[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C08L 7/00
C08L 9/00 C08K 13/02
B60C 1/00
//(C08K13/02,3:04,3:36,5:54)

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97191939.9

[43]公开日 1999年3月3日

[11]公开号 CN 1209826A

[22]申请日 97.9.19 [21]申请号 97191939.9
[30]优先权
[32]96.11.29 [33]JP [31]319399/96
[86]国际申请 PCT/JP97/03308 97.9.19
[87]国际公布 WO97/48264 日 97.12.24
[85]进入国家阶段日期 98.7.29
[71]申请人 株式会社普利司通
地址 日本东京
[72]发明人 荒木俊二 柳泽和宏 元房真一

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 杨宏军

权利要求书2页 说明书16页 附图页数1页

[54]发明名称 橡胶组合物和使用该组合物的充气轮胎

[57]摘要

一种橡胶组合物以及使用该组合物的充气轮胎，该橡胶组合物包括天然橡胶和/或二烯系合成橡胶100重量份、白炭黑10～85重量份、以及相对于该白炭黑用量的1～20重量%的高级多硫化物成分含量少的多硫化硅烷偶合剂；其中，该多硫化硅烷偶合剂是通过使具有特定硫分布的多硫化硅烷偶合剂与3价磷化合物反应，使上述多硫化硅烷偶合剂中的硫化物含量降低，从而使其重新进行硫分布。该充气轮胎的低发热性优良。

权　利　要　求　书

1. 一种橡胶组合物，包括选自天然橡胶和二烯系合成橡胶中至少一种的橡胶成分 100 重量份、白炭黑 10 ~ 85 重量份、以及相当于该白炭黑用量的 1 ~ 20 重量%的下述通式（2）所示的高级多硫化物成分含量少的多硫化硅烷偶合剂；其中，通式（2）的多硫化硅烷偶合剂是通过使下述通式（1）所示的多硫化硅烷偶合剂与 3 价的磷化合物反应，使其中的硫化物含量降低而获得的，

$$(C_nH_{2n+1}O)_3Si—(CH_2)_m—S_p—(CH_2)_m—Si(C_nH_{2n+1}O)_3 \quad (1)$$

式中，n 为 1 ~ 3 的整数，m 为 1 ~ 9 的整数，p 表示平均硫原子数，且 p 为大于 2 的正数，

$$(C_nH_{2n+1}O)_3Si—(CH_2)_m—S_q—(CH_2)_m—Si(C_nH_{2n+1}O)_3 \quad (2)$$

式中，n、m 与上述相同，q 表示平均硫原子数，且 q 为小于 p 的正数。

2. 权利要求 1 的橡胶组合物，其中相对于橡胶成分 100 重量份另外还配合作为补强用填充材料的碳黑 80 重量份以下。

3. 权利要求 1 的橡胶组合物，其中，3 价磷化合物为选自膦化合物和磷酸酯化合物中至少一种。

4. 权利要求 1 的橡胶组合物，其中，上述通式（2）所示的偶合剂中，二硫化硅烷含量低于多硫化硅烷总量的 80 %，且五硫化硅烷以上的高级多硫化硅烷含量低于多硫化硅烷总量的 30 %。

5. 权利要求 4 的橡胶组合物，其中，上述通式（2）所示偶合剂中，二硫化硅烷含量低于多硫化硅烷总量的 60 %，且五硫化硅烷以上的高级多硫化硅烷含量低于多硫化硅烷总量的 25 %。

6. 权利要求 1 的橡胶组合物，其中，上述通式（2）所示的多硫化硅

烷偶合剂中，平均硫原子数 q 为 2.5 ~ 3 的正数。

7. 一种充气轮胎，该轮胎是将权利要求 1 的橡胶组合物用作胎面胶。

8. 一种充气轮胎，该轮胎是将权利要求 2 的橡胶组合物用作胎面胶。

9. 一种充气轮胎，该轮胎是将权利要求 4 的橡胶组合物用作胎面胶。

10. 一种充气轮胎，该轮胎是将权利要求 6 的橡胶组合物用作胎面胶。

说　　明　　书

橡胶组合物和使用该组合物的充气轮胎

技术领域

本发明涉及一种使用硅烷偶合剂、配合白炭黑的橡胶组合物以及使用该组合物的充气轮胎，更详细地说，涉及一种可以在 150 ℃以上的高温混炼下，抑制硅烷偶合剂引起的聚合物交联反应（即凝胶化），不使作业性降低地、高效率地使白炭黑（ silica ）与硅烷偶合剂进行反应的橡胶组合物及使用该组合物的充气轮胎，

背景技术

过去以来，碳黑被用作橡胶用补强填充材料。这是由于碳黑与其他填充材料相比，具有较高的补强性和优良的耐磨耗性，但是近年来，在节省能量、节省资源的社会请求下，特别是为了节约汽车的燃料消费，同时还要求橡胶组合物的低生热化。

