



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117715968 A

(43) 申请公布日 2024.03.15

(21) 申请号 202280038368.X

(22) 申请日 2022.03.31

(30) 优先权数据

2021-090702 2021.05.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/016939 2022.03.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/249766 JA 2022.12.01

(71) 申请人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72) 发明人 大岛直也

(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 9/06 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/013 (2006.01)

C08C 19/25 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

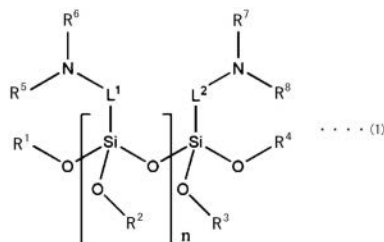
权利要求书4页 说明书23页

(54) 发明名称

轮胎用橡胶组合物、胎面橡胶和轮胎

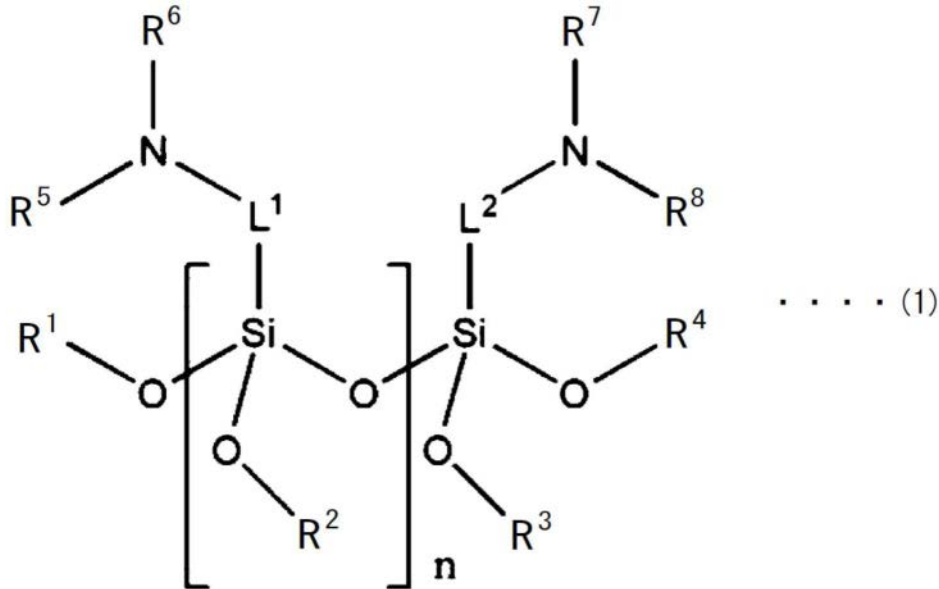
(57) 摘要

提供一种轮胎用橡胶组合物,其能够高度平衡轮胎的湿抓着性能、燃料效率和耐磨耗性。为了解决该问题,本发明提供包括橡胶组分和至少包含二氧化硅的填料的橡胶组合物,该橡胶组分的特征在于包含:通过用改性剂使由式(1)表示的化合物改性而获得的、玻璃化转变温度为-50℃以下的苯乙烯-丁二烯橡胶(A),和玻璃化转变温度比苯乙烯-丁二烯橡胶(A)高30℃以上的未改性苯乙烯-丁二烯橡胶(B)。



1. 一种轮胎用橡胶组合物,其为包括橡胶组分和至少包含二氧化硅的填料的橡胶组合物,其中

所述橡胶组分包括通过用改性剂使由式(1)表示的化合物改性而获得的、玻璃化转变温度为 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下的苯乙烯-丁二烯橡胶(A),和玻璃化转变温度比所述苯乙烯-丁二烯橡胶(A)高 $30^{\circ}\text{C}$ 以上的未改性苯乙烯-丁二烯橡胶(B),其中



在该式中, $R^1$ 至 $R^8$ 各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基; $L^1$ 和 $L^2$ 各自独立地为具有1至20个碳原子的亚烷基;且 $n$ 为2至4的整数。

2. 根据权利要求1所述的轮胎用橡胶组合物,其中所述橡胶组分中所述苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的含量比为15质量%至60质量%。

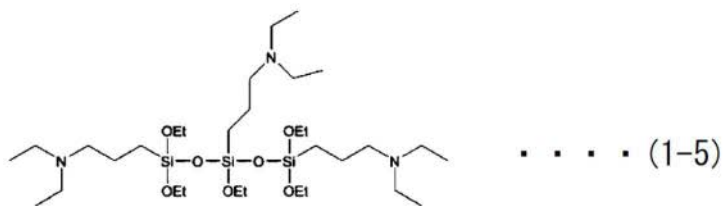
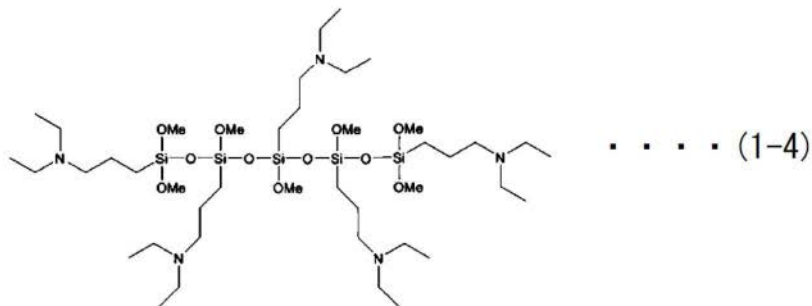
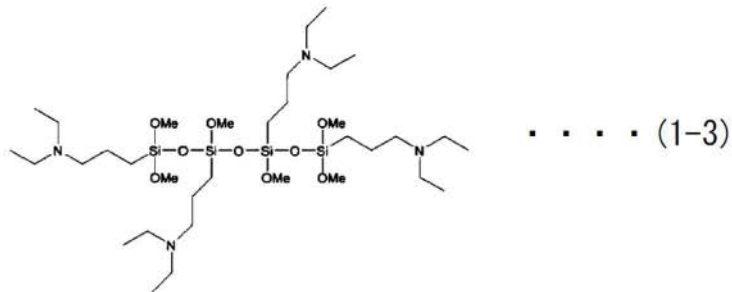
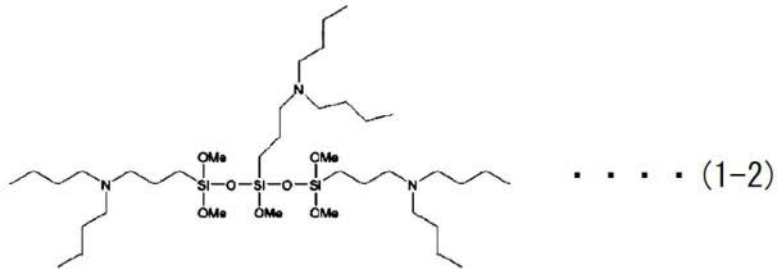
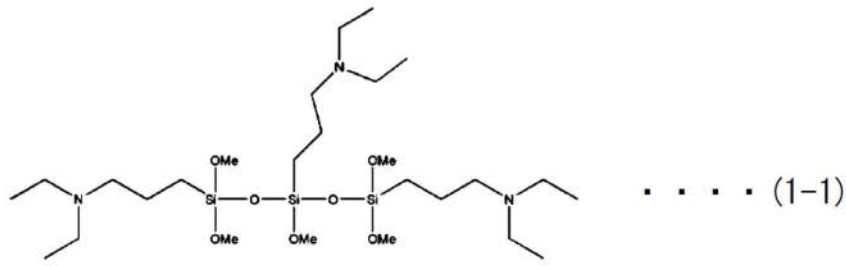
3. 根据权利要求1或2所述的轮胎用橡胶组合物,其中所述橡胶组分中所述苯乙烯-丁二烯橡胶(B)的含量比为30质量%至90质量%。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的轮胎用橡胶组合物,其还以相对于100质量份所述橡胶组分为1质量份至50质量份的量包含树脂。

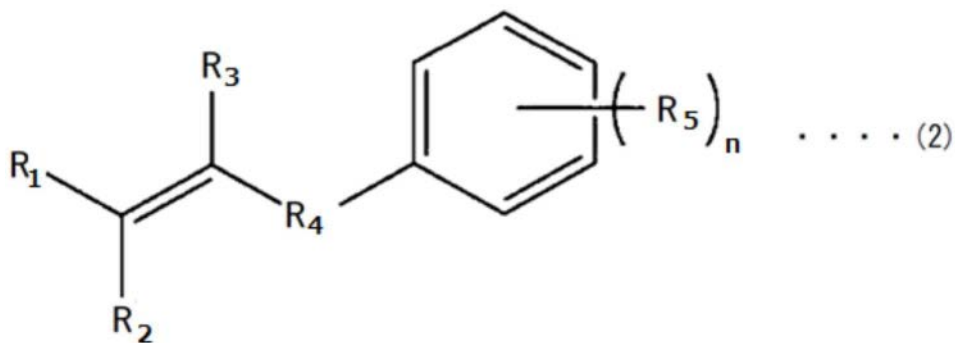
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的轮胎用橡胶组合物,其中所述填料还包括炭黑,并且

在所述二氧化硅和所述炭黑的总量中二氧化硅的含量比为50质量%以上且小于100质量%。

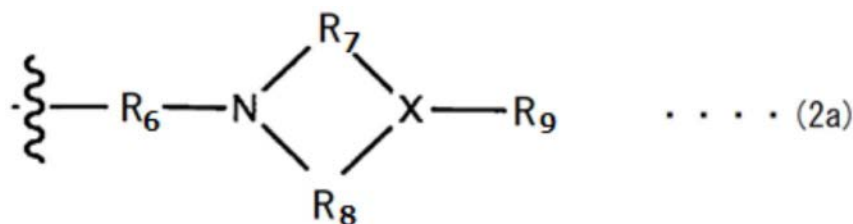
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的轮胎用橡胶组合物,其中所述改性剂为式(1-1)至(1-5)中的任意一种,



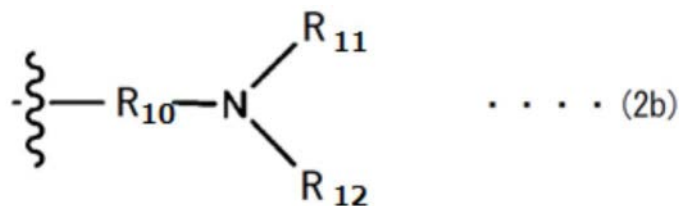
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的轮胎用橡胶组合物,其中所述苯乙烯-丁二烯橡胶(A)用包含由式(2)表示的化合物的改性剂进一步改性,其中



在式(2)中,R<sub>1</sub>至R<sub>3</sub>各自独立地为氢;具有1至30个碳原子的烷基;具有2至30个碳原子的烯基;具有2至30个碳原子的炔基;具有1至30个碳原子的杂烷基,具有2至30个碳原子的杂烯基;具有2至30个碳原子的杂炔基;具有5至30个碳原子的环烷基;具有6至30个碳原子的芳基;或具有3至30个碳原子的杂环基,R<sub>4</sub>为单键;被取代基取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基;被取代基取代或未取代的具有5至20个碳原子的亚环烷基;或者被取代基取代或未取代的具有5至20个碳原子的亚芳基,其中取代基为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基或具有6至20个碳原子的芳基,并且R<sub>5</sub>为具有1至30个碳原子的烷基;具有2至30个碳原子的烯基;具有2至30个碳原子的炔基;具有1至30个碳原子的杂烷基;具有2至30个碳原子的杂烯基;具有2至30个碳原子的杂炔基;具有5至30个碳原子的环烷基;具有6至30个碳原子的芳基;具有3至30个碳原子的杂环基;或者由以下化学式(2a)或化学式(2b)表示的官能团,其中n为1~5的整数,至少一个R<sub>5</sub>为由以下化学式(2a)或化学式(2b)表示的官能团,并且当n为2~5的整数时,多个R<sub>5</sub>可以彼此相同或不同,



