



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101580558 B

(45) 授权公告日 2013.07.24

(21) 申请号 200910135166.3

1-2, 第 1 栏第 18- 第 2 栏第 57 行.

(22) 申请日 2009.04.17

US 6001894 A, 1999.12.14, 摘要, 第 8 栏第 55-68 行.

(30) 优先权数据

2008-126303 2008.05.13 JP

审查员 黄军生

(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 市川直哉 服部高幸

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所

31210

代理人 涂勇

(51) Int. Cl.

C08C 19/00 (2006.01)

C08F 253/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5872190 A, 1999.02.16, 摘要, 权利要求

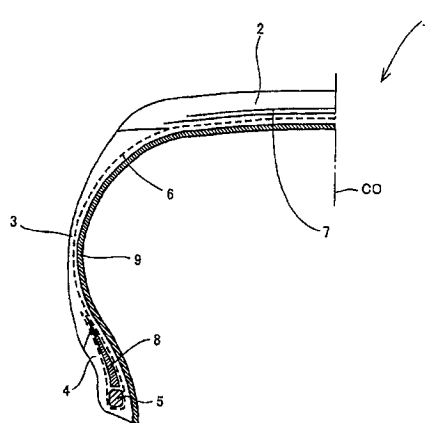
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

改性天然橡胶、用于制备改性天然橡胶的方法、橡胶组合物以及轮胎

(57) 摘要

本发明提供改性天然橡胶、用于制备该改性天然橡胶的方法、包含该改性天然橡胶的橡胶组合物、以及使用该橡胶组合物制备的轮胎,其中该改性天然橡胶通过如下步骤获得:向选自于由固体天然橡胶、天然胶乳、以及天然橡胶衍生物构成的组中的至少一种天然橡胶原料中添加混合物,然后用微波辐射天然橡胶原料与化合物的混合物以便将该化合物接枝聚合或连接到天然橡胶原料上。



1. 一种用于制造改性天然橡胶的方法,包括如下步骤:

向选自由固体天然橡胶、天然胶乳、环氧化天然橡胶、环氧化天然胶乳、以及氢化天然橡胶构成的组中的至少一种天然橡胶原料中添加含有极性基团的化合物并混合,无需添加自由基形成剂;以及

用微波辐射所述天然橡胶原料与所述含有极性基团的化合物的混合物,以便将所述含有极性基团的化合物接枝聚合到或连接到所述天然橡胶原料上。

2. 如权利要求 1 所述的用于制造改性天然橡胶的方法,其特征在于,所述极性基团选自氨基、亚氨基、铵基、亚胺基、酰胺基、偶氮基、羟基、羰基、羧基、环氧基、硫化物基、二硫基、以及硫代羰基。

3. 如权利要求 1 所述的用于制造改性天然橡胶的方法,其特征在于,所述含有极性基团的化合物选自 2-氨基乙硫醇、半胱氨酸、组氨酸、咪唑、嘌呤、丙烯酰胺、4-乙烯基苯胺、甲基丙烯酸烯、丙烯酸、马来酸、无水马来酸、衣康酸、无水衣康酸、醋酸乙烯酯、2-巯基乙醇、以及 3-巯基-1-丙醇中的一种或两种以上的组合。

4. 一种橡胶组合物,包含通过如权利要求 1 所述的用于制备改性天然橡胶的方法制得的改性天然橡胶。

5. 一种轮胎,其包含使用如权利要求 4 所述的橡胶组合物所形成的轮胎部件。

改性天然橡胶、用于制备改性天然橡胶的方法、橡胶组合物 以及轮胎

[0001] 本非临时申请基于 2008 年 5 月 13 日向日本专利局提交的日本专利申请 No. 2008-126303, 通过引用将其全部内容结合到本文中。

技术领域

[0002] 本发明涉及改性天然橡胶、用于制备改性天然橡胶的方法、橡胶组合物、以及轮胎。更特别地, 本发明涉及通过改性天然橡胶获得的能抑制天然橡胶的热老化并能改进橡胶制品比如轮胎的特性的改性天然橡胶、用于制备该改性天然橡胶的方法、含有该改性天然橡胶的橡胶组合物、以及使用该橡胶组合物制备的轮胎。

背景技术

[0003] 近年来, 随着人们环境意识的提高, 对降低汽车的燃料消耗的需求日益增加, 这产生了对制造具有较低滚动阻力的轮胎的需求。因此, 需要发展具有较低 $\tan \delta$ (较低的滚动阻力) 的橡胶组合物作为用于形成胎面的橡胶组合物。此外, 用于形成胎面的橡胶组合物不仅需要具有较低的滚动阻力, 而且应具有出色的耐磨性和抗断裂性。

[0004] 与此同时, 石油资源是有限的, 石油资源的供给量正逐年降低。因此, 可预期未来的石油价格会急剧上升, 从而限制了来自石油资源的原料的使用。此外, 如果我们面临石油资源的枯竭, 那么可以想象, 制造由衍生于石油资源的组分构成的橡胶制品比如轮胎将变得困难。因此, 近年来, 日益需要开发新的技术以将非石油资源的天然橡胶用作橡胶组分。

[0005] 用于提高轮胎的滚动阻力、耐磨性、以及抗断裂性的有效方法是提高包含在橡胶组合物中的橡胶组分与填料比如炭黑和二氧化硅的亲合性。

[0006] 例如, 在合成树脂中, 通过终端改性或与含有官能团的单体共聚来实现橡胶组分对填料的亲合性的改进。另一方面, 虽然天然橡胶因其出色的物理性能而被大量使用, 但难以改性天然橡胶本身从而提高其对填料的亲合性。

[0007] 专利文献 1: 日本专利特开 No. 2003-55822。

[0008] 至于用于改性天然橡胶的方法, 已提出如下方法, 其中将含有极性基团的化合物添加到固体天然橡胶中, 然后向其施加机械剪切力以便将含有极性基的化合物接枝聚合 (graft-polymerize) 或连接到固体天然橡胶上。

