



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106317520 A

(43)申请公布日 2017. 01. 11

(21)申请号 201610743525.3	(51)Int.Cl.
(22)申请日 2013.02.18	C08L 9/06(2006.01)
(30)优先权数据	C08L 47/00(2006.01)
2012-039413 2012.02.24 JP	C08K 13/02(2006.01)
2012-039414 2012.02.24 JP	C08K 3/36(2006.01)
(62)分案原申请数据	C08K 3/04(2006.01)
201380010563.2 2013.02.18	C08K 5/09(2006.01)
(71)申请人 株式会社可乐丽	C08K 5/54(2006.01)
地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地	C08K 3/22(2006.01)
申请人 爱美瑞公司	C08K 3/06(2006.01)
(72)发明人 香田大辅 平田惠	
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公 司 72001	
代理人 高旭轶 杨思捷	

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

本发明涉及橡胶组合物和轮胎。橡胶组合
物,其含有橡胶成分(A)、金合欢烯的聚合物(B)、
和二氧化硅(C)。

1. 橡胶组合物,其含有橡胶成分(A)、金合欢烯的聚合物(B)和平均粒径为10~100nm的二氧化硅(C)。
2. 如权利要求1所述的橡胶组合物,其中,所述聚合物(B)为 β -金合欢烯的均聚物。
3. 如权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中,所述聚合物(B)的玻璃化转变温度为-90~0℃。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述聚合物(B)的38℃的熔融粘度为0.1~3,000Pa·s。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述聚合物(B)的重均分子量为2,000~50万。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的橡胶组合物,其中,相对于所述橡胶成分(A)100质量份,含有所述聚合物(B)0.1~100质量份、所述二氧化硅(C)0.1~150质量份。
7. 如权利要求1~6中任一项所述的橡胶组合物,其进一步含有炭黑(D)。
8. 如权利要求7所述的橡胶组合物,其中,所述炭黑(D)的平均粒径为5~100nm。
9. 如权利要求7或8所述的橡胶组合物,其中,相对于所述橡胶成分(A)100质量份,含有所述聚合物(B)0.1~100质量份、所述二氧化硅(C)0.1~150质量份、所述炭黑(D)0.1~150质量份。
10. 如权利要求1~9中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述橡胶成分(A)为选自苯乙烯丁二烯橡胶、天然橡胶、丁二烯橡胶和异戊二烯橡胶中的至少1种。
11. 如权利要求10所述的橡胶组合物,其中,所述苯乙烯丁二烯橡胶的重均分子量为10万~250万。
12. 如权利要求10或11所述的橡胶组合物,其中,所述苯乙烯丁二烯橡胶的苯乙烯含量为0.1~70质量%。
13. 如权利要求10~12中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述丁二烯橡胶的重均分子量为9万~200万。
14. 如权利要求10~13中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述丁二烯橡胶的乙烯基含量为50质量%以下。
15. 如权利要求1~14中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述聚合物(B)的分子量分布为1.0~8.0。
16. 如权利要求1~15中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述聚合物(B)是改性聚合物,所述改性聚合物具有选自氨基、酰胺基、亚氨基、咪唑基、脒基、烷氧基甲硅烷基、羟基、环氧基、醚基、羧基、羰基、巯基、异氰酸酯基、腈基或酸酐中的至少一种官能团。
17. 如权利要求1~16中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述二氧化硅(C)选自湿式二氧化硅、干式二氧化硅、硅酸钙和硅酸铝中的至少一种。
18. 如权利要求1~17中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述炭黑(D)选自炉黑、槽法炭黑、热裂炭黑、乙炔黑和科琴黑中的至少一种。

橡胶组合物和轮胎

[0001] 本发明申请是PCT专利申请PCT/JP2013/053904,申请日为2013年2月18日、发明名称为“橡胶组合物和轮胎”的发明专利申请的分案申请,母案进入中国的申请号为201380010563.2。

技术领域

[0002] 本发明涉及含有橡胶成分、金合欢烯的聚合物和二氧化硅的橡胶组合物、以及使用了该橡胶组合物的轮胎。

背景技术

[0003] 以往,通过相对于天然橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶等橡胶成分配混炭黑、二氧化硅等增强剂,从而提高了机械强度的橡胶组合物广泛用于需要耐摩耗性、机械强度的轮胎用途。作为前述炭黑、二氧化硅,使用100~200nm左右的大粒径者时,一般而言由于无法获得与橡胶成分的相互作用,有时无法充分提高橡胶组合物的机械强度。另外,将该橡胶组合物作为轮胎使用时,硬度降低,有时操纵稳定性不充分。

[0004] 另一方面,使用具有5~100nm左右的小平均粒径的、比表面积大的炭黑、二氧化硅时,炭黑等与橡胶成分的相互作用变大,因而橡胶组合物的机械强度和耐摩耗性等特性提高。另外,将该橡胶组合物作为轮胎使用时,硬度变高,因而操纵稳定性提高。

[0005] 然而,使用该平均粒径小的炭黑、二氧化硅时,已知由于它们的高凝集力,在橡胶组合物中的分散性降低。该分散性的降低有时导致混炼工序的长时间化,对橡胶组合物的生产性产生影响。另外,若分散性降低,则橡胶组合物变得容易发热,因而导致滚动阻力性能的恶化,无法满足所谓低燃耗轮胎的要求特性的情况较多。进一步平均粒径小的情况下,还存在橡胶的粘度变高、加工性降低的问题。

[0006] 像这样,轮胎用橡胶组合物中的机械强度和硬度、与滚动阻力性能和加工性存在二律背驰的关系,难以平衡良好地改良两者。

[0007] 作为用于平衡良好地改良前述特性的橡胶组合物,专利文献1中记载了含有二烯系橡胶的橡胶成分、与炭黑、二氧化硅等填充剂以规定的比例配混而成的轮胎,所述二烯系橡胶含有改性苯乙烯-丁二烯共聚物和改性共轭二烯系聚合物。

[0008] 然而,专利文献1中记载的轮胎也不能说充分地以高水准兼具了机械强度、硬度、滚动阻力性能和加工性,希望进一步的改善。

[0009] 另外,专利文献2中记载了以规定比例配混橡胶成分和二氧化硅、具有特定分子结构的硅烷偶联剂而成的橡胶组合物。

[0010] 然而,专利文献2的橡胶组合物也不能说充分地以高水准兼具了加工性、滚动阻力性能和硬度,希望进一步的改善。

[0011] 需要说明的是,专利文献3,4记载了 β -金合欢烯的聚合物,但对其实用性的用途没有充分研究。

[0012] 现有技术文献

专利文献

专利文献1：日本特开2010-209256号公报

专利文献2：日本特开2009-120819号公报

专利文献3：国际公开第2010/027463号小册子

专利文献4：国际公开第2010/027464号小册子。

发明内容

[0013]

发明要解决的问题

本发明是鉴于上述情况而进行的,提供配混时、成型时或硫化时的加工性为良好,同时通过提高炭黑、二氧化硅的分散性,能够具备优异的滚动阻力性能、进而抑制机械强度和硬度的降低的橡胶组合物、和使用该橡胶组合物的轮胎。

[0014] 解决问题的技术手段

本发明人经过深入研究,结果发现使用具有特定结构的共役二烯系聚合物时,橡胶组合物的加工性提高,另外,炭黑和二氧化硅的分散性提高,因而能够降低滚动阻力,进一步地机械强度和硬度的降低被抑制,从而完成了本发明。

[0015] 即、本发明涉及含有橡胶成分(A)、金合欢烯的聚合物(B)和二氧化硅(C)的橡胶组合物。

[0016] 发明效果

根据本发明,可以提供配混时、成型时或硫化时的加工性为良好,同时通过提高炭黑和二氧化硅的分散性,从而能够提供具备优异的滚动阻力性能、进而能够抑制机械强度和硬度的降低的橡胶组合物、和使用了该橡胶组合物的轮胎。

具体实施方式

[0017] [橡胶组合物]