在式(2a)中,R<sub>6</sub>为被取代基取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基;被取代基取代或未取代的具有5至20个碳原子数的亚环烷基;或者被取代基取代或未取代的具有6至20个碳原子的亚芳基,其中取代基为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基、或具有6至20个碳原子的芳基,R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>各自独立地为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基、或者被具有6至20个碳原子的芳基取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基,R<sub>9</sub>为氢;具有1至30个碳原子的烷基;具有2至30个碳原子的烯基;具有2至30个碳原子的炔基;具有1至30个碳原子的杂烷基;具有2至30个碳原子的杂烯基;具有2至30个碳原子的杂炔基;具有5至30个碳原子的环烷基;具有6至30个碳原子的芳基;或具有3至30个碳原子的杂环基,X为N、O或S原子,并且当X为O或S时,不存在R<sub>9</sub>;和



在式(2b)中,R<sub>10</sub>为被取代基取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基;被取代基取

代或未取代的具有5至20个碳原子的亚环烷基；或者被取代基取代或未取代的具有6至20个碳原子的亚芳基，其中取代基为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基、或具有6至20个碳原子的芳基，并且 $R_{11}$ 和 $R_{12}$ 各自独立地为具有1至30个碳原子的烷基；具有2至30个碳原子的烯基；具有2至30个碳原子的炔基；具有1至30个碳原子的杂烷基；具有2至30个碳原子的杂烯基；具有2至30个碳原子的杂炔基；具有5至30个碳原子的环烷基；具有6至30个碳原子的芳基；或具有3至30个碳原子的杂环基。

8. 一种胎面橡胶，其包括根据权利要求1至7中任一项所述的轮胎用橡胶组合物。

9. 一种轮胎，其包括根据权利要求8所述的胎面橡胶。

## 轮胎用橡胶组合物、胎面橡胶和轮胎

### 技术领域

[0001] 本发明涉及轮胎用橡胶组合物、胎面橡胶和轮胎。

### 背景技术

[0002] 从改善车辆安全性的观点出发,传统上已经进行了各种研究来改善在湿润路面上的制动性能(以下,缩写为“湿抓着性能(wet grip performance)”)。例如,W0/2015/079703(专利文献1)记载了将通过将热塑性树脂和包含二氧化硅的填料与包含70质量%以上的天然橡胶的橡胶组分共混而获得的橡胶组合物施加至轮胎的胎面橡胶中,以改善轮胎对于干燥路面和湿润路面二者的制动性能。

[0003] 另一方面,随着近年来对环境问题关注的提高,响应于监管二氧化碳排放的全球运动,改善汽车的燃料效率的需求也在增长。为了满足这种需求,就轮胎性能而言,需要改善燃料效率(降低滚动阻力)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:W0/2015/079703

### 发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 然而,本发明人研究了专利文献1中记载的技术并且发现,尽管轮胎的湿抓着性能可以得到改善,但在燃料效率和耐磨耗性方面仍有改善的空间。

[0009] 因此,可以有助于提供能够解决现有技术的问题并且能够高度平衡轮胎的湿抓着性能与燃料效率和耐磨耗性的轮胎用橡胶组合物,以及包含该橡胶组合物的胎面橡胶。

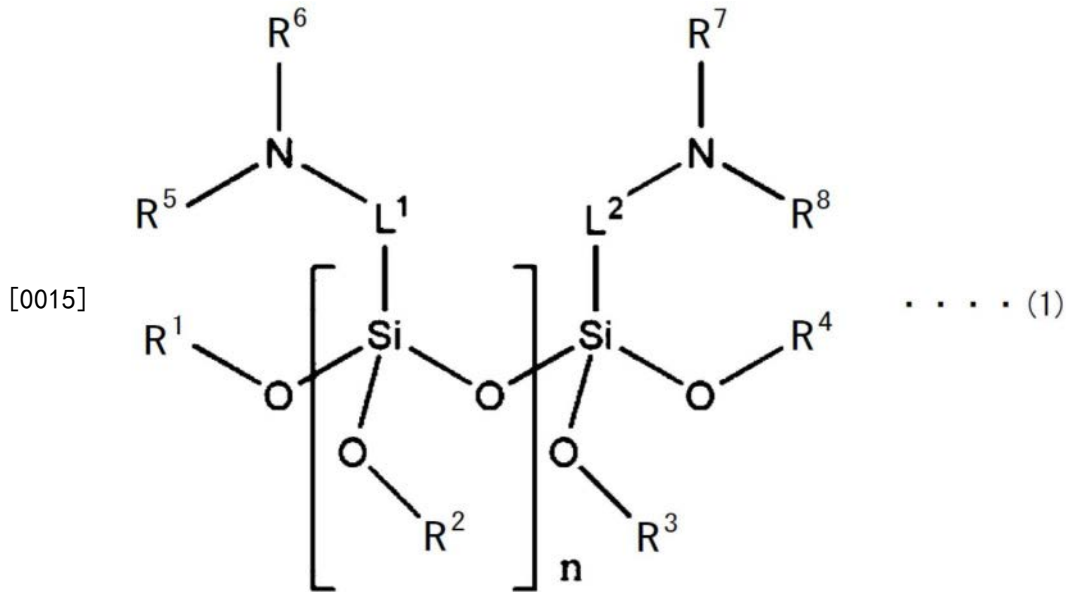
[0010] 还可以有助于提供湿抓着性能与燃料效率和耐磨耗性高度平衡的轮胎。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 因此,本发明人提供以下内容。

[0013] 本公开的轮胎用橡胶组合物是包括橡胶组分和至少包含二氧化硅的填料的橡胶组合物,其中

[0014] 橡胶组分包含通过用改性剂改性由式(1)表示的化合物而获得的、玻璃化转变温度为-50℃以下的苯乙烯-丁二烯橡胶(A),和玻璃化转变温度比苯乙烯-丁二烯橡胶(A)高30℃以上的未改性苯乙烯-丁二烯橡胶(B)。



[0016] (在该式中,  $R^1$ 至 $R^8$ 各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基;  $L^1$ 和 $L^2$ 各自独立地为具有1至20个碳原子的亚烷基; 且 $n$ 为2至4的整数。)

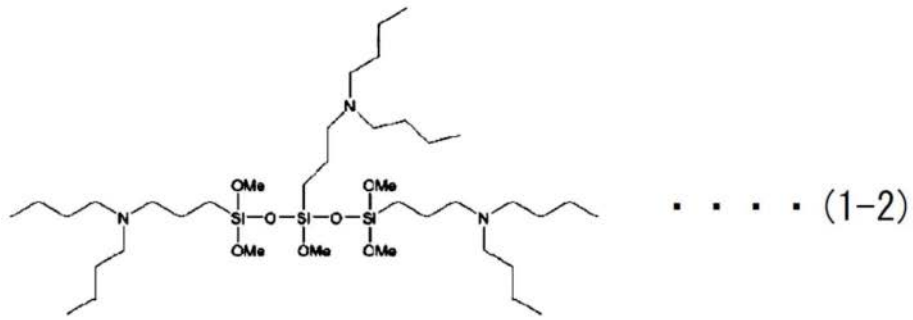
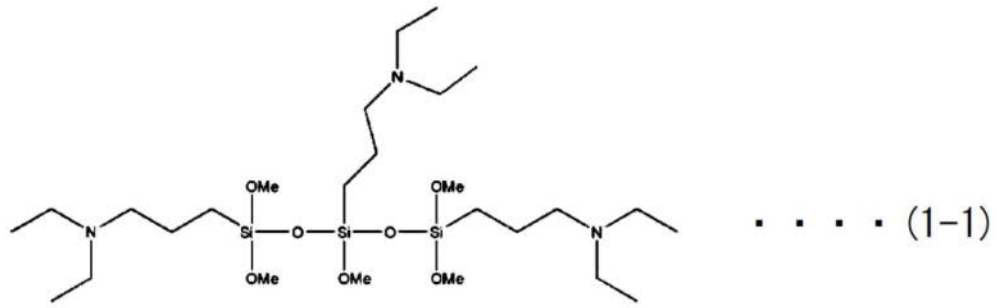
[0017] 通过将本发明的轮胎用橡胶组合物施用于轮胎, 可以高度平衡轮胎的湿抓着性能与燃料效率和耐磨耗性。

[0018] 在本发明的轮胎用橡胶组合物的优选实施方案中, 橡胶组分中苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的含量比为15质量%至60质量%。在这种情况下, 可以在使用橡胶组合物的轮胎中以更高的水平实现燃料效率和耐磨耗性与湿抓着性能二者。

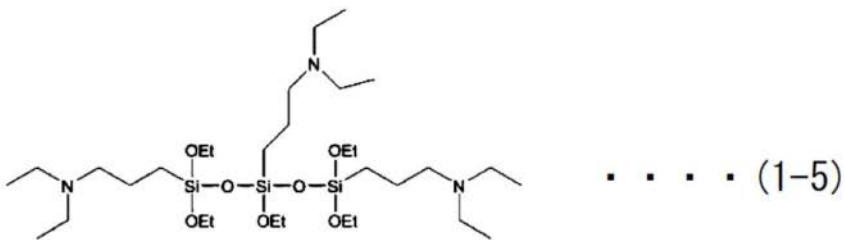
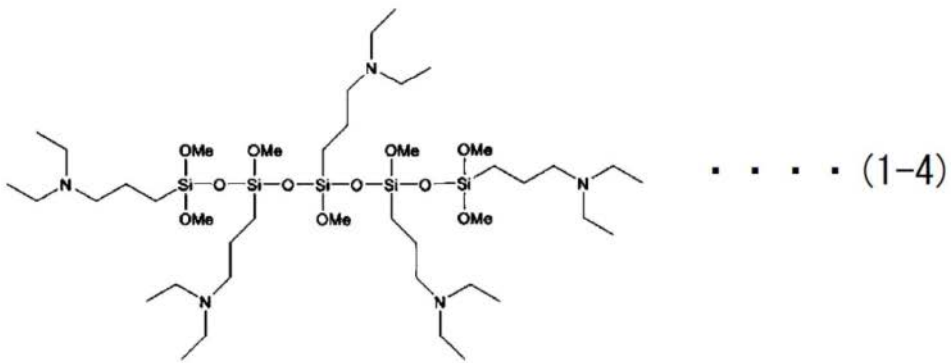
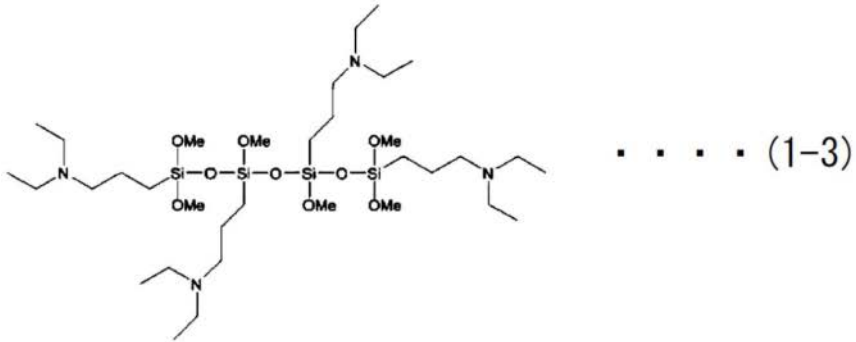
[0019] 在本发明的轮胎用橡胶组合物的另一个优选实施方案中, 以相对于100质量份的橡胶组分为1质量份至50质量份的量还包含树脂。在这种情况下, 可以使用橡胶组合物进一步改善轮胎的湿抓着性能。

[0020] 在本发明的轮胎用橡胶组合物的另一个优选实施方案中, 填料还包含炭黑, 并且在二氧化硅和炭黑的总量中二氧化硅的含量比为50质量%以上且小于100质量%。在这种情况下, 可以使用橡胶组合物进一步改善轮胎的燃料效率和耐磨耗性。

