



(10) 申请公布号 CN 115702197 A

(43) 申请公布日 2023.02.14

(21) 申请号 202180043276.6

(22) 申请日 2021.06.04

(30) 优先权数据

2020-105628 2020.06.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.12.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/021319 2021.06.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/256296 JA 2021.12.23

(71) 申请人 引能仕株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 芦浦诚 知野圭介

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 王洋

(51) Int.Cl.

C08K 5/548 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08K 5/21 (2006.01)

C08K 5/31 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

C08L 7/00 (2006.01)

C08K 3/013 (2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

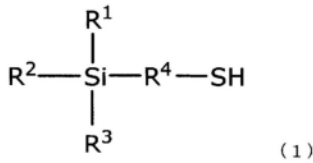
(54) 发明名称

硅烷偶联剂组合物和包含该硅烷偶联剂组合物的橡胶组合物

(57) 摘要

本发明提供加工性优异的橡胶组合物以及可得到硬度、粘弹性特性和拉伸强度优异的橡胶组合物的交联物的硅烷偶联剂组合物等。本发明的硅烷偶联剂组合物包含下述式(1)表示的硅烷化合物、以及蛋白质变性剂和/或硅烷化反应促进剂。

1. 一种硅烷偶联剂组合物, 包含下述式 (1) 表示的硅烷化合物、以及蛋白质变性剂和/或硅烷化反应促进剂,



式中,

R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少1者或全部为 $-\text{O}-(\text{R}^5-\text{O})_m-\text{R}^6$, 其中, R^5 为碳原子数1~30的二价烃基, R^6 为碳原子数1~30的烷基、碳原子数2~30的烯基、碳原子数6~30的芳基或碳原子数7~30的芳烷基, m 为1~30的整数, R^5 有多个时, 多个 R^5 可以相同或不同,

R^1 、 R^2 和 R^3 中的1者或2者为所述 $-\text{O}-(\text{R}^5-\text{O})_m-\text{R}^6$ 时, 剩余的基团可以为碳原子数1~12的烷基、 $-\text{O}-\text{R}^7$ 、氢原子或碳原子数6~30的芳基, 其中, R^7 为氢原子、碳原子数1~30的烷基、碳原子数2~30的烯基、原子数6~30的芳基或碳原子数7~30的芳烷基,

R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同或不同,

R^4 为碳原子数1~30的二价烃基。

2. 根据权利要求1所述的硅烷偶联剂组合物, 其中, 所述蛋白质变性剂为选自脲类化合物、胍类化合物和表面活性剂中的至少1种。

3. 根据权利要求1所述的硅烷偶联剂组合物, 其中, 所述硅烷化反应促进剂为选自脲类化合物和胍类化合物中的至少1种。

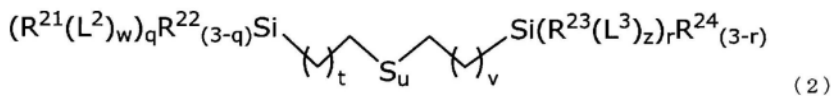
4. 根据权利要求2或3所述的硅烷偶联剂组合物, 其中, 所述脲类化合物为脲。

5. 根据权利要求2或3所述的硅烷偶联剂组合物, 其中, 所述胍类化合物为选自胍盐酸盐和二苯胍中的至少1种。

6. 根据权利要求2所述的硅烷偶联剂组合物, 其中, 所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的硅烷偶联剂组合物, 其中, 进一步包含所述式 (1) 表示的化合物以外的其他硅烷化合物。

8. 根据权利要求7所述的硅烷偶联剂组合物, 其中, 所述其他硅烷化合物为式 (2) 表示的硅烷化合物,



式中,

t 和 v 各自独立地为0~10的整数,

u 为2~10的整数,

q 和 r 各自独立地为1~3的整数,

w 和 z 各自独立地为0或1的整数,

L^2 和 L^3 各自独立地为可以含有选自氮、氧和硫中的至少1个杂原子的烃基,

R^{21} 和 R^{23} 各自独立地为烷氧基或被1个以上的烷基取代的氨基,

R^{22} 和 R^{24} 各自独立地为氢或烷基。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的硅烷偶联剂组合物, 其用于选自天然橡胶、脱蛋

白质天然橡胶和合成异戊二烯橡胶中的至少1种玻璃化转变温度为25℃以下的弹性体。

10. 一种橡胶组合物,包含权利要求1~9中任一项所述的硅烷偶联剂组合物、选自天然橡胶、脱蛋白质天然橡胶和合成异戊二烯橡胶中的至少1种玻璃化转变温度为25℃以下的弹性体、以及无机材料。

11. 根据权利要求10所述的橡胶组合物,其中,所述橡胶组合物中的式(1)表示的硅烷化合物的含量相对于所述弹性体100质量份为0.1~30质量份。

12. 根据权利要求10或11所述的橡胶组合物,其中,所述无机材料的含量相对于所述弹性体100质量份为5~100质量份。

13. 根据权利要求10~12中任一项所述的橡胶组合物,其用于轮胎。

14. 一种权利要求10~13中任一项所述的橡胶组合物的交联物。

15. 一种轮胎,包含权利要求14所述的交联物。

硅烷偶联剂组合物和包含该硅烷偶联剂组合物的橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及硅烷偶联剂组合物和包含该硅烷偶联剂组合物的橡胶组合物。另外，本发明还涉及该橡胶组合物的交联物和使用该橡胶组合物而得的轮胎。

背景技术

[0002] 以往，具有反应性官能团和水解性基团的硅烷化合物在橡胶组合物中被用作硅烷偶联剂的构成成分用以提高橡胶等有机高分子材料与二氧化硅等无机材料的分散性。

[0003] 通常，这样的硅烷化合物具有巯基、聚硫醚基、氨基、环氧基等取代基作为与橡胶等有机高分子材料的反应性高的反应性官能团，且具有烷氧基甲硅烷基等取代基作为与二氧化硅等无机材料的反应性高的水解性基团。例如，专利文献1中公开了一种含有聚硫醚系硅烷偶联剂的橡胶组合物。另外，专利文献2中提出了一种具有氨基作为反应性官能团、具有甲氧基作为水解性基团的硅烷化合物。

[0004] 另外，针对天然橡胶中含有的杂质阻碍硅烷偶联剂的反应的课题，专利文献3中公开了一种将具有特定比表面积的二氧化硅和特定的单脂肪酸甘油酯以特定量配合的橡胶组合物。另外，专利文献4中公开了一种使用利用蛋白质分解酶进行酶处理后、进一步利用脂质分解酶和/或磷脂分解酶进行酶处理所得的改性天然橡胶而得的轮胎用橡胶组合物。此外，专利文献5中公开了一种蛋白质化天然橡胶胶乳的制造方法，其特征在于，在天然橡胶胶乳中添加选自脲系化合物和NaClO中的蛋白质变性剂，对胶乳中的蛋白质进行变性处理后除去。此外，专利文献6中公开了一种改性天然橡胶的制造方法，通过在天然橡胶胶乳中添加脲系化合物，从而使蛋白质从上述天然橡胶胶乳中的橡胶粒子中游离，并以包含该游离出的蛋白质的方式进行干燥。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特开平8-259736号公报