本发明的橡胶组合物含有橡胶成分(A)、金合欢烯的聚合物(B)、和二氧化硅(C)。

[0018] <橡胶成分(A)>

作为橡胶成分(A),可以列举出苯乙烯丁二烯橡胶(以下也称为“SBR”)、天然橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁基橡胶、卤化丁基橡胶、乙烯丙烯二烯橡胶、丁二烯丙烯腈共聚物橡胶、氯丁橡胶等橡胶。其中,更优选为SBR、天然橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶,进一步优选为SBR。这些橡胶可以单独使用1种,也可以混合2种以上使用。

[0019] [合成橡胶]

本发明中作为橡胶成分(A)使用合成橡胶的情况下,优选为SBR、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁基橡胶、卤化丁基橡胶、乙烯丙烯二烯橡胶、丁二烯丙烯腈共聚物橡胶、氯丁橡胶等,其中,更优选为SBR、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶,进一步优选为SBR。

[0020] (SBR(A-I))

作为SBR(A-I),可以使用用于轮胎用途的通常的SBR,具体而言,优选苯乙烯含量为0.1~70质量%的SBR,更优选为5~50质量%的SBR,进一步优选15~35质量%的SBR。另外,优选乙烯基含量为0.1~60质量%的SBR,更优选为0.1~55质量%的SBR。

[0021] SBR的重均分子量(Mw)优选为10万~250万,更优选为15万~200万,进一步优选为20万~150万。在上述范围内时,能够兼具加工性和机械强度。

[0022] 需要说明的是,本说明书中的重均分子量是通过后述实施例中记载的方法测定的值。

[0023] 本发明中使用的SBR的通过差示热分析法求出的玻璃化转变温度(Tg)优选为-95~0℃,更优选为-95~-5℃。通过使Tg在上述范围内,能够抑制粘度变高,操作变得容易。

[0024] 《SBR的制造方法》

本发明中可以使用的SBR是共聚苯乙烯和丁二烯而得到。对于SBR的制造方法没有特别限制,可以使用乳液聚合法、溶液聚合法、气相聚合法、本体聚合法中的任一种,特别优选为乳液聚合法、溶液聚合法。

[0025] (i)乳液聚合苯乙烯丁二烯橡胶(E-SBR)

E-SBR可以通过通常的乳液聚合法制造,例如将规定量的苯乙烯和丁二烯单体在乳化剂的存在下进行乳化分散,利用自由基聚合引发剂进行乳液聚合。

[0026] 作为乳化剂,可以使用例如碳原子数10以上的长链脂肪酸盐或松香酸盐。作为具体例,可以列举出癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸等脂肪酸的钾盐或钠盐。

[0027] 作为分散剂通常使用水,在不阻碍聚合时的稳定性的范围内可以含有甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂。

[0028] 作为自由基聚合引发剂,可以列举出例如过硫酸铵、过硫酸钾等过硫酸盐、有机过氧化物、过氧化氢等。

[0029] 为了调整所得的E-SBR的分子量,还可以使用链转移剂。作为链转移剂,可以列举出例如叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇等硫醇类;四氯化碳、巯基乙酸、双萜、松油醇、 γ -萜品烯、 α -甲基苯乙烯二聚体等。

[0030] 乳液聚合的温度可以根据所使用的自由基聚合引发剂的种类来适当选择,通常优选为0~100℃,更优选为0~60℃。聚合形式可以是连续聚合、间歇聚合的任一种。聚合反应可以通过添加聚合终止剂来停止。

[0031] 作为聚合终止剂,可以列举出例如异丙基羟基胺、二乙基羟基胺、羟基胺等胺化合物;氢醌、苯并醌等醌系化合物、亚硝酸钠等。

[0032] 聚合反应停止后,可以根据需要添加抗老化剂。聚合反应停止后,从所得的乳液中根据需要除去未反应单体,然后,将氯化钠、氯化钙、氯化钾等盐作为凝固剂,并根据需要添加硝酸、硫酸等酸,一边将凝固体系的pH调整为规定的值一边使聚合物凝固后,通过将分散溶剂分离可以使聚合物以碎屑的形式回收。将碎屑水洗,然后脱水后,通过用连续干燥器等进行干燥,可以获得E-SBR。需要说明的是,凝固时,根据需要预先将乳液和制成乳化分散液的增量油混合,以充油橡胶的形式进行回收。

[0033] (ii)溶液聚合苯乙烯丁二烯橡胶(S-SBR)

S-SBR能够通过通常的溶液聚合法制造,例如使用能够在溶剂中进行阴离子聚合的活性金属,根据希望在极性化合物的存在下聚合苯乙烯和丁二烯。

[0034] 作为能够进行阴离子聚合的活性金属,可以列举出例如锂、钠、钾等碱金属;铍、镁、钙、锶、钡等碱土类金属;镧、钕等镧系稀土类金属等。其中优选为碱金属和碱土类金属,特别优选为碱金属。进一步在碱金属之中,更优选使用有机碱金属化合物。

[0035] 作为溶剂,可以列举出例如正丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷等脂肪族烃;环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环式烃;苯、甲苯等芳香族烃等。这些溶剂通常优选以单体浓度达到1~50质量%的范围使用。

[0036] 作为有机碱金属化合物,可以列举出例如正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、己基锂、苯基锂、均二苯代乙烯锂等有机单锂化合物;二锂甲烷、1,4-二锂丁烷、1,4-二锂-2-乙基环己烷、1,3,5-三锂苯等多官能性有机锂化合物;钠萘、钾萘等。其中优选有机锂化合物,更优选为有机单锂化合物。有机碱金属化合物的用量根据所要求的S-SBR的分子量来适当决定。

[0037] 有机碱金属化合物也可以与二丁基胺、二己基胺、二苄基胺等仲胺反应,以有机碱金属酰胺的形式使用。

[0038] 作为极性化合物,只要是在阴离子聚合中,不使反应失活、用于调节丁二烯部位的环结构、苯乙烯的共聚物链中的分布而通常使用的化合物就没有特别限制,可以列举出例如二丁基醚、四氢呋喃、乙二醇二乙基醚等醚化合物;四甲基亚乙基二胺、三甲基胺等叔胺;碱金属醇盐、膦化合物等。

[0039] 聚合反应的温度通常为-80~150℃,优选为0~100℃,更优选为30~90℃的范围。聚合形式可以为间歇式或者连续式的任一种。另外,为了提高苯乙烯和丁二烯的无规共聚性,优选向反应液中连续性地或者间歇性地供给苯乙烯和丁二烯,使聚合体系中的苯乙烯和丁二烯的组成比达到特定范围。

[0040] 聚合反应可以添加作为聚合终止剂的甲醇、异丙醇等醇,使反应停止。添加聚合终止剂前,还可以添加能够与聚合活性末端反应的四氯化锡、四氯硅烷、四甲氧基硅烷、四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷、2,4-甲苯二异氰酸酯等偶联剂、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、N-乙烯基吡咯烷酮等聚合末端改性剂。聚合反应停止后的聚合溶液可以通过直接干燥、或汽提等分离溶剂而回收目标S-SBR。需要说明的是,除去溶剂前,也可以预先将聚合溶液与增量油混合,以充油橡胶的形式进行回收。

[0041] (iii)改性苯乙烯丁二烯橡胶(改性SBR)

本发明中,也可以使用对SBR导入官能团而成的改性SBR。作为官能团,可以列举出例如氨基、烷氧基甲硅烷基、羟基、环氧基、羧基等。

[0042] 作为改性SBR的制造方法,可以列举出例如在添加聚合终止剂前,添加能够与聚合活性末端反应的四氯化锡、四氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷、2,4-甲苯二异氰酸酯等偶联剂、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、N-乙烯基吡咯烷酮等聚合末端改性剂或、日本特开2011-132298号公报中记载的其他改性剂的方法。

[0043] 在该改性SBR中,导入官能团的聚合物的位置可以是聚合末端,也可以是聚合物链的侧链。

[0044] (异戊二烯橡胶(A-II))