[0021] 在本发明的轮胎用橡胶组合物的另一个优选实施方案中, 改性剂是式(1-1)至(1-5)中的任意一种。

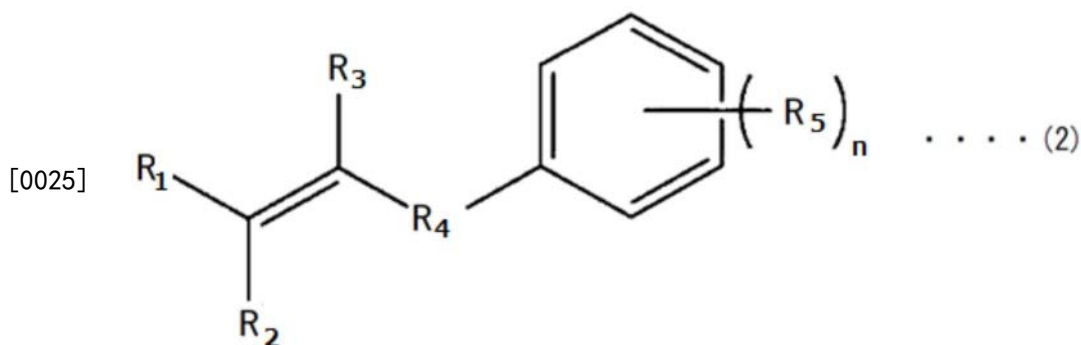


[0022]

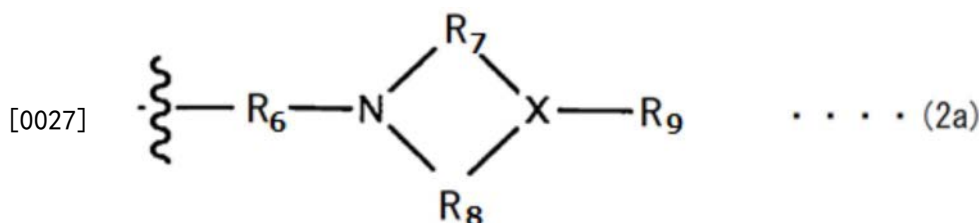


[0023] 在这种情况下,可以使用橡胶组合物以更高的水平实现轮胎的湿抓着性能以及燃料效率和耐磨耗性二者。

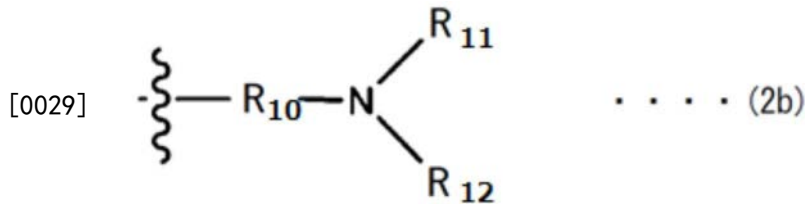
[0024] 在本发明的轮胎用橡胶组合物的另一个优选实施方案中,苯乙烯-丁二烯橡胶(A)进一步用包含由式(2)表示的化合物的改性剂改性。



[0026] (在式(2)中, $R_1$ 至 $R_3$ 各自独立地为氢;具有1至30个碳原子的烷基;具有2至30个碳原子的烯基;具有2至30个碳原子的炔基;具有1至30个碳原子的杂烷基,具有2至30个碳原子的杂烯基;具有2至30个碳原子的杂炔基;具有5至30个碳原子的环烷基;具有6至30个碳原子的芳基;或具有3至30个碳原子的杂环基, $R_4$ 为单键;被取代基取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基;被取代基取代或未取代的具有5至20个碳原子的亚环烷基;或者被取代基取代或未取代的具有5至20个碳原子的亚芳基,其中取代基为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基、或具有6至20个碳原子的芳基,和 $R_5$ 为具有1至30个碳原子的烷基;具有2至30个碳原子的烯基;具有2至30个碳原子的炔基;具有1至30个碳原子的杂烷基;具有2至30个碳原子的杂烯基;具有2至30个碳原子的杂炔基;具有5至30个碳原子的环烷基;具有6至30个碳原子的芳基;具有3至30个碳原子的杂环基;或由以下化学式(2a)或化学式(2b)表示的官能团,其中n为1至5的整数,至少一个 $R_5$ 为由以下化学式(2a)或化学式(2b)表示的官能团,且当n为2至5的整数时,多个 $R_5$ 可以彼此相同或不同。



[0028] 在式(2a)中, $R_6$ 为被取代基取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基;被取代基取代或未取代的具有5至20个碳原子的亚环烷基;或被取代基取代或未取代的具有6至20个碳原子的亚芳基,其中取代基为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基或具有6至20个碳原子的芳基, $R_7$ 和 $R_8$ 各自独立地为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基、或被具有6至20个碳原子的芳基取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基, $R_9$ 为氢;具有1至30个碳原子的烷基;具有2至30个碳原子的烯基;具有2至30个碳原子的炔基;具有1至30个碳原子的杂烷基;具有2至30个碳原子的杂烯基;具有2至30个碳原子的杂炔基;具有5至30个碳原子的环烷基;具有6至30个碳原子的芳基;或具有3至30个碳原子的杂环基,X为N、O或S原子,并且当X为O或S时,不存在 $R_9$ 。



[0030] (在式(2b)中,  $R_{10}$  为被取代基取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基;被取代基取代或未取代的具有5至20个碳原子的亚环烷基;或被取代基取代或未取代的具有6至20个碳原子的亚芳基,其中取代基为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基、或具有6至20个碳原子的芳基,和  $R_{11}$  和  $R_{12}$  各自独立地为具有1至30个碳原子的烷基;具有2至30个碳原子的烯基;具有2至30个碳原子的炔基;具有1至30个碳原子的杂烷基;具有2至30个碳原子的杂烯基;具有2至30个碳原子的杂炔基;具有5至30个碳原子的环烷基;具有6至30个碳原子的芳基;或具有3至30个碳原子的杂环基。)

[0031] 在这种情况下,可以使用橡胶组合物进一步改善轮胎的燃料效率和耐磨耗性。

[0032] 此外,本发明的胎面橡胶包含上述本发明的轮胎用橡胶组合物。通过将本发明的胎面橡胶施用于轮胎,可以高度平衡轮胎的湿抓着性能与燃料效率和耐磨耗性。

[0033] 此外,本发明的轮胎包括上述本发明的胎面橡胶。在本发明的轮胎中,湿抓着性能与燃料效率和耐磨耗性高度平衡。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明,可以提供能够高度平衡轮胎的湿抓着性能与燃料效率和耐磨耗性的轮胎用橡胶组合物,以及包含该橡胶组合物的胎面橡胶。

[0036] 此外,根据本发明,可以提供其中湿抓着性能与燃料效率和耐磨耗性高度平衡的轮胎。

### 具体实施方式

[0037] 本发明的轮胎用橡胶组合物、胎面橡胶和轮胎在以下基于它们的实施方案进行详细描述。

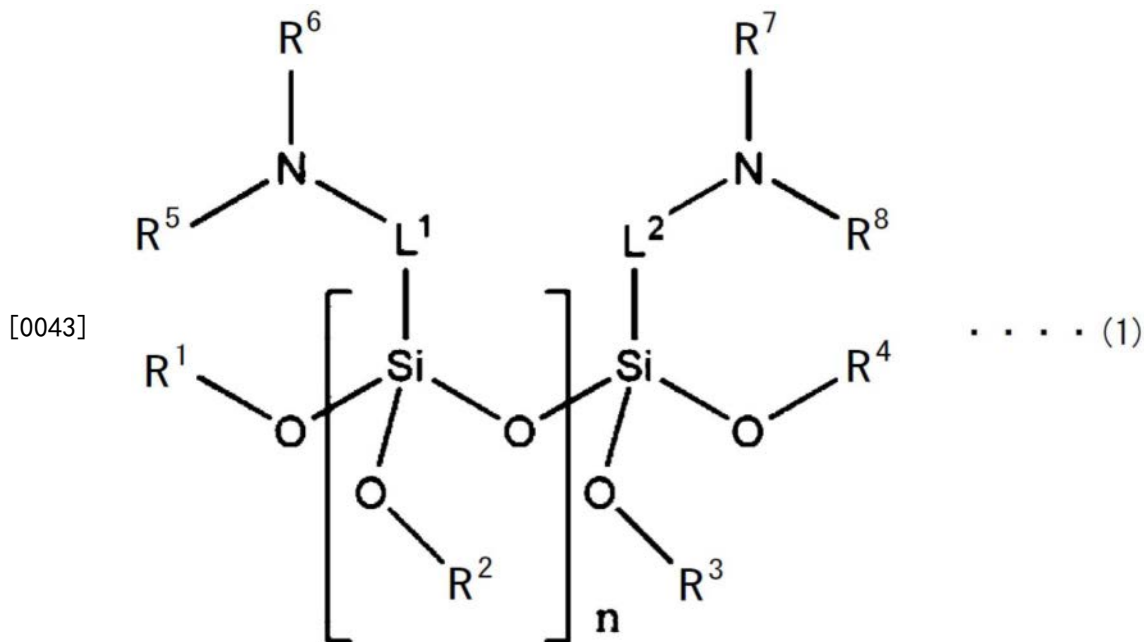
[0038] <轮胎用橡胶组合物>

[0039] 本发明的轮胎用橡胶组合物为包括橡胶组分和至少包含二氧化硅的填料的橡胶组合物。

[0040] 下面描述本发明的轮胎用橡胶组合物的各组分。

[0041] (橡胶组分)

[0042] 橡胶组分包含通过用改性剂改性由式(1)表示的化合物而获得的、玻璃化转变温度为  $-50^{\circ}\text{C}$  以下的苯乙烯-丁二烯橡胶(A),和玻璃化转变温度比苯乙烯-丁二烯橡胶(A)高  $30^{\circ}\text{C}$  以上的未改性苯乙烯-丁二烯橡胶(B)。



[0044] (在该式中,  $R^1$ 至 $R^8$ 各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基;  $L^1$ 和 $L^2$ 各自独立地为具有1至20个碳原子的亚烷基; 且 $n$ 为2至4的整数。)

[0045] 通过在橡胶组分中包含苯乙烯-丁二烯橡胶(A)和苯乙烯-丁二烯橡胶(B), 当施用于轮胎时, 湿抓着性能可以得到改善。此外, 在本发明中, 橡胶组分使用用包含由式(1)表示的含有低聚硅氧烷和叔氨基作为填料亲和性官能团的化合物的改性剂改性的苯乙烯-丁二烯橡胶(A), 从而如二氧化硅等填料在橡胶组合物中的分散性可以得到改善。结果, 本发明的橡胶组合物的低发热性得到显著改善, 并且填料在本发明的橡胶组合物中的分散性得到改善, 这可以改善补强性以及当将橡胶组合物施用于轮胎时的物理性质, 例如燃料效率和耐磨耗性。

[0046] 关于苯乙烯-丁二烯橡胶(A), 在式(1)中,  $R^1$ 至 $R^4$ 可以各自独立地为取代或未取代的具有1至20个碳原子的烷基, 并且当 $R^1$ 至 $R^4$ 被取代时, 它们可以各自独立地被选自以下基团组成的组中的至少一个取代基取代: 具有1至10个碳原子的烷基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有1至10个碳原子的烷氧基、具有4至10个碳原子的环烷氧基、具有6至12个碳原子的芳基、具有6至12个碳原子的芳氧基、具有2至12个碳原子的烷酰氧基( $R_a-COO-$ , 其中 $R_a$ 为具有1至9个碳原子的烷基)、具有7至13个碳原子的芳烷氧基、具有7至13个碳原子的芳烷基和具有7至13个碳原子的烷芳基。

[0047] 更具体地,  $R^1$ 至 $R^4$ 可以为取代或未取代的具有1至10个碳原子的烷基, 甚至更具体地,  $R^1$ 至 $R^4$ 可以各自独立地为取代或未取代的具有1至6个碳原子的烷基。

[0048] 在式(1)中,  $R^5$ 至 $R^8$ 各自独立地为取代或未取代的具有1至20个碳原子的烷基。具体地, 它们可以各自独立地为取代或未取代的具有1至10个碳原子的烷基。更具体地, 它们可以各自独立地为取代或未取代的具有1至6个碳原子的烷基, 并且当被取代时, 它们可以被上述用于 $R^1$ 至 $R^4$ 的取代基取代。

[0049] 当 $R^5$ 至 $R^8$ 不是烷基而是可水解取代基时,  $N-R^5R^6$ 和 $N-R^7R^8$ 键在水存在下水解成 $N-H$ , 这可能不利地影响聚合物的加工性。