[0009] 然而, 该方法存在问题, 这是因为施加的机械剪切力使天然橡胶产生热量, 从而使天然橡胶因发热而老化。

发明内容

[0010] 考虑到上述问题, 本发明的目的在于提供一种通过改性天然橡胶获得的能抑制天然橡胶的热老化并能改进橡胶制品比如轮胎的特性的改性天然橡胶、用于制备该改性天然橡胶的方法、含有该改性天然橡胶的橡胶组合物、以及使用该橡胶组合物制备的轮胎。

[0011] 本发明提供一种通过如下步骤获得的改性天然橡胶: 首先向选自自由固体天然橡

胶、天然胶乳、天然橡胶衍生物构成的组中的至少一种天然橡胶原料中添加化合物,然后用微波辐射天然橡胶原料与化合物的混合物以将化合物接枝聚合到或连接到天然橡胶原料上。

[0012] 此处,优选接枝聚合或连接到天然橡胶原料上的化合物的含量为包含在天然橡胶原料中的固体橡胶组分的 0.01 质量%~50 质量%。

[0013] 此外,在本发明的改性天然橡胶中,该化合物可以具有极性基团。

[0014] 此外,本发明的改性天然橡胶可以是如下橡胶,其中自由基形成剂与该化合物一起添加到天然橡胶原料中,以便通过微波辐射将化合物接枝聚合或连接到天然橡胶原料中。

[0015] 本发明还提供一种用于制备改性天然橡胶的方法,包括如下步骤:首先向选自自由固体天然橡胶、天然胶乳、以及天然橡胶衍生物构成的组中的至少一种天然橡胶原料中添加化合物;然后用微波辐射天然橡胶原料与化合物的混合物,以便将化合物接枝聚合到或连接到天然橡胶原料上。

[0016] 此外,在根据本发明的用于制备改性天然橡胶的方法中,该化合物可以具有极性基团。

[0017] 此外,在根据本发明的用于制备改性天然橡胶的方法中,可以在微波辐射之前将自由基形成剂与化合物一起添加到天然橡胶原料中。

[0018] 本发明还提供了包括如下改性天然橡胶中的至少一种的橡胶组合物:如上所述的任何一种改性天然橡胶;和通过如上所述的用于制备改性天然橡胶的方法所制备的任何一种改性天然橡胶。

[0019] 此外,本发明还提供包括使用如上所述的橡胶组合物形成的轮胎部件的轮胎。

[0020] 根据本发明,可以提供一种通过改性天然橡胶获得的能抑制天然橡胶的热老化并能改进橡胶制品比如轮胎的特性的改性天然橡胶、用于制备该改性天然橡胶的方法、含有该改性天然橡胶的橡胶组合物、以及使用该橡胶组合物制备的轮胎。

[0021] 通过结合附图对本发明的如下详细说明,使本发明的上述及其他目的、特点、状况和优点变得更加显而易见。

附图说明

[0022] 图 1 所示为根据本发明的一个实施方式的轮胎的左边上半部的剖面图。

具体实施方式

[0023] 下面将对本发明的一些实施方式进行说明。应当注意,在附图中,相同的标示数字表示相同的或类似的部分。

[0024] <天然橡胶原料>

[0025] 本发明中使用的天然橡胶原料包括选自自由固体天然橡胶、天然胶乳、以及天然橡胶衍生物构成的组中的至少一种。

[0026] 至于该固体天然橡胶,可以使用传统上已知的任何一种。该固体天然橡胶的例子包括市场上可买到的橡胶块(例如 TSR-10、TSR-20、以及 TSR-CV)和橡胶片(例如皱纹烟胶(ribbedsmoked sheet, RSS)和苍绉胶(pale crepe))。

[0027] 至于该天然胶乳,可以使用传统上已知的任何一种。该天然胶乳的例子包括从天然橡胶树中获得的新鲜胶乳和经氨处理的胶乳(例如高氨型天然胶乳)。

[0028] 至于该天然橡胶衍生物,可以使用传统上已知的天然橡胶或天然胶乳。该天然橡胶衍生物的例子包括环氧化天然橡胶、环氧化天然胶乳、以及氢化天然橡胶。

[0029] <化合物>

[0030] 在本发明中,例如,含有极性基团的化合物或不含极性基团的化合物可以用作该化合物。应当注意,在其中含有极性基团的化合物用作该化合物的情况中,可以通过微波辐射将该化合物接枝聚合或连接到天然橡胶原料上而无需添加自由基形成剂(这将在下文中进行说明)。另一方面,在其中不含极性基团的化合物用作化合物的情况中,通过自由基形成剂的添加,可以实现通过微波辐射将该化合物接枝聚合或连接到天然橡胶原料上。

[0031] 至于含有极性基团的化合物,可以使用传统上已知的任何一种。该含有极性基团的化合物的例子包括 2-氨基乙硫醇、半胱氨酸、组氨酸、咪唑、嘌呤、丙烯酰胺、4-乙烯基苯胺、甲基丙烯酸烯、丙烯酸、(无水的)马来酸、(无水的)衣康酸、醋酸乙烯酯、2-巯基乙醇、以及 3-巯基-1-丙醇。这些化合物可以单独地或者两种以上组合使用。

[0032] 至于不含极性基团的化合物,可以使用传统上已知的任何一种。该不含极性基团的化合物的例子包括苯乙烯、取代的苯乙烯、丁二烯、乙烯基硅烷、乙烯基环丙烷、以及其衍生物。这些化合物可以单独地或者两种以上组合使用。

[0033] 极性基团的例子包括氨基、亚氨基、铵基、亚胺基、酰胺基、偶氮基、羟基、羰基、羧基、环氧基、硫化物基、二巯基、以及硫代羰基。

[0034] 优选将如下含量的该化合物添加到天然橡胶原料中:接枝聚合或连接到天然橡胶原料上的化合物为包含在天然橡胶原料中的固体橡胶组分的 0.01 质量%~50 质量%。如果接枝聚合或连接到天然橡胶原料上的化合物的含量低于包含在天然橡胶原料中的固体橡胶组分的 0.01 质量%,那么最终获得的橡胶制品比如轮胎的特性趋于未得到充分提高。另一方面,如果接枝聚合或连接到天然橡胶原料上的化合物的含量超过包含在天然橡胶原料中的固体橡胶组分的 50 质量%,那么有丧失天然橡胶固有特性之虞。

