如下方法获得：萜烯类和各种酚类通过使用Friedel-Crafts催化剂来反应，或进一步与福尔马林缩合。原料的萜烯类没有限制，但优选地为单萜烯烃，例如 α -蒎烯和柠檬烯，更优选地为包含 α -蒎烯的萜烯，并特别优选地为 α -蒎烯。

[0104] 二环戊二烯系树脂的实例包括通过将二环戊二烯使用如 AlCl_3 或 BF_3 等Friedel-Crafts催化剂聚合而获得的树脂。

[0105] 作为氢化树脂的原料的树脂可包含，例如，通过将 C_5 馏分和二环戊二烯(DCPD)共聚而获得的树脂(C_5 /DCPD系树脂)。

[0106] 此处假设的是， C_5 /DCPD系树脂在其中树脂的全部量中的源自二环戊二烯的组分为50质量%以上的情况下包括于二环戊二烯系树脂中，并且在其中树脂的全部量中的源自二环戊二烯的组分为小于50质量%的情况下包括于 C_5 系树脂中。当第三组分等以小量包含时，这也适用。

[0107] 从提高橡胶组分与氢化树脂之间的相容性和进一步改善轮胎的低损耗性和操纵稳定性的观点出发，氢化树脂优选地为选自由氢化 C_5 系树脂、氢化 C_5/C_9 系树脂和氢化二环戊二烯系树脂(氢化的DCPD系树脂)组成的组中的至少一种，更优选地为选自由氢化 C_5 系树脂和氢化 C_5/C_9 系树脂组成的组中的至少一种，并且进一步优选地为氢化 C_5 系树脂。如果氢化树脂为选自由氢化 C_5 系树脂、氢化 C_5/C_9 系树脂和氢化二环戊二烯系树脂组成的组中的至少一种，则当橡胶组合物用于轮胎时，轮胎的低损耗性和操纵稳定性可以进一步得到改善。

[0108] 橡胶组合物中的氢化树脂的含量优选地在5质量份~50质量份的范围内，相对于100质量份橡胶组分。如果氢化树脂的含量相对于100质量份橡胶组分为5质量份以上，则氢化树脂的效果完全地展现。如果氢化树脂的含量相对于100质量份橡胶组分为50质量份以下，则抑制氢化树脂从轮胎中析出，以便氢化树脂的效果完全地展现。

[0109] 从进一步提高氢化树脂的效果的观点出发，橡胶组合物中的氢化树脂的含量更优选地为6质量份以上，进一步优选地为7质量份以上，并甚至更优选地为8质量份以上，相对于100质量份橡胶组分。从抑制氢化树脂从轮胎中析出和抑制轮胎外观的劣化的观点出发，橡胶组合物中的氢化树脂的含量更优选地为47质量份以下，进一步优选地为43质量份以下，并甚至更优选地为40质量份以下，相对于100质量份橡胶组分。

[0110] (填料)

[0111] 根据本实施方案的橡胶组合物包括填料。填料具有增强橡胶组合物的功能。橡胶组合物中的填料的含量优选地在40质量份~125质量份的范围内，相对于100质量份橡胶组分。如果橡胶组合物中的填料的含量相对于100质量份橡胶组分为40质量份以上，则橡胶组合物充分地增强。如果橡胶组合物中的填料的含量相对于100质量份橡胶组分为125质量份以下，则抑制橡胶组合物的弹性模量过度高，并且轮胎的操纵稳定性得到改善。从进一步改善轮胎的操纵稳定性的观点出发，橡胶组合物中的填料的含量更优选地为45质量份以上，进一步优选地为50质量份以上，并甚至更优选地为55质量份以上，相对于100质量份橡胶组分。从进一步改善轮胎的低损耗性的观点出发，橡胶组合物中的填料的含量更优选地为110质量份以下，进一步优选地为100质量份以下，并甚至更优选地为90质量份以下，相对于100质量份橡胶组分。

[0112] -- 二氧化硅 --

[0113] 填料包含二氧化硅。由于橡胶组合物包含二氧化硅,低损耗性可以得到改善,并且当橡胶组合物用于轮胎时,操纵稳定性可以得到改善。

[0114] 二氧化硅的实例包括湿式二氧化硅(含水硅酸),干式二氧化硅(无水硅酸)、硅酸钙、和硅酸铝。其中,湿式二氧化硅是优选的。这些二氧化硅可以单独地或以两种以上的组合使用。