[0050] 更具体地, 在由式(1)表示的化合物中,  $R^1$ 至 $R^4$ 可以为甲基或乙基, 且 $R^5$ 至 $R^8$ 可以为

具有1至10个碳原子的烷基。

[0051] 由式(1)表示的化合物中的氨基,即, $N-R^5R^6$ 和 $N-R^7R^8$ ,优选为叔氨基。叔氨基使得由式(1)表示的化合物在用作改性剂时具有更优异的加工性。

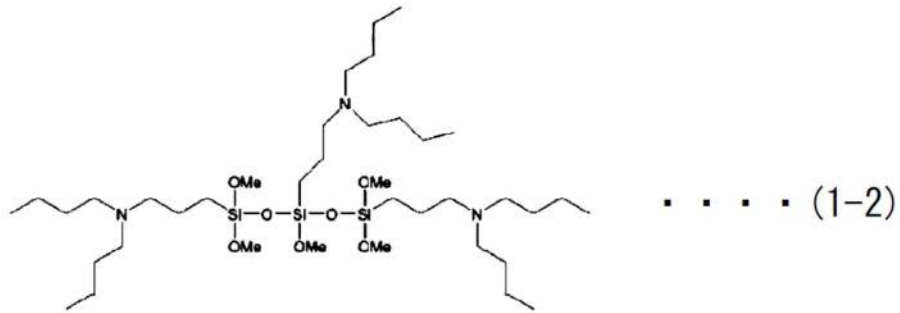
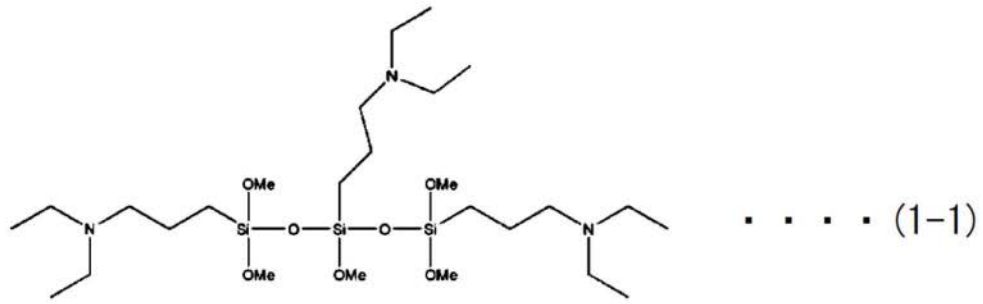
[0052] 注意,如果用于保护氨基的保护基团、或氢与 $R^5$ 至 $R^8$ 键合,则可能难以实现由式(1)表示的化合物的效果。当键合氢时,阴离子在改性过程中与氢反应并失去反应性,使得改性反应不可能。当键合保护基团时,进行改性反应,但是当其键合至聚合物末端时,由于在随后的处理期间水解而导致脱保护,从而获得伯氨基或仲氨基,并且脱保护的伯氨基或仲氨基可能在随后的配混期间增加化合物的粘度,导致加工性降低。

[0053] 在由式(1)表示的化合物中, $L^1$ 和 $L^2$ 各自独立地为取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基。

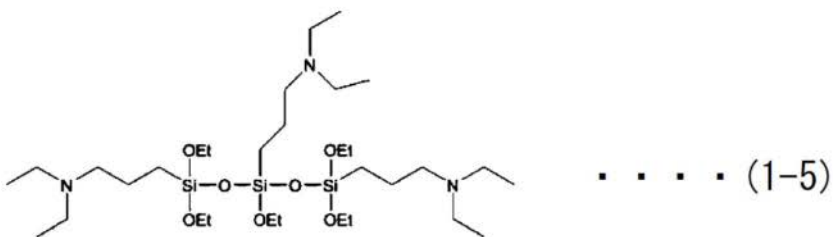
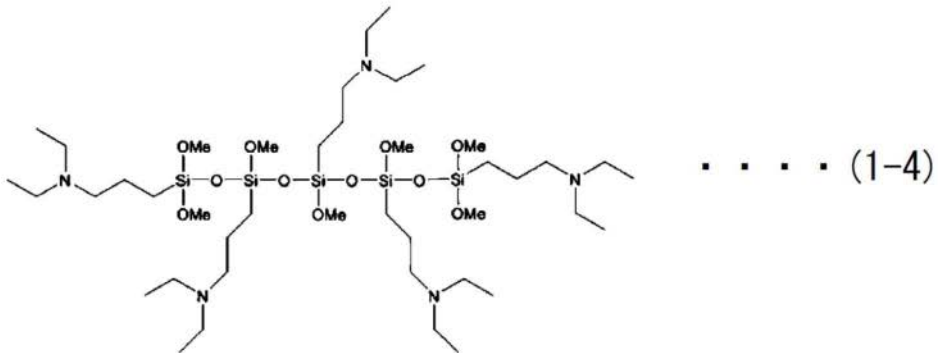
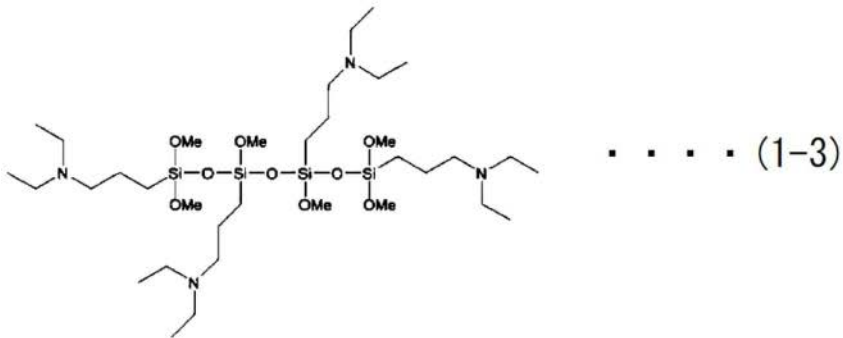
[0054] 更具体地, $L^1$ 和 $L^2$ 各自独立地为具有1至10个碳原子的亚烷基。更具体地, $L^1$ 和 $L^2$ 可以各自独立地为具有1至6个碳原子的亚烷基,例如亚甲基、亚乙基或亚丙基。

[0055] 关于由式(1)表示的化合物中的 $L^1$ 和 $L^2$ ,随着分子中Si原子和N原子之间的距离减小,效果增加。然而,当Si直接键合至N时,Si和N之间的键可能在随后的处理过程期间被破坏,并且在这种情况下形成的仲氨基可能在随后的处理期间随水流失。因此,在由此获得的改性苯乙烯-丁二烯橡胶中,难以通过加速与如二氧化硅等填料的结合的氨基来结合至填料。结果,填料分散性的改善效果可能会劣化。考虑到由于Si和N之间的键的长度引起的改善效果, $L^1$ 和 $L^2$ 更优选各自独立地为具有1至3个碳原子的亚烷基,例如亚甲基、亚乙基或亚丙基。更具体地,它们可以各自独立地为亚丙基。此外, $L^1$ 和 $L^2$ 可以被上述用于 $R^1$ 至 $R^4$ 的取代基取代。

[0056] 例如,由式(1)表示的化合物优选为由下式(1-1)至(1-5)表示的化合物中的任意一种。这是因为在这种情况下,湿抓着性能与燃料效率和耐磨耗性二者可以在低轮胎中以更高的水平实现。



[0057]

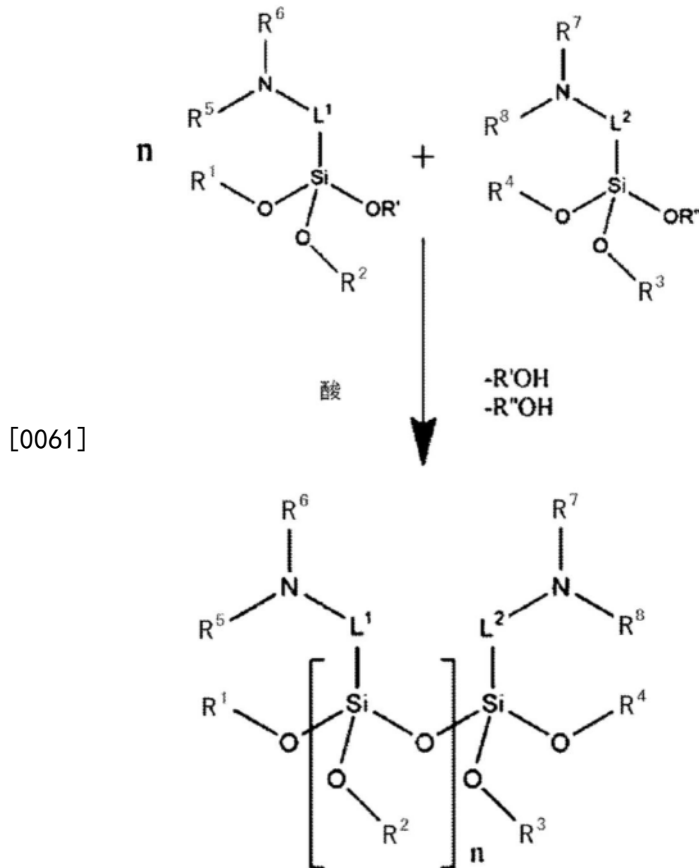


[0058] 在本发明的改性剂中,由式(1)表示的化合物使得烷氧基硅烷结构键合至共轭二烯系聚合物的活化末端,而Si-O-Si结构和键合至末端的三个以上的氨基显示出对填料如

二氧化硅的亲和力,使得与分子中包含一个氨基的常规改性剂相比,可以促进填料和改性共聚物之间的结合。此外,共轭二烯系聚合物的活化末端的结合程度是均匀的。当观察偶联前后分子量分布的变化时,发现即使偶联后,分子量分布也是恒定的而没有变得比偶联前大。因此,改性共聚物本身的物理性质没有劣化,可以防止填料在橡胶组合物中的聚集,并且可以提高填料的分散性。结果,橡胶组合物的加工性可以得到改善。当将橡胶组合物施用于轮胎时,这些效果使得可以以良好平衡的方式特别地改善燃料效率和耐磨耗性。

[0059] 由式(1)表示的化合物可以通过以下反应式1所示的缩合反应来生产。

[0060] (反应式1)



[0062] 在反应式1中, $R^1$ 至 $R^8$ 、 $L^1$ 和 $L^2$ 、和 $n$ 与上述式(1)中定义相同, $R'$ 和 $R''$ 是不影响缩合反应的任意的取代基。例如, $R'$ 和 $R''$ 可以各自独立地与 $R^1$ 至 $R^4$ 中的任一个相同。

[0063] 反应式1的反应在酸性条件下进行,且可以使用任何酸而没有限制,只要其通常用于缩合反应即可。本领域技术人员可以根据例如进行反应的反应器的类型、原料和反应温度等各种工艺变量选择最合适的酸。

[0064] 用包含由式(1)表示的化合物的改性剂改性的苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的玻璃化转变温度为 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0065] 当苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的玻璃化转变温度为 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下时,当橡胶组合物施用于轮胎时,可以改善燃料效率和耐磨耗性。从同样的观点来看,苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的玻璃化转变温度优选为 $-55^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0066] 例如,苯乙烯-丁二烯橡胶(A)和后面描述的苯乙烯-丁二烯橡胶(B)的玻璃化转变温度可以如下测量。

[0067] 使用各苯乙烯-丁二烯橡胶作为样品,使用由TA Instruments制造的DSC250,在50mL/min的氮气的流动下、以20°C/min的速率从-100°C升高温度的同时,记录DSC曲线,并且将DSC微分曲线的峰顶(拐点)定义为玻璃化转变温度。

[0068] 苯乙烯-丁二烯橡胶(A)满足上述分子量分布的条件。同时,数均分子量(Mn)为50,000g/mol至2,000,000g/mol,更具体地,可以为200,000g/mol至800,000g/mol。苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的重均分子量(Mw)为100,000g/mol至4,000,000g/mol,且更具体地,其可以为300,000g/mol至1,500,000g/mol。

[0069] 当苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的重均分子量(Mw)小于100,000g/mol或当数均分子量(Mn)小于50,000g/mol时,当将其施加至橡胶组合物时,拉伸性可能劣化。当重均分子量(Mw)超过4,000,000g/mol或数均分子量(Mn)超过2,000,000g/mol时,由于苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的加工性劣化导致橡胶组合物的作业性劣化,这使得捏合困难,并且可能使得难以充分改善橡胶组合物的物理性质。