[0008] 专利文献2：日本特开平11-335381号公报

[0009] 专利文献3：日本特开2016-113515号公报

[0010] 专利文献4：日本特开2016-74844号公报

[0011] 专利文献5：日本特开2004-99696号公报

[0012] 专利文献6：日本特开2010-111722号公报

发明内容

[0013] 然而，专利文献1和2中提出的硅烷化合物所具有的反应性官能团在极性高、所混合的有机高分子材料为低极性的情况下，硅烷化合物与有机高分子材料的亲和性低，存在产生分散不良、混合不良的趋势。因此，使橡胶组合物含有包含这样的硅烷化合物的硅烷偶联剂组合物的情况下，存在无法充分改善将该橡胶组合物成型所得到的橡胶组合物的成型品的硬度、拉伸特性和粘弹性特性的趋势。另一方面，为了提高与低极性的有机高分子材料

的亲性和添加具有极性低的反应性官能团的以往的硅烷化合物的情况下,与有机高分子材料的反应性低,作为硅烷偶联剂的性能并不充分。

[0014] 另外,专利文献3中记载的将具有特定比表面积的二氧化硅和特定的单脂肪酸甘油酯以特定量配合的橡胶组合物存在进一步改善模量等拉伸特性的余地。另外,专利文献4中记载的使用利用蛋白质分解酶进行酶处理后、用脂质分解酶和/或磷脂分解酶进行酶处理所得到的改性天然橡胶而得的轮胎用橡胶组合物存在工序复杂、并且可能成为成本上升的重要因素。

[0015] 此外,专利文献5中,虽然使用了蛋白质变性剂,但与液态天然橡胶胶乳的制造相关的技术,并未提及干橡胶状的天然橡胶。另外,也没有记载特定的硅烷偶联剂。专利文献6中涉及在天然橡胶胶乳中投入蛋白质变性剂后使用特殊的装置来制造固体天然橡胶,但没有记载特定的硅烷偶联剂。

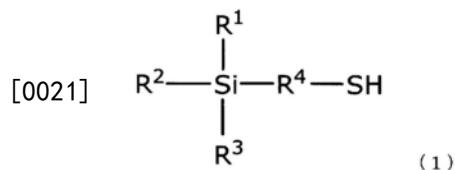
[0016] 本发明人等针对天然橡胶的杂质(蛋白质、磷脂质等)抑制偶联反应,这会导致包含天然橡胶等的有机高分子材料与二氧化硅等无机材料的混合不良、分散不良的课题,为解决该课题的方式进行了深入研究,结果发现:通过将包含具有特定结构且其本身具有作为偶联剂的功能的硅烷化合物和蛋白质变性剂的硅烷偶联剂组合物配合在包含二烯系橡胶(特别是天然橡胶或合成异戊二烯橡胶)的橡胶组合物中来促进偶联反应,其结果,二氧化硅等无机材料的分散性提高,由该橡胶组合物等得到的橡胶制品等的粘弹性特性得到改良。另外,本发明人等发现通过将包含上述硅烷化合物和硅烷化反应促进剂的硅烷偶联剂组合物配合在包含二烯系橡胶(特别是天然橡胶或合成异戊二烯橡胶)的橡胶组合物等中来促进偶联反应,其结果二氧化硅等无机材料的分散性提高,由该橡胶组合物等得到的橡胶制品等的粘弹性特性得到改良。本发明是基于这些见解而完成的。

[0017] 因此,本发明的目的在于提供一种对橡胶等有机高分子材料具有适度的反应性、并且可得到硬度、粘弹性特性和拉伸强度优异的橡胶组合物的交联物的硅烷偶联剂组合物。另外,本发明的目的在于提供硬度、粘弹性特性和拉伸强度优异的橡胶组合物的交联物、以及使用它们而操纵稳定性优异且湿抓地性与低油耗性的平衡优异的轮胎。

[0018] 本发明人等进行深入研究,结果发现通过将具有与有机高分子材料的亲和性和适度的反应性的、具有包含烯烃结构的脂环烃部分且具有甲硅烷基的脂环式的2种硅烷化合物作为硅烷偶联剂使用来促进偶联反应,其结果,配合物为橡胶组合物时,二氧化硅等无机材料的分散性提高,由该橡胶组合物等得到的交联物(橡胶制品)等的硬度、粘弹性特性和拉伸强度得到改良。本发明是基于以上见解而完成的。

[0019] 本发明包含以下的发明。

[0020] [1]一种硅烷偶联剂组合物,包含下述式(1)表示的硅烷化合物、以及蛋白质变性剂和/或硅烷化反应促进剂,



[0022] [式中,

[0023] R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少1者或全部为 $-\text{O}-(\text{R}^5-\text{O})_m-\text{R}^6$ (R^5 为碳原子数1~30的二价烃

基, R^6 为碳原子数 1~30 的烷基、碳原子数 2~30 的烯基、碳原子数 6~30 的芳基或碳原子数 7~30 的芳烷基, m 为 1~30 的整数, R^5 有多个时, 多个 R^5 可以相同或不同。)

[0024] R^1 、 R^2 和 R^3 中的 1 者或 2 者为上述 $-O-(R^5-O)_m-R^6$ 时, 剩余的基团可以为碳原子数 1~12 的烷基、 $-O-R^7$ (R^7 为氢原子、碳原子数 1~30 的烷基、碳原子数 2~30 的烯基、碳原子数 6~30 的芳基或碳原子数 7~30 的芳烷基)、氢原子或碳原子数 6~30 的芳基,

[0025] R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同或不同,

[0026] R^4 为碳原子数 1~30 的二价烃基。]

[0027] [2] 根据 [1] 所述的硅烷偶联剂组合物, 其中, 上述蛋白质变性剂为选自脲类化合物、胍类化合物和表面活性剂中的至少 1 种。

[0028] [3] 根据 [1] 所述的硅烷偶联剂组合物, 其中, 上述硅烷化反应促进剂为选自脲类化合物和胍类化合物中的至少 1 种。

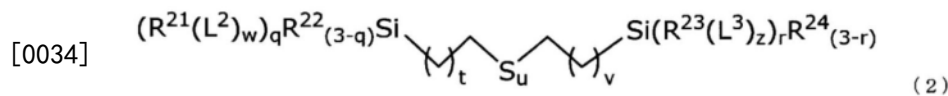
[0029] [4] 根据 [2] 或 [3] 所述的硅烷偶联剂组合物, 其中, 上述脲类化合物为脲。