以加入碳黑使橡胶组合物低生热化作为目标的场合下，考虑了少量填充碳黑或者使用大粒径碳黑，但众所周知，任一种方法中，低生热化与补强性和耐磨耗性皆处于二律背反的关系。

另一方面，已知将白炭黑用作橡胶组合物的低生热化填充材料，到目前为止，已经公开了特开平 3 － 252431 号公报等许多专利。

但是，白炭黑具有这样一种倾向，作为其表面官能团的硅烷醇基的氢键使粒子之间相互凝集，为了使白炭黑粒子良好地分散在橡胶中，需要很长的混炼时间。而且，如果白炭黑粒子在橡胶中的分散不充分，则会产生橡胶组合物的门尼粘度增高、挤出等加工性变差等问题。

另外，还存在着这样一个问题，即，由于白炭黑粒子的表面为酸性，在橡胶组合物硫化时，吸附被用作硫化促进剂的碱性物质，使硫化不能充分进行，弹性率得不到提高。

为了解决这些问题，开发出了各种硅烷偶合剂，例如，特公昭 51 － 20208 号公报等中公开了将白炭黑－硅烷偶合剂作为补强材料的技术。作为这种硅烷偶合剂，广泛使用下式所示结构的ドイツデグッサ社制 Si69 （商

品名）：

$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)S_a(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$

此处，a 表示 1 ~ 9 的正数，该硅烷偶合剂为 a 在 1 ~ 9 范围内的硅烷偶合剂混合物，硫原子的平均数通常在 4 左右，含有较多的 a 在 5 以上的高级多硫化硅烷。

但是，这种硅烷偶合剂存在的问题是，如果橡胶的混炼温度低，则得不到充分的补强效果，而且，硅烷偶合剂水解，产生的乙醇不能完全挥发，挤出时发生气化，产生浮泡。另外，在 150 ℃以上的混炼温度下进行高温混炼时，补强性提高，但缺点是混炼时硅烷偶合剂引起聚合物凝胶化，使门尼粘度上升，存在着后续工序中的加工变难的问题。

因此，本发明者们就适于高温混炼的硅烷偶合剂进行了探讨，其结果，获得了这样一种知识：为了不引起聚合物的凝胶化，必须降低多硫化硅烷中的五硫化硅烷和七硫化硅烷以及六硫化硅烷等高级多硫化硅烷的含量。

发明的公开

但是，如果单纯采用下述反应式（A）来改变多硫化硅烷中的含硫量，

$$Na_2S + bS \longrightarrow Na_2S_{b+1} \xrightarrow{2\ (EtO)_3\ SiC_3H_6Cl} (EtO)_3\ SiC_3H_6S_{b+1}\ C_3H_6Si\ (OEt)_3 \qquad (A)$$

（式中，Et 表示乙基）

则硫分子数的整体分布发生位移，偶合效果差的二硫化硅烷的含量增多，因此正在寻求一种不采用这种方法的、有选择地除去高级多硫化硅烷的方法。

本发明根据上述要求，目的在于提供一种橡胶组合物和使用该组合物的充气轮胎，通过确实地且有选择地除去五硫化硅烷、七硫化硅烷、六硫化硅烷等高级多硫化硅烷，将这样获得的多硫化硅烷偶合剂配合到白炭黑配合橡胶中，从而即使在 150 ℃以上的高温混炼下，也能抑制聚合物的交联反应，使聚合物难以发生凝胶化，而且获得良好的偶合效果。

本发明者们为达到上述目的进行了深入的研究，结果获得如下知识。即，向含有 1 ~ 9 个硫原子、平均硫原子数超过 2 个的下述通式（1）所示的多硫化硅烷混合物中添加 3 价磷化合物，具体为膦或磷酸酯等，由此

使其有选择地与高级多硫化硅烷反应，该多硫化硅烷上的部分硫原子被脱去，就获得了五硫化硅烷、七硫化硅烷、六硫化硅烷等高级硫化硅烷含量降低了的下述通式（2）所示的多硫化硅烷混合物。这样获得的多硫化硅烷混合物，可以作为硅烷偶合剂适用于白炭黑配合橡胶，特别是在150℃以上的高温混炼下，可以抑制硅烷偶合剂引起的聚合物交联反应。基于以上的知识，完成了本发明。