[0070] 更具体地,当根据本发明的实施例的苯乙烯-丁二烯橡胶(A)同时满足重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)以及分子量分布的条件,并且将其施加至由橡胶制成的组合物时,橡胶组合物的粘弹性和加工性可以以良好平衡的方式得到改善。

[0071] 在本发明中,重均分子量和数均分子量各自为通过凝胶渗透色谱法(GPC)分析的聚苯乙烯换算的分子量。

[0072] 本发明可以提供使用包含由式(1)表示的化合物的改性剂生产苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的方法。

[0073] 具体地,苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的生产方法包括:1)在有机碱金属化合物的存在下使苯乙烯-丁二烯橡胶在烃溶剂中聚合以产生具有结合至至少一个末端的碱金属的活性聚合物的过程,和2)使活性聚合物与包含由式(1)表示的化合物的改性剂反应的过程。

[0074] 1)的过程是生产具有结合至至少一个末端的碱金属的活性聚合物的过程,并且其可以通过在有机碱金属化合物的存在下使苯乙烯系单体和丁二烯系单体在烃溶剂中聚合来进行。

[0075] 对烃溶剂没有特别限制,例如其可以是选自由正戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷、环己烷、甲苯、苯和二甲苯组成的组中的至少一种。

[0076] 可以以基于100g总单体为0.1mmol至1.0mmol的量使用有机碱金属化合物。

[0077] 对有机碱金属化合物没有特别限制,并且例如,其可以为选自由甲基锂、乙基锂、丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、己基锂、正癸基锂、叔辛基锂、苯基锂、1-萘基锂、正二十烷基锂、4-丁基苯基锂、4-甲苯基锂、环己基锂、3,5-二正庚基环己基锂、4-环戊基锂、萘基钠、萘基钾、烷氧基锂、烷氧基钠、烷氧基钾、磺酸锂、磺酸钠、磺酸钾、酰胺锂、酰胺钠、酰胺钾和异丙基酰胺锂组成的组中的至少一种。

[0078] 1)过程的聚合可以通过根据需要进行进一步添加极性添加剂来进行,可以以相对于100重量份总单体为0.001重量份至1.0重量份的量添加极性添加剂。具体地,可以以相对于100重量份总单体为0.005重量份至0.5重量份的量添加极性添加剂,更具体地,可以以相对于100重量份总单体为0.01重量份至0.3重量份的量添加极性添加剂。

[0079] 例如,选自由四氢呋喃、二四氢呋喃基丙烷、乙醚、环硫醚、二丙醚、乙烯二甲醚、乙烯二甲醚、二乙基二醇、二甲醚、叔丁氧基乙氧基乙烷、双(3-二甲基氨基乙基)醚、(二甲基

氨基乙基)乙醚、三甲胺、三乙胺、三丙胺和四甲基乙二胺组成的组中的至少一种可用作极性添加剂。

[0080] 在生产方法中,当共轭二烯系单体和芳香族乙烯基系单体使用极性添加剂共聚时,可以诱导反应,从而通过补偿反应速率的差异可以容易地形成无规共聚物。

[0081] 此外,1)过程的聚合可以通过绝热聚合或等温聚合来进行。

[0082] 如本文所用,绝热聚合是包括装入有机碱金属化合物,然后利用自反应热进行聚合而不任选地施加热的过程的聚合方法,等温聚合是装入有机碱金属化合物,然后任选地施加热或除去热以保持聚合物的恒定温度的聚合方法。

[0083] 聚合可以在20°C至200°C的温度范围内进行,具体而言,在0°C至150°C的温度范围内进行,更具体而言,在10°C至120°C的温度范围内进行。

[0084] 2)的过程是将活性聚合物与包含由式(1)表示的化合物的改性剂反应以生产苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的改性反应过程。

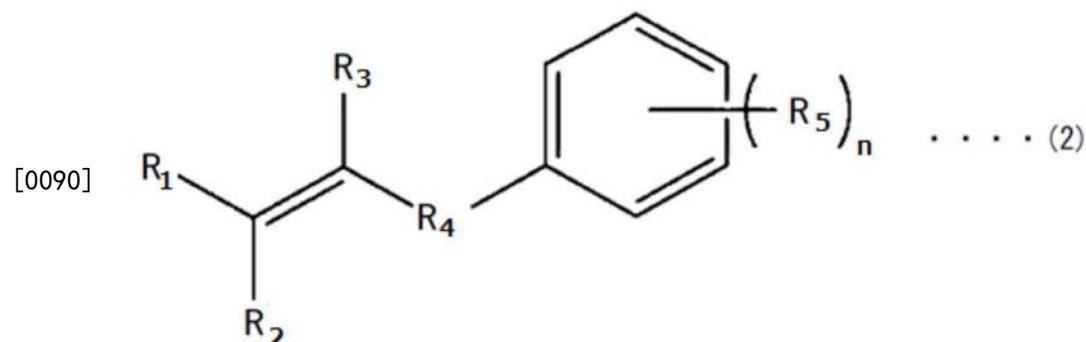
[0085] 在这种情况下,包含由式(1)表示的化合物的改性剂可以与上述相同。由式(1)表示的化合物可以以相对于1mol有机碱金属化合物为0.1mol至2.0mol的比例使用。

[0086] 2)的过程中的反应是将官能团引入至聚合物的改性反应,其中每个反应可以在0°C至90°C的温度范围内进行1分钟至5小时。

[0087] 生产方法还可以根据需要在2)的过程之后包括回收溶剂和未反应的单体以及干燥中的至少一个过程。

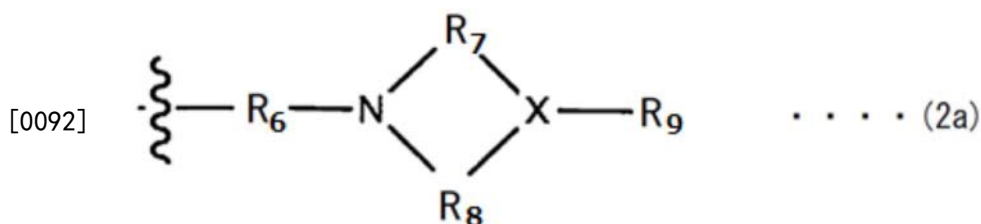
[0088] 对用包含由式(1)表示的化合物的改性剂改性的苯乙烯-丁二烯橡胶(A)在橡胶组分中的含量比没有特别限制,但优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上,且优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下。当橡胶组分中苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的含量比为15质量%以上时,当将橡胶组合物施用于轮胎时,可以进一步改善燃料效率和耐磨耗性。另一方面,当橡胶组分中苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的含量比为60质量%以下时,可以充分包含后面描述的苯乙烯-丁二烯橡胶(B),并且当将橡胶组合物施用于轮胎时,可以保持良好的湿抓着性能。

[0089] 如上所述,苯乙烯-丁二烯橡胶(A)用包含由式(1)表示的化合物的改性剂改性,但优选用包含由式(2)表示的化合物的改性剂进一步改性。因为可以进一步改善填料在橡胶组合物中的分散性,所以当将橡胶组合物施用于轮胎时,燃料效率和耐磨耗性可以进一步得到改善。

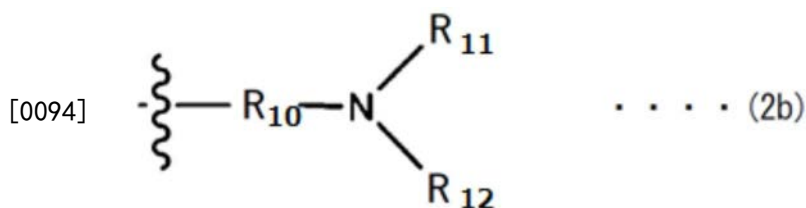


[0091] 在式(2)中, $R_1$ 至 $R_3$ 各自独立地为氢;具有1至30个碳原子的烷基;具有2至30个碳原子的烯基;具有2至30个碳原子的炔基;具有1至30个碳原子的杂烷基,具有2至30个碳原子

的杂烯基；具有2至30个碳原子的杂炔基；具有5至30个碳原子的环烷基；具有6至30个碳原子的芳基；或具有3至30个碳原子的杂环基， $R_4$ 为单键；被取代基取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基；被取代基取代或未取代的具有5至20个碳原子的亚环烷基；或被取代基取代或未取代的具有5至20个碳原子的亚芳基，其中取代基为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基或具有6至20个碳原子的芳基，和 $R_5$ 为具有1至30个碳原子的烷基；具有2至30个碳原子的烯基；具有2至30个碳原子的炔基；具有1至30个碳原子的杂烷基；具有2至30个碳原子的杂烯基；具有2至30个碳原子的杂炔基；具有5至30个碳原子的环烷基；具有6至30个碳原子的芳基；具有3至30个碳原子的杂环基；或者由以下化学式(2a)或化学式(2b)表示的官能团，其中n为1至5的整数，至少一个 $R_5$ 为由以下化学式(2a)或化学式(2b)表示的官能团，并且当n为2至5的整数时，多个 $R_5$ 可以彼此相同或不同。



[0093] 在式(2a)中， $R_6$ 为被取代基取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基；被取代基取代或未取代的具有5至20个碳原子的亚环烷基；或被取代基取代或未取代的具有6至20个碳原子的亚芳基，其中取代基为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基或具有6至20个碳原子的芳基， $R_7$ 和 $R_8$ 各自独立地为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基、或被具有6至20个碳原子的芳基取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基， $R_9$ 为氢；具有1至30个碳原子的烷基；具有2至30个碳原子的烯基；具有2至30个碳原子的炔基；具有1至30个碳原子的杂烷基；具有2至30个碳原子的杂烯基；具有2至30个碳原子的杂炔基；具有5至30个碳原子的环烷基；具有6至30个碳原子的芳基；或具有3至30个碳原子的杂环基，X为N、O或S原子，并且当X为O或S时，不存在 $R_9$ 。

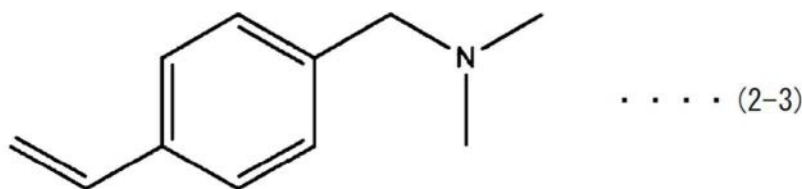
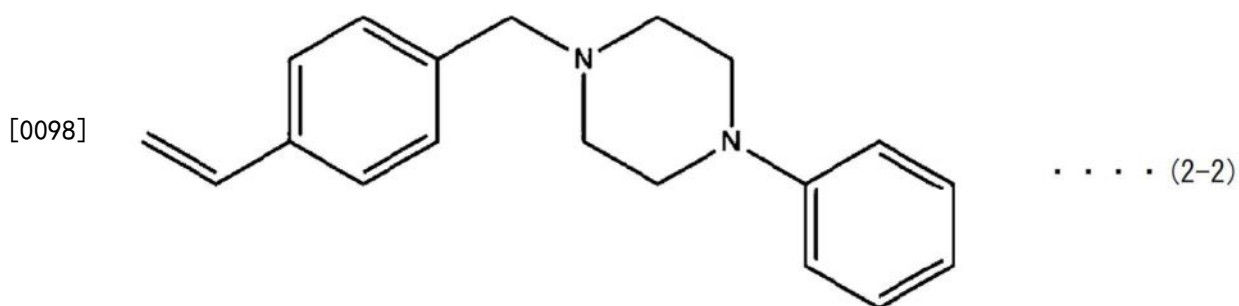
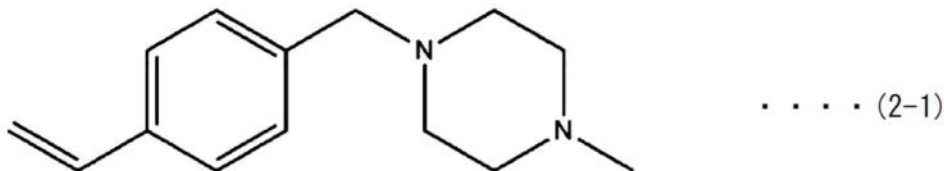