[0035] <微波>

[0036] 在本发明中,在将化合物添加到天然橡胶原料之后,进行微波辐射。至于微波,例如,可以使用具有 1cm~1m 波长(频率:约 300MHz~30GHz)的电磁波。例如,该微波辐射可以使用传统上已知的微波发生器进行。

[0037] 迄今为止,微波的使用局限于一些领域比如雷达和微波炉的热源。然而,近年来,研究发现微波在化工工艺中也可以被有效地使用。例如,已有报道说,当水解、酯化、或狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)加成反应在微波辐射下进行,反应速率增加 1~3 个数量级,并且微波显示出特定的立体选择性或位置选择性

[0038] 此外,由于微波被偶极分子选择性地吸收,故如上所述的含有极性基团的化合物可被微波辐射选择性地加热和活化。这可以将含有极性基团的化合物接枝聚合或连接到天然橡胶原料上,同时可抑制天然橡胶原料因微波辐射而生热。也就是说,可以制备改性天然橡胶,同时抑制天然橡胶原料的热老化。

[0039] 即使在其中不含极性基团的化合物作为化合物被添加到天然橡胶原料中的情况中,通过自由基形成剂的添加,也可以实现通过微波辐射将不含极性基团的化合物接枝聚

合或连接到天然橡胶原料上。

[0040] 应当注意,用微波辐射的物体可以是乳胶状态或固体橡胶状态。

[0041] < 自由基形成剂 >

[0042] 在其中不含极性基团的化合物用作上述化合物的情况中,将自由基形成剂与不含极性基团的化合物一起添加到天然橡胶原料中。于是,通过微波辐射可以将不含极性基团的化合物接枝聚合或连接到天然橡胶原料上。

[0043] 自由基形成剂的例子包括基于过氧化物的自由基形成剂、基于氧化还原剂的自由基形成剂、以及基于偶氮基的自由基形成剂。这些自由基形成剂可以单独地或者两种以上组合使用。

[0044] 基于过氧化物的自由基形成剂的例子包括过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢、月桂酰过氧化物、二异丙基过氧化碳酸酯、和双环己基过氧化碳酸酯。这些基于过氧化物的自由基形成剂可以单独地或者两种以上组合使用。

[0045] 基于氧化还原剂的自由基形成剂的例子包括氢过氧化枯烯与 Fe(II) 盐的混合物、过氧化氢与 Fe(II) 盐的混合物、过硫酸钾或过硫酸铵与亚硫酸钠的混合物、高氯酸钠与亚硫酸钠的混合物、硫酸铈(IV) 与乙醇、胺或淀粉的混合物、以及过氧化物比如过氧化苯甲酰或月桂酰过氧化物与二甲苯胺的混合物。这些基于氧化还原剂的自由基形成剂可以单独地或者两种以上组合使用。

[0046] 基于偶氮基的自由基形成剂的例子包括偶氮二异丁腈、甲基偶氮二异丁酸酯、偶氮二(环己烷腈)、偶氮二异丁脒盐酸盐、以及 4,4'-偶氮二-4-氰戊酸。这些基于偶氮基的自由基形成剂可以单独地或者两种以上组合使用。

[0047] < 橡胶组合物 >

[0048] 根据本发明的橡胶组合物可以通过,例如,将以上述方法获得的改性天然橡胶与添加剂(这将在下面描述)通过例如捏合混合在一起而形成。该添加剂的例子包括传统上已知的炭黑、二氧化硅、硅烷偶联剂、操作油、硬脂酸、氧化锌、抗氧化剂、蜡、硫、以及硫化促进剂。可以恰当地使用这些添加剂中的任何一种或多种。

[0049] < 轮胎 >

[0050] 根据本发明的橡胶组合物的使用不限于轮胎制备,但根据本发明的橡胶组合物适用于形成胎面。因此,下面将结合其中使用根据本发明的橡胶组合物形成胎面的胎体,对根据本发明的轮胎进行说明。

[0051] 首先,通过未硫化阶段中的挤出,使包含以上述方法获得的作为橡胶组分的改性天然橡胶的根据本发明的橡胶组合物成预定形状,从而形成胎面。

[0052] 然后,通过将包括使用根据本发明的橡胶组合物形成的胎面的轮胎部件设置在它们各自的预定位置处,来形成生胎。然后,对构成生胎的部件的橡胶组合物进行硫化。通过该方式,制得根据本发明的轮胎。

[0053] 图 1 所示为根据本发明的一个实施方式的轮胎的左边上半部的剖面图。轮胎 1 包括用作轮胎 1 的接地表面的胎面 2、一对侧壁 3、以及一对胎圈芯 5。一对侧壁 3 从胎面 2 的两端沿轮胎 1 的径向向内延伸而形成轮胎 1 的侧面。每一胎圈芯 5 位于每一侧壁 3 的径向向内末端处。此外,帘布 6 在一对胎圈芯 5 之间延伸,并且带束 7 设置在帘布 6 的外部 and 胎面 2 的内部。

[0054] 帘布 6 可以由例如橡胶片形成,其中多个具有例如相对于轮胎赤道 C0(通过使轮胎 1 的外周面的宽度中心沿轮胎 1 的外周面的周向旋转而获得的虚线)成 $70^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 角度的帘线埋设在橡胶组合物中。此外,帘布 6 从胎面 2 经由侧壁 3 延伸到胎圈芯 5,并且通过从内向外沿轮胎 1 的轴向围绕胎圈芯 5 折转其各个末端来固定。

[0055] 带束 7 可以由例如橡胶片形成,其中多个具有相对于轮胎赤道 C0 成例如 40° 以下角度的帘线埋设在橡胶组合物中。

[0056] 视需要,轮胎 1 可以进一步包括用于抑制带束 7 脱离的镶边帘线(图中未显示)。此处,镶边帘线由例如其中多个帘线埋设在橡胶组合物中的橡胶片形成,并且可以通过使其沿基本平行于轮胎赤道 C0 的方向围绕带束 7 的外侧螺旋缠绕来形成。