[0115] 二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)优选地为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上且小于 $330\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0116] 如果二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上,则橡胶组合物充分地增强。如果二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)为小于 $330\text{m}^2/\text{g}$,抑制橡胶组合物的弹性模量过度高,并且轮胎的操纵稳定性得到改善。

[0117] 从进一步改善轮胎的操纵稳定性的观点出发,二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)更优选地为 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以上,并进一步优选地为 $190\text{m}^2/\text{g}$ 以上。从进一步改善轮胎的低损耗性的观点出发,二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)更优选地为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选地为 $280\text{m}^2/\text{g}$ 以下,并甚至更优选地为 $270\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0118] 二氧化硅的十六烷基三甲基溴化铵吸附比表面积(CTAB)优选地为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选地为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上,并且进一步优选地为 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以上。二氧化硅的十六烷基三甲基溴化铵吸附比表面积(CTAB)优选地为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选地为 $270\text{m}^2/\text{g}$ 以下,并且进一步优选地为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0119] 从进一步改善轮胎的低损耗性的观点出发,填料中的二氧化硅的含量优选地为80质量%以上,更优选地为85质量%以上,并且进一步优选地为90质量%以上。

[0120] 从进一步改善轮胎的操纵稳定性的观点出发,橡胶组合物中的二氧化硅的含量优选地为30质量份以上,更优选地为35质量份以上,并且进一步优选地为40质量份以上,相对于100质量份橡胶组分。从进一步改善轮胎的低损耗性的观点出发,橡胶组合物中的二氧化硅的含量优选地为90质量份以下,更优选地为85质量份以下,并且进一步优选地为80质量份以下,相对于100质量份橡胶组分。

[0121] -- 炭黑 --

[0122] 填料优选地包含炭黑。优选的是,在填料中的二氧化硅的含量为80质量%以上的范围内包含炭黑。

[0123] 炭黑增强硫化橡胶并改善硫化橡胶的耐磨耗性。

[0124] 炭黑没有限制,并且其实例包括GPF、FEF、HAF、ISAF和SAF等级炭黑。这些炭黑可以单独地或以两种以上的组合使用。

[0125] 从进一步改善轮胎的耐磨耗性的观点出发,橡胶组合物中的炭黑的含量优选地为0.5质量份以上,更优选地为1质量份以上,并且进一步优选地为2质量份以上,相对于100质量份橡胶组分。从改善轮胎的低损耗性的观点出发,橡胶组合物中的炭黑的含量优选地为15质量份以下,更优选地为12质量份以下,并且进一步优选地为9质量份以下,相对于100质量份橡胶组分。

[0126] 从当橡胶组合物用于轮胎时进一步提高冰上性能和操纵稳定性同时抑制滚动阻力的劣化的观点出发,炭黑的含量与二氧化硅的含量的比例(炭黑含量/二氧化硅含量)优选地为0.05~1.2,更优选地为0.07~1.0,并特别优选地为0.08~0.7。由于炭黑的含量的

比例为0.05以上,橡胶的强度可以提高,并且当橡胶组合物用于轮胎时,操纵稳定性可以进一步得到改善。由于炭黑的含量的比例为1以下,由于高的炭黑含量导致的低发热性的劣化可以得到抑制,并且当橡胶组合物用于轮胎时,良好的滚动阻力可以得到维持。

[0127] --其它填料--

[0128] 填料可以包含除了二氧化硅和炭黑以外的、例如粘土、滑石、碳酸钙、和氢氧化铝等无机填料。

[0129] (其它组分)

[0130] 除了前述的橡胶组分、氢化树脂和填料以外,橡胶组合物可以根据目的或需要适当地包含其它组分,只要不损失根据本公开的效果即可。其它组分的实例包括通常用于橡胶工业中的添加剂,例如防老剂、交联促进剂、交联剂、交联促进助剂、硅烷偶联剂、软化剂、抗臭氧剂和表面活性剂。

[0131] 防老剂没有限制,并且可以为已知的防老剂。实例包括酚系防老剂、咪唑系防老剂、和胺系防老剂。这些防老剂之一可以单独地使用,或者这些防老剂的两种以上可以一起使用。防老剂的含量没有限制,但优选地在0.1质量份~5质量份的范围内,并更优选地在1质量份~4质量份的范围内,相对于100质量份橡胶组分。