作为异戊二烯橡胶,可以使用例如四卤化钛-三烷基铝系、氯化二乙基铝-钴系、三烷基铝-三氟化硼-镍系、氯化二乙基铝-镍系等齐格勒系催化剂;三乙基铝-有机酸钨-路易斯酸系等钨系稀土类金属催化剂、或与S-SBR同样地使用有机碱金属化合物进行聚合而成的市售的异戊二烯橡胶。利用齐格勒系催化剂聚合而成的异戊二烯橡胶优选顺式体含量高。另外,也可以使用利用钨系稀土类金属催化剂而得到的超高顺式体含量的异戊二烯橡胶。

[0045] 异戊二烯橡胶的乙烯基含量优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下。乙烯基含量超过50质量%时,滚动阻力性能存在恶化的倾向。乙烯基含量的下限没有特别限定。另外玻璃化转变温度根据乙烯基含量而变化,优选为-20℃以下,更优选为-30℃以下。

[0046] 异戊二烯橡胶的重均分子量优选为9万~200万,更优选为15万~150万。重均分子量在上述范围内时,加工性和机械强度良好。

[0047] 上述异戊二烯橡胶的一部分可以通过使用多官能型改性剂、例如四氯化锡、四氯化硅、分子内具有环氧基的烷氧基硅烷、或含有氨基的烷氧基硅烷这样的改性剂而具有支链结构或极性官能团。

[0048] (丁二烯橡胶(A-III))

作为丁二烯橡胶,可以使用例如四卤化钛-三烷基铝系、氯化二乙基铝-钴系、三烷基铝-三氟化硼-镍系、氯化二乙基铝-镍系等齐格勒系催化剂;三乙基铝-有机酸钨-路易斯酸系等钨系稀土类金属催化剂、或与S-SBR同样地使用有机碱金属化合物聚合而成的市售的丁二烯橡胶,利用齐格勒系催化剂聚合而成的丁二烯橡胶的顺式体含量优选为高。另外,也可以使用利用钨系稀土类金属催化剂得到的超高顺式体含量的丁二烯橡胶。

[0049] 丁二烯橡胶的乙烯基含量优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下。乙烯基含量超过50质量%时,滚动阻力性能有恶化的倾向。乙烯基含量的下限没有特别限定。另外玻璃化转变温度根据乙烯基含量而变化,优选为-40℃以下,更优选为-50℃以下。

[0050] 丁二烯橡胶的重均分子量优选为9万~200万,更优选为15万~150万。重均分子量在上述范围内时,加工性和机械强度变良好。

[0051] 上述丁二烯橡胶的一部分可以通过使用多官能型改性剂、例如四氯化锡、四氯化硅、分子内具有环氧基的烷氧基硅烷、或含有氨基的烷氧基硅烷这样的改性剂而具有支链结构或极性官能团。

[0052] 可以与SBR、异戊二烯橡胶、和丁二烯橡胶的至少1种一起使用丁基橡胶、卤化丁基橡胶、乙烯丙烯二烯橡胶、丁二烯丙烯腈共聚物橡胶、氯丁橡胶等的1种或2种以上。另外,它们的制造方法没有特别限定,可以使用市售的产品。

[0053] 本发明中,通过将SBR、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶和其他的合成橡胶与后述金合欢烯的聚合物(B)组合使用,可以改良加工性、炭黑的分散性和滚动阻力性能。

[0054] 将2种以上合成橡胶混合使用时,其组合可以在不损害本发明效果的范围内任意选择,另外通过该组合可以调整滚动阻力性能、耐摩耗性等物性值。

[0055] (天然橡胶)

作为本发明的橡胶成分(A)中使用的天然橡胶,可以列举出例如SMR、SIR、STR等TSR;RSS;等通常在轮胎工业中使用的天然橡胶;高纯度天然橡胶;环氧化天然橡胶、羟基化天然橡胶、氢化天然橡胶、接枝化天然橡胶等改性天然橡胶。其中,从品质的不均少的观点、和获得容易性的观点出发,优选为SMR20、RSS#3。这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0056] 需要说明的是,用于本发明的橡胶成分(A)的橡胶制造方法没有特别限制,也可以使用市售的橡胶。

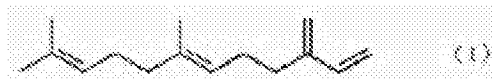
[0057] 本发明中,通过将橡胶成分(A)与后述的金合欢烯的聚合物(B)组合使用,能够改良加工性、炭黑的分散性、和滚动阻力性能。

[0058] <金合欢烯的聚合物(B)>

本发明的橡胶组合物含有金合欢烯的聚合物(B)(以下称为聚合物(B))。

[0059] 作为本发明中的金合欢烯的聚合物(B),优选为将式(I)所示的 β -金合欢烯通过所述方法聚合而得到的聚合物,更优选为 β -金合欢烯的均聚物。

[0060] [化1]



聚合物(B)的重均分子量优选为2,000~50万,更优选为8,000~50万,进一步优选为15,000~45万,最优选为15,000~30万。聚合物的重均分子量在前述范围内时,本发明的橡胶组合物的加工性变得良好,另外所得的橡胶组合物中的二氧化硅(C)和炭黑(D)的分散性提高,因而滚动阻力性能变得良好。需要说明的是,本说明书中聚合物(B)的重均分子量是通过后述的实施例中记载的方法求出的值。

[0061] 本发明中,也可以将重均分子量不同的2种聚合物(B)混合使用。

[0062] 聚合物(B)的熔融粘度(38℃)优选为0.1~3,000Pa·s,更优选为0.6~3000Pa·s,更优选为0.6~2800Pa·s、进一步优选为1.5~2600Pa·s,最优选为1.5~800Pa·s。聚合物(B)的熔融粘度在前述范围内时,所得的橡胶组合物的混炼变得容易,同时加工性提高。需要说明的是,本说明书中聚合物(B)的熔融粘度是通过后述实施例中记载的方法求出的值。

[0063] 聚合物(B)的分子量分布(M_w/M_n)优选为1.0~8.0,更优选为1.0~5.0,特别优选为1.0~3.0。分子量分布在前述范围内时,所得的聚合物(B)的粘度的不均小,更优选。

[0064] 聚合物(B)的玻璃化转变温度根据乙烯基含量、其他单体含量而变化,优选为-90~0℃,更优选为-90~-10℃。在前述范围内时,滚动阻力性能变得良好。聚合物(B)的乙烯基含量优选为99质量%以下,更优选为90质量%以下。

[0065] 本发明中,相对于橡胶成分(A)100质量份,优选配混聚合物(B)0.1~100质量份,更优选配混0.5~50质量份,进一步优选配混1~30质量份。聚合物(B)的配混量在前述范围内时,加工性和机械强度、滚动阻力性能变得良好。

[0066] 聚合物(B)能够通过乳液聚合法、或国际公开第2010/027463号小册子、国际公开第2010/027464号小册子中记载的方法等进行制造。其中,优选乳液聚合法或溶液聚合法,更优选溶液聚合法。

[0067] (乳液聚合法)

作为用于得到聚合物(B)的乳液聚合法,可以适用公知的方法。例如,将规定量的金合欢烯单体在乳化剂的存在下进行乳化分散,通过自由基聚合引发剂进行乳液聚合。

[0068] 作为乳化剂,例如使用碳原子数10以上的长链脂肪酸盐或松香酸盐。作为具体例,可以列举出癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸等脂肪酸的钾盐或钠盐。

[0069] 作为分散剂,通常使用水,在不阻碍聚合时的稳定性的范围内也可以含有甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂。

[0070] 作为自由基聚合引发剂,可以列举出例如过硫酸铵、过硫酸钾这样的过硫酸盐、有机过氧化物、过氧化氢等。

[0071] 为了调整所得聚合物(B)的分子量,可以使用链转移剂。作为链转移剂,可以列举出例如叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇等硫醇类;四氯化碳、巯基乙酸、双萘、松油醇、 γ -萘品烯、 α -甲基苯乙烯二聚体等。