[0057] 此外,轮胎 1 还包括一对各自沿轮胎 1 的径向从胎圈芯 5 向外延伸的胎圈三角胶 8、以及设置在帘布 6 内侧的内衬层 9。帘布 6 的折转部分的外部用侧壁 3 和沿轮胎 1 的径向从侧壁 3 向内延伸的边口衬胶 4 包覆。

[0058] 应当注意,如上所述的根据本发明的轮胎 1 是用于客车的轮胎。然而,本发明并不限于此,本发明的轮胎可以用作用于汽车例如客车、卡车、公共汽车、以及重型车辆的各种轮胎。

[0059] 如下所述,在其中使用根据本发明的橡胶组合物形成的胎面而制造轮胎的情况下,可以认为,该轮胎具有出色的抗断裂性和耐磨性、以及较低的滚动阻力,并显示出出色的湿抓地性能。

[0060] 因此,根据本发明的橡胶组合物优选用于形成胎面。

[0061] 实施例

[0062] <制造例 1>

[0063] 200g 的含有 60 质量%的橡胶固体物质的高氨型天然胶乳用非离子表面活性剂和 2-氨基乙硫醇稀释,以便将包含在天然胶乳中的橡胶固体物质的浓度降低到 10 质量%,其中非离子表面活性剂的含量为天然胶乳中的橡胶固体物质的 1 质量%,并且 2-氨基乙硫醇的含量为 0.05 摩尔/每摩尔天然胶乳的橡胶固体物质中的橡胶双键。然后,将经稀释的天然胶乳移入另一容器中,然后在容器温度为 80°C 和微波辐射功率为 200W 的条件下,用微波(频率:2.45GHz)辐射该天然胶乳 1 小时。此处, Milestone 制造的 MicroSYNTH 用作微波发生器。

[0064] 在完成微波辐射之后,将甲醇添加到天然胶乳中,以便分离改性天然橡胶并提取出未反应的物质。然后,对天然胶乳进行减压干燥以获得经干燥的改性天然橡胶 A。改性天然橡胶 A 的分析结果如表 1 所示。

[0065] 如表 1 所示,通过使用用于测定微量总氮的装置对改性天然橡胶 A 的分析证实,连接到天然胶乳上的 2-氨基乙硫醇的含量为 0.027 摩尔/每摩尔天然胶乳的橡胶固体物质中的橡胶双键。此外,如表 1 所示,通过不溶于甲苯的部分的测定还可以确定改性天然橡胶 A 的凝胶含量(gel content)为 28 质量%。此外,通过凝胶渗析色谱法(GPC)还可以确定改性天然橡胶 A 具有 1.2×10^6 的重均分子量(Mw)。

[0066] <制造例 2>

[0067] 改性天然橡胶 B 用与制造例 1 相同的方法制造,所不同的只是添加到天然胶乳的 2-氨基乙硫醇的量变为 0.1 摩尔/每摩尔天然胶乳的橡胶固体物质中的橡胶双键。改性天

然橡胶 B 的分析结果如表 1 所示。

[0068] 如表 1 所示,通过使用用于测定微量总氮的装置对改性天然橡胶 B 的分析表明,连接到天然胶乳上的 2-氨基乙硫醇的含量为 0.058 摩尔 / 每摩尔天然胶乳的橡胶固体物质中的橡胶双键。此外,如表 1 所示,通过不溶于甲苯的部分的测定还可以确定改性天然橡胶 B 的凝胶含量为 27 质量%。此外,通过凝胶渗析色谱法 (GPC) 还可以确定改性天然橡胶 B 具有 1.1×10^6 的重均分子量 (Mw)。

[0069] < 制造例 3 >

[0070] 改性天然橡胶 C 用与制造例 1 相同的方法制造,所不同的只是添加到天然胶乳的 2-氨基乙硫醇的量变为 0.15 摩尔 / 每摩尔天然胶乳的橡胶固体物质中的橡胶双键。改性天然橡胶 C 的分析结果如表 1 所示。

[0071] 如表 1 所示,通过使用用于测定微量总氮的装置对改性天然橡胶 C 的分析表明,连接到天然胶乳上的 2-氨基乙硫醇的含量为 0.089 摩尔 / 每摩尔天然胶乳的橡胶固体物质中的橡胶双键。此外,如表 1 所示,通过不溶于甲苯的部分的测定还可以确定改性天然橡胶 C 的凝胶含量为 26 质量%。此外,通过凝胶渗析色谱法 (GPC) 还可以确定改性天然橡胶 C 具有 1.2×10^6 的重均分子量 (Mw)。

[0072] < 制造例 4 >

[0073] 改性天然橡胶 D 用与制造例 1 相同的方法制造,所不同的只是添加到天然胶乳的 2-氨基乙硫醇的量变为 0.25 摩尔 / 每摩尔天然胶乳的橡胶固体物质中的橡胶双键。改性天然橡胶 D 的分析结果如表 1 所示。

[0074] 如表 1 所示,通过使用用于测定微量总氮的装置对改性天然橡胶 D 的分析表明,连接到天然胶乳上的 2-氨基乙硫醇的含量为 0.146 摩尔 / 每摩尔天然胶乳的橡胶固体物质中的橡胶双键。此外,如表 1 所示,通过不溶于甲苯的部分的测定还可以确定改性天然橡胶 D 的凝胶含量为 26 质量%。此外,通过凝胶渗析色谱法 (GPC) 还可以确定改性天然橡胶 D 具有 1.2×10^6 的重均分子量 (Mw)。

[0075] < 制造例 5 >

[0076] 改性天然橡胶 E 用与制造例 1 相同的方法制造,所不同的只是微波辐射的功率变为 100W。改性天然橡胶 E 的分析结果如表 1 所示。

[0077] 如表 1 所示,通过使用用于测定微量总氮的装置对改性天然橡胶 E 的分析表明,连接到天然胶乳上的 2-氨基乙硫醇的含量为 0.026 摩尔 / 每摩尔天然胶乳的橡胶固体物质中的橡胶双键。此外,如表 1 所示,通过不溶于甲苯的部分的测定还可以确定改性天然橡胶 E 的凝胶含量为 27 质量%。此外,通过凝胶渗析色谱法 (GPC) 还可以确定改性天然橡胶 E 具有 1.2×10^6 的重均分子量 (Mw)。