即，本发明如下。

（1）一种橡胶组合物，包括选自天然橡胶和二烯系合成橡胶中至少一种的橡胶成分100重量份、白炭黑10～85重量份、以及相当于该白炭黑用量的1～20重量%的下述通式（2）所示的高级多硫化物成分含量少的多硫化硅烷偶合剂；其中，通式（2）的多硫化硅烷偶合剂是通过使下述通式（1）所示的多硫化硅烷偶合剂与3价的磷化合物反应，使其中的高级多硫化物含量降低而获得的，

$$(C_nH_{2n+1}O)_3Si-(CH_2)_m-S_p-(CH_2)_m-Si(C_nH_{2n+1}O)_3 \quad (1)$$

（式中，n为1～3的整数，m为1～9的整数，p表示平均硫原子数，且p为大于2的正数）

$$(C_nH_{2n+1}O)_3Si-(CH_2)_m-S_q-(CH_2)_m-Si(C_nH_{2n+1}O)_3 \quad (2)$$

（式中，n、m与上述相同，q表示平均硫原子数，且q为小于p的正数）。

（2）上述（1）的橡胶组合物，其中相对于橡胶成分100重量份另外还配合作为补强用填充材料的碳黑80重量份以下。

（3）上述（1）的橡胶组合物，其中，3价磷化合物为选自膦化合物和磷酸酯化合物中至少一种。

（4）上述（1）的橡胶组合物，其中，上述通式（2）所示的多硫化硅烷偶合剂中，二硫化硅烷含量低于多硫化硅烷总量的80%，优选低于60%，且五硫化硅烷以上的高级多硫化硅烷含量低于多硫化硅烷总量的30

%，优选低于25%。

（5）上述（1）的橡胶组合物，其中，上述通式（2）所示的多硫化硅烷偶合剂中，平均硫原子数q为2.5～3的正数。

（6）一种充气轮胎，该轮胎是将上述（1）、（2）、（4）和（5）任一项的橡胶组合物用作胎面胶。

对附图的简单说明

图1为示出实施例1～10和比较例1～8中门尼粘度（指数）与生热性（指数）之关系的曲线图。

实施发明的最佳方案

以下详细地说明本发明的实施方案。

作为本发明的橡胶成分，可以单独地使用天然橡胶（NR）或合成橡胶，或者将它们共混来使用。作为合成橡胶，可以举出例如合成聚异戊二烯橡胶（IR）、聚丁二烯橡胶（BR）、苯乙烯丁二烯橡胶（SBR）等。

作为本发明中所用的白炭黑，优选例如合成含水硅酸，但没有特别的限定。

这种白炭黑的配合量，对于上述橡胶成分100重量份来说，为10～85重量份，优选为20～65重量份。白炭黑的配合量低于10重量份时，则得不到补强性，另一方面，超过85重量份时，则带来发热挤出等作业性的恶化，都是不优选的。从低生热性、作业性方面看，白炭黑的配合量优选为20～65重量份。

下面，具体地说明本发明中使用的硅烷偶合剂。

本发明中，成为脱硫对象的多硫化硅烷混合物，如下述通式（1）所示：

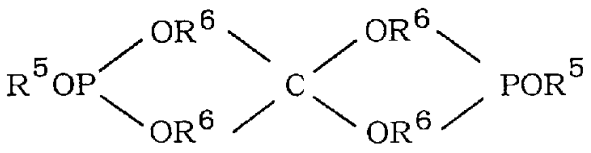
$$(C_nH_{2n+1}O)_3Si—(CH_2)_m—S_p—(CH_2)_m—Si(C_nH_{2n+1}O)_3 \qquad (1)$$

此处，n为1～3的整数，m为1～9的整数。p表示平均硫原子数，$p>2$，特别地，p为2.2～9的正数。

该混合物是由含有1～9个、特别是2～8个硫原子的硫化硅烷构成的。应予说明，作为该多硫化硅烷混合物，可以使用例如在与上述反应式

（A）相同的方法中适宜地选定硫原子量，使其为上述 p 值而获得的多硫化物。

作为与上述多硫化硅烷混合物的反应中所使用的三价磷化合物，可以举出 $P(NR^1R^2)_3$ 或 $P(R^3)_3$ 那样的膦化合物、$P(OR^4)_3$ 或下述通式（3）所示的磷酸酯化合物：

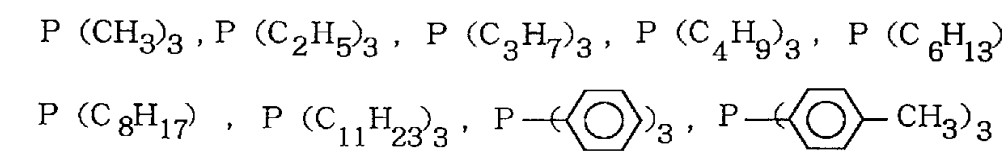


(3)

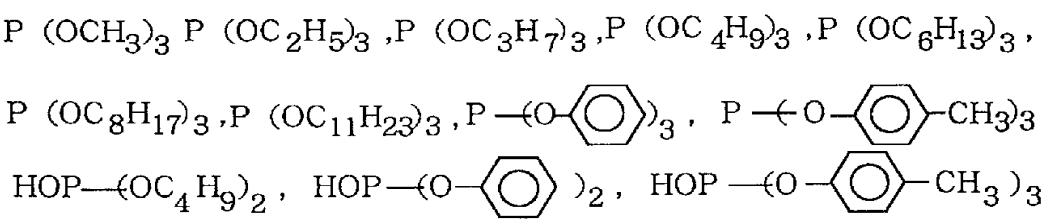
应予说明，上述式中，R^1 ~ R^5 各自独立地为氢原子或者取代或非取代的烷基、链烯基、芳基、芳烷基等 1 价烃基，优选为碳原子数 1 ~ 20 的烃基。而且，作为取代的 1 价烃基，可以举出例如卤素取代物等。