[0030] [5] 根据 [2] 或 [3] 所述的硅烷偶联剂组合物, 其中, 上述胍类化合物为选自胍盐酸盐和二苯胍中的至少 1 种。

[0031] [6] 根据 [2] 所述的硅烷偶联剂组合物, 其中, 上述表面活性剂为十二烷基硫酸钠。

[0032] [7] 根据 [1]~[6] 中任一者所述的硅烷偶联剂组合物, 其中, 进一步包含上述式 (1) 表示的化合物以外的其他硅烷化合物。

[0033] [8] 根据 [7] 所述的硅烷偶联剂组合物, 其中, 上述其他硅烷化合物为式 (2) 表示的硅烷化合物,



[0035] [式中,

[0036] t 和 v 各自独立地为 0~10 的整数,

[0037] u 为 2~10 的整数,

[0038] q 和 r 各自独立地为 1~3 的整数,

[0039] w 和 z 各自独立地为 0 或 1 的整数,

[0040] L^2 和 L^3 各自独立地为可以含有选自氮、氧和硫中的至少 1 个杂原子的烃基,

[0041] R^{21} 和 R^{23} 各自独立地为烷氧基或被 1 个以上的烷基取代的氨基,

[0042] R^{22} 和 R^{24} 各自独立地为氢或烷基。]

[0043] [9] 根据 [1]~[8] 中任一者所述的硅烷偶联剂组合物, 其用于选自天然橡胶、脱蛋白质天然橡胶和合成异戊二烯橡胶中的至少 1 种玻璃化转变温度为 25℃ 以下的弹性体。

[0044] [10] 一种橡胶组合物, 包含 [1]~[9] 中任一者所述的硅烷偶联剂组合物、选自天然橡胶、脱蛋白质天然橡胶和合成异戊二烯橡胶中的至少 1 种玻璃化转变温度为 25℃ 以下的弹性体、以及无机材料。

[0045] [11] 根据 [10] 所述的橡胶组合物, 其中, 上述橡胶组合物中的式 (1) 表示的硅烷化合物的含量相对于上述弹性体 100 质量份为 0.1~30 质量份。

[0046] [12] 根据 [10] 或 [11] 所述的橡胶组合物, 其中, 上述无机材料的含量相对于上述弹性体 100 质量份为 5~100 质量份。

[0047] [13] 根据 [10]~[12] 中任一者所述的橡胶组合物, 其在轮胎中使用。

[0048] [14]一种[10]~[13]中任一者所述的橡胶组合物的交联物。

[0049] [15]一种轮胎,包含[14]所述的交联物。

[0050] 根据本发明,能够提供一种对橡胶等有机高分子材料具有适度的反应性、并且可得到硬度、粘弹性特性和拉伸强度优异的橡胶组合物的交联物的硅烷偶联剂组合物。另外,还能够提高包含天然橡胶的橡胶组合物的加工性。此外,根据本发明,能够提供硬度、粘弹性特性和拉伸强度优异的橡胶组合物的交联物、以及使用它们而操纵稳定性优异且湿抓地性与低油耗性的平衡优异的轮胎。

具体实施方式

[0051] [定义]

[0052] 本说明书中,表示配合的“份”、“%”等只要没有特别说明,就为质量基准。

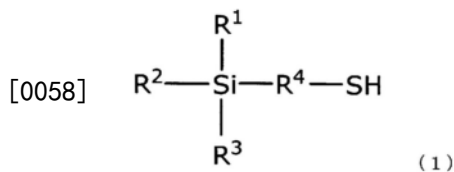
[0053] [硅烷偶联剂组合物]

[0054] 本发明的硅烷偶联剂组合物的特征在于:包含下述的硅烷化合物、以及蛋白质变性剂和/或硅烷化反应促进剂。本发明的硅烷偶联剂组合物可以通过添加于选自天然橡胶和脱蛋白质天然橡胶中的至少1种玻璃化转变温度为25℃以下的弹性体中具有适度的反应性且得到粘度低且加工性优异的橡胶组合物、以及硬度、粘弹性特性和拉伸强度优异的橡胶组合物的交联物。

[0055] 硅烷偶联剂组合物可以进一步包含炭黑。作为炭黑,可以使用下述说明的无机材料中记载的炭黑。以下,对硅烷偶联剂组合物的各成分进行详述。

[0056] (硅烷化合物)

[0057] 本发明的硅烷偶联剂组合物中包含的硅烷化合物由下述的式(1)表示。



[0059] [式中,

[0060] R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少1者或全部为 $-\text{O}-(\text{R}^5-\text{O})_m-\text{R}^6$ (R^5 为碳原子数1~30的二价烃基, R^6 为碳原子数1~30的烷基、碳原子数2~30的烯基、碳原子数6~30的芳基或碳原子数7~30的芳烷基, m 为1~30的整数, R^5 有多个时,多个 R^5 可以相同或不同。)

[0061] R^1 、 R^2 和 R^3 中的1者或2者为上述 $-\text{O}-(\text{R}^5-\text{O})_m-\text{R}^6$ 时,剩余的基团可以为碳原子数1~12的烷基、 $-\text{O}-\text{R}^7$ (R^7 为氢原子、碳原子数1~30的烷基、碳原子数2~30的烯基、碳原子数6~30的芳基、或碳原子数7~30的芳烷基)、氢原子或碳原子数6~30的芳基,

[0062] R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同或不同,

[0063] R^4 为碳原子数1~30的二价烃基。]

[0064] 上述式(1)中,作为 R^4 、 R^5 表示的碳原子数1~30的二价烃基,例如,可举出亚烷基(例如亚甲基、二亚甲基、三亚甲基)等脂肪族烃基;芳香族烃基;它们的组合。

[0065] 作为 R^6 、 R^7 表示的碳原子数1~30的烷基、碳原子数2~30的烯基、碳原子数6~30的芳基、碳原子数7~30的芳烷基,例如,可举出甲基、乙基等烷基;乙烯基、烯丙基等烯基;苯基、甲苯基等芳基;苄基、苯乙基等芳烷基。

[0066] m优选为1~20的整数,更优选为2~15的整数,进一步优选为3~10。

[0067] 对于R¹、R²和R³中的1者或2者为上述 $-O-(R^5-O)_m-R^6$ 时,作为剩余的基团的碳原子数1~12的烷基、碳原子数6~30的芳基,例如,可举出甲基、乙基等烷基;苯基、甲苯基等芳基。

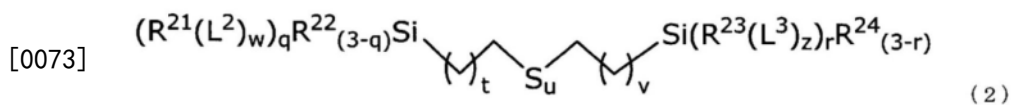
[0068] 上述式(1)的优选方式如下:R¹、R²和R³中的2个为 $-O-(C_2H_4-O)_n-C_{13}H_{27}$,剩余为 $-O-C_2H_5$,n的平均数为5,R⁴为三亚甲基。作为这样的式(1)表示的化合物,可举出德固赛公司的商品名“Si363”。