[0078] < 制造例 6 >

[0079] 改性天然橡胶 F 用与制造例 1 相同的方法制造,所不同的只是微波辐射的功率变为 400W。改性天然橡胶 F 的分析结果如表 1 所示。

[0080] 如表 1 所示,通过使用用于测定微量总氮的装置对改性天然橡胶 F 的分析表明,连接到天然胶乳上的 2-氨基乙硫醇的含量为 0.032 摩尔 / 每摩尔天然胶乳的橡胶固体物质中的橡胶双键。此外,如表 1 所示,通过不溶于甲苯的部分的测定还可以确定改性天然橡胶 F 的凝胶含量为 25 质量%。此外,通过凝胶渗析色谱法 (GPC) 还可以确定改性天然橡胶 F

具有 1.1×10^6 的重均分子量 (Mw)。

[0081] < 制造例 7>

[0082] 改性天然橡胶 G 用与制造例 1 相同的方法制造, 所不同的只是用半胱氨酸代替 2-氨基乙硫醇添加到天然胶乳中, 其添加量为 0.05 摩尔 / 每摩尔天然胶乳的橡胶固体物质中的橡胶双键。改性天然橡胶 G 的分析结果如表 1 所示。

[0083] 如表 1 所示, 通过使用用于测定微量总氮的装置对改性天然橡胶 G 的分析表明, 连接到天然胶乳上的半胱氨酸的含量为 0.027 摩尔 / 每摩尔天然胶乳的橡胶固体物质中的橡胶双键。此外, 如表 1 所示, 通过不溶于甲苯的部分的测定还可以确定改性天然橡胶 G 的凝胶含量为 26 质量%。此外, 通过凝胶渗析色谱法 (GPC) 还可以确定改性天然橡胶 G 具有 1.2×10^6 的重均分子量 (Mw)。

[0084] < 制造例 8>

[0085] 改性天然橡胶 H 用与制造例 1 相同的方法制造, 所不同的只是用组氨酸代替 2-氨基乙硫醇添加到天然胶乳中, 其添加量为 0.05 摩尔 / 每摩尔天然胶乳的橡胶固体物质中的橡胶双键。改性天然橡胶 H 的分析结果如表 1 所示。

[0086] 如表 1 所示, 通过使用用于测定微量总氮的装置对改性天然橡胶 H 的分析表明, 连接到天然胶乳上的组氨酸的含量为 0.029 摩尔 / 每摩尔天然胶乳的橡胶固体物质中的橡胶双键。此外, 如表 1 所示, 通过不溶于甲苯的部分的测定还可以确定改性天然橡胶 H 的凝胶含量为 27 质量%。此外, 通过凝胶渗析色谱法 (GPC) 还可以确定改性天然橡胶 H 具有 1.2×10^6 的重均分子量 (Mw)。

[0087] < 制造例 9>

[0088] 将 2-氨基乙硫醇添加到商业上可买到的固体天然橡胶 (TSR-10) 中以获得混合物, 然后使用开放式辊机将混合物混合均匀, 其中 2-氨基乙硫醇的添加量为 0.05 摩尔 / 每摩尔固体天然橡胶 (TSR-10) 中的橡胶双键。然后, 在 200W 的辐射功率下, 用微波 (频率: 2.45GHz) 辐射该混合物 1 小时。

[0089] 在完成微波辐射之后, 从混合物中提取出未反应的物质。然后, 对混合物进行减压干燥以获得经干燥的改性天然橡胶 I。改性天然橡胶 I 的分析结果如表 1 所示。

[0090] 如表 1 所示, 通过使用用于测定微量总氮的装置对改性天然橡胶 I 的分析表明, 连接到固体天然橡胶 (TSR-10) 上的 2-氨基乙硫醇的含量为 0.035 摩尔 / 每摩尔固体天然橡胶 (TSR-10) 中的橡胶双键。此外, 如表 1 所示, 通过不溶于甲苯的部分的测定还可以确定改性天然橡胶 I 的凝胶含量为 44 质量%。此外, 通过凝胶渗析色谱法 (GPC) 还可以确定改性天然橡胶 I 具有 1.4×10^6 的重均分子量 (Mw)。

[0091] < 制造例 10>

[0092] 改性天然橡胶 J 用与制造例 9 相同的方法制造, 所不同的只是用组氨酸代替 2-氨基乙硫醇添加到固体天然橡胶 (TSR-10) 中, 其添加量为 0.05 摩尔 / 每摩尔固体天然橡胶 (TSR-10) 中的橡胶双键。改性天然橡胶 J 的分析结果如表 1 所示。

[0093] 如表 1 所示, 通过使用用于测定微量总氮的装置对改性天然橡胶 J 的分析表明, 连接到固体天然橡胶 (TSR-10) 上的组氨酸的含量为 0.033 摩尔 / 每摩尔固体天然橡胶 (TSR-10) 中的橡胶双键。此外, 如表 1 所示, 通过不溶于甲苯的部分的测定还可以确定改性天然橡胶 J 的凝胶含量为 46 质量%。此外, 通过凝胶渗析色谱法 (GPC) 还可以确定改性天

然橡胶 J 具有 1.4×10^6 的重均分子量 (Mw)。

[0094] < 制造例 11 >

[0095] 未改性的天然橡胶 A 用与制造例 1 相同的方法制造, 所不同的只是未添加 2-氨基乙硫醇。未改性的天然橡胶 A 的分析结果如表 1 所示。

[0096] 如表 1 所示, 通过不溶于甲苯的部分的测定可以确定未改性的天然橡胶 A 的凝胶含量为 27 质量%。此外, 通过凝胶渗析色谱法 (GPC) 还可以确定未改性的天然橡胶 A 具有 1.2×10^6 的重均分子量 (Mw)。

[0097] < 制造例 12 >

[0098] 未改性的天然橡胶 B 用与制造例 1 相同的方法制造, 所不同的只是天然胶乳变为固体天然橡胶 (TSR-10) 并且未添加 2-氨基乙硫醇。未改性的天然橡胶 B 的分析结果如表 1 所示。