其中，作为膦化合物，为 $P(R^3)_3$ 型，特别优选使用 R 中不含氢原子的化合物。

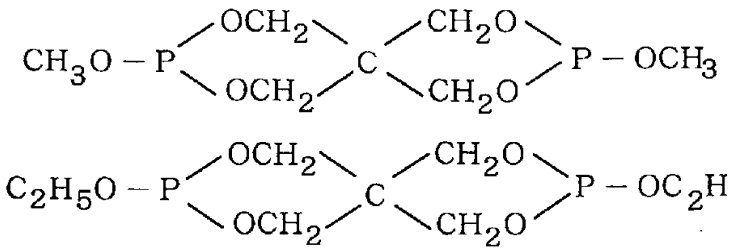
作为优选的膦化合物，可以举出下述所示的例子。

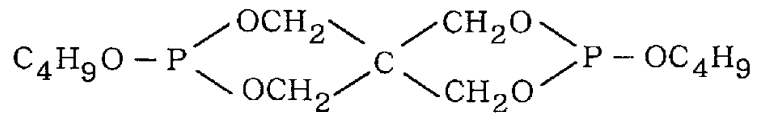


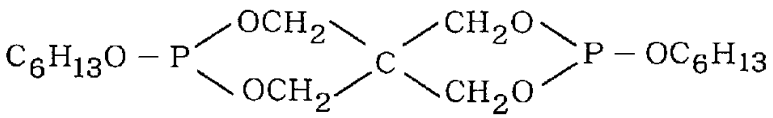
作为优选的磷酸酯化合物，可以举出下述所示的例子。

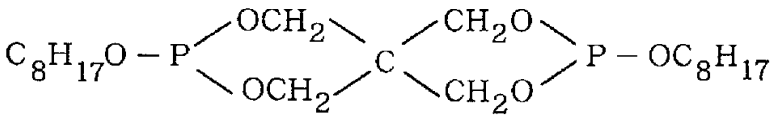


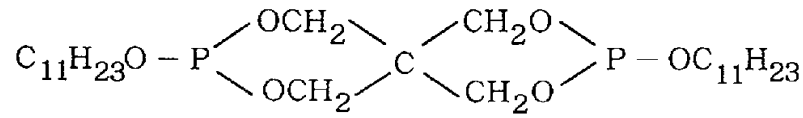
而且，还优选使用如下的磷酸二酯化合物。

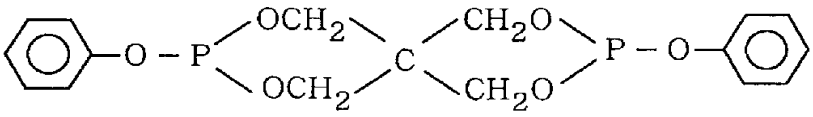


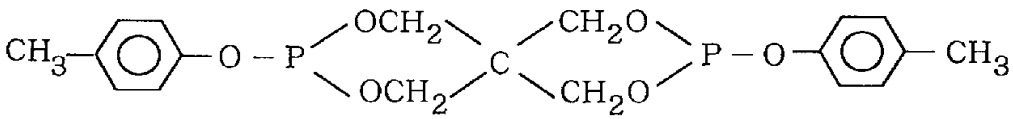












此处，上述多硫化硅烷混合物与 3 价磷化合物的反应，通常是在 - 10 ℃ ~ 80 ℃，优选 20 ~ 60 ℃下实施。

该反应通常是放热反应，因此，可以通过将 3 价磷化合物滴入多硫化硅烷中来进行反应。反应温度如果为 50 ~ 60 ℃，则反应时间在 8 小时以内就很充分了。可以使用溶剂，也可以不使用溶剂，使用溶剂的场合下，可以使用乙醇等醇类溶剂、烃类溶剂（芳香族、脂肪族）、酯类溶剂、醚类溶剂、酮类溶剂、氯系溶剂等一般的溶剂。经脱硫生成的含硫磷化合物可以采用减压蒸馏、过滤等手段从多硫化硅烷混合物中除去，在将所获多硫化硅烷混合物用作白炭黑配合橡胶的硅烷偶合剂的场合下，特别是配合到汽车等的轮胎的场合下，由于不影响轮胎的物性，可以原封不动地残存在多硫化硅烷混合物中来使用。

多硫化硅烷混合物与 3 价磷化合物的反应摩尔比，可以根据多硫化硅烷混合物的平均多硫化物数（ p 值）适宜地选择。多硫化物部分的平均硫原子数为 2 ~ 4 的场合下，反应摩尔比为，对于多硫化硅烷混合物 1 摩尔来说，3 价磷化合物低于 2 摩尔就很充分了，例如，（ 1 ）式的 P 为四硫