[0132] 交联促进剂没有限制,并且可以为已知的交联促进剂。实例包括:噻唑系硫化促进剂,例如2-巯基苯并噻唑和二苯并噻唑基二硫化物;次磺酰胺系硫化促进剂,例如,N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺和N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺;胍系硫化促进剂,例如二苯基胍;秋兰姆系硫化促进剂,例如,四甲基秋兰姆二硫化物、四乙基秋兰姆二硫化物、四丁基秋兰姆二硫化物、四(十二烷基)秋兰姆二硫化物、四辛基秋兰姆二硫化物、四苄基秋兰姆二硫化物、和二五亚甲基秋兰姆四硫化物;二硫代氨基甲酸盐硫化促进剂,例如二甲基二硫代氨基甲酸锌;和二烷基二硫代磷酸锌。交联促进剂的含量没有限制,但优选地在0.1质量份~8质量份的范围内,并更优选地在0.2质量份~5质量份的范围内,相对于100质量份橡胶组分。

[0133] 交联剂的实例包括硫磺。交联剂的含量没有限制,但优选地在0.1质量份~8质量份的范围内,并更优选地在1质量份~4质量份的范围内,相对于100质量份橡胶组分。

[0134] 交联促进助剂的实例包括氧化锌(ZnO)和脂肪酸。脂肪酸可以为任意的饱和和不饱和的脂肪酸,并且可以为任意的直链状和分支状的脂肪酸。脂肪酸的碳数没有限制。例如,可以使用碳数为1~30、优选地碳数为15~30的脂肪酸。更具体实例包括:环烷酸,例如环己酸(环己烷羧酸)和具有侧链的烷基环戊烷;饱和脂肪酸,例如己酸、辛酸、癸酸(不包括分支状的羧酸,例如新癸酸)、十二烷酸、十四烷酸、十六烷酸和十八烷酸(硬脂酸);不饱和脂肪酸,例如,甲基丙烯酸、油酸、亚油酸(linolic acid)和亚麻酸(linoleic acid);和树脂酸,例如松香、妥尔油酸和松香酸。这些脂肪酸之一可以单独地使用,或者这些脂肪酸的两种以上可以一起使用。在本公开中,优选地使用氧化锌和硬脂酸。交联促进助剂的含量没有限制,但优选地在0.5质量份~8质量份的范围内,并更优选地在1质量份~5质量份的范围内,相对于100质量份橡胶组分。

[0135] 硅烷偶联剂的实例包括双(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)三硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)

四硫化物、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基三乙氧基硅烷、3-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、2-三乙氧基甲硅烷基乙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基苯甲酰基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基(甲基丙烯酸酯)一硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基(甲基丙烯酸酯)一硫化物、双(3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)四硫化物、3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物、3-辛酰基硫代丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、和3-[乙氧基双(3,6,9,12,15-五氧杂二十八烷-1-基氧基)甲硅烷基]-1-丙烷硫醇(商标名“Si 363”,Evonik Japan Co.,Ltd.生产)。这些硅烷偶联剂可以单独地或以两种以上的组合使用。

[0136] 硅烷偶联剂的含量没有限制,但从改善二氧化硅的分散性的观点出发,优选地为1质量份以上,并更优选地为5质量份以上,并优选地为20质量份以下,并更优选地为15质量份以下,相对于100质量份二氧化硅。

[0137] 软化剂的实例包括环烷油、石蜡油和芳香油。软化剂也可以用作用于橡胶组分的增量油。软化剂的含量没有限制,但优选地为2质量份~50质量份,相对于100质量份橡胶组分。如果软化剂的含量相对于100质量份橡胶组分为2质量份以上,则橡胶组合物的加工性得到改善。如果软化剂的含量相对于100质量份橡胶组分为50质量份以下,则软化剂难以渗出至橡胶制品的表面,并且可以确保充分的耐磨耗性。

[0138] (橡胶组合物的制造方法)

[0139] 橡胶组合物的制造方法没有限制。例如,橡胶组合物可以通过以下来制造:配混前述橡胶组分、氢化树脂和填料以及适当选择的任选的各种组分,以及使得混合物经历混炼、加温、挤出等。所得的橡胶组合物可以硫化以获得硫化橡胶。

[0140] 混炼条件没有限制,并且例如混炼设备的投入体积、转子的转速、冲压力(ram pressure)、混炼温度、混炼时间、和混炼设备的种类等各种条件可以根据目的而适当选择。混炼设备的实例包括班伯里混合机、内部混合机(intermixer)、混炼机和辊。