[0095] 在式(2b)中， $R_{10}$ 为被取代基取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基；被取代基取代或未取代的具有5至20个碳原子的亚环烷基；或被取代基取代或未取代的具有6至20个碳原子的亚芳基，其中取代基为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基、或具有6至20个碳原子的芳基，并且 $R_{11}$ 和 $R_{12}$ 各自独立地为具有1至30个碳原子的烷基；具有2至30个碳原子的烯基；具有2至30个碳原子的炔基；具有1至30个碳原子的杂烷基；具有2至30个碳原子的杂烯基；具有2至30个碳原子的杂炔基；具有5至30个碳原子的环烷基；具有6至30个碳原子的芳基；或具有3至30个碳原子的杂环基。

[0096] 在由式(2)表示的化合物中， $R_1$ 至 $R_3$ 各自独立地为氢；具有1至10个碳原子的烷基；具有2至10个碳原子的烯基；或具有2至10个碳原子的炔基， $R_4$ 为单键；或未取代的具有1至10个碳原子的亚烷基， $R_5$ 为具有1至10个碳原子的烷基；具有2至10个碳原子的烯基；具有2

至10个碳原子的炔基;或由以下化学式(2a)或化学式(2b)表示的官能团,在化学式(2a)中, $R_6$ 为未取代的具有1至10个碳原子的亚烷基, $R_7$ 和 $R_8$ 各自独立地为未取代的具有1至10个碳原子的亚烷基; $R_7$ 为具有1至10个碳原子的烷基;具有5至20个碳原子的环烷基;具有6至20个碳原子的芳基;或具有3至20个碳原子的杂环基,在化学式(2b)中, $R_{10}$ 为未取代的具有1至10个碳原子的亚烷基;并且 $R_{11}$ 和 $R_{12}$ 可各自独立地为具有1至10个碳原子的烷基;具有5至20个碳原子的环烷基;具有6至20个碳原子的芳基;或具有3至20个碳原子的杂环基。

[0097] 更具体地,由式(2)表示的化合物可以由下式(2-1)至式(2-3)表示的化合物。



[0099] 当使用包含由式(2)表示的化合物的改性剂改性苯乙烯-丁二烯橡胶(A)时,使用包含由式(2)表示的化合物的改性剂作为改性引发剂。

[0100] 具体地,例如,通过在包含由式(2)表示的化合物的改性剂的存在下,使共轭二烯单体和芳香族乙烯基单体在烃溶剂中聚合,可以将源自式(2)表示的化合物的改性基团赋予给共聚物。

[0101] 除了苯乙烯-丁二烯橡胶(A)之外,本发明的橡胶组合物还包含玻璃化转变温度比苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的玻璃化转变温度高30°C以上的未改性的苯乙烯-丁二烯橡胶(B)。

[0102] 通过在橡胶组分中包含具有高的玻璃化转变温度的苯乙烯-丁二烯橡胶(B),当将橡胶组合物施用于轮胎时,可以改善湿抓着性能。

[0103] 苯乙烯-丁二烯橡胶(B)的玻璃化转变温度需要比苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的玻璃化转变温度高30°C以上,优选高35°C以上。这可以增加橡胶的柔韧性,并充分改善使用该橡胶组合物的轮胎的燃料效率和耐磨耗性。

[0104] 对橡胶组分中苯乙烯-丁二烯橡胶(B)的含量比没有特别限制,但优选为30质量%以上,且更优选为40质量%以上,并且优选为90质量%以下,且更优选为80质量%以下。当

橡胶组分中苯乙烯-丁二烯橡胶(B)的含量比为30质量%以上时,当将橡胶组合物施用于轮胎时,湿抓着性能可以进一步得到改善。另一方面,当橡胶组分中苯乙烯-丁二烯橡胶(B)的含量比为90质量%以下时,当将橡胶组合物施用于轮胎时,可以保持良好的燃料效率和耐磨耗性。

[0105] 从当将橡胶组合物施用于轮胎时,以更高水平实现湿抓着性能与燃料效率和耐磨耗性二者的观点来看,苯乙烯-丁二烯橡胶(B)的含量比优选大于苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的含量比(苯乙烯-丁二烯橡胶(B)的含量比/苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的含量比 $>1$ )。

[0106] 橡胶组分还可以包含不同于上述苯乙烯-丁二烯橡胶(A)和苯乙烯-丁二烯橡胶(B)的橡胶(其它橡胶)作为橡胶组分,用于在将橡胶组合物施用于轮胎时改善燃料效率、耐磨耗性和其它性质的目的。

[0107] 其它种橡胶可以根据所需的性能适当选择。例如,其可以是如天然橡胶(NR)、聚丁二烯(BR)和聚异戊二烯(IR)乙烯-丙烯共聚物橡胶等二烯系橡胶、以及如丁基橡胶等非二烯系橡胶中的至少一种。

[0108] 然而,从当将本发明的橡胶组合物施用于轮胎时以更高水平实现湿抓着性能、与燃料效率和耐磨耗性二者的观点来看,橡胶组分优选仅由苯乙烯-丁二烯橡胶(A)和苯乙烯-丁二烯橡胶(B)构成。

[0109] (填料)

[0110] 除了上述橡胶组分之外,本发明的轮胎用橡胶组合物还包括至少包含二氧化硅的填料。

[0111] 通过将填料与包含苯乙烯-丁二烯橡胶(A)的橡胶组分一起使用,增加了填料的分散性,并且当将橡胶组合物施用于轮胎时,可以实现燃料效率和耐磨耗性。

[0112] 对填料的含量没有特别限制,但是相对于100质量份的橡胶组分优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,且还更优选为30质量份以上,并且相对于100质量份的橡胶组分优选为160质量份以下,更优选为140质量份以下,且还更优选为120质量份以下。这是因为通过优化填料的含量,湿抓着性能与燃料效率和耐磨耗性二者可以以更高的水平实现。当含量为10质量份以上时,可以获得足够的湿抓着性能、燃料效率和耐磨耗性,并且当含量为160质量份以下时,可以抑制低发热性和加工性的劣化。

[0113] 对填料中所包含的二氧化硅没有特别限制,并且可以根据所需的性能适当地选择。二氧化硅的实例包括湿式二氧化硅(水合硅酸盐)、干式二氧化硅(无水硅酸盐)、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使用,或者以两种以上的组合使用。

[0114] 湿式二氧化硅可以是沉降二氧化硅。沉降二氧化硅是通过借助在生产的初始阶段,在相对高的温度和中性至碱性pH范围内,推进反应溶液的反应以使二氧化硅一次颗粒生长,然后将它们控制在酸性pH范围使一次颗粒聚集而获得的二氧化硅。

[0115] 二氧化硅的CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)比表面积优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $350\text{m}^2/\text{g}$ 。当二氧化硅的CTAB比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上时,耐磨耗性进一步得到改善,当二氧化硅的CTAB比表面积为 $350\text{m}^2/\text{g}$ 以下时,滚动阻力降低。

[0116] 二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)优选为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上且小于 $330\text{m}^2/\text{g}$ 。当二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上时,使用该橡胶组合物的轮胎可以得到充分补

强,并且轮胎的燃料效率可以进一步得到改善。当二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)小于 $330\text{m}^2/\text{g}$ 时,橡胶组合物的弹性模量不会太高,且使用该橡胶组合物的轮胎的湿抓着性能进一步得到改善。从进一步降低轮胎的滚动阻力和进一步改善轮胎的耐磨耗性的角度来看,二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)优选为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上,优选 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上,优选 $170\text{m}^2/\text{g}$ 以上,优选 $180\text{m}^2/\text{g}$ 以上,优选 $190\text{m}^2/\text{g}$ 以上,且更优选 $195\text{m}^2/\text{g}$ 以上。此外,从进一步改善轮胎的湿抓着性能的角度来看,二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)优选为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $280\text{m}^2/\text{g}$ 以下,并且还更优选为 $270\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0117] 填料优选包含炭黑。炭黑可以补强橡胶组合物以改善橡胶组合物的耐磨耗性。

[0118] 对炭黑没有特别限制,且其实例包括GPF、FEF、HAF、ISAF和SAF等级的炭黑。这些炭黑产品可以单独使用或以两种以上的组合使用。

[0119] 在填料中,在二氧化硅和炭黑的总量中二氧化硅的含量比优选为50质量%以上且小于100质量%,更优选为60质量%以上且小于100质量%,还更优选为70质量%以上且小于100质量%,甚至更优选为80质量%以上且小于100质量%,且特别优选为90质量%以上且小于100质量%。原因如下。当在二氧化硅和炭黑的总量中二氧化硅的含量比为50质量%以上时,可以抑制由于炭黑的增加而导致的燃料效率的劣化,并且当含量比例小于100质量%时,可以确保炭黑的补强效果。

[0120] 除了二氧化硅和炭黑之外,例如,填料还可以使用由下式(I)表示的其它无机化合物。

[0121]  $nM \cdot x\text{SiO}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (I)

[0122] (在该式中,M为选自自由Al、Mg、Ti、Ca和Zr组成的组中的金属、这些金属的氧化物或氢氧化物、其水合物和这些金属的碳酸盐的至少一种;并且n、x、y和z分别为1至5的整数、0至10的整数、2至5的整数、和0至10的整数。)

[0123] 当填料包含其它无机化合物时,其含量相对于100质量份的橡胶组分优选为约5质量份至30质量份。

[0124] 式(I)的无机化合物的实例包括氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),例如 $\gamma$ -氧化铝和 $\alpha$ -氧化铝;氧化铝一水合物( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),例如勃姆石和水铝石;氢氧化铝 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ ,例如三水铝石和三羟铝石;碳酸铝 $[\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3]$ 、氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 、氧化镁(MgO)、碳酸镁( $\text{MgCO}_3$ )、滑石( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、凹凸棒石( $5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、钛白( $\text{TiO}_2$ )、钛黑( $\text{TiO}_{2n-1}$ )、氧化钙(CaO)、氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 、氧化铝镁( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )、粘土( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、高岭土( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、叶蜡石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、膨润土( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、硅酸铝( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等)、硅酸镁( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{MgSiO}_3$ 等)、硅酸钙( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 等)、硅酸铝钙( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 等)、硅酸钙镁( $\text{CaMgSiO}_4$ )、碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )、氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )、氢氧化锆 $[\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 、碳酸锆 $[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2]$ 和像各种沸石一样校正电荷的包含氢、碱金属或碱土金属的结晶性铝硅酸盐。

[0125] (树脂)

[0126] 除了上述橡胶组分和填料之外,本发明的轮胎用橡胶组合物优选还包含树脂。

[0127] 通过进一步包含树脂,可以改善轮胎用橡胶组合物的加工性,并且当将橡胶组合物施用于轮胎时,可以进一步改善湿抓着性能。

[0128] 对树脂的类型没有特别限制。其实例包括 $\text{C}_5$ 系树脂、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_9$ 系树脂、 $\text{C}_9$ 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。这些树脂可以单独使用或以两种以上的组合使用。

[0129]  $C_5$ 系树脂的实例包括通过使借助石化工业中石脑油的热解获得的 $C_5$ 馏分(共)聚合而获得的脂肪族系石油树脂。

[0130]  $C_5$ 馏分通常包括烯烃系烃,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;二烯烃系烃,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。市售产品可用作 $C_5$ 系树脂。

[0131]  $C_5$ - $C_9$ 系树脂是指 $C_5$ - $C_9$ 系合成石油树脂,且 $C_5$ - $C_9$ 系树脂的实例包括通过使用弗里德尔-克拉夫特型催化剂(Friedel-Crafts catalyst)如 $AlCl_3$ 或 $BF_3$ 使源自石油的 $C_5$ - $C_{11}$ 馏分聚合而获得的固体聚合物。更具体地,其实例包括包含苯乙烯、乙烯基甲苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、和茛等作为主要组分的共聚物。