化硅烷的场合下，对于其1摩尔来说，优选使用3价磷化合物0.5～2摩尔。

即，使$(C_2H_5O)_3SiC_3H_6S_pC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$（此处通式（1）中的p＝4）1摩尔与膦或磷酸酯0.5摩尔反应时，所获多硫化硅烷的多硫化物部分的、通式（2）的平均硫原子数q约为3.5，该场合下，配合该多硫化硅烷的轮胎用橡胶，其高温混炼性还可以，低燃料费性非常好。使上述多硫化硅烷1摩尔与膦或磷酸酯1～1.5摩尔反应时，硅烷的多硫化物部分的p＝4，而q＝2.5～3，这种场合下，高温混炼性和低燃料费性达到平衡。而且，与膦或磷酸酯2摩尔反应时，配合有这样获得的硅烷的轮胎用橡胶，其高温混炼性非常好，低燃料费性还可以。

另外，通过使带有p为2.5～3的多硫化物部分的多硫化硅烷混合物1摩尔与低于0.5摩尔的3价磷化合物反应，可以除去五硫化硅烷以上的高级多硫化硅烷。

由膦化合物和磷酸酯化合物形成的脱硫反应按照以下路线进行。

$$(C_nH_{2n+1}O)_3Si(CH_2)_mS_p(CH_2)_mSi(OC_nH_{2n+1})_3+P(NR^1R^2)_3 \quad (1)$$

(1)

$$\longrightarrow (C_nH_{2n+1}O)_3Si(CH_2)_mS_q(CH_2)_mSi(OC_nH_{2n+1})_3+\overset{S}{\overset{\|}{P}}(NR^1R^2)_3 \quad (2)$$

$$(C_nH_{2n+1}O)_3Si(CH_2)_mS_p(CH_2)_mSi(OC_nH_{2n+1})_3+P(R^3)_3 \quad (1)$$

$$\longrightarrow (C_nH_{2n+1}O)_3Si(CH_2)_mS_q(CH_2)_mSi(OC_nH_{2n+1})_3+\overset{S}{\overset{\|}{P}}(R^3)_3 \quad (2)$$

$$(C_nH_{2n+1}O)_3Si(CH_2)_mS_p(CH_2)_mSi(OC_nH_{2n+1})_3+P(OR^4)_3 \quad (1)$$

$$\longrightarrow (C_nH_{2n+1}O)_3Si(CH_2)_mS_q(CH_2)_mSi(OC_nH_{2n+1})+\overset{S}{\overset{\|}{P}}(OR^4)_3 \quad (2)$$

另外，还同时进行以下反应，但不是主反应。



$$(C_nH_{2n+1}O)_3Si(CH_2)_mS_p(CH_2)_mSi(OC_nH_{2n+1})_3 + P(OR^4)_3$$

$$\longrightarrow (OR^4)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}S(CH_2)_mSi(OC_nH_{2n+1})_3 + (C_nH_{2n+1}O)_3Si(CH_2)_mS_qR^4$$

此处，n、m、p的含义同上，q表示平均硫原子数，且q为小于p的正数。

上述那样获得的上述通式（2）所示的多硫化硅烷混合物，其中，二硫化硅烷的含量低于多硫化硅烷总量的80%，优选低于60%，五硫化硅烷以上的高级多硫化硅烷含量低于多硫化硅烷总量的30%，优选低于25%，三或四硫化硅烷含量多的多硫化硅烷混合物优选作为硅烷偶合剂，可以将这种多硫化硅烷混合物适用于本发明中。

这种硅烷偶合剂为白炭黑重量的1～20重量%，优选3～15重量%。硅烷偶合剂的配合量低于1重量%时偶合效果小，另一方面，超过20重量%时，则引起聚合物的凝胶化，都不是优选的。

本发明中用作补强材料的碳黑，优选使用SAF、ISAF、HAF级的碳黑，但没有特别的限定。

这种碳黑的配合量，对于上述橡胶成分100重量份来说，优选为5重量份～80重量份。碳黑的配合量低于5重量份时，则性能上没有问题，但不会出现良好的黑色度，另一方面，超过80重量份时，则低生热性大幅恶化。从补强性和低生热性两方面看，优选25～60重量份。

应予说明，本发明的橡胶组合物中，除了使用上述的橡胶成分、白炭黑、硅烷偶合剂、作为补强填充材料的碳黑以外，还可以根据需要适宜地配合软化剂、抗老化剂、硫化剂、硫化促进剂、硫化促进助剂等橡胶工业中通常使用的配合剂。

在有效利用本发明橡胶组合物的特性方面，混炼温度优选150℃～185℃。混炼温度低于150℃时，则硅烷偶合剂不会与白炭黑充分反应，而且挤出时产生浮泡，另一方面，高于185℃时，则仍会引起聚合物的凝胶化，使门尼粘度上升，在加工上是不优选的。