[0072] 乳液聚合温度可以根据所使用的自由基聚合引发剂的种类来适当选择,通常优选为0~100℃,更优选为0~60℃。聚合形式可以是连续聚合、间歇聚合的任一种。聚合反应可以通过添加聚合终止剂来停止。

[0073] 作为聚合终止剂,可以列举出例如异丙基羟基胺、二乙基羟基胺、羟基胺等胺化合物、氢醌、苯并醌等醌系化合物、亚硝酸钠等。

[0074] 聚合反应停止后可以根据需要添加抗老化剂。聚合反应停止后,从所得的乳液中根据需要除去未反应单体,然后,将氯化钠、氯化钙、氯化钾等盐作为凝固剂,并根据需要添加硝酸、硫酸等酸,一边将凝固体系的pH调节至规定的值,一边使聚合物(B)凝固后,将分散溶剂分离,从而回收聚合物(B)。然后进行水洗和脱水后、干燥,从而得到聚合物(B)。需要说明的是,凝固时,可以根据需要预先将乳液和制成乳化分散液的增量油混合,以充油的聚合物(B)的形式回收。

[0075] (溶液聚合法)

作为用于得到聚合物(B)的溶液聚合法,可以适用公知的方法。例如,在溶剂中,使用齐格勒系催化剂、茂金属系催化剂、能够进行阴离子聚合的活性金属,根据希望在极性化合物的存在下将金合欢烯单体聚合。

[0076] 作为能够进行阴离子聚合的活性金属,可以列举出例如锂、钠、钾等碱金属;铍、镁、钙、锶、钡等碱土类金属;镧、钕等镧系稀土类金属等。其中优选为碱金属和碱土类金属,特别优选为碱金属。进一步在碱金属之中,更优选使用有机碱金属化合物。

[0077] 作为溶剂,可以列举出例如正丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷等脂肪族烃;环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环式烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃等。

[0078] 作为有机碱金属化合物,可以列举出例如甲基锂、乙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、己基锂、苯基锂、均二苯代乙烯锂等有机单锂化合物;二锂甲烷、二锂萘、1,4-二锂丁烷、1,4-二锂-2-乙基环己烷、1,3,5-三锂苯等多官能性有机锂化合物;钠萘、钾萘等。其中优选有机锂化合物,更优选为有机单锂化合物。有机碱金属化合物的用量根据所要求的金合欢烯聚合物的分子量而适当决定,相对于金合欢烯100质量份,优选为0.01~3质量份。

[0079] 有机碱金属化合物另外也可以与二丁基胺、二己基胺、二苄基胺等仲胺反应而以有机碱金属酰胺的形式使用。

[0080] 极性化合物在阴离子聚合中,不使反应失活,用于调整金合欢烯部位的环结构,可以列举出例如二丁基醚、四氢呋喃、乙二醇二乙基醚等醚化合物;四甲基亚乙基二胺、三甲基胺等叔胺;碱金属醇盐、膦化合物等。极性化合物优选以相对于有机碱金属化合物为0.01~1000摩尔等量的范围使用。

[0081] 聚合反应的温度通常为-80~150℃,优选为0~100℃,进一步优选为10~90℃的范围。聚合形式可以是间歇式或者连续式的任一种。

[0082] 聚合反应添加作为聚合终止剂的甲醇、异丙醇等醇能够使反应停止。可以将所得的聚合反应液注入甲醇等不良溶剂中使聚合物(B)析出、或者将聚合反应液用水洗涤、进行分离后、进行干燥从而将聚合物(B)分离。

[0083] (改性聚合物)

前述聚合物(B)可以改性来使用。作为官能团,可以列举出例如氨基、酰胺基、亚氨基、咪唑基、脲基、烷氧基甲硅烷基、羟基、环氧基、醚基、羧基、羰基、巯基、异氰酸酯基、腈基、酸酐等。

[0084] 作为改性聚合物的制造方法,可以列举出例如在添加聚合终止剂前,添加能够与聚合活性末端反应的四氯化锡、氯化二丁基锡、四氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷、2,4-甲苯二异氰酸酯等偶联剂、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、N-乙烯基吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、4-二甲基氨基苯亚甲基苯胺、二甲基咪唑啉酮等聚合末端改性剂、或日本特开2011-132298号公报中记载的其他改性剂的方法。另外,也可以对单离后的聚合物接枝马来酸酐等来使用。

[0085] 该改性聚合物中,对于导入官能团的聚合物的位置,可以是聚合末端,也可以是聚合物链的侧链。另外上述官能团可以使用1种或组合2种以上使用。上述改性剂以相对于有机碱金属化合物优选为0.01~10摩尔等量的范围使用。

[0086] <二氧化硅(C)>

作为二氧化硅(C),可以列举出湿式二氧化硅(含水硅酸)、干式二氧化硅(无水硅酸)、硅酸钙、硅酸铝等。其中,从进一步提高加工性、机械强度和耐摩耗性的观点出发,优选为湿式二氧化硅。这些可以单独使用1种,也可以混合2种以上使用。

[0087] 二氧化硅(C)的平均粒径从提高加工性、滚动阻力性能、机械强度、和耐摩耗性的观点出发,优选为0.5~200nm,更优选为5~150nm,进一步优选为10~100nm。

[0088] 需要说明的是,二氧化硅(C)的平均粒径可以通过利用透射型电子显微镜测定颗粒的直径,再计算出其平均值从而求出。

[0089] 二氧化硅(C)相对于橡胶成分(A)100质量份,优选配混0.1~150质量份,更优选配混0.5~130质量份,进一步优选配混5~100质量份。二氧化硅的配混量在前述范围内时,加工性、滚动阻力性能、机械强度和耐摩耗性提高。

[0090] <炭黑(D)>

作为炭黑(D),可以使用炉黑、槽法炭黑、热裂炭黑、乙炔黑、和科琴黑等炭黑。这些之中,从硫化速度、机械强度提高的观点出发,优选为炉黑。

[0091] 作为前述炭黑(D)的平均粒径,从提高分散性、机械强度和硬度的观点出发,优选为5~100nm,更优选为5~80nm,进一步优选为5~70nm。

[0092] 作为平均粒径为5~100nm炭黑(D),作为炉黑的市售品,可以列举出例如三菱化学株式会社“ダイヤブラック”、TOKAI CARBON CO., LTD制“シート”等。作为乙炔黑的市售品,可以列举出例如电气化学工业株式会社制“DENKA BLACK”。作为科琴黑的市售品,可以列举出例如LION株式会社制“ECP600JD”。

[0093] 上述炭黑(D)从提高对橡胶成分(A)和聚合物(B)的润湿性、分散性的观点出发,可以进行利用硝酸、硫酸、盐酸或它们的混合酸等的酸处理、或基于在空气存在下的热处理的表面氧化处理。另外,从提高本发明的橡胶组合物的机械强度的观点出发,可以在石墨化催化剂的存在下以2,000~3,000℃进行热处理。需要说明的是,作为石墨化催化剂,可以优选使用硼、硼氧化物(例如、B₂O₂、B₂O₃、B₄O₃、B₄O₅等)、硼氧酸(例如原硼酸、偏硼酸、四硼酸等)及

其盐、硼碳化物(例如、 B_4C 、 B_6C 等)、氮化硼(BN)、其他的硼化合物。

[0094] 炭黑(D)可以通过粉碎等调整粒度。炭黑(D)的粉碎可以使用高速旋转粉碎机(锤片式粉碎机、棒磨机、笼式磨机)、各种球磨机(转动磨、振动磨、行星磨)、搅拌磨(珠磨机、超微粉碎机、流通管型磨、环形铣刀磨(アニューラミル))等。