[0099] 如表 1 所示, 通过不溶于甲苯的部分的测定可以确定未改性的天然橡胶 B 的凝胶含量为 45 质量%。此外, 通过凝胶渗析色谱法 (GPC) 还可以确定未改性的天然橡胶 B 具有 1.4×10^6 的重均分子量 (Mw)。

[0100]

表 1

制造例	制品	天然橡胶原料	化合物	化合物的添加量(mol)	辐射功率(W)	被连接的化合物的含量(mol)	凝胶含量(质量%)	分子量(Mw)
制造例 1	改姓天然橡胶 A	天然胶乳	2-氨基乙硫醇	0.05	200	0.027	28	1.2×10^6
制造例 2	改姓天然橡胶 B	天然胶乳	2-氨基乙硫醇	0.10	200	0.058	27	1.1×10^6
制造例 3	改姓天然橡胶 C	天然胶乳	2-氨基乙硫醇	0.15	200	0.089	26	1.2×10^6
制造例 4	改姓天然橡胶 D	天然胶乳	2-氨基乙硫醇	0.25	200	0.146	26	1.2×10^6
制造例 5	改姓天然橡胶 E	天然胶乳	2-氨基乙硫醇	0.05	100	0.026	27	1.2×10^6
制造例 6	改姓天然橡胶 F	天然胶乳	2-氨基乙硫醇	0.05	400	0.032	25	1.1×10^6
制造例 7	改姓天然橡胶 G	天然胶乳	半胱氨酸	0.05	200	0.027	26	1.2×10^6
制造例 8	改姓天然橡胶 H	天然胶乳	组氨酸	0.05	200	0.029	27	1.2×10^6
制造例 9	改姓天然橡胶 I	固体天然橡胶 (TSR-10)	2-氨基乙硫醇	0.05	200	0.035	44	1.4×10^6
制造例 10	改姓天然橡胶 J	固体天然橡胶 (TSR-10)	组氨酸	0.05	200	0.033	46	1.4×10^6
制造例 11	未改姓的天然橡胶 A	天然胶乳	-	-	200	-	27	1.2×10^6
制造例 12	未改姓的天然橡胶 B	固体天然橡胶 (TSR-10)	-	-	200	-	45	1.4×10^6

[0101] < 硫化橡胶组合物的制备 >

[0102] 实施例 1 ~ 20 和对照例 1 ~ 6 中的硫化橡胶组合物均通过如下步骤制备：根据如

表 2 所示的配方 1 或 2 将各种组分混合在一起,并用小型混炼机捏合各种组分以获得混合物,然后将该混合物在 160℃下加压硫化 20 分钟。应当注意,在显示配方 1 和 2 的表 2 中,各个组分的混合量用质量份表示。

[0103] 此处,实施例 1 ~ 10 和对照例 1 ~ 3 的硫化橡胶组合物根据配方 1 制备,实施例 11 ~ 20 和对照例 4 ~ 6 的硫化橡胶组合物根据配方 2 制备。

[0104] 此外,实施例 1 和 11 的硫化橡胶组合物使用作为橡胶组分的改性天然橡胶 A 制备,实施例 2 和 12 的硫化橡胶组合物使用作为橡胶组分的改性天然橡胶 B 制备。

[0105] 此外,实施例 3 和 13 的硫化橡胶组合物使用用作橡胶组分的改性天然橡胶 C 制备,实施例 4 和 14 的硫化橡胶组合物使用用作橡胶组分的改性天然橡胶 D 制备。

[0106] 此外,实施例 5 和 15 的硫化橡胶组合物使用作为橡胶组分的改性天然橡胶 E 制备,实施例 6 和 16 的硫化橡胶组合物使用作为橡胶组分的改性天然橡胶 F 制备。

[0107] 此外,实施例 7 和 17 的硫化橡胶组合物使用作为橡胶组分的改性天然橡胶 G 制备,实施例 8 和 18 的硫化橡胶组合物使用作为橡胶组分的改性天然橡胶 H 制备。

[0108] 此外,实施例 9 和 19 的硫化橡胶组合物使用作为橡胶组分的改性天然橡胶 I 制备,实施例 10 和 20 的硫化橡胶组合物使用作为橡胶组分的改性天然橡胶 J 制备。

[0109] 对照例 1 和 4 的硫化橡胶组合物使用作为橡胶组分的未改性的天然橡胶 A 制备,对照例 2 和 5 的硫化橡胶组合物使用作为橡胶组分的未改性的天然橡胶 B 制备。

[0110] 对照例 3 和 6 的硫化橡胶组合物使用作为橡胶组分的商业上可买到的未经处理的固体天然橡胶 (TSR-10) 制备。

[0111] 表 2

	配方 1	配方 2
橡胶组分	100	100
炭黑 ^(*1)	50	0
二氧化硅 ^(*2)	0	60
硅烷偶联剂 ^(*3)	0	5
芳香油 ^(*4)	5	5
硬脂酸 ^(*5)	1	1
氧化锌 ^(*6)	3	3
抗氧化剂 ^(*7)	2	2
蜡 ^(*8)	1	1
硫 ^(*9)	1.5	2
硫化促进剂 BBS ^(*10)	1.5	2

[0113] *1 炭黑 :DIA BLACK A,三菱化学株式会社制造

[0114] *2 二氧化硅 :VN3 (BET :175 m²/g), Degussa Japan 制造

[0115] *3 硅烷偶联剂 :Si-69 (二 (3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 四硫化物), Degussa 制造