实施例

以下示出实施例和比较例，具体地说明本发明，但本发明不受下述实施例的限制。

首先说明按照以下配制例 1 ~ 8 配制的各种多硫化硅烷的多硫化物分布的测定方法。

各种硅烷偶合剂如下:

以$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3—S_x—(CH_2)_3Si(C_2H_5O)_3$表示，该式中的$—S_x—$具有下述表 1 中所示的分布关系。表 1 所示的各种硫链成分（$—S_x—$）的分布比例，是从以下具体示出的高效液相色谱（HPLC）分析法得出的峰面积（%）计算出来的。

HPLC 分析条件:

HPLC: （株）東ソ—制 HLC - 8020

UV 检测器: （株）東ソ—制 UV - 8010 （254 nm）

记录仪:(株)東ソ—制 超级系统调节器（super system controller）SC-8010

色谱柱: （株）東ソ—制 TSK 凝胶, ODS - 80T_M CTR （内径: 4.6 mm, 长: 10 cm）

测定温度: 25 ℃

样品浓度: 6 mg/10 cc 乙腈溶液

试样注入量: 20 μl

洗脱条件: 流量 1 cc/min

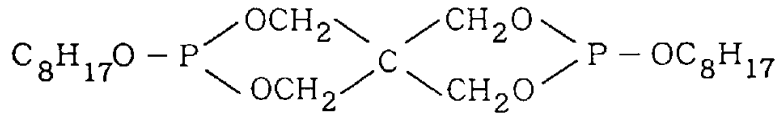
用乙腈:水 = 1:1 的混合溶液洗脱 2 分钟，然后花 18 分钟使乙腈逐渐变为 100 %地进行梯度洗脱。

配制例 1

在 1 升烧瓶中称取具有下述表 1 所示的多硫化物分布的平均三硫化硅烷（A） 506 g （1.0 mol），一边搅拌烧瓶一边用滴液漏斗花 2 小时滴入磷酸三乙酯 49.9 g （0.3 mol）。这期间，内部温度从 25 ℃上升至 50 ℃。就这样搅拌 3 小时，用气相色谱测定，磷酸三乙酯的吸收峰消失，确认反应进行。这样获得的组合物（I）中，多硫化物分布的液相色谱测定结果示于表 1 中，确认高级多硫化物部分有选择地反应。

配制例 2

使用下述式所示的化合物 67.8 g （0.15 mol）代替配制例 1 的磷酸三乙酯，与配制例 1 同样地进行反应，获得组合物（II）。



配制例 3

使用三苯基膦 78.7 g（0.3 mol）代替配制例 1 的磷酸三乙酯，与配制例 1 同样地进行反应，获得组合物（III）。

配制例 4

使用平均值为 2.5 的多硫化硅烷（B）490 g（1 mol）代替配制例 1 的平均三硫化硅烷（A），除此之外，与实施例 1 同样地进行反应，获得组合物（IV）。

配制例 5

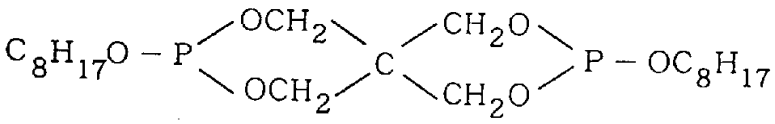
在 1 升烧瓶中称取具有下述表 1 所示的多硫化物分布的平均四硫化硅烷（C）（ドイツデグサ社制 Si69）538 g（1 mol），一边搅拌烧瓶一边用滴液漏斗花 2 小时滴入磷酸三乙酯 83.1 g（0.5 mol）。这期间，内部温度从 25 ℃上升至 50 ℃。就这样搅拌 3 小时，用气相色谱测定，磷酸三乙酯的吸收峰消失，确认反应进行。这样获得的组合物（V）中，多硫化物分布的液相色谱测定结果示于表 1 中，确认高级多硫化物部分有选择地反应。

配制例 6

将配制例 5 中磷酸三乙酯的用量改为 166.2 g（1 mol），花 2 小时滴入，这期间，为了将内部温度保持在 50 ℃以下，用水冷却烧瓶。接着，在 40 ~ 50 ℃下加热搅拌 3 小时，然后与配制例 5 同样地进行，获得组合物（VI）。