[0069] 硅烷偶联剂组合物中的上述式(1)表示的硅烷化合物的含量相对于硅烷偶联剂组合物的固体成分质量整体,优选为50~99质量%,更优选为55~95质量%,进一步优选为60~90质量%。如果硅烷偶联剂组合物中的上述式(1)表示的硅烷化合物的含量在上述数值范围内,则对橡胶等有机高分子材料具有适度的反应性且容易得到加工性优异的橡胶组合物以及硬度、粘弹性特性和拉伸强度优异的橡胶组合物的交联物。

[0070] (其他硅烷化合物)

[0071] 本发明的硅烷偶联剂组合物可以进一步包含上述式(1)表示的硅烷化合物以外的其他硅烷化合物(本说明书中也有时称为“其他硅烷化合物”)。使包含本发明的硅烷偶联剂组合物的橡胶组合物进行硫化反应时,其他硅烷化合物也会参与硫化反应,因此作为硅烷偶联剂发挥功能的上述式(1)表示的硅烷化合物与其他硅烷化合物反应。认为通过该反应而产生偶联效率提高的协同效应。本发明的橡胶组合物中,其他硅烷化合物优选为上述式(1)表示的硅烷化合物以外的含硫硅烷化合物。

[0072] 作为其他硅烷化合物,例如,可以使用式(2)表示的化合物。



[0074] [式中,

[0075] t和v各自独立地为0~10的整数,

[0076] u为2~10的整数,

[0077] q和r各自独立地为1~3的整数,

[0078] w和z各自独立地为0或1的整数,

[0079] L²和L³各自独立地为可以含有选自氮、氧和硫中的至少1个杂原子的烃基,

[0080] R²¹和R²³各自独立地为烷氧基或被1个以上的烷基取代的氨基,

[0081] R²²和R²⁴各自独立地为氢原子或烷基。]

[0082] 上述式(2)中,t和v各自独立地为0~10的整数,优选为0~5的整数,更优选为1~3的整数,进一步优选为2。

[0083] 另外,u为2~10的整数,更优选为,2~8的整数。

[0084] 另外,q和r各自独立地为1~3的整数,优选为2~3的整数,更优选为3。

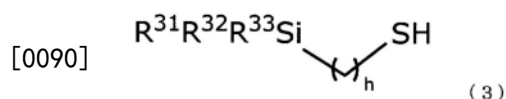
[0085] 另外,w和z各自独立地为0或1的整数,优选为0。

[0086] 另外,L²和L³各自独立地为可以含有选自氮、氧和硫中的至少1个杂原子的烃基,优选为可以含有选自氮、氧和硫中的至少1个杂原子的碳原子数1~30的烃基,更优选为含有选自氮、氧和硫中的至少1个杂原子的碳原子数1~20的烃基,进一步优选为可以含有选自氮、氧和硫中的至少1个杂原子的碳原子数1~10的烃基。

[0087] 另外, R^{21} 和 R^{23} 各自独立地为水解性基团, 为烷氧基, 更优选为碳原子数 1~30 的烷氧基, 进一步优选为碳原子数 1~20 的烷氧基, 或者为被 1 个以上的烷基取代的氨基, 更优选为被 1 个以上的碳原子数 1~30 的烷基取代的氨基, 更优选为被 1 个以上的碳原子数 1~20 的烷基取代的氨基。具体而言, 作为烷氧基, 可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基和异丁氧基等, 其中, 优选甲氧基或乙氧基。另外, 作为被 1 个以上的烷基取代的氨基, 可举出 N-甲基氨基、N,N-二甲基氨基、N-乙基氨基、N,N-二乙基氨基和 N-异丙基氨基等, 其中, 优选 N-甲基氨基或 N-乙基氨基。应予说明, 烷氧基和氨基可以介由可以含有选自氮、氧和硫中的至少 1 个杂原子的烃基所构成的连接基团与硅 (Si) 键合。

[0088] 另外, R^{22} 和 R^{24} 各自独立地为氢原子或烷基, 更优选为碳原子数 1~30 的烷基, 进一步优选为碳原子数 1~20 的烷基, 具体而言, 可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、环戊基、己基和环己基等, 其中, 优选甲基和乙基。

[0089] 另外, 作为其他硅烷化合物, 也可以使用下述式 (3) 表示的化合物。



[0091] [式中,

[0092] R^{31} 、 R^{32} 和 R^{33} 各自独立地表示可以含有氧原子或氮原子的烃基、或者氢原子,

[0093] h 为 1~10 的整数。]

[0094] 可以将表示的化合物反应而制造。

[0095] R^{31} 、 R^{32} 和 R^{33} 各自独立地表示可以含有氧原子或氮原子的烃基、或者氢原子。烃基例如可举出烷基、芳烷基或芳基等。

[0096] 作为烷基, 例如, 可举出甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、叔丁基、2-乙基己基、环戊基、环己基等, 烷基的碳原子数优选为 1~60, 更优选为 1~30, 其中优选为甲基或乙基。

[0097] 作为芳烷基, 例如, 可举出苄基、苯乙基、萘基甲基、联苯基甲基等。芳烷基的碳原子数优选为 7~60, 更优选为 7~20, 进一步优选为 7~14。

[0098] 作为芳基, 可举出苯基、联苯基、萘基、甲苯基、二甲苯基等。芳基的碳原子数优选为 6~60, 更优选为 6~24, 进一步优选为 6~12。

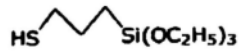
[0099] 含有氧原子或氮原子的烃基是指具有烃基中的碳原子被氧原子或氮原子取代的结构基团。

[0100] 本发明的进一步优选的实施方式中, 上述 R^{31} 、 R^{32} 和 R^{33} 中的可以含有氧原子或氮原子的烃基为烷氧基、被 1 个以上的烷基取代的氨基、或者烷基。更优选为碳原子数 1~30 的烷氧基, 进一步优选为碳原子数 1~20 的烷氧基, 更优选为被 1 个以上的碳原子数 1~30 的烷基取代的氨基, 进一步优选为被 1 个以上的碳原子数 1~20 的烷基取代的氨基, 或者, 更优选为碳原子数 1~30 的烷基, 进一步优选为碳原子数 1~20 的烷基。作为烷氧基, 可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基和异丁氧基等, 其中, 优选甲氧基或乙氧基。另外, 作为被 1 个以上的烷基取代的氨基, 可举出 N-甲基氨基、N,N-二甲基氨基、N-乙基氨基、N,N-二乙基氨基和 N-异丙基氨基等, 其中, 优选 N-甲基氨基或 N-乙基氨基。另外, 作为烷基, 可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、环戊基、己基和环己基等, 其中, 优选甲基和乙基。

[0101] 特别是可以使用具有如下结构的硅烷化合物。



[0102]



[0103] 本发明的硅烷偶联剂组合物中的其他硅烷化合物的含量相对于上述式(1)表示的硅烷化合物和其他硅烷化合物的合计含量,以质量比计优选为0.1~0.9,进一步优选为0.2~0.8。

[0104] (蛋白质变性剂)