[0116] *4 芳香油 :Diana Process PS32, 出光兴产株式会社制造

[0117] *5 硬脂酸 :日本油脂株式会社制造

[0118] *6 氧化锌 :氧化锌 No. 1, 三井金属矿业株式会社制造

[0119] *7 抗氧化剂 :NOCRAC 6C, 大内新兴化学工业株式会社制造

[0120] *8 蜡 :SUNNOC WAX, 大内新兴化学工业株式会社制造

[0121] *9 硫:粉末硫,鹤见化学工业株式会社制造

[0122] *10 硫化促进剂 BBS :NOCCELER NS,大内新兴化学工业株式会社制造

[0123] < 抗拉强度 >

[0124] 根据日本工业标准 JIS K 6251 “硫化或热塑橡胶 -- 的应力 - 应变性能测试”,分别使用实施例 1 ~ 20 和对照例 1 ~ 6 的硫化橡胶组合物制得 JIS No. 3 哑铃体试样,接着使用每一哑铃体试样进行拉伸测试,从而测定各个试样的断裂强度。将测定的断裂强度定义为抗拉强度 T_b (MPa)。测定结果显示在表 3 和 4 中的“ T_b (MPa)”标题栏。在表 3 和 4 中的“ T_b ”标题栏中,值越大,抗拉强度越大。

[0125] < 滚动阻力 >

[0126] 分别使用实施例 1 ~ 20 和对照例 1 ~ 6 的硫化橡胶组合物制备厚 2mm、宽 130mm、长 130mm 的橡胶薄片,然后从各个橡胶薄片切出试样。使用粘弹性波谱仪 VES (株式会社岩本制作所制造),在温度为 70℃、初始应变为 10%、并且动态应变为 2% 的条件下测定试样的损耗角正切 ($\tan \delta$)。测定结果显示在表 3 和 4 中的“ $\tan \delta$ ”标题栏。在表 3 和 4 中的“ $\tan \delta$ ”标题栏中,值越小,滚动阻力越小。

[0127] < 硬度 >

[0128] 根据日本工业标准 JIS K 6253 的“硫化橡胶和热塑橡胶的硬度测试方法”,用 A 型硬度计测定实施例 1 ~ 20 和对照例 1 ~ 6 中的各个硫化橡胶组合物的硬度。测定结果显示在表 3 和 4 中的“硬度”标题栏。在表 3 和 4 中的“硬度”标题栏中,值越大,硬度越高。

[0129] < 耐磨性 >

[0130] 分别使用实施例 1 ~ 20 和对照例 1 ~ 6 的硫化橡胶组合物制备用于 Lambourn 磨耗试验的硫化橡胶试样,然后使用 Lambourn 磨耗试验机测定每一试样的 Lambourn 磨耗量以确定每一试样的体积损失量。

[0131] 使用实施例 1 ~ 10 和对照例 1 ~ 3 的硫化橡胶组合物制得的每一试样的耐磨指数按下列化学式 (1) 计算:耐磨指数 = $100 \times (\text{对照例 1 的试样的体积损失量}) / (\text{实施例 1 ~ 10 和对照例 1 ~ 3 中的每一试样的体积损失量})$ 。使用实施例 11 ~ 20 和对照例 4 ~ 6 的硫化橡胶组合物制得的每一试样的耐磨指数按下列化学式 (2) 计算:耐磨指数 = $100 \times (\text{对照例 4 的试样的体积损失量}) / (\text{实施例 11 ~ 20 和对照例 4 ~ 6 中的每一试样的体积损失量})$ 。测定结果显示在表 3 和 4 中的“耐磨指数”标题栏。在表 3 和 4 中的“耐磨指数”标题栏中,值越大,耐磨性越高。

[0132] < 湿抓地性能 >

[0133] 分别使用实施例 1 ~ 20 和对照例 1 ~ 6 的硫化橡胶组合物制备试样。根据 ASTM E303-83,通过使用 Stanley (斯坦利) 制造的便携式滑动测定器测定每一试样的最大摩擦系数。

[0134] 使用实施例 1 ~ 10 和对照例 1 ~ 3 的硫化橡胶组合物制得的每一试样的湿抓地性能按下列化学式 (3) 计算:湿抓地性能指数 = $100 \times (\text{对照例 1 的试样的最大摩擦系数}) / (\text{实施例 1 ~ 10 和对照例 1 ~ 3 中的每一试样的最大摩擦系数})$ 。使用实施例 11 ~ 20 和对照例 4 ~ 6 的硫化橡胶组合物制得的每一试样的湿抓地性能按下列化学式 (4) 计算:湿抓地性能指数 = $100 \times (\text{对照例 4 的试样的最大摩擦系数}) / (\text{实施例 11 ~ 20 和对照例 4 ~ 6 中的每一试样的最大摩擦系数})$ 。测定结果显示在表 3 和 4 中的标题为“湿抓地性能指数”

的那一栏。在表 3 和 4 中的标题为“湿抓地性能指数”的栏中,值越大,湿抓地性能越高。

[0135]

表 3

	配方	橡胶组分	Tb (MPa)	tan δ	硬度	耐磨指数	湿抓地性能指数
实施例 1	配方 1	改性天然橡胶 A	27.7	0.148	66	118	103
实施例 2	配方 1	改性天然橡胶 B	28.1	0.144	65	116	102
实施例 3	配方 1	改性天然橡胶 C	26.8	0.143	66	119	103
实施例 4	配方 1	改性天然橡胶 D	26.9	0.144	65	121	102
实施例 5	配方 1	改性天然橡胶 E	26.7	0.139	65	117	101
实施例 6	配方 1	改性天然橡胶 F	27.7	0.142	65	118	100
实施例 7	配方 1	改性天然橡胶 G	27.3	0.143	65	118	101
实施例 8	配方 1	改性天然橡胶 H	26.6	0.147	66	116	102
实施例 9	配方 1	改性天然橡胶 I	27.2	0.145	65	121	104
实施例 10	配方 1	改性天然橡胶 J	27.3	0.145	66	117	103
对照例 1	配方 1	未改性的天然橡胶 A	26.1	0.183	66	100	100
对照例 2	配方 1	未改性的天然橡胶 B	26.5	0.188	65	96	100
对照例 3	配方 1	固体天然橡胶(TSR-10)	26.6	0.189	66	97	99

[0136]