配制例 7

使用下述式所示的化合物 226 g（0.5 mol）代替配制例 6 的磷酸三乙酯，与配制例 6 同样地进行反应，获得组合物（VII）。



配制例 8

使用三苯基膦 262.3 g（1 mol）代替配制例 6 的磷酸三乙酯，与配制例 6 同样地进行反应，获得组合物（VIII）。

表 1

		$-S_2-$	$-S_3-$	$-S_4-$	$-S_5-$	$-S_6-$	$-S_7-$	$-S_8-$	$-S_5-$以上合计量
多硫化物硅烷偶合剂（重量%）	组合物(A)	6.3	31.2	27.8	20.4	10.4	3.9	0	34.7
	组合哦(I)	7.7	48.9	25.7	15.6	2.1	0	0	17.7
	组合物(II)	8.0	46.5	26.3	15.8	3.4	0	0	19.2
	组合物(III)	8.1	59.0	18.7	14.2	0	0	0	14.2
	组合物(B)	17.4	42.1	25.9	10.7	3.9	0	0	14.6
	组合物(IV)	20.5	56.4	20.6	2.5	0	0	0	2.5
	组合物(C)	2.6	16.0	23.7	24.8	18.6	10.4	3.9	57.7
	组合物(V)	5.0	29.9	43.1	16.9	5.1	0	0	22.0
	组合物(VI)	11.1	62.8	26.1	0	0	0	0	0
	组合物(VII)	12.7	58.2	28.3	0.8	0	0	0	0.8
	组合物(VIII)	8.3	64.1	27.6	0	0	0	0	0
	组合物(D)*	97.3	2.7	0	0	0	0	0	0

*按照特开平 8 － 259739 号公报记载的方法合成

使用上述那样配制的各种多硫化硅烷，按下述表 2 所示的基本配合比例，以下述表 3 和表 4 所示的配合内容配制各种橡胶组合物。

将获得的实施例和比较例的各种橡胶组合物用于轮胎尺寸为 185/60R14 的轿车用充气轮胎的胎面，试制各种轮胎。

根据下述评价方法评价所获橡胶组合物的门尼粘度和滞后损耗特性（生热性）。而且，根据下述方法测定试制轮胎的滚动阻力性能。

（1）门尼粘度

以 JIS K6301 为基准，预热 1 分钟，测定 4 分钟，在温度 130 ℃下测定，以与参照物对比的指数表示。指数值越小，门尼粘度越低，加工性越好。

（2）滞后损失特性（生热性）的测定

内部损耗（ tan δ）使用岩本制作所株式会社制的粘弹性光谱仪，在拉伸动态应变 1 %、频率 50 Hz 和 60 ℃的条件下测定。应予说明，试验片使用厚约 2 mm 、宽 5 mm 的橡胶片，使所用夹具之间的距离为 2 cm，初期负荷为 160 g。tan δ 值以与参照物对比的指数表示。指数值越小，滞后损失性越小，是低生热的。

（3）滚动阻力性能的测定

使上述的试制轮胎在内压 2.0 kg 、荷重 440 kg 、轮辋 6 JJ 的条件下，与外径 1.7 m 的转鼓接触，使转鼓旋转，直到速度提高到 120 km/小时之后，使转鼓惯性运转，当速度为 80 km/小时时，根据下述式由惯性力矩计算出的值来评价。将参照物作为 100，以指数表示，数值越大越好。

指数值＝

[（参照物轮胎的惯性力矩）/（供试轮胎的惯性力矩）] × 100

应予说明，上述（1）、（2）和（3）的评价中，实施例 1 ~ 10 和比较例 1 ~ 8 中以比较例 1 的橡胶组合物作为参照物，实施例 11 和比较例 9 ~ 10 中以比较例 9 的橡胶组合物作为参照物，实施例 12 ~ 13 和比较例 11 中以比较例 11 的橡胶组合物作为参照物。

表 2

配合成分	重量份
橡胶成分	100
白炭黑	变量
碳黑	变量
芳香油	20
硬脂酸	2
硅烷偶合剂	变量
氧化锌	3
抗老化剂*1	1
硫化促进剂*2	1.5
硫磺	1.5

*1 N－苯基－N′－异丙基－对苯二胺

*2 N－羟基二亚乙基－2－苯并噻唑次磺酰胺

表 3

			比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	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
配合内容（重量份）	BR01*1		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SBR1500*1		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	NR		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	白炭黑(ニップシール AQ)*2		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	碳黑(シースト 3H)*3		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	硅烷偶合剂	品种	A	A	A	B	C	D	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		用量	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
	混炼橡胶实测温度(℃)		143	154	165	155	156	154	164	163	164	162	165	164	162	166
评价	门尼粘度(指数)		100	116	121	112	194	80	89	91	90	85	95	93	93	94
	发热性(指数)		100	82	73	98	72	137	86	84	86	90	78	82	83	81
	滚动阻力(指数)		100	110	114	102	114	85	107	108	105	106	111	110	109	110