[0105] 本发明的硅烷偶联剂组合物中可以使用本领域技术人员已知的蛋白质变性剂作为蛋白质变性剂。蛋白质变性剂只要能够使天然橡胶中的蛋白质的高级结构的稳定性降低,就可以为任意物质。作为代表性的蛋白质变性剂,可举出脲衍生物、硫脲等脲类化合物;胍盐酸盐、硫氰酸胍、胍、二苯胍等胍类化合物;十二烷基硫酸钠等表面活性剂;戊二醛、辛二亚氨酸二甲酯二盐酸盐、β巯基乙醇、二硫苏糖醇等。这些蛋白质变性剂可以使用任1种,也可以并用2种以上。其中,优选使用脲类化合物、胍类化合物和表面活性剂,更优选使用脲衍生物、胍盐酸盐、二苯胍和十二烷基硫酸钠。作为脲衍生物,例如可举出脲、甲基脲、乙基脲、丙基脲、丁基脲、戊基脲、己基脲、环己基脲、N,N'-二甲基脲、N,N'-二乙基脲、N,N,N',N'-四甲基脲、N,N-二甲基-N',N'-二苯基脲、二乙基脲、二丙基脲、二丁基脲、二戊基脲、二己基脲和它们的盐等。其中,优选脲。此外,本发明的硅烷偶联剂组合物优选包含脲类化合物和胍类化合物这两者。

[0106] (硅烷化反应促进剂)

[0107] 本发明的硅烷偶联剂组合物中可以使用硅烷化反应促进剂。硅烷化反应促进剂只要是促进二氧化硅与硅烷偶联剂的硅烷化反应,就可以为任意的硅烷化反应促进剂。作为硅烷化反应促进剂,可举出脲衍生物、硫脲等脲类化合物;胍盐酸盐、硫氰酸胍、胍、二苯胍等胍类化合物等。这些硅烷化反应促进剂可以使用任1种,也可以并用2种以上。作为脲衍生物,例如可举出脲、甲基脲、乙基脲、丙基脲、丁基脲、戊基脲、己基脲、环己基脲、N,N'-二甲基脲、N,N'-二乙基脲、N,N,N',N'-四甲基脲、N,N-二甲基-N',N'-二苯基脲、二乙基脲、二丙基脲、二丁基脲、二戊基脲、二己基脲和它们的盐等。其中,优选脲。

[0108] 二氧化硅与硅烷偶联剂的硅烷化反应的第一阶段反应中,存在硅烷偶联剂的烷氧基与二氧化硅表面的硅烷醇基的直接反应(脱醇缩合)、以及硅烷偶联剂的烷氧基水解后与二氧化硅表面的硅烷醇基脱水缩合这两个反应过程。接着,硅烷化反应的第二阶段反应中,产生化学键合于二氧化硅表面的邻接硅烷偶联剂彼此的缩合反应。第一阶段反应中的硅烷偶联剂的水解是限速的,但认为如果存在脲衍生物等硅烷化反应促进剂,则水解反应的速度增加,促进硅烷化反应。

[0109] 本发明中,脲类化合物、胍类化合物等可以发挥蛋白质变性剂和硅烷化反应促进剂这两者的功能。例如,将包含脲的硅烷偶联剂组合物添加于橡胶组合物时,脲可以发挥对天然橡胶等的蛋白质改性效果和二氧化硅与硅烷偶联剂的硅烷化反应的促进效果这两者。该情况下,脲的含量相对于硅烷偶联剂组合物的质量整体为X质量%时,上述的“蛋白质变性剂和硅烷化反应促进剂的合计含量”相对于硅烷偶联剂组合物的质量整体为X质量%(即,脲的含量在蛋白质变性剂和硅烷化反应促进剂的两者中不重复计算。)

[0110] 本发明的硅烷偶联剂组合物中的蛋白质变性剂和硅烷化反应促进剂的合计含量

相对于硅烷偶联剂组合物的固体成分质量整体,优选为1~50质量%,更优选为5~45质量%,进一步优选为10~40质量%。如果硅烷偶联剂组合物中的蛋白质变性剂和硅烷化反应促进剂的合计含量在上述数值范围内,则对橡胶等有机高分子材料具有适度的反应性且容易得到加工性优异的橡胶组合物以及硬度、粘弹性特性和拉伸强度优异的橡胶组合物的交联物。

[0111] [橡胶组合物]

[0112] 本发明的橡胶组合物的特征在于:包含本发明的硅烷偶联剂组合物、弹性体和无机材料。本发明的橡胶组合物由于能够使未交联复合物时的粘度变低,因此加工性良好。此外,通过使用本发明的橡胶组合物,能够得到硬度和粘弹性特性优异的交联物。这样的橡胶组合物可以适当作为轮胎使用。以下,对橡胶组合物的各成分进行详述。应予说明,硅烷偶联剂组合物如上述所详述。

[0113] 橡胶组合物中的上述式(1)表示的硅烷化合物的含量相对于弹性体100质量份,优选为0.1~30质量份,更优选为0.5~20质量份,进一步优选为1~15质量份。如果上述式(1)表示的硅烷化合物的含量在上述数值范围内,则能够提高橡胶组合物的交联物的硬度和粘弹性特性,得到操纵稳定性优异且湿抓地性与低油耗性的平衡优异的轮胎。

[0114] 橡胶组合物中的其他硅烷化合物的含量相对于二氧化硅100质量份,优选为0.01~20质量份,更优选为0.05~10质量份。

[0115] 橡胶组合物中的蛋白质变性剂的含量根据蛋白质变性剂的种类而不同,只要能够使蛋白质的高级结构的稳定性降低,就可以为任意量。橡胶组合物中的蛋白质变性剂的含量相对于弹性体100质量份,优选为0.01~10质量份,更优选为0.1~5质量份,进一步优选为0.2~3.0质量份。应予说明,包含2种以上的蛋白质变性剂时,其合计含量在上述数值范围内即可。如果蛋白质变性剂的含量在上述数值范围内,则能够提高橡胶组合物的加工性。另外,例如,使用脲等脲类化合物作为蛋白质变性剂时,相对于弹性体100质量份优选含有0.01~10质量份、更优选含有0.05~5质量份、进一步优选含有0.1~3质量份即可。另外,例如,使用胍盐酸盐等胍类化合物作为蛋白质变性剂时,相对于弹性体100质量份,优选含有0.01~10质量份、更优选含有0.05~5质量份、进一步优选含有0.1~3质量份即可。另外,例如,使用十二烷基硫酸钠作为蛋白质变性剂时,相对于弹性体100质量份,优选含有0.01~10质量份、更优选含有0.05~5质量份、进一步优选含有0.1~3质量份即可。