[0132] 从与橡胶组分的相容性的观点来看, $C_5$ - $C_9$ 系树脂优选为包含少量 $C_9$ 以上的组分的树脂。如本文所用,词语“少量 $C_9$ 以上的组分”是指在树脂的总量中 $C_9$ 以上的组分小于50质量%,优选40质量%以下。市售产品可用作 $C_5$ - $C_9$ 系树脂。

[0133]  $C_9$ 系树脂是指 $C_9$ 系合成石油树脂,且其为通过使用如 $AlCl_3$ 或 $BF_3$ 等弗里德尔-克拉夫特型催化剂使 $C_9$ 馏分聚合而获得的固体聚合物。

[0134]  $C_9$ 系树脂的实例包括包含茛、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、和乙烯基甲苯等作为主要组分的共聚物。

[0135] 萜烯系树脂是通过将松节油(其在从松树中获得松香时同时获得)或从松节油中分离出的可聚合组分配混,然后使用弗里德尔-克拉夫特型催化剂使松节油或可聚合组分聚合而获得的固态树脂。其实例包括 $\beta$ -蒎烯树脂和 $\alpha$ -蒎烯树脂。萜烯-芳香族化合物系树脂的典型实例为萜烯-酚醛树脂。萜烯-酚醛树脂可以用使用弗里德尔-克拉夫特型催化剂使萜烯类与各种酚类反应或进一步用福尔马林使所得物缩合的方法获得。对作为原料的萜烯类没有特别限制,但它们优选为单萜烯烃,例如 $\alpha$ -蒎烯和柠檬烯,更优选包含 $\alpha$ -蒎烯的萜烯类,特别优选 $\alpha$ -蒎烯。注意,骨架中可以包含苯乙烯等。

[0136] 二环戊二烯系树脂是指例如通过使用如 $AlCl_3$ 或 $BF_3$ 等弗里德尔-克拉夫特型催化剂使二环戊二烯聚合而获得的树脂。

[0137] 用作氢化树脂的原料的树脂可以包括例如通过使 $C_5$ 馏分和二环戊二烯(DCPD)共聚获得的树脂( $C_5$ -DCPD系树脂)。

[0138] 当源自二环戊二烯的组分在树脂总量中为50质量%以上时, $C_5$ -DCPD系树脂包含在二环戊二烯系树脂中。当源自二环戊二烯的组分在树脂总量中小于50质量%时, $C_5$ -DCPD系树脂包含在 $C_5$ 系树脂中。这同样适用于进一步包含少量第三组分等的情况。

[0139] 树脂优选至少部分氢化。当树脂至少部分氢化时,可以增加与如异戊二烯骨架橡胶等二烯系橡胶组分A的相容性,可以控制橡胶组分的移动性,并且可以改善低温区域中的滞后损耗( $\tan\delta$ )。结果,在使用橡胶组合物的轮胎中,湿抓着性能得到改善。

[0140] 至少部分氢化的树脂是指通过树脂的还原氢化获得的树脂。

[0141] 该树脂优选具有高于110°C的软化点和200g/mol至1600g/mol的聚苯乙烯换算的重均分子量。当将包含这种树脂的橡胶组合物施用于轮胎时,轮胎的耐磨耗性可以进一步得到改善。

[0142] 当树脂的软化点高于110℃时,使用该橡胶组合物的轮胎可以得到充分补强,并且耐磨耗性可以进一步得到改善。从轮胎的耐磨耗性的观点来看,树脂的软化点更优选为116℃以上,更优选为120℃以上,更优选为123℃以上,且甚至更优选为127℃以上。从加工性的观点来看,树脂的软化点优选为160℃以下,更优选为150℃以下,更优选为145℃以下,更优选为141℃以下,且甚至更优选为136℃以下。

[0143] 树脂的聚苯乙烯换算的重均分子量可以例如通过在下列条件下借助凝胶渗透色谱法(GPC)测量平均分子量来计算。

[0144] -柱温度:40℃

[0145] -注入量:50μL

[0146] -载体和流速:四氢呋喃0.6mL/min

[0147] -样品制备:将约2.5mg树脂组分溶解在10mL四氢呋喃中

[0148] 树脂组分的软化点可以根据例如JIS-K2207-1996(环球法)来测量。

[0149] 当该树脂的聚苯乙烯换算的重均分子量为200g/mol以上时,该树脂几乎不会从轮胎中析出,且可以充分显示该树脂的效果。当聚苯乙烯换算的重均分子量为1600g/mol以下时,树脂容易与橡胶组分相容。

[0150] 从抑制树脂从轮胎析出和抑制轮胎外观劣化的角度来看,树脂的聚苯乙烯换算的重均分子量优选为500g/mol以上,更优选550g/mol以上,更优选600g/mol以上,更优选650g/mol以上,且甚至更优选700g/mol以上。此外,从改善树脂与橡胶组分的相容性和进一步改善树脂的效果的角度来看,树脂的聚苯乙烯换算的重均分子量优选为1350g/mol以下,更优选为1330g/mol以下,更优选为1300g/mol以下,更优选为1200g/mol以下,更优选为1100g/mol以下,更优选为1000g/mol以下,且甚至更优选为950g/mol以下。

[0151] 树脂的软化点( $T_{S_{HR}}$ ) (单位:℃)与树脂的聚苯乙烯换算的重均分子量( $M_{w_{HR}}$ ) (单位:g/mol)的比率( $T_{S_{HR}}/M_{w_{HR}}$ ) 优选为0.07以上,更优选为0.083以上,更优选为0.095以上,更优选为0.104以上,更优选为0.125以上,更优选为0.135以上,更优选为0.14以上,且甚至更优选为0.141以上。此外,该比率( $T_{S_{HR}}/M_{w_{HR}}$ ) 优选为0.25以下,优选0.24以下,优选0.23以下,优选0.19以下,更优选0.18以下,并且甚至更优选0.17以下。

[0152] 树脂的含量相对于100质量份的橡胶组分优选为1质量份至50质量份。当橡胶组合物中的树脂含量相对于100质量份的橡胶组分为1质量份以上时,充分表现出树脂的效果。当该含量为50质量份以下时,树脂几乎不从轮胎析出,可以充分表现出树脂的效果。另一方面,当树脂的含量相对于100质量份的橡胶组分超过50质量份时,使用该橡胶组合物的轮胎的燃料效率和耐磨耗性劣化。从进一步改善树脂的效果的角度来看,橡胶组合物中树脂的含量相对于100质量份的橡胶组分优选为5质量份以上,更优选为7质量份以上,且还更优选为9质量份以上。从防止树脂从轮胎析出和抑制轮胎外观劣化的角度来看,橡胶组合物中树脂的含量相对于100质量份的橡胶组分更优选为45质量份以下,还更优选为40质量份以下,且甚至更优选为35质量份以下。

[0153] (其它组分)

[0154] 除了上述橡胶组分、填料和树脂组分之外,根据需要,本发明的轮胎用橡胶组合物可以包含橡胶工业中常用的各种组分。其实例包括硅烷偶联剂、抗氧化剂、蜡、软化剂、加工助剂、硬脂酸、氧化锌(锌白)、硫化促进剂和硫化剂,如果不损害本发明的效果,可以适当地

选择和包含它们。商购产品可以合适地用作这些配混剂。

[0155] 因为本发明的轮胎用橡胶组合物包含二氧化硅作为填料,所以优选包含硅烷偶联剂以改善二氧化硅的效果。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并噻唑基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫化物、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、和二甲氧基甲基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物。硅烷偶联剂的含量相对于100质量份二氧化硅优选在2质量份至20质量份的范围内,更优选在5质量份至15质量份的范围内。

[0156] 抗氧化剂的实例包括N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺(6C)、2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物(TMDQ)、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉(AW)、和N,N'-二苯基-对苯二胺(DPPD)。对抗氧化剂的含量没有特别限制,且该含量相对于100质量份的橡胶组分优选在0.1质量份至5质量份的范围内,更优选在1质量份至4质量份的范围内。

[0157] 蜡的实例包括石蜡和微晶蜡。对蜡的含量没有特别限制,且该含量相对于100质量份的橡胶组分优选在0.1质量份至5质量份的范围内,更优选在1质量份至4质量份的范围内。

[0158] 对氧化锌(锌白)的含量没有特别限制,且该含量相对于100质量份的橡胶组分优选在0.1质量份至10质量份的范围内,更优选在1质量份至8质量份的范围内。

[0159] 硫化促进剂的实例包括次磺酰胺系硫化促进剂、胍系硫化促进剂、噻唑系硫化促进剂、秋兰姆系硫化促进剂、和二硫代氨基甲酸盐系硫化促进剂。这些硫化促进剂可以单独使用或以两种以上的组合使用。对硫化促进剂的含量没有特别限制,且该含量相对于100质量份的橡胶组分优选在0.1质量份至5质量份的范围内,更优选在0.2质量份至4质量份的范围内。

[0160] 硫化剂的实例包括硫。以硫含量计的硫化剂的含量相对于100质量份的橡胶组分优选在0.1质量份至10质量份的范围内,并且更优选在1质量份至4质量份的范围内。

[0161] (轮胎用橡胶组合物的生产方法)

[0162] 对轮胎用橡胶组合物的生产方法没有特别限制。例如,轮胎用橡胶组合物可以通过将根据需要适当选择的各种组分与上述橡胶组分、树脂组分和填料共混,并进行捏合、加热、挤出和其它处理来生产。进一步,通过使获得的橡胶组合物硫化,可以获得硫化橡胶。

[0163] 对捏合的条件没有特别的限制,并且可以根据目的适当地选择各种条件,例如捏合装置的装料体积、转子的转速、冲压力、捏合温度和捏合时间、以及捏合装置的类型。捏合装置的实例包括通常用于捏合橡胶组合物的班伯里混合器、混杂器、捏合器和辊。

[0164] 对加热条件没有特别的限制,并且可以根据目的适当地选择各种条件,例如加热

温度、加热时间和加热装置。加热装置的实例包括通常用于加热橡胶组合物的加热辊机器。

[0165] 对挤出的条件没有特别的限制,并且可以根据目的适当地选择各种条件,例如挤出时间、挤出速度、挤出装置、和挤出温度。挤出装置的实例包括通常用于挤出橡胶组合物的挤出机。挤出温度可以适当地确定。

[0166] 对用于进行硫化的装置、方法、和条件等没有特别的限制,并且可以根据目的适当地选择。用于进行硫化的装置的实例包括使用模具的成形硫化机,其通常用于使橡胶组合物硫化。关于硫化条件,温度例如为约为100℃至190℃。

[0167] <胎面橡胶>

[0168] 本发明的胎面橡胶包含上述轮胎用橡胶组合物。因为本发明的胎面橡胶包含上述轮胎用橡胶组合物,所以可以使用胎面橡胶高度平衡轮胎的湿抓着性能与燃料效率和耐磨耗性。

[0169] 本发明的胎面橡胶可以施用于新轮胎或可以适用于翻新轮胎。

[0170] <轮胎>

[0171] 本发明的轮胎包括上述胎面橡胶。因为本发明的轮胎包括上述胎面橡胶,所以轮胎的湿抓着性能与燃料效率和耐磨耗性高度平衡。

[0172] 根据预期使用的轮胎类型,本方的轮胎可以通过首先使用未硫化橡胶组合物形成轮胎,然后使轮胎硫化,或者通过首先使用通过初步硫化过程等获得的半硫化橡胶形成轮胎,然后使轮胎完全硫化来获得。本发明的轮胎优选为充气轮胎。充气轮胎可以填充普通空气或具有调节的氧气分压的空气,或者可以填充惰性气体,例如氮气、氩气或氦气。

[0173] 实施例

[0174] 下面基于实施例更详细地描述本发明。本发明不以任何方式限于这些实施例。

[0175] <实施例和比较例>

[0176] 根据表1中列出的组成,混合和捏合各组分以制备实施例和比较例的橡胶组合物。表1中列出的橡胶组分的共混量是包括充油的量(the amount of oil extension)的值,并且作为在四舍五入到最接近的整数后的整数表示。