[0095] 需要说明的是,炭黑(D)的平均粒径可以通过利用透射型电子显微镜测定颗粒的直径计算出其平均值从而求出。

[0096] 本发明的橡胶组合物中,相对于橡胶成分(A)100质量份,优选配混0.1~150质量份的炭黑(D),更优选配混0.1~130质量份,进一步优选配混0.1~100质量份配混。炭黑(D)的配混量在前述范围内时,机械强度、硬度和加工性、以及炭黑(D)的分散性变得良好。

[0097] <任意成分>

(硅烷偶联剂)

本发明的橡胶组合物优选含有硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂,可以列举出硫醚系化合物、巯基系化合物、乙烯基系化合物、氨基系化合物、环氧丙氧基系化合物、硝基系化合物、氯系化合物等。

[0098] 作为硫醚系化合物,可以列举出例如双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫醚、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫醚、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫醚、双(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)四硫醚、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫醚、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)三硫醚、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫醚、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫醚、3-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲硫基氨基甲酰基四硫醚、3-三乙氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲硫基氨基甲酰基四硫醚、2-三甲氧基甲硅烷基乙基-N,N-二甲硫基氨基甲酰基四硫醚、3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫醚、3-三乙氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫醚、3-三乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫醚、3-三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫醚等。

[0099] 作为巯基系化合物,可以列举出例如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等。

[0100] 作为乙烯基系化合物,可以列举出例如乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷等。

[0101] 作为氨基系化合物,可以列举出例如3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷等。

[0102] 作为环氧丙氧基系化合物,可以列举出例如 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 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、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷等。

[0103] 作为硝基系化合物,可以列举出例如3-硝基丙基三甲氧基硅烷、3-硝基丙基三乙氧基硅烷等。

[0104] 作为氯系化合物,可以列举出例如3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、2-氯乙基三甲氧基硅烷、2-氯乙基三乙氧基硅烷等。

[0105] 这些硅烷偶联剂可以单独使用1种,也可以混合2种以上使用。其中,从添加效果大的观点和成本的观点出发,优选为双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫醚、双(3-三乙氧基甲

硅烷基丙基)四硫醚、3-巯基丙基三甲氧基硅烷。

[0106] 前述硅烷偶联剂的配混量相对于二氧化硅(C)100质量份,优选为0.1~30重量份,更优选为0.5~20质量份,进一步优选为1~15质量份。硅烷偶联剂的配混量在前述范围内时,分散性、偶联效果、增强性、耐摩耗性提高。

[0107] (其他填充剂)

本发明的橡胶组合物以机械强度的提高、耐热性、耐候性等物性的改良、硬度调整、配混增量剂而带来的经济性的改善等为目的,可以根据需要进一步含有二氧化硅(C)和炭黑(D)以外的填充剂。

[0108] 作为除上述二氧化硅(C)和炭黑(D)以外的填充剂,根据用途而适当选择,例如可以使用有机填充剂、粘土、滑石、云母、碳酸钙、氢氧化镁、氢氧化铝、硫酸钡、氧化钛、玻璃纤维、纤维状填料、玻璃球等无机填充剂的1种或2种以上。在本发明的橡胶组合物中配混上述填充剂时,其配混量相对于橡胶成分(A)100质量份,优选为0.1~120质量份,更优选为5~90质量份,进一步优选为10~80质量份。填充剂的配混量在前述范围内时,机械强度进一步提高。

[0109] 本发明的橡胶组合物在不损害发明效果的范围内,出于改良加工性、流动性等的目的,可以根据需要含有硅油、香薰油、TDAE(Treated Distilled Aromatic Extracts)、MES(Mild Extracted Solvates)、RAE(Residual Aromatic Extracts)、链烷油、环烷油等工艺油、低分子量聚丁二烯、低分子量聚异戊二烯、低分子量苯乙烯丁二烯共聚物、低分子量苯乙烯异戊二烯共聚物等液态聚合物作为软化剂。需要说明的是,上述共聚物可以是嵌段或无规等的任一种聚合形态。液态聚合物的重均分子量为500~10万从加工性的观点出发优选。在本发明的橡胶组合物中配混上述工艺油或液态聚合物作为软化剂时,其量相对于橡胶成分(A)100质量份优选少于50质量份。

[0110] 本发明的橡胶组合物可以在不损害发明的效果的范围内以耐候性、耐热性、抗氧化性等的提高为目的,根据需要含有1种或2种以上的抗老化剂、抗氧化剂、润滑剂、光稳定剂、防焦剂、加工助剂、颜料、色素等着色剂、阻燃剂、防静电剂、消光剂、抗结块剂、紫外线吸收剂、脱模剂、发泡剂、抗菌剂、抗真菌剂、香料等添加剂。

[0111] 作为抗氧化剂,可以列举出例如受阻酚系化合物、磷系化合物、内酯系化合物、羟基系化合物等。

[0112] 作为抗老化剂,可以列举出例如胺-酮系化合物、咪唑系化合物、胺系化合物、酚系化合物、硫系化合物和磷系化合物等。

[0113] 本发明的橡胶组合物优选添加交联剂使其交联来使用。作为交联剂,可以列举出例如硫和硫化合物、氧、有机过氧化物、酚树脂和氨基树脂、醌和苯醌二肟衍生物、卤化合物、醛化合物、醇化合物、环氧化合物、金属卤化物和有机金属卤化物、硅烷化合物等。其中优选硫和硫化合物。这些可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。交联剂的配混量相对于橡胶成分(A)100质量份优选为0.1~10质量份。

[0114] 作为上述交联剂而使用硫的情况下,优选组合使用硫化助剂、硫化促进剂等。

[0115] 作为硫化助剂,可以列举出例如硬脂酸等脂肪酸、氧化锌等金属氧化物。

[0116] 作为硫化促进剂,可以列举出例如胍系化合物、次磺酰胺系化合物、噻唑系化合物、秋兰姆系化合物、硫脲系化合物、二硫代氨基甲酸系化合物、醛-胺系化合物或醛-氨基

化合物、咪唑啉系化合物、黄酸盐系化合物等。这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。这些硫化助剂、硫化促进剂的配混量相对于橡胶成分(A) 100质量份分别优选为0.1~15质量份。

[0117] 本发明的橡胶组合物的制造方法没有特别限定,可以均匀地混合前述各成分。作为均匀混合的方法,可以列举出例如罗德捏合机(ニーダールーダー)、布拉本德密炼机、班伯里密炼机、密炼机等接线式或者咬合式的密闭式混炼机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、混合辊、辊等,通常可以在70~270℃的温度范围进行。

[0118] [轮胎]

本发明的轮胎的至少一部分可以使用本发明的橡胶组合物。因此,机械强度为良好,另外具备优异的滚动阻力性能。

实施例

[0119] 以下基于实施例说明本发明,但本发明不受这些实施例的限定。

[0120] 本实施例和比较例中使用的各成分为以下所述。

[0121] 橡胶成分(A)

A-1: 苯乙烯丁二烯橡胶“JSR1500”

(JSR株式会社制)

重均分子量=45万

苯乙烯含量=23.5质量%(通过乳液聚合法制造)

A-2: 丁二烯橡胶“BR01”(JSR株式会社制)

重均分子量=55万

顺式体含量=95质量%

A-3: 天然橡胶“SMR20”(马来西亚制天然橡胶)

聚合物(B): 由制造例1~4, 6~8得到的聚金合欢烯

(B-1)~(B-4)、(B-5)~(B-7)

二氧化硅(C)

C-1: ULTRASIL7000GR

(湿式二氧化硅: 平均粒径14nm)

(エボニック デグサ ジャパン制)

C-2: Aerosil 300(干式二氧化硅: 平均粒径7nm)

(日本Aerosil株式会社制)

C-3: Nipsil E-74P

(湿式二氧化硅: 平均粒径74nm)

(Tosoh Silica Corporation制)

炭黑(D)

D-1: ダイヤブラックH(三菱化学株式会社制)

(平均粒径30nm)

D-2: ダイヤブラックE(三菱化学株式会社制)

(平均粒径50nm)

D-3: ダイヤブラック I (三菱化学株式会社制)
(平均粒径20nm)