[0116] 橡胶组合物中的硅烷化反应促进剂的含量根据硅烷化反应促进剂的种类而不同,只要促进硅烷化反应,就可以为任意量。橡胶组合物中的硅烷化反应促进剂的含量相对于弹性体100质量份,优选为0.01~10质量份,更优选为0.1~5质量份,进一步优选为0.2~3.0质量份。应予说明,包含2种以上硅烷化反应促进剂时,其合计含量在上述数值范围内即可。如果硅烷化反应促进剂的含量在上述数值范围内,则能够提高橡胶组合物的加工性。另外,例如,使用脲等脲类化合物作为硅烷化反应促进剂时,相对于弹性体100质量份,优选含有0.01~10质量份、更优选含有0.05~5质量份、进一步优选含有0.1~3质量份即可。另外,例如,使用胍盐酸盐等胍类化合物作为硅烷化反应促进剂时,相对于弹性体100质量份,优选含有0.01~10质量份、更优选含有0.05~5质量份、进一步优选含有0.1~3质量份即可。

[0117] (弹性体)

[0118] 本发明的橡胶组合物中的弹性体是选自天然橡胶、脱蛋白质天然橡胶和合成异戊

二烯橡胶中的至少1种以上的玻璃化转变温度为25℃以下的弹性体(由2种以上的聚合物构成时为它们的混合物)。在此,脱蛋白质天然橡胶为实施了脱蛋白处理的天然橡胶,虽然与通常的天然橡胶相比蛋白质含量较少,但并非被完全除去。天然橡胶或脱蛋白质天然橡胶中含有天然橡胶来源的杂质(蛋白质、磷脂质等),其抑制硅烷偶联剂的偶联反应,导致所配合的二氧化硅等无机材料不充分分散于弹性体中的问题。本发明为了解决上述课题,优选本发明的橡胶组合物中的弹性体全部或至少一部分包含天然橡胶或脱蛋白质天然橡胶。

[0119] 本发明的橡胶组合物中的弹性体的玻璃化转变温度(Tg)为25℃以下,优选为0℃以下。如果弹性体的玻璃化转变温度(Tg)在该范围,则橡胶组合物在室温下表现出橡胶态弹性,因而优选。应予说明,本发明中,玻璃化转变温度(Tg)为通过差示扫描量热法(DSC—Differential Scanning Calorimetry)测定的玻璃化转变温度。升温速度优选为10℃/min。

[0120] 作为天然橡胶,可举出天然橡胶胶乳、技术分级橡胶(TSR)、烟胶片(RSS)、杜仲片、杜仲来源天然橡胶、灰白银胶菊来源天然橡胶、俄罗斯蒲公英来源天然橡胶、植物成分发酵橡胶等,以及将这些天然橡胶改性而得的环氧化天然橡胶、甲基丙烯酸改性天然橡胶、苯乙烯改性天然橡胶、磺酸改性天然橡胶、磺酸锌改性天然橡胶等改性天然橡胶等也包含于天然橡胶中。作为合成异戊二烯橡胶,可举出顺式-1,4-异戊二烯、反式-1,4-异戊二烯和3,4-异戊二烯的共聚物(所谓的异戊二烯橡胶(IR))。另外,作为具有部分合成异戊二烯橡胶结构的橡胶,可举出异戊二烯-丁二烯橡胶和卤化异戊二烯橡胶等。本发明中,优选使用异戊二烯橡胶(IR)作为二烯系橡胶,进一步优选使用包含75%以上的顺式-1,4-异戊二烯结构的合成异戊二烯橡胶。

[0121] 根据情况,作为除了天然橡胶、脱蛋白质天然橡胶和合成异戊二烯橡胶以外可以包含的弹性体,可举出玻璃化转变温度为25℃以下的公知的天然高分子或合成高分子,其可以为液态或固态。作为其具体例,可举出选自丁二烯橡胶、丁腈橡胶、有机硅橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、卤化丁基橡胶、卤化异丁烯共聚物、氯丁橡胶、丁基橡胶和卤化异丁烯-对甲基苯乙烯橡胶中的至少1种。应予说明,这些可以以与天然橡胶或脱蛋白质天然橡胶的任意的共混物的形式使用。

[0122] 上述天然橡胶、脱蛋白质天然橡胶和合成异戊二烯橡胶以外可以包含的弹性体优选为上述聚合物中选自丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、卤化丁基橡胶、丁基橡胶和卤化异丁烯-对甲基苯乙烯橡胶中的1种以上的聚合物。

[0123] 本发明的橡胶组合物中的弹性体的重均分子量优选为1000~3000000,进一步优选为10000~1000000。应予说明,本发明中,重均分子量为利用凝胶渗透色谱法(Gel permeation chromatography(GPC))测定的重均分子量(聚苯乙烯换算)。测定中优选使用四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氯仿作为溶剂。

[0124] 弹性体的含量相对于橡胶组合物的固体成分质量整体,优选为20~80质量%,更优选为25~75质量%,进一步优选为30~70质量%。如果弹性体的含量在上述数值范围内,则能够得到轮胎的操纵稳定性优异且可平衡良好地提高湿抓地性与低油耗性的橡胶组合物。

[0125] (无机材料)

[0126] 作为本发明的橡胶组合物中包含的无机材料,例如,可举出二氧化硅、炭黑、碳酸

钙、氧化钛、粘土和滑石等,可以将它们单独使用或组合使用。其中,从能够进一步提高机械特性和耐热性的方面考虑,本发明中,优选至少使用二氧化硅。无机材料的添加量相对于弹性体100质量份,优选为0.1~500质量份,更优选为1~300质量份。

[0127] 作为二氧化硅,没有特别限定,例如,可举出干式法二氧化硅、湿式法二氧化硅、胶体二氧化硅和沉淀二氧化硅等。其中,优选以含水硅酸为主成分的湿式法二氧化硅。这些二氧化硅可以分别单独使用1种或者组合2种以上使用。这些二氧化硅的比表面积没有特别限制,以氮吸附比表面积(BET法)计通常为10~400m²/g、优选为20~300m²/g、进一步优选为120~190m²/g的范围时,充分实现补强性、耐磨损性和发热性等的改善,因而优选。在此,氮吸附比表面积为依据ASTM D3037-81利用BET法而测定的值。二氧化硅的添加量相对于弹性体100质量份,优选为1~300质量份,更优选为5~200质量份,进一步优选为10~150质量份。

[0128] 炭黑根据用途适当地选择使用。一般,炭黑根据粒径分类为硬碳和软碳。软碳对橡胶的补强性低,硬碳对橡胶的补强性高。本发明的橡胶组合物中,特别优选使用补强性高的硬碳。炭黑的添加量相对于弹性体100质量份,优选为1~300质量份,更优选为5~200质量份,进一步优选为10~150质量份。应予说明,炭黑可以加入于橡胶组合物中,也可以加入于硅烷偶联剂组合物中。

[0129] (其他加工助剂)

[0130] 本发明的橡胶组合物可以在不脱离本发明主旨的范围包含硫等硫化剂、硫化促进剂、硫化促进助剂、抗老化剂、着色剂、软化剂、各种油、抗氧化剂、填充剂和增塑剂等其他加工助剂。