[0141] 加温条件没有限制,并且例如加温温度、加温时间和加温设备等各种条件可以根据目的而适当选择。加温设备的实例包括典型地用于加温橡胶组合物的加温辊机。

[0142] 挤出条件没有限制,并且例如挤出时间、挤出速度、挤出设备和挤出温度等各种条件可以根据目的而适当选择。挤出设备的实例包括典型地用于挤出橡胶组合物的挤出机。挤出温度可以适当地确定。

[0143] 用于进行硫化的设备、方法、条件等没有限制,并且可以根据目的而适当选择。硫化设备的实例包括具有典型地用于使橡胶组合物硫化的模具的成型硫化机。作为硫化条件,温度为例如,约100℃~190℃。

[0144] (橡胶组合物的用途)

[0145] 根据本实施方案的橡胶组合物可以用于包括轮胎的各种橡胶制品。特别地,根据

本公开的橡胶组合物优选作为轮胎用的橡胶组合物。

[0146] <轮胎>

[0147] 根据本实施方案的轮胎包括前述橡胶组合物。根据本实施方案的轮胎具有优异的低损耗性和操纵稳定性。

[0148] 根据本实施方案的轮胎优选地为充气轮胎。根据本实施方案的轮胎优选地在胎面部中包括所述橡胶组合物,即,优选地包括通过使所述橡胶组合物硫化获得的胎面橡胶。

[0149] 依照要使用橡胶组合物的轮胎的种类和构件,轮胎可以通过以下来获得:首先使用未硫化的橡胶组合物来形成轮胎,然后使轮胎硫化;或者首先通过预硫化工序等从未硫化的橡胶组合物获得半硫化橡胶,然后使用半硫化橡胶形成轮胎,然后使轮胎完全地硫化。在轮胎为充气轮胎的情况下,充气轮胎可以填充有常规空气或者具有调节的氧分压的空气,或者可以填充有非活性气体,例如氮、氩、或氦。

[0150] 实施例

[0151] 本公开的技术将会通过实施例的方式在以下更详细地描述,但是本公开不限于这些实施例。

[0152] <改性的共轭二烯系聚合物的分析方法>

[0153] 改性的共轭二烯系聚合物的乙烯基键含量、结合苯乙烯含量和峰顶分子量(Mp)通过以下方法测量。

[0154] (1) 乙烯基键含量(%)

[0155] 通过¹H-NMR在400MHz下测量。

[0156] (2) 结合苯乙烯含量(%)

[0157] 通过¹H-NMR在400MHz下测量。

[0158] (3) 峰顶分子量(Mp)

[0159] 在改性反应之后,对应于使用凝胶渗透色谱(GPC)(商标名“ViscotekTDA302”, Viscotek Corporation生产)在以下测量条件下获得的GPC曲线的最大峰的顶点的保留时间按聚苯乙烯换算而测得。

[0160] --GPC测量条件--

[0161] -柱:商标名“TSKgelHHR-H”(Tosoh Corporation生产),2根柱

[0162] -柱温:40℃

[0163] -流动相:四氢呋喃

[0164] -流速:1.0ml/min

[0165] -样品浓度:10mg/20ml

[0166] <氢化树脂的分析方法>

[0167] 氢化树脂的软化点和重均分子量通过以下方法来测量。

[0168] (4) 软化点

[0169] 氢化树脂的软化点依照JIS-K2207-1996(环球法)来测量。

[0170] (5) 重均分子量

[0171] 氢化树脂的平均分子量通过凝胶渗透色谱(GPC)在以下条件下测量,并且计算聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0172] --GPC测量条件--

[0173] -柱温:40℃

[0174] -注射量:10μL

[0175] -载体和流速:四氢呋喃0.35mL/min

[0176] -样品制备:约0.02g氢化树脂溶解于20mL四氢呋喃中。

[0177] <比较例1>

[0178] 根据表1中示出的组成,将组分使用班伯里混合机配混和混炼,以制备橡胶组合物样品。表1中的配混量按质量份换算,相对于100质量份橡胶组分。

[0179] 所得的橡胶组合物样品进行生产硫化工序(硫化期间的温度:150℃)以获得硫化的橡胶组合物样品。

[0180] 包含于橡胶组合物样品中的改性的共轭二烯系聚合物A以以下方式制备。

[0181] (改性的共轭二烯系聚合物A的制备方法)