D-4: シースト V (TOKAI CARBON CO., LTD 制)
(平均粒径60nm)

任意成分

聚异戊二烯 : 由制造例5得到的聚异戊二烯 (X-1)
由制造例9得到的聚异戊二烯 (X-2)

TDAE : VivaTec500 (H&R 制)

硬脂酸 : LUNAC S-20 (花王株式会社制)

硅烷偶联剂 : Si75 (エボニック デグサ ジャパン 制)

氧化锌 : 氧化锌 (堺化学工业株式会社制)

抗老化剂 (1) : NOCRAC 6C (大内新兴化学工业株式会社制)

抗老化剂 (2) : ANTAGE RD (川口化学工业)

硫 : 微粉硫200目
(鶴見化学工业株式会社制)

硫化促进剂 (1) : NOCCELER CZ-G
(大内新兴化学工业株式会社制)

硫化促进剂 (2) : NOCCELER D
(大内新兴化学工业株式会社制)

硫化促进剂 (3) : NOCCELER TBT-N
(大内新兴化学工业株式会社制)

硫化促进剂 (4) : NOCCELER NS-P
(大内新兴化学工业株式会社制)。

[0122] 制造例1: 聚金合欢烯 (B-1) 的制造

在经过氮置换、干燥了的耐压容器中加入己烷1070g、正丁基锂 (17质量%己烷溶液) 11.5g, 升温至50℃后, 加入β-金合欢烯1755g聚合1小时。在所得的聚合反应液中添加甲醇后, 用水洗涤聚合反应液。分离水, 将聚合反应液在70℃下干燥12小时, 从而得到具有表1所示物性的聚金合欢烯 (B-1)。

[0123] 制造例2: 聚金合欢烯 (B-2) 的制造

在经过氮置换、干燥了的耐压容器中加入环己烷900g、仲丁基锂 (10.5质量%环己烷溶液) 164.4g, 升温至50℃后, 加入β-金合欢烯1785g聚合1小时。在所得的聚合反应液中添加甲醇后, 用水洗涤聚合反应液。分离水, 将聚合反应液在70℃下干燥12小时, 从而得到具有表1所示物性的聚金合欢烯 (B-2)。

[0124] 制造例3: 聚金合欢烯 (B-3) 的制造

在经过氮置换、干燥了的耐压容器中加入己烷1370g、正丁基锂 (17质量%己烷溶液) 5.8g, 升温至50℃后, 加入β-金合欢烯1359g聚合1小时。在所得的聚合反应液中添加甲醇后, 用水洗涤聚合反应液。分离水, 将聚合反应液在70℃下干燥12小时, 从而得到具有表1所示物性的聚金合欢烯 (B-3)。

[0125] 制造例4: 聚金合欢烯 (B-4) 的制造

在经过氮置换、干燥了的耐压容器中加入己烷313g、正丁基锂(17质量%环己烷溶液)0.7g,升温至50℃后,加入 β -金合欢烯226g聚合1小时。在所得的聚合反应液中添加甲醇后,用水洗涤聚合反应液。分离水,将聚合反应液在70℃下干燥12小时,从而得到具有表1所示物性的聚金合欢烯(B-4)。

[0126] 制造例5:聚异戊二烯的制造(X-1)

在经过氮置换、干燥了的耐压容器中加入己烷600g、正丁基锂(17质量%己烷溶液)44.9g,升温至70℃后,加入异戊二烯2050g聚合1小时。在所得的聚合反应液中添加甲醇后,用水洗涤聚合反应液。分离水,将聚合反应液在70℃下干燥12小时,从而得到具有表1所示物性的聚异戊二烯(X-1)。

[0127] 制造例6:聚金合欢烯(B-5)的制造

在经过氮置换、干燥了的耐压容器中加入作为溶剂的己烷274g、作为引发剂的正丁基锂(17质量%己烷溶液)1.2g,升温至50℃后,加入 β -金合欢烯272g聚合1小时。接着,将所得的聚合反应液用甲醇处理,使用水洗涤聚合反应液。将洗涤后的聚合反应液与水分离,以70℃干燥12小时,从而得到聚 β -金合欢烯(B-5)。所得的聚 β -金合欢烯(B-5)的物性示于表1。

[0128] 制造例7:聚金合欢烯(B-6)的制造

在经过氮置换、干燥了的耐压容器中加入作为溶剂的环己烷240g、作为引发剂的正丁基锂(17质量%己烷溶液)1.7g,升温至50℃后,加入N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺0.5g、进而加入 β -金合欢烯340g聚合1小时。接着,将所得的聚合反应液用甲醇处理,使用水洗涤聚合反应液。洗将涤后的聚合反应液与水分离,以70℃干燥12小时,从而得到聚 β -金合欢烯(B-6)。所得的聚 β -金合欢烯(B-6)的物性示于表1。

[0129] 制造例8:聚金合欢烯(B-7)的制造

在耐压容器中加入通过制造例6的方法得到的聚金合欢烯500g、作为抗老化剂的NOCRAC 6C 0.5g、和马来酸酐2.5g,氮置换后,升温至170℃反应10小时。所得的聚 β -金合欢烯(B-7)的物性示于表1。

[0130] 制造例9:聚异戊二烯的制造(X-2)

在经过氮置换、干燥了的耐压容器中加入己烷600g、正丁基锂(17质量%己烷溶液)13.9g,升温至70℃后加入异戊二烯1370g聚合1小时。在所得的聚合反应液中添加甲醇后,用水洗涤聚合反应液。分离水,将聚合反应液在70℃下干燥12小时,从而得到聚异戊二烯(X-2)。所得的聚异戊二烯(X-2)的物性示于表1。

[0131] 需要说明的是,聚合物(B)、聚异戊二烯的重均分子量、和熔融粘度的测定方法为以下所述。

[0132] (重均分子量的测定方法)

聚合物(B)和聚异戊二烯的重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)通过GPC(凝胶渗透色谱)以标准聚苯乙烯换算分子量求出。测定装置和条件如以下所述。

- 装置 :Tosoh Corporation制GPC装置“GPC8020”
- 分离柱 :Tosoh Corporation制“TSKgelG4000HXL”
- 检测器 :Tosoh Corporation制“RI-8020”
- 洗脱液 :四氢呋喃
- 洗脱液流量 :1.0ml/分钟

- 样品浓度 :5mg/10ml
- 柱温 :40℃。

[0133] (熔融粘度的测定方法)

聚合物(B)的38℃中的熔融粘度利用布鲁克菲尔德型粘度计(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.制)进行测定。

[0134] (乙烯基含量的测定方法)

使用400MHz的¹H-NMR以累积次数512次测定将聚合物(B)50mg溶解于1ml的CDCl₃而成的溶液。通过测定而得到的图的4.94~5.22ppm部分为来源于乙烯基结构的图谱、4.45~4.85ppm的部分为来源于乙烯基结构与1,4键的合成图谱,基于以下式子计算乙烯基含量。

[0135] {乙烯基含量}=4.94~5.22ppm的积分值/2/{4.94~5.22ppm的积分值/2+(4.45~4.85ppm的积分值-4.94~5.22ppm的积分值)/3}

(玻璃化转变温度的测定方法)

将聚合物(B)10mg采取至铝锅(アルミパン)中,通过差示扫描热量测定(DSC)在10℃/分钟的升温速度条件下测定热谱图,将DDSC的峰顶的值作为玻璃化转变温度。

[0136] [表1]

表1						
	聚合物	重均分子量 ($\times 10^3$)	分子量分布 Mw/Mn	乙烯基含量 (mol%)	玻璃化转变温度 (℃)	熔融粘度(38℃) (Pa·s)
制造例1	聚金合欢烯 (B-1)	100	1.2	7	-73	32
制造例2	聚金合欢烯 (B-2)	9	1.1	8	-73	0.7
制造例3	聚金合欢烯 (B-3)	180	1.2	7	-73	130
制造例4	聚金合欢烯 (B-4)	430	1.5	7	-73	2200
制造例5	聚异戊二烯 (X-1)	32	1.1	-	-	74
制造例6	聚金合欢烯 (B-5)	140	1.1	7	-73	65
制造例7	聚金合欢烯 (B-6)	100	1.1	50	-66	62
制造例9	聚金合欢烯 (B-7)	140	1.2	7	-71	90
制造例10	聚异戊二烯 (X-2)	60	1.1	-	-	430