[0131] 作为硫化剂,可举出粉末硫、沉淀性硫、高分散性硫、表面处理硫、不溶性硫、二硫化二吗啉、烷基苯酚二硫化物等硫系硫化剂、氧化锌、氧化镁、氧化铅、对醌二肟、二苯甲酰对醌二肟、四氯对苯醌、聚对二硝基苯、亚甲基二苯胺、酚醛树脂、溴化烷基酚醛树脂、氯化烷基酚醛树脂等。硫化剂的添加量相对于弹性体100质量份,优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份。

[0132] 作为硫化促进剂,可举出四甲基秋兰姆二硫化物(TMTD)、四乙基秋兰姆二硫化物(TETD)、四甲基秋兰姆单硫化物(TMTM)等秋兰姆系、六亚甲基四胺等脒/氨系、二苯胍等胍系、2-巯基苯并噻唑(MBT)、二硫化二苯并噻唑(DM)等噻唑系、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS)、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(BBS)等次磺酰胺系、二甲基二硫代氨基甲酸锌(ZnPDC)等二硫代氨基甲酸盐系硫化促进剂。硫化促进剂的添加量相对于弹性体100质量份,优选为0.01~10质量份,更优选为0.1~5质量份。

[0133] 作为硫化促进助剂,可举出乙酸、丙酸、丁酸、硬脂酸、丙烯酸、马来酸等脂肪酸、乙酸锌、丙酸锌、丁酸锌、硬脂酸锌、丙烯酸锌、马来酸锌等脂肪酸锌、氧化锌等。硫化促进助剂的添加量相对于弹性体100质量份,优选为0.01~10质量份,更优选为0.1~5质量份。

[0134] 作为抗老化剂,例如,可举出受阻酚系、脂肪族和芳香族的受阻胺系等化合物。抗老化剂的添加量相对于弹性体100质量份,优选为0.01~10质量份,更优选为0.1~5质量份。

[0135] 作为抗氧化剂,例如,可举出丁基羟基甲苯(BHT)、丁基羟基苯甲醚(BHA)等。抗氧化剂的添加量相对于弹性体100质量份,优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份。

[0136] 作为着色剂,可举出二氧化钛、氧化锌、群青、铁丹、锌钡白、铅、镉、铁、钴、铝、盐酸盐、硫酸盐等无机颜料、偶氮颜料、铜酞菁颜料等。着色剂的添加量相对于弹性体100质量份,优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份。

[0137] 本发明中,其他加工助剂可以利用公知的橡胶用混炼机、例如辊、班布里混合机、捏合机等进行混炼,在任意条件下硫化而作为橡胶组合物使用。这些其他加工助剂的添加量也可以在不脱离本发明主旨的范围为以往的一般的添加量。

[0138] [橡胶组合物的制造方法]

[0139] 本发明的橡胶组合物的制造方法包含将上述硅烷偶联剂、上述弹性体和上述无机材料进行混炼的工序。本发明的橡胶组合物的制造方法优选包含将上述硅烷偶联剂、上述弹性体、上述无机材料和上述硫化促进剂进行混炼的工序。

[0140] 制造本发明的橡胶组合物的方法可以优选进一步包含混炼上述硫化剂的工序。可以更优选包含进一步将上述硫化剂和上述硫化促进剂混炼的工序。

[0141] 另外,上述的各工序中,橡胶组合物可以在不脱离本发明主旨的范围适当配合上述其他加工助剂。

[0142] 橡胶组合物的制造中可以使用以往公知的混炼装置,可以适当选择混炼温度、时间、配合顺序等。

[0143] [橡胶组合物的交联物]

[0144] 可以使用本发明的橡胶组合物,按照以往公知的方法和本领域技术人员众所周知的技术常识来制造橡胶组合物的交联物。例如,可以通过将上述橡胶组合物挤出,接着,使用成型机成型后,使用硫化机进行加热加压而形成交联来制造交联物。

[0145] [轮胎]

[0146] 本发明的轮胎包含本发明的橡胶组合物的交联物。本发明的轮胎可以使用上述橡胶组合物根据以往公知的方法和本领域技术人员众所周知的技术常识来制造轮胎。例如,可以通过将上述橡胶组合物挤出,接着,使用轮胎成型机成型后,使用硫化机进行加热加压而形成交联来制造轮胎。通过使用本发明的橡胶组合物来制造轮胎,能够平衡良好地提高作为轮胎的操纵稳定性、湿抓地性和低油耗性。

[0147] 作为轮胎的用途,没有特别限制,例如,可举出客车用轮胎、高负载用轮胎、机车(两轮摩托车)用轮胎、无钉轮胎等。

[0148] 作为轮胎的形状、结构、大小和材质,没有特别限制,可以根据目的而适当选择。另外,可应用于轮胎的各部位,作为轮胎的应用部位,没有特别限制,可以根据目的而适当选择轮胎的胎面、胎体、侧壁、内衬、底胎面、带束层等。本发明中,优选将橡胶组合物用于胎面的充气轮胎。

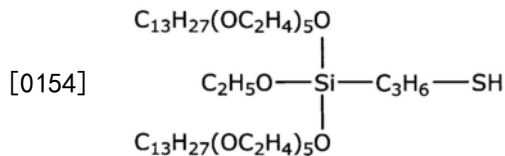
[0149] 实施例

[0150] 以下,根据实施例对本发明进行详细说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0151] [实施例1]

[0152] (硅烷偶联剂组合物、橡胶组合物和橡胶片的制作)

[0153] 首先,将下述式表示的硅烷化合物(德固赛公司制,商品名:Si363)的总量和蛋白质变性剂1(脲)的总量混合,得到硅烷偶联剂组合物。



[0155] 接着,使用100mL捏合机(东洋精机公司制LaboPlastomill)将以下的各成分进行混炼,得到橡胶组合物。实施的混炼操作的详细内容如以下的(i)~(iii)。

[0156] (i) 混合机混炼:向加热到150℃的密闭式加压捏合机中投入天然橡胶,以30rpm进行1分钟捏合后,投入量取的二氧化硅、氧化锌、硬脂酸和抗老化剂的混合物的1/2量、以及上述制备的硅烷偶联剂组合物的总量,将转速提高到50rpm进行1分钟30秒混炼。进一步加入剩余的1/2量的上述二氧化硅、氧化锌、硬脂酸和抗老化剂的混合物,继续混炼1分钟30秒后,提起撞锤(上顶栓),使用刷子将周围附着的上述二氧化硅、氧化锌、硬脂酸和抗老化剂的混合物的粉体投入到混炼物中,进而继续混炼1分钟后,再次提起撞锤使用刷子将周围附着的上述二氧化硅、氧化锌、硬脂酸和抗老化剂的混合物的粉体投入到混炼物中,进一步混炼3分钟而释放。

[0157] (ii) 再混炼:为了使二氧化硅的分散充分,将放出到加热到120℃的密闭式加压捏合机、温度充分降低后的混炼物进一步以50rpm进行2分钟混炼后释放。