*1 日本合成ゴム（株）制

*2 日本シリカ工业（株）制

*3 东海カ—ボン（株）制

表 4

			实施例 9	比较例 7	实施例 10	比较例 8	比较例 9	比较例 10	实施例 11	比较例 11	实施例 12	实施例 13
配合内容（重量份）	BR01*1		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SBR1500*1		60	60	60	60	-	-	-	-	-	-
	NR		40	40	40	40	100	100	100	100	100	100
	白炭黑(ニップシールAQ)*2		70	90	50	50	10	10	10	30	30	20
	碳黑(シースト 3H)*3		-	-	-	-	40	40	40	60	60	70
	硅烷偶合剂	品种	I	I	V	V	A	A	I	A	I	I
		用量	7.0	9.0	8.0	12.0	1.0	1.5	1.5	3.0	3.6	2.4
	混炼橡胶实测温度(℃)		166	167	163	164	164	162	162	-	-	-
评价	门尼粘度(指数)		96	106	99	138	100	112	90	100	85	92
	发热性(指数)		92	102	76	72	100	94	95	100	94	98
	滚动阻力(指数)		95	98	112	114	100	102	102	100	104	101

*1　日本合成ゴム（株）制

*2　日本シリカ工业（株）制

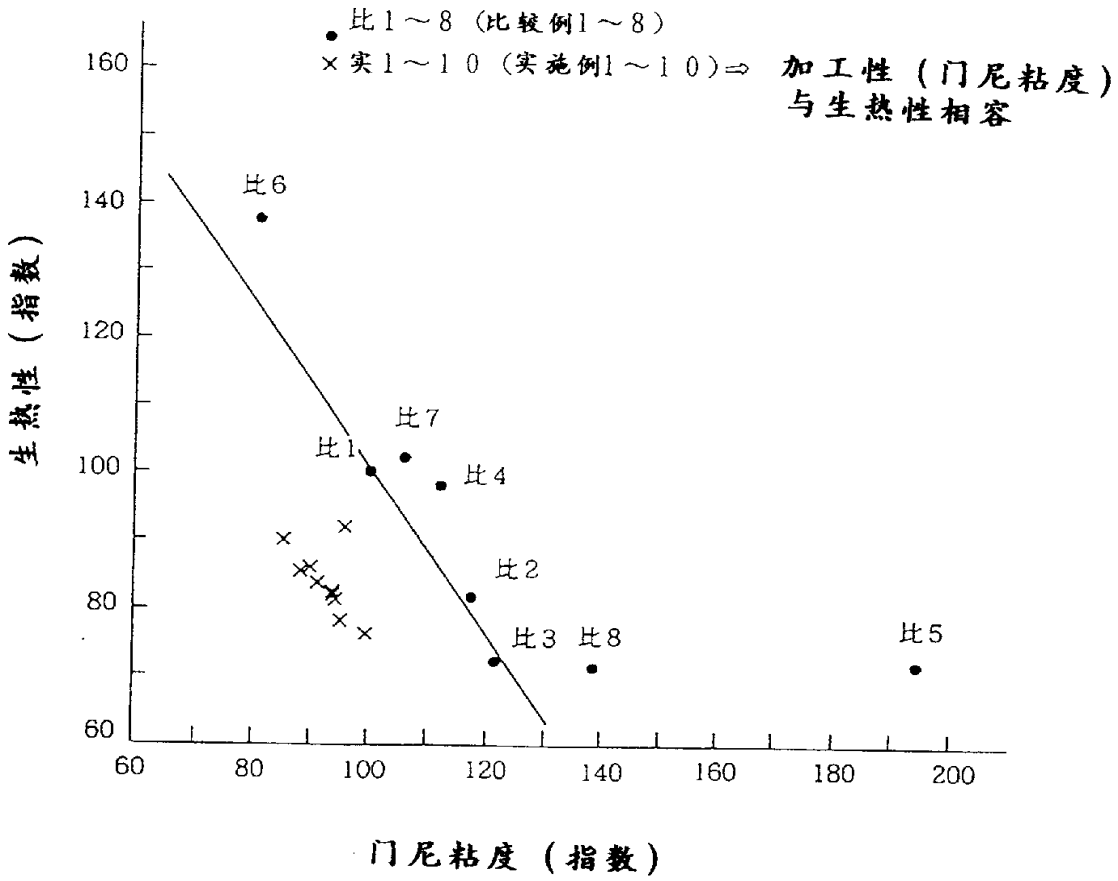
*3　东海カ—ボン（株）制

将上述实施例和比较例的门尼粘度与生热性的关系绘成曲线示于图 1 中。从该图中看出，任一个实施例的加工性（门尼粘度）与生热性皆良好地相容。

产业上的利用可能性

本发明的橡胶组合物由于使用具有特定硫分布的硅烷偶合剂，在 150 ℃以上的高温混炼下，抑制了硅烷偶合剂造成的聚合物交联反应，不使作业性降低地、高效率地使白炭黑与硅烷偶合剂进行反应，因此，改良了白炭黑在橡胶中的分散性，可以广泛地用于低生热性优良的各种充气轮胎。

说　明　书　附　图


● 比1～8（比较例1～8）
× 实1～10（实施例1～10）⇒ 加工性（门尼粘度）与生热性相容
生热性（指数）
160
140
120
100
80
60
比6
比7
比1
比4
比2
比3
比8
比5
60
80
100
120
140
160
180
200
门尼粘度（指数）