[0182] 在已经干燥且用氮吹扫的800mL耐压玻璃容器中,添加1,3-丁二烯的环己烷溶液和苯乙烯的环己烷溶液,以产生67.5g的1,3-丁二烯和7.5g的苯乙烯。然后,添加0.6mmol的2,2-二(四氢呋喃基)丙烷,并且添加0.8mmol的正丁基锂。接着,混合物在50℃下聚合1.5小时。接下来,当聚合转化率达到接近100%时,将0.72mmol的[N,N-双(三甲基甲硅烷基)-(3-氨基-1-丙基)](甲基)(二乙氧基)硅烷添加至聚合反应体系,并且改性反应在50℃下进行30分钟。接下来,通过添加包含5质量%的2,6-二叔丁基-对甲酚(BHT)的2mL异丙醇溶液来终止反应,并且反应产物通过常规方法来干燥以获得改性的共轭二烯系聚合物A。

[0183] 所得的改性的共轭二烯系聚合物A的结合苯乙烯含量为10质量%,丁二烯部分的乙烯基键含量为40质量%,并且峰顶分子量(Mp)为 215×10^3 。

[0184] <实施例1>

[0185] 根据表1中示出的组成,将组分使用班伯里混合机配混和混炼,以制备橡胶组合物样品。表1中的配混量按质量份换算,相对于100质量份橡胶组分。

[0186] 所得的橡胶组合物样品进行生产硫化工序(硫化期间的温度:150℃)以获得硫化的橡胶组合物样品。

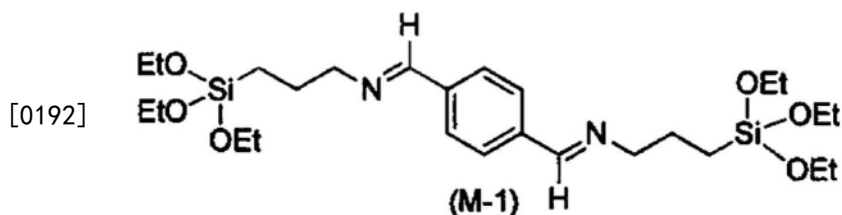
[0187] 包含于橡胶组合物样品中的改性的共轭二烯系聚合物B以以下方式制备。

[0188] (改性的共轭二烯系聚合物B的制备方法)

[0189] (i)首先,改性剂化合物(M-1)在以下条件下获得。

[0190] 将80mL的甲苯溶剂、4.55g(33.92mmol)的对苯二甲醛、和15.02g(67.84mmol)的3-氨基丙基三乙氧基硅烷投入100mL茄型烧瓶中,并在120℃下使用迪恩-史塔克装置回流。在水耗尽之后,回流进一步持续2小时。然后将混合物过滤,并在减压下蒸馏出甲苯溶剂。在通过¹H-NMR光谱分析和GC/MS分析估算产物的纯度之后,其用作改性的共轭二烯系聚合物B的改性剂化合物(M-1)。

[0191] ¹H-NMR(溶剂:CDCl₃)化学位移δ:8.26ppm(N=CH-Ph,2H),7.73ppm(苯环上的氢,4H),3.80ppm(CH₃-CH₂-O-,12H),3.61ppm(Si-CH₂-CH₂-CH₂-N,4H),1.83ppm(Si-CH₂-CH₂-CH₂-N,4H),1.20ppm(CH₃-CH₂-O,18H),0.67ppm(Si-CH₂-CH₂-CH₂-N,4H)



[0193] (ii)接下来,将2,000g的环己烷、30.3g的四氢呋喃、23g的苯乙烯和420g的1,3-丁二烯投入容积为5升的氮吹扫的高压反应器中。在将反应器的内容物的温度调节至10℃之后,添加作为聚合引发剂的6.26mmol的正丁基锂,并且添加作为具有与二氧化硅相互作用的官能团的化合物的6.26mmol的N-(三甲基甲硅烷基)哌嗪,以引发聚合。聚合在绝热条件下进行并达到最大温度85℃。当聚合转化率达到99%(在从聚合开始起20分钟后)时,经2分钟添加10g的1,3-丁二烯,然后添加2.79mmol的改性剂化合物(M-1)并进行反应15分钟。

[0194] 此后,将3.96g的2,6-二叔丁基-对甲酚添加至包含改性的共轭二烯系聚合物的聚合物溶液,然后溶剂通过汽提而除去,并且用调节至110℃的热辊进行干燥,以获得改性的共轭二烯系聚合物B。