[0158] (iii) 辊式混炼(添加硫化体系):放出并使温度充分降低后,利用双辊磨机在上述混炼物中加入硫、硫化促进剂等,进行混炼,得到橡胶组合物。

[0159] 然后,将得到的未硫化橡胶组合物放入到模具(150mm×150mm×2mm)中,以160℃加热加压30分钟,得到厚度2mm的硫化橡胶片。

	· 天然橡胶(泰国制, RSS #3)	100 质量份
	· 二氧化硅 AQ (Tosoh 公司制, 商品名: Nipsil AQ)	40 质量份
	· 氧化锌 3 号(东邦锌公司制, 商品名: 银岭 R)	3 质量份
	· 硬脂酸(新日本理化制, 商品名: 硬脂酸 300)	1 质量份
[0160]	· 抗老化剂(大内新兴化学公司制, 商品名: Nocrack 6C)	1 质量份
	· 硅烷化合物(德固赛公司制, 商品名: Si363)	3.2 质量份
	· 蛋白质变性剂 1(和光纯药工业公司制, 商品名: 脲)	1 质量份
	· 硫(细井化学公司制, 5%油处理硫)	2.0 质量份
	· 硫化促进剂(大内新兴化学公司制, 商品名: Nocceler CZ)	1 质量份
	· 硫化促进剂(大内新兴化学公司制, 商品名: Nocceler D)	0.5 质量份

[0161] [实施例2]

[0162] 不添加蛋白质变性剂1(脲),添加蛋白质变性剂2(十二烷基硫酸钠)1质量份,除此以外,与实施例1同样地得到硅烷偶联剂组合物、橡胶组合物和橡胶片。

[0163] [实施例3]

[0164] 不添加蛋白质变性剂1(脲),添加蛋白质变性剂3(胍盐酸盐)1质量份,除此以外,与实施例1同样地得到硅烷偶联剂组合物、橡胶组合物和橡胶片。

[0165] [实施例4]

[0166] 将硅烷化合物(Si363)的添加量变更为1.6质量份,添加其他硅烷化合物(Si69,德固赛公司制)1.6质量份,除此以外,与实施例1同样地得到硅烷偶联剂组合物、橡胶组合物和橡胶片。

[0167] [比较例1]

[0168] 不添加硅烷化合物(Si363),添加其他硅烷化合物(Si69)3.2质量份,除此以外,与实施例1同样地得到硅烷偶联剂组合物、橡胶组合物和橡胶片。

[0169] [比较例2]

[0170] 不添加硅烷化合物(Si363),添加其他硅烷化合物(Si69)3.2质量份,除此以外,与实施例2同样地得到硅烷偶联剂组合物、橡胶组合物和橡胶片。

[0171] [比较例3]

[0172] 不添加硅烷化合物(Si363),添加其他硅烷化合物(Si69)3.2质量份,除此以外,与实施例3同样地得到硅烷偶联剂组合物、橡胶组合物和橡胶片。

[0173] [比较例4]

[0174] 不添加蛋白质变性剂1(脲),除此以外,与实施例4同样地得到硅烷偶联剂组合物、橡胶组合物和橡胶片。

[0175] [比较例5]

[0176] 不添加蛋白质变性剂1(脲),除此以外,与实施例1同样地得到硅烷偶联剂组合物、橡胶组合物和橡胶片。

[0177] [比较例6]

[0178] 不添加蛋白质变性剂1(脲),除此以外,与比较例1同样地得到硅烷偶联剂组合物、橡胶组合物和橡胶片。

[0179] [物性评价]

[0180] 将实施例1~4和比较例1~6中得到的橡胶组合物和橡胶片的物性通过下述方法进行评价。

[0181] (未交联复合物粘度)

[0182] 依据JIS K6300利用门尼粘度计使用L型辊(直径38.1mm,厚度5.5mm)以预热时间1分钟、辊的旋转时间4分钟、100℃、2rpm的条件测定实施例1~4和比较例1~6中得到的橡胶组合物的门尼粘度。测定结果越小,意味着橡胶组合物的粘度越小,加工性越优异。

[0183] (硬度)

[0184] 将实施例1~4和比较例1~6中得到的橡胶片(厚度2mm)重叠3张,依据JIS K6353(2012年发行)测定JIS-A强度。测定结果越大,意味着橡胶片的硬度越高,作为轮胎的操纵稳定性越优异。

[0185] (粘弹性)

[0186] 使用粘弹性测定装置(UBM公司制REOGELE-4000),依据JIS K6394,在应变约0.1%、频率10Hz的条件下,求出实施例1~4和比较例1~6中得到的橡胶片的测定温度0℃和60℃的 $\tan\delta$,由该值算出 $\tan\delta$ 平衡($=\tan\delta(0^\circ\text{C})/\tan\delta(60^\circ\text{C})$)。 $\tan\delta$ 平衡越大,意味着橡胶片的粘弹性特性越优异,作为轮胎的湿抓地性与低油耗性的平衡越优异。

[0187] (拉伸强度)

[0188] 由实施例1~4和比较例1~6中得到的橡胶片冲裁成3号哑铃状试验片,依据JIS K6251(2010年发行)进行拉伸速度500mm/分钟下的拉伸试验,在室温(25℃)下测定100%模量[MPa]。测定结果越大,意味着橡胶片的拉伸强度越高,作为轮胎的性能越优异。

[0189] 将以上的测定结果和计算结果($\tan\delta$ 平衡)示于表1。应予说明,各测定值和各计算

值由将比较例6中的各值设为100的指数表示。

[0190]

[表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
天然橡胶(RSS#3)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
二氧化硅AQ	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
氧化锌3号	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
抗老剂(Nocrack 6C)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
橡胶组合 组成 (质量份)	3.2	3.2	3.2	1.6	0	0	0	1.6	3.2	0
硅烷化合物(Si363)	0	0	0	1.6	3.2	3.2	3.2	1.6	0	3.2
其他硅烷化合物(Si69)	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0
蛋白质变性剂1(脲)	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0
蛋白质变性剂2(十二烷基硫酸钠)	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0
蛋白质变性剂3(胍盐酸盐)	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0
硫(5%油处理)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫化促进剂(Nocceler CZ)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫化促进剂(Nocceler D)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
未交联 复合物粘度	94	95	94	94	92	96	96	106	110	100
硬度	103	103	103	102	105	98	102	107	112	100
粘弹性	102	101	98	100	97	100	98	99	100	100
	78	86	82	81	82	108	97	94	97	100
	131	117	120	123	118	93	101	105	103	100
拉伸强度	113	108	106	110	106	91	102	97	97	100

[0191] 根据实施例1~4和比较例1~6的结果可知:通过使用包含硅烷化合物(Si363)和蛋白质变性剂和/或硅烷化反应促进剂的硅烷偶联剂组合物而使橡胶组合物为未交联复合物时的粘度降低,并且观察到橡胶片的硬度、粘弹性特性和拉伸强度的提高。因此,表明使用本发明的硅烷偶联剂组合物和橡胶组合物时,橡胶的加工性提高,并且能够制造实用上操纵稳定性优异且湿抓地性与低油耗性的平衡优异的轮胎。