表 4

实施例	配方	橡胶组分	Tb (MPa)	tan δ	硬度	耐磨指数	湿抓地性能指数
实施例 11	配方 2	改性天然橡胶 A	25.6	0.112	59	115	104
实施例 12	配方 2	改性天然橡胶 B	25.3	0.114	59	113	105
实施例 13	配方 2	改性天然橡胶 C	25.6	0.115	59	113	104
实施例 14	配方 2	改性天然橡胶 D	24.9	0.111	58	111	103
实施例 15	配方 2	改性天然橡胶 E	25.7	0.111	60	117	103
实施例 16	配方 2	改性天然橡胶 F	25.1	0.113	60	116	102
实施例 17	配方 2	改性天然橡胶 G	25.1	0.109	60	116	101
实施例 18	配方 2	改性天然橡胶 H	24.7	0.117	59	117	102
实施例 19	配方 2	改性天然橡胶 I	25.5	0.116	60	116	102
实施例 20	配方 2	改性天然橡胶 J	25.4	0.117	59	115	100
对照例 4	配方 2	未改性的天然橡胶 A	23.2	0.142	58	100	100
对照例 5	配方 2	未改性的天然橡胶 B	22.7	0.146	57	99	101
对照例 6	配方 2	固体天然橡胶(TSR-10)	22.9	0.149	57	97	99

[0137] < 评估 >

[0138] 如表 3 所示, 相对于对照例 1 ~ 3 中的含有作为橡胶组分的未改性的天然橡胶的

各个硫化橡胶组合物, 实施例 1 ~ 10 中的含有作为橡胶组分的改性天然橡胶的各个硫化橡胶组合物具有较大的抗拉强度 T_b 、较小的 $\tan \delta$ 值、较大的耐磨指数、以及较大的湿抓地性能指数, 其中改性天然橡胶通过将预定化合物连接到天然橡胶上制得。

[0139] 根据该结果可以确定, 相对于对照例 1 ~ 3 中的含有作为橡胶组分的未改性的天然橡胶的各个硫化橡胶组合物, 实施例 1 ~ 10 中的含有作为橡胶组分的改性天然橡胶的各个硫化橡胶组合物具有更高的抗断裂性、耐磨性、和湿抓地性能以及更低的滚动阻力, 其中改性天然橡胶通过将预定化合物连接到天然橡胶上制得。

[0140] 此外, 如 4 表所示, 相对于对照例 4 ~ 6 中的含有作为橡胶组分的未改性的天然橡胶的各个硫化橡胶组合物, 实施例 11 ~ 20 中的含有作为橡胶组分的改性天然橡胶的各个硫化橡胶组合物具有较大的抗拉强度 T_b 、较小的 $\tan \delta$ 值、较大的耐磨指数、以及较大的湿抓地性能指数, 其中改性天然橡胶通过将预定化合物连接到天然橡胶上制得。

[0141] 根据该结果可以确定, 相对于对照例 4 ~ 6 中的含有作为橡胶组分的未改性的天然橡胶的各个硫化橡胶组合物, 实施例 11 ~ 20 中的含有作为橡胶组分的改性天然橡胶的各个硫化橡胶组合物具有更高的抗断裂性、耐磨性、和湿抓地性能以及更低的滚动阻力, 其中改性天然橡胶通过将预定化合物连接到天然橡胶上制得。

[0142] 根据上述结果可知, 实施例 1 ~ 20 中的硫化橡胶组合物适用于形成胎面。

[0143] 此外, 如上所述, 上述改性天然橡胶通过使用微波辐射改性天然橡胶制得。与其中通过施加机械剪切力改性天然橡胶的情况相比, 本发明可以抑制天然橡胶的发热。因此, 可以通过改性天然橡胶制得上述改性天然橡胶, 同时抑制天然橡胶的热老化。

[0144] 根据本发明的改性天然橡胶优选用于制造橡胶制品比如胎面。

[0145] 虽然已对本发明进行了详细地描述和说明, 但上述说明和实施例不应理解为对本发明保护范围的限定, 本发明的保护范围由附后的权利要求项限定。

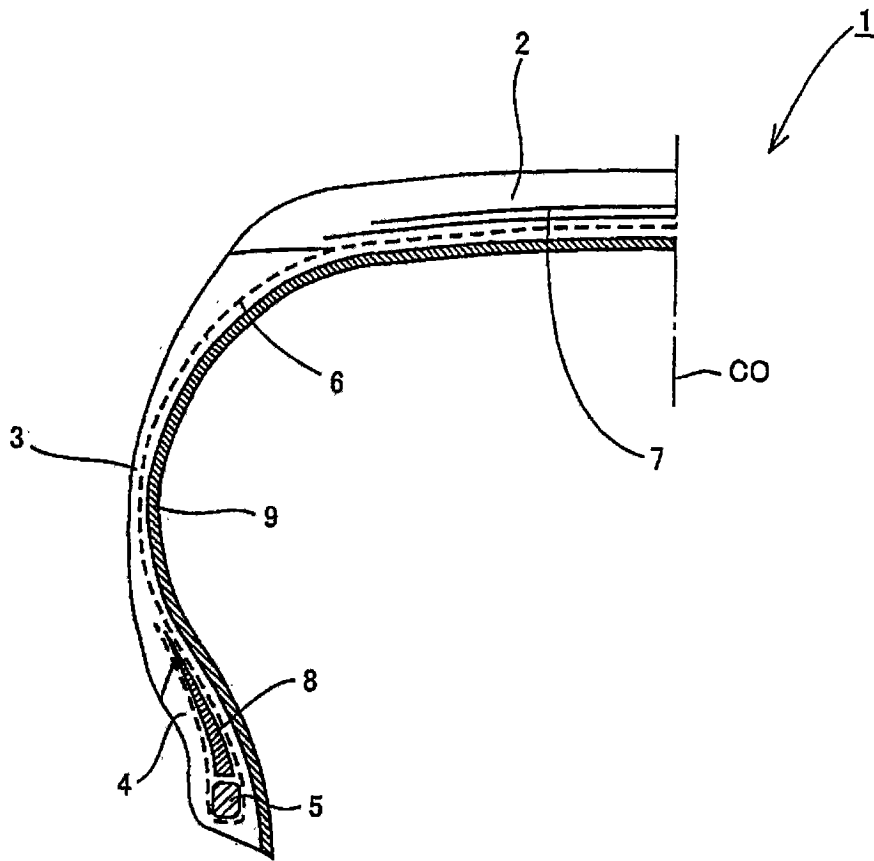


图 1