[0195] 所得的改性的共轭二烯系聚合物B的结合苯乙烯含量为5质量%,丁二烯部分的乙烯基键含量为40质量%且峰顶分子量(M_p)为 120×10^3 。

[0196] <橡胶组合物的评价>

[0197] 各个硫化的橡胶组合物样品如下评价。表1示出评价结果。

[0198] (6)操纵稳定性

[0199] 对于各样品,储存剪切弹性模量 G' (Pa)使用由Metravib生产的高频动态粘弹性测量设备在30℃、应变72%和频率15Hz的条件下测量。所得的 G' 值表示为在比较例1的 G' 值为100下的指数,并且示于表1中。指数值越大对应于 G' 值越大,且表示当橡胶组合物用于轮胎时的操纵稳定性越好。

[0200] (7)低损耗性

[0201] 对于各样品,损耗角正切($\tan\delta$)使用由Metravib生产的高频动态粘弹性测量设备在30℃、应变1%和频率15Hz的条件下测量。所得的 G' 值表示为在比较例1的 $\tan\delta$ 值的倒数为100下的指数,并且示于表1中。指数值越大对应于 $\tan\delta$ 值越小,且表示当橡胶组合物用于轮胎时的低损耗性越好。

[0202] [表1]

			比较例 1	实施例 1
[0203]	组成	SBR *1	110	110
		改性的共轭二烯系聚合物 A *2	20	-
		改性的共轭二烯系聚合物 B *3	-	20
		炭黑 *4	5	5
		二氧化硅 *5	65	65
		氧化锌	2	2
		防老剂 A *6	1.92	1.92
		防老剂 B *7	0.8	0.8
		氢化树脂 *8	10	10
		硅烷偶联剂 *9	9.75	9.75
		硫化促进剂 A *10	0.95	0.95
		硫化促进剂 B *11	1.8	1.8
		硫化促进剂 C *12	1	1
		硫磺	1.89	1.89
		其它 *13	6.54	6.54
评价	操纵稳定性	指数	100	110
		低损耗性	100	123

[0204] *1SBR: 苯乙烯-丁二烯橡胶, 商标名“HP755”, JSR Corporation生产, 通过相对于100质量份橡胶组分配混37.5质量份增量油获得的充油橡胶。

[0205] *2改性的共轭二烯系聚合物A: 改性的苯乙烯-丁二烯橡胶, 通过前述方法合成的改性的共轭二烯系聚合物A, 结合苯乙烯含量=10质量%, 丁二烯部分的乙烯基键含量=40质量%, 峰顶分子量(Mp) = 215×10^3

[0206] *3改性的共轭二烯系聚合物B: 改性的苯乙烯-丁二烯橡胶, 通过前述方法合成的改性的共轭二烯系聚合物B, 结合苯乙烯含量=5质量%, 丁二烯部分的乙烯基键含量=40质量%, 峰顶分子量(Mp) = 120×10^3

[0207] *4炭黑: 商标名“#80”, Asahi Carbon Co., Ltd.生产。

[0208] *5二氧化硅: 商标名“Nipsil AQ”, Tosoh Silica Corporation生产。

[0209] *6防老剂A: 商标名“Antigen 6C”, Sumitomo Chemical Co., Ltd.生产。

[0210] *7防老剂B: 商标名“NONFLEX RD-S”, Seiko Chemical Co., Ltd.生产。

[0211] *8氢化树脂: 氢化C₅系树脂, 商标名“Impera®E1780” (Impera为日本、其它国家、

或二者中的注册商标),Eastman生产,软化点=130℃,重均分子量(Mw)=800g/mol

[0212] *9硅烷偶联剂:商标名“Si 363”,Evonik Japan Co.,Ltd.生产。

[0213] *10硫化促进剂A:商标名“SANCELER DM-TG”,Sanshin Chemical Industry Co.,Ltd.生产。

[0214] *11硫化促进剂B:商标名“SOXINOL D-G”,Sumitomo Chemical Co.,Ltd.生产。

[0215] *12硫化促进剂C:商标名“SANCELER CM-G”,Sanshin Chemical Industry Co.,Ltd.生产。

[0216] *13其它:硬脂酸、油、蜡、脂肪酸金属盐、作业性改进剂和防焦剂的总量,和各组分的配混量在实施例1和比较例1中相同。

[0217] 从表1中的结果可理解的是,实施例1的橡胶组合物在操纵稳定性和低损耗性上优于比较例1的橡胶组合物。

[0218] 产业上的可利用性

[0219] 根据本公开的橡胶组合物可以用于包括轮胎的各种橡胶制品。