[0137] 实施例1~5和比较例1~3

根据表2所述配混比例(质量份),将橡胶成分(A)、聚合物(B)、二氧化硅(C)、炭黑(D)、聚异戊二烯、硅烷偶联剂、TDAE、硬脂酸、氧化锌和抗老化剂分别投入到密闭式班伯里密炼机中,以开始温度75℃、树脂温度达到160℃的方式混炼6分钟后,取出到密炼机外,冷却至室温。然后,将该混合物放入混合辊,加入硫和硫化促进剂以60℃混炼6分钟从而得到橡胶组合物。所得的橡胶组合物的门尼粘度通过下述方法进行测定。

[0138] 另外,将所得的橡胶组合物加压成形(145℃、20~40分钟)制作片材(厚度2mm),基于下述方法评价滚动阻力性能、硬度和拉伸断裂强度。结果示于表2。

[0139] 需要说明的是,各评价的测定方法为以下所述。

[0140] (1) 门尼粘度

作为橡胶组合物的加工性的指标,依据JIS K6300,在100℃下测定硫化前的橡胶组合物的门尼粘度(ML1+4)。各实施例和比较例的值是以比较例3的值为100时的相对值。需要说明的是,数值越小加工性越良好。

[0141] (2) 滚动阻力性能

从由实施例和比较例制作的橡胶组合物的片材中切出纵40mm×横7mm的试验片,使用GABO公司制动态粘弹性测定装置,以测定温度60℃、频率10Hz、静态应变10%、动态应变2%的条件测定tanδ,作为滚动阻力的指标。各实施例和比较例的数值是以比较例3的值为100时的相对值。需要说明的是,数值越小橡胶组合物的滚动阻力性能越良好。

[0142] (3) 硬度

使用由实施例和比较例制作的橡胶组合物的片材,依据JIS K6253,利用A型硬度计测定硬度,作为柔软性的指标。需要说明的是,数值小于50时,将该组合物用于轮胎时轮胎的形变大,因而操纵稳定性恶化。

[0143] (4) 拉伸断裂强度

依据JIS3将由实施例和比较例制作的橡胶组合物的片材冲裁成哑铃状试验片,使用Instron公司制拉伸试验机,测定拉伸断裂强度。各实施例和比较例的数值是以比较例3的值为100时的相对值。需要说明的是,数值越大,断裂特性越良好。

[0144] [表2]

表2		实施例					比较例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
配 置 比 例 (质 量 份)	(A)成分	苯乙烯-丁二烯橡胶	100	100	100	100	100	100	100
	(B)成分	聚合金欢烯(B-1)	10			10			
		聚合金欢烯(B-2)		10					
		聚合金欢烯(B-3)			10				
		聚合金欢烯(B-4)			10				
	聚异戊二烯(X-1)						10		
	TDAE							10	
	(C)成分	二氧化硅(C-1)	25	25	25	25	25	25	25
		二氧化硅(C-2)							
		二氧化硅(C-3)							
	(D)成分	炭黑(D-1)	25	25	25	25	25	25	25
		炭黑(D-2)				25			
	任 意 成 分	硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1
		硅烷偶联剂	2	2	2	2	2	2	2
		氧化锌	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
		抗老化剂(1)	1	1	1	1	1	1	1
		抗老化剂(2)	1	1	1	1	1	1	1
		硫	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		硫化促进剂(1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		硫化促进剂(2)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		硫化促进剂(3)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	物 性	门尼粘度(相对值)	73	87	74	78	68	70	100
		滚动阻力性能(60℃tanδ)(相对值)	92	103	91	94	86	105	100
		硬度(A型)	65	60	64	67	61	60	67
		拉伸断裂强度(相对值)	102	101	98	103	97	105	100

[0145] 实施例1~5的橡胶组合物由于门尼粘度小,因而加工性良好。进而实施例1、3、4、5的橡胶组合物的滚动阻力性能小。特别是实施例1、3、4的橡胶组合物的机械强度和硬度的降低被抑制,能够优选用作轮胎用的橡胶组合物。

[0146] 实施例6~26、比较例4~16

根据表3~5中记载的配混比例(质量份),将橡胶成分(A)、聚合物(B)、二氧化硅(C)、炭黑(D)、聚异戊二烯、硅烷偶联剂、TDAE、硬脂酸、氧化锌和抗老化剂分别投入到密闭式班伯里密炼机中,以开始温度75℃、树脂温度达到160℃的方式混炼6分钟后,取出至密炼机外冷却至室温。然后,将该混合物放入混合辊中,加入硫和硫化促进剂在60℃下混炼6分钟,从而得到橡胶组合物。通过上述方法测定所得橡胶组合物的门尼粘度。

[0147] 另外,将所得的橡胶组合物加压成形(145℃、10~45分钟)制作片材(厚度2mm),基于上述方法评价滚动阻力性能和硬度。结果示于表3~5。

[0148] 需要说明的是,门尼粘度和滚动阻力性能的数值是以表2的比较例3的值为100时的相对值。

[0149] [表3]

表3	成分	实施例										比较例									
		5	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
橡胶成分	聚丁二烯橡胶																				
	丁腈橡胶																				
	天然橡胶																				
	聚异戊二烯(B-1)																				
	聚异戊二烯(B-2)																				
聚合物成分	聚异戊二烯(C-1)																				
	TDAE																				
	硬脂酸																				
	氧化锌																				
	抗老化剂																				
无机成分	二氧化硅																				
	炭黑																				
	聚异戊二烯(D)																				
	硅烷偶联剂																				
	硫																				
物性	门尼粘度(1)																				
	门尼粘度(2)																				
	门尼粘度(3)																				
	滚动阻力性能(60℃tanδ)																				
	硬度(A)																				

[0150] 实施例6~13的橡胶组合物由于门尼粘度小因而加工性良好,硬度的降低也被抑制。进而滚动阻力性能小,可以优选用作轮胎用的橡胶组合物。

[0151] 另外,若将实施例8~10与比较例4进行比较,则可知组合使用2种以上的聚合物(B)时、或将聚合物(B)及其他任意成分组合使用时,不会导致硬度的降低,能够获得滚动阻力性能优异的橡胶组合物。

[0152] 若将实施例11和比较例5、实施例12和比较例6、实施例14或15和比较例8、实施例16和比较例9分别进行比较,则可知即使组合2种以上的橡胶成分(A)使用时,也不会导致硬度的降低,能够获得滚动阻力性能优异的橡胶组合物。

[0153] [表4]

表4		实施例										比较例				
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
(A)成分	苯乙烯丁二烯橡胶	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	聚异戊二烯橡胶(B-1)															
	聚异戊二烯橡胶(B-5)	1	3	10												
	聚异戊二烯橡胶(B-6)				10											
(B)成分	马来酸酐改性聚异戊二烯橡胶(B-7)					10										
	聚异戊二烯(X-2)															
	TDAC															
	二硫化硅(C-1)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
任意成分	聚异戊二烯(D-1)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硅烷偶联剂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	氧化锌	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	抗老化剂(1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	抗老化剂(2)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	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	1.5	1.5	1.5
	硫化促进剂(1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	硫化促进剂(2)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	硫化促进剂(3)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
物性	门尼粘度(相对值)	94	90	75	77	80	75	75	75	75	75	75	75	75	75	74
	滚动阻力性能(60°C tanδ)(相对值)	100	100	96	98	95	96	99	99	99	99	99	99	99	99	105
	硬度(A型)	68	71	65	71	67	68	66	66	66	68	71	63	63	63	66