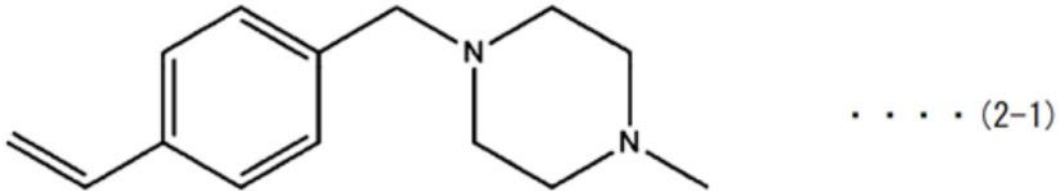
[0177] 将得到的实施例和比较例的橡胶组合物硫化,以得到硫化橡胶试验片。

[0178] 表1中的“两端改性SBR”和“改性SBR”在以下条件下制备。

[0179] (两端改性SBR的制备)

[0180] 首先,准备两个真空干燥的4L不锈钢压力容器。接下来,将944g环己烷、161g由以下化学式2-1表示的化合物、和86g四甲基乙二胺装入第一压力容器中,以产生第一反应溶液。同时,将318g 20重量%正丁基锂的液体和874g环己烷装入第二压力容器中,以产生第二反应溶液。此时,由以下化学式(2-1)表示的化合物、正丁基锂和四甲基乙二胺的摩尔比为1:1:1。每个压力容器的压力保持在7巴,并且在使用质量流量计的连续型反应器中,以1.0g/min的注入速率将第一反应溶液注入到第一连续通道中,并且以1.0g/min的注入速率将第二反应溶液注入到第二连续通道中。此时,连续型反应器的温度保持在-10℃,使用背压调节器将内部压力保持在3巴,并且在反应器中的停留时间调节到10分钟以内。当反应完成时,得到改性引发剂。

[0181]

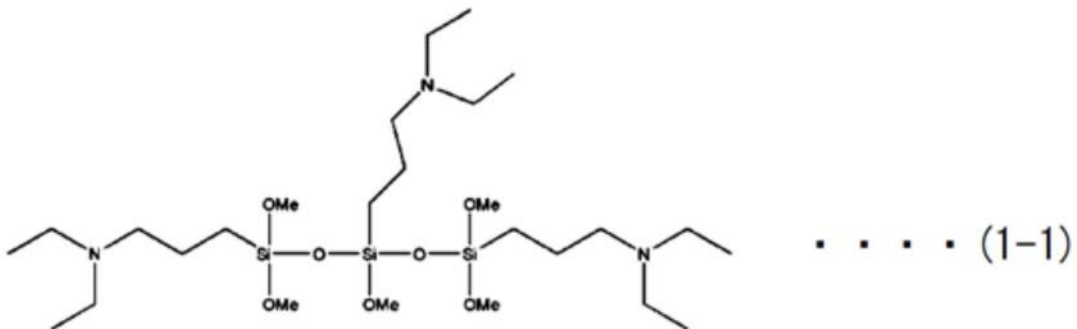


[0182] 接下来,以0.84kg/h的速率注入包含60重量%溶解在正己烷中的苯乙烯的苯乙烯溶液,以15.10kg/h的速率注入包含60重量%溶解在正己烷中的1,3-丁二烯的1,3-丁二烯溶液,以47.66kg/h的速率注入正己烷,以10kg/h的速率注入包含2.0重量%溶解在正己烷中的1,2-丁二烯的1,2-丁二烯溶液,以10.0g/h的速率注入作为极性添加剂的包含10重量%溶解在正己烷中的2,2-(二-(2-(四氢呋喃基)丙烷)的溶液,以292.50g/h的速率将上述生产例中生产的改性引发剂注入到其中三个反应器串联连接的连续反应器当中的第一反应器中。此时,第一反应器的温度保持在50℃,且当聚合转化率达到43%时,将聚合物通过输送管从第一反应器转移到第二反应器。

[0183] 随后,以0.68kg/h的速率将包含60重量%溶解在正己烷中的1,3-丁二烯的1,3-丁二烯溶液注入第二反应器中。此时,第二反应器的温度保持在65℃,且当聚合转化率达到95%时,将聚合物通过输送管从第二反应器转移到第三反应器。

[0184] 将聚合物从第二反应器转移到第三反应器,并将溶解作为改性剂的下式(1-1)的溶液装入第三反应器(改性剂:活化Li=1:1mol)。第三反应器的温度保持在65℃。

[0185]



[0186] 接下来,将以30%重量溶解的作为抗氧化剂的IR1520(BASF)的溶液以170g/h的速率注入从第三反应器排出的聚合溶液中并搅拌。结果,将获得的聚合物置于用蒸汽加热的水中并搅拌以除去溶剂,从而获得两端改性SBR的样品。

[0187] 作为测量所获得的两端改性SBR的微观结构的结果,苯乙烯含量为5质量%,丁二烯部分中的乙烯基含量为37%。此外,玻璃化转变温度为-65.86℃。

[0188] (改性SBR的生产例)

[0189] 内部容积为10L、内部高度(L)和内径(D)之间的比率(L/D)为4.0、并且在底部具有入口和在顶部具有出口的装有搅拌器的槽型反应器、即包括搅拌器和用于温度控制的夹套的槽型压力容器用作聚合反应器。然后,以17.2g/min、10.5g/min和145.3g/min的速率分别混合预先除去水的1,3-丁二烯、苯乙烯和正己烷。在用于将获得的混合溶液供给到反应器入口的管道中部设置的静态混合器中,以0.117mmol/min的速率添加用于进行钝化剩余杂质的处理的正丁基锂以混合,并且将所得混合溶液连续供给到反应器的底部。进一步,作为极性物质的2,2-双(2-(四氢呋喃基)丙烷(2,2-bis(2-oxolanyl) propane)和作为聚合引发剂的正丁基锂分别以0.019g/min和0.242mmol/min的速率供给到其中混合溶液由搅拌器刷

烈搅拌的聚合反应器的底部,以连续进行聚合反应。控制温度,使得反应器顶部的出口中的聚合物溶液的温度可以为75℃。当聚合充分稳定化时,在添加偶联剂之前,通过反应器顶部的出口取出少量的聚合溶液,以相对于100g所得聚合物为0.2g的量向其中添加抗氧化剂(BHT),然后除去溶剂。

[0190] 接下来,向从反应器出口流出的聚合物溶液,以0.0302mmol/min的速率连续添加作为偶联剂的稀释至2.74mmol/L的四(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1,3-丙二胺(在表中,缩写为“A”) (包含5.2ppm水的正己烷溶液),并且由于通过静态混合器而混合已经添加有偶联剂的聚合物溶液以引起偶联反应。这里,将偶联剂添加到从反应器出口流出的聚合物溶液中的时间为4.8分钟,温度为68℃,且聚合过程中的温度和添加改性剂的温度之间的差为7℃。向已经引起偶联反应的聚合物溶液中,以0.055g/min的速率连续添加相对于100g所得聚合物为0.2g的量的抗氧化剂(BHT) (正己烷溶液),以完成偶联反应。在添加抗氧化剂的同时,以相对于100g所得聚合物为10.0g的量连续添加油(由JX Nippon Mining&Metals Corporation生产的JOMO Process NC140),并通过静态混合器混合所得物。通过蒸汽汽提除去溶剂,获得改性SBR的样品。

[0191] 在改性SBR中,对应于从偶联剂的官能团数量和添加的偶联剂的量假定的分支数量的“分支度”是8(这也可以从收缩因子的值中确认),并且对应于通过从偶联剂的一个分子所具有的SiOR总数减去由反应减少的SiOR的数量获得的值的“SiOR残基的数量”是4。此外,改性SBR的玻璃化转变温度为-24℃。

[0192] <评价>

[0193] 用以下方法评价获得的硫化橡胶试验片的湿抓着性能和燃料效率。

[0194] (1) 湿抓着性能

[0195] 在温度为-5℃、应变为1%和频率为52Hz的条件下,使用粘弹性测量装置(由Rheometrics制造)测量试验片的损耗角正切( $\tan\delta$ )。评价结果表示为其中比较例1的 $\tan\delta$ 为100的指数。越大的指数表示越小的 $\tan\delta$ ,意味着燃料效率越优异。

[0196] (2) 燃料效率

[0197] 在温度为50℃、应变为1%和频率为52Hz的条件下,使用粘弹性测量装置(由Rheometrics制造)测量试验片的损耗角正切( $\tan\delta$ ),并计算测量值的倒数。评价结果表示为其中比较例1的 $\tan\delta$ 的倒数为100的指数。越大的指数表示越小的 $\tan\delta$ ,意味着燃料效率越优异。

[0198] (3) 耐磨耗性

[0199] 使用由Ueshima Seisakusho Co.,Ltd.制造的Lambourn磨耗测试仪将砂纸贴附至研磨轮,并且根据JIS K 6264-2:2005在室温下测量滑动率为5%、7%、10%、12%和15%的试样的磨耗量。在每个滑动率下,使用其中比较例1的磨耗量的倒数为100的以下表达式计算指数,并计算获得的指数的平均值。越大的指数表明越小的磨耗量,意味着耐磨耗性越优异。

[0200] 耐磨耗性指数 = { (比较例1试验片的磨耗量) / (各试验片的磨耗量) } × 100

[0201] (9) 总体评价

[0202] 通过组合湿抓着性能、燃料效率和耐磨耗性的评价值(指标)获得的值用作总体评价的指标。

[0203] 越大的总体评价指数表明总体评价越高。

[0204] [表1]

		比较例 1	实施例 1	实施例 2
[0205]	组成			
	两端改性 SBR*1	21	21	42
	未改性 SBR*2	-	110	83
	改性 SBR*3	88	-	-
	二氧化硅*4	80	80	80
	炭黑*5	5	5	5
	硅烷偶联剂 A*6	4.8	4.8	4.8
	硅烷偶联剂 B*7	7.2	7.2	7.2
	油*8	22	-	-
	氢化 C <sub>5</sub> 系树脂*9	10	10	10
	硬脂酸	1	1	1
	蜡*10	1.5	1.5	1.5
	抗氧化剂*11	2.72	2.72	2.72
硫化促进剂*12	4	3.5	4	
硫	2	2	2	
评价	湿抓着性能	100	100	81
	燃料效率	100	104	115
	耐磨耗性	100	104	148
	总体评价	300	308	344

[0206] \*1两端改性SBR:如上所述获得的两端改性SBR(两端改性SBR的制备),且共混量包括添加至100质量份两端改性SBR中的5质量份油

[0207] \*2未改性SBR:由JSR Corporation制造,产品名称“HP755B”,玻璃化转变温度:-19℃,且共混量包括添加至100质量份SBR中的37.5质量份油

[0208] \*3改性SBR:如上所述获得的改性SBR(改性SBR的制备),且共混量包括添加至100质量份改性SBR中的10质量份油

[0209] \*4填料:二氧化硅,由TOSOH SILICACORPORATION制造,产品名称“Nipsil AQ”

[0210] \*5炭黑:由Asahi Carbon Co.,Ltd.制造,产品名称“#80”

[0211] \*6硅烷偶联剂A:由EVONIK制造,产品名称“Si 69”

[0212] \*7硅烷偶联剂B:由EVONIK制造,产品名称“Si 363”

[0213] \*8油:由Idemitsu Kosan Co.,Ltd.制造,产品名称“Diana Process NH-70S”

[0214] \*9氢化C<sub>5</sub>系树脂:由Eastman制造,产品名称“注册商标Impera E1780”,软化点=130℃,重均分子量(Mw)=909g/mol

[0215] \*10蜡:由Seiko Chemical Co.,Ltd.制造的“SUNTIGHT A”

[0216] \*11抗氧化剂:包含6PPD的多种抗氧化剂,且共混量为总量

[0217] \*12硫化促进剂:包含DPG、CBS、和MBTS的多种硫化促进剂,且共混量为总量

[0218] 从表1中列出的结果可以理解,在根据本发明的实施例的橡胶组合中,湿抓着性能、燃料效率和耐磨耗性的总体评价比较例更优异,并且这些效果在根据本发明的实施例中高度平衡。

[0219] 产业上的可利用性

[0220] 根据本发明,可以提供能够高度平衡轮胎的湿抓着性能与燃料效率和耐磨耗性的轮胎用橡胶组合物,以及包含该橡胶组合物的胎面橡胶。

[0221] 此外,根据本发明,可以提供其中湿抓着性能与燃料效率和耐磨耗性高度平衡的轮胎。