[0154] 分别将实施例17和比较例10、实施例18和比较例11、实施例19和比较例12进行比较,则可知相对于橡胶成分(A)100质量,通过使用聚合物(B)0.1质量份以上,能够获得加工性良好、硬度的降低被抑制、滚动阻力性能优异的橡胶组合物。

[0155] 将实施例20或21和比较例12或13进行比较,则可知在使用改性或者乙烯基化的聚合物(B)的情况下,效果也会显现。

[0156] 由实施例22或23可知,相对于二氧化硅(C)100质量份,硅烷偶联剂的配混量为0.1~30质量份时,可以获得硬度没有降低、滚动阻力性能优异的橡胶组合物。

[0157] [表5]

		实施例			比较例		
		24	25	26	14	15	16
配混比例(质量份)	(A)成分	苯乙烯丁二烯橡胶	100	100	100	100	100
	(B)成分	聚全合双烯(B-5)	50	30	10		
	TDAE				50	30	10
	(C)成分	二氧化硅(C-1)		80		80	
		二氧化硅(C-2)			5		5
		二氧化硅(C-3)	1			1	
	(D)成分	炭黑(D-1)	80			80	
		炭黑(D-2)					
		炭黑(D-3)			45		45
		炭黑(D-4)		1		1	
	任意成分	硬脂酸	1	1	1	1	1
		硅烷偶联剂	0.08	6.4	6.4	2	2
		氧化锌	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
		抗老化剂(1)	1	1	1	1	1
		抗老化剂(2)	1	1	1	1	1
		硫	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		硫化促进剂(1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		硫化促进剂(2)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		硫化促进剂(3)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
物性	门尼粘度(相对值)		41	74	71	37	58
	滚动阻力性能(60°Ctanδ)(相对值)		158	127	107	165	133
	硬度(A型)		59	71	63	55	66

[0158] 分别将实施例24和比较例14、实施例25和比较例15、实施例26和比较例16进行比较,可知相对于橡胶成分(A)100质量份,聚合物(B)的配混比例为100质量份以下、二氧化硅(C)的配混比例为0.1~150质量份、炭黑(D)的配混比例为0.1~150质量份时,能够获得硬度的降低被抑制、滚动阻力性能优异的橡胶组合物。另外,可知使用平均粒径为0.5~200nm二氧化硅(C)或平均粒径为5~100nm炭黑(D)的情况下,效果显现。

[0159] 实施例27~30和比较例17~19

按照表6记载的配混,将橡胶成分(A)、聚合物(B)、二氧化硅(C)、聚异戊二烯、硅烷偶联剂、TDAE、硬脂酸、氧化锌和抗老化剂分别投入密闭式班伯里密炼机中,以开始温度75℃、树脂温度达到160℃的方式混炼6分钟后,取出至密炼机外冷却至室温。然后,将该混合物放入混合辊,加入硫和硫化促进剂以60℃混炼6分钟从而得到橡胶组合物。通过下述方法

测定所得橡胶组合物的门尼粘度。

[0160] 另外,将所得的橡胶组合物加压成形(145℃、20~40分钟)制作片材(厚度2mm),基于下述方法评价滚动阻力性能和硬度。结果示于表6。

[0161] (1) 门尼粘度

作为橡胶组合物的加工性的指标,依据JIS K6300,以100℃测定硫化前的橡胶组合物的门尼粘度(ML1+4)。表6中的各实施例和比较例的值是以比较例19的值为100时的相对值。需要说明的是,数值越小,加工性越良好。

[0162] (2) 滚动阻力性能

从由实施例和比较例制作的橡胶组合物的片材中切出纵40mm×横7mm的试验片,使用GABO公司制动态粘弹性测定装置,以测定温度60℃、频率10Hz、静态应变10%、动态应变2%的条件测定tanδ,作为滚动阻力的指标。各实施例和比较例的数值是以比较例19的值为100时的相对值。需要说明的是,数值越小橡胶组合物的滚动阻力性能越良好。

[0163] (3) 硬度

使用由实施例和比较例制作的橡胶组合物的片材,依据JIS K6253,利用A型硬度计测定硬度,作为柔软性的指标。需要说明的是,数值小于50时,将该组合物用于轮胎时轮胎的形变大,因而操纵稳定性恶化。

[0164] [表6]

表6

		实施例				比较例		
		27	28	29	30	17	18	19
配 混 比 例 (质 量 份)	(A)成分	苯乙烯丁二烯橡胶						
	(B)成分	聚金合欢烯(B-1)	10					
		聚金合欢烯(B-2)		10				
		聚金合欢烯(B-3)			10			
		聚金合欢烯(B-4)			10			
	聚异戊二烯(X-1)					10		
	TDAE						10	
	(C)成分	二氧化硅(C-1)						
	任 意 成 分	硬脂酸	1	1	1	1	1	1
		硅烷偶联剂	4	4	4	4	4	4
		氧化锌	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
		抗氧化剂(1)	1	1	1	1	1	1
		抗氧化剂(2)	1	1	1	1	1	1
		硫	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		硫化促进剂(1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
		硫化促进剂(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		硫化促进剂(3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
物 性	门尼粘度(相对值)		85	74	85	88	81	100
	滚动阻力性能(60℃tanδ)(相对值)		90	103	91	94	104	100
	硬度(A型)		67	62	67	68	63	68

[0165] 实施例27~30的橡胶组合物的门尼粘度小、加工性良好。进而,实施例27~30的橡胶组合物与比较例17、18相比,滚动阻力性能小,且硬度的降低被抑制。其中,实施例27、29和30的橡胶组合物能够平衡良好地兼顾小滚动阻力与高硬度,可以优选用作轮胎用的橡胶组合物。另一方面,比较例19的橡胶组合物的门尼粘度高,加工性不充分。

[0166] 实施例31和32、比较例20~22

按照表7记载的配混比例(质量份),将橡胶成分(A)、聚合物(B)、二氧化硅(C)、聚异戊二烯、硅烷偶联剂、TDAE、硬脂酸、氧化锌和抗老化剂分别投入密闭式班伯里密炼机中,以开始温度75℃、树脂温度达到160℃的方式混炼6分钟后,取出至密炼机外冷却至室温。然后,将该混合物放入混合辊,加入硫和硫化促进剂以60℃混炼6分钟从而得到橡胶组合物。通过上述方法测定所得的橡胶组合物的门尼粘度。

[0167] 另外,将所得的橡胶组合物加压成形(145℃、45分钟)制作片材(厚度2mm),基于上述方法评价滚动阻力性能和硬度。结果示于表7。

[0168] 需要说明的是,门尼粘度、滚动阻力性能和拉伸断裂强度的数值是以表7的比较例22的值为100时的相对值。

[0169] [表7]

表7

			实施例		比较例		
			31	32	20	21	22
配混比例(质量份)	(A)成分	天然橡胶	100	100	100	100	100
	(B)成分	聚金合欢烯(B-5)	6				
		马来酸改性聚金合欢烯(B-7)		6			
	聚异戊二烯(X-2)				6		
	TDAE					6	
	(C)成分	二氧化硅(C-1)	50	50	50	50	50
	任意成分	硬脂酸	2	2	2	2	2
		硅烷偶联剂	4	4	4	4	4
		氧化锌	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
		抗老化剂(1)	1	1	1	1	1
		抗老化剂(2)	1	1	1	1	1
		硫	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		硫化促进剂(4)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
物性	门尼粘度(相对值)		86	94	87	90	100
	滚动阻力性能(60℃tanδ)(相对值)		93	94	108	96	100
	硬度(A型)		56	56	57	54	61
	拉伸断裂强度(相对值)		103	103	94	93	100

[0170] 实施例31和32的橡胶组合物的门尼粘度小,加工性良好。进而,实施例31和32的橡胶组合物与比较例20和21相比,滚动阻力性能也小,且机械强度和硬度的降低被抑制,可以优选用作轮胎用的橡胶组合物。另一方面,比较例22的橡胶组合物的门尼粘度高,加工性不充分。