



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108699258 B

(45)授权公告日 2019.09.17

(21)申请号 201780014052.6

(22)申请日 2017.08.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108699258 A

(43)申请公布日 2018.10.23

(30)优先权数据
2016-172020 2016.09.02 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.08.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/029072 2017.08.10

(87)PCT国际申请的公布数据
W02018/043088 JA 2018.03.08

(73)专利权人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 影山拓哉 杉本和志 印南享

(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

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
C08J 3/20(2006.01)
C08C 19/22(2006.01)
C08K 5/31(2006.01)
C08K 5/548(2006.01)
C08L 7/00(2006.01)
C08L 9/00(2006.01)

(56)对比文件
WO 2012/043855 A1,2012.04.05,
WO 2015/190519 A1,2015.12.17,
WO 2016/039276 A1,2016.03.17,
WO 2015/190504 A1,2015.12.17,
审查员 李曦

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称
硫化橡胶组合物及其制造方法

(57)摘要
一种硫化橡胶组合物的制造方法,其具有如下工序:第1混炼工序,得到混炼物,所述混炼物含有:包含选自由天然橡胶及合成橡胶组成的组中的至少1种的橡胶成分、包含无机填充材料的填充材料、及含硫硅烷偶联剂;第2混炼工序,在前述混炼物中添加硫和硫化促进剂,进行混炼,得到未硫化的橡胶组合物;及硫化工序,对前述未硫化的橡胶组合物进行硫化,得到玻璃化转变温度为-30℃~0℃的硫化橡胶组合物,前述第1混炼工序中,添加规定的氨基胍类,进行混炼。

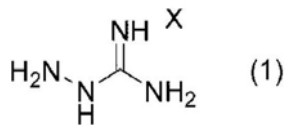
1. 一种硫化橡胶组合物的制造方法,其具有如下工序:

第1混炼工序,得到混炼物,所述混炼物含有:包含选自由天然橡胶及合成橡胶组成的组中的至少1种的橡胶成分、包含无机填充材料的填充材料、及含硫硅烷偶联剂;

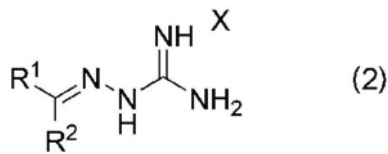
第2混炼工序,在所述混炼物中添加硫和硫化促进剂,进行混炼,得到未硫化的橡胶组合物;及

硫化工序,对所述未硫化的橡胶组合物进行硫化,得到玻璃化转变温度为 -30°C 以上且 0°C 以下的硫化橡胶组合物,

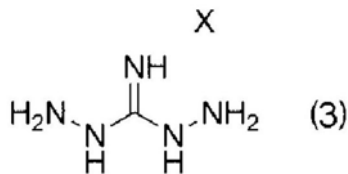
所述第1混炼工序中,添加选自由下述式(1)、(2)及(3)所示的化合物组成的组中的至少1种,进行混炼,



式(1)中,X为与胍部位形成盐的酸,



式(2)中,X为与胍部位形成盐的酸, R^1 及 R^2 各自独立地为选自由碳数1~18的烷基、环烷基、芳基、烷基芳基及烯基、以及氢原子组成的组中的任意者,所述碳数1~18的烷基、环烷基、芳基、烷基芳基及烯基均任选具有1个以上包含选自由硫原子、氮原子及氧原子组成的组中的1种以上的取代基,



式(3)中,X为与胍部位形成盐的酸,

所述无机填充材料不包括炭黑。

2. 根据权利要求1所述的硫化橡胶组合物的制造方法,其中,所述无机填充材料包含二氧化硅。

3. 根据权利要求1或2所述的硫化橡胶组合物的制造方法,其中,所述第1混炼工序中的为了得到所述混炼物而使用的混炼装置内的最高温度为 120°C 以上且 190°C 以下。

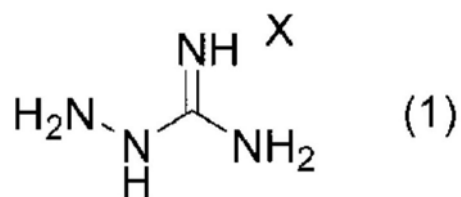
4. 根据权利要求1或2所述的硫化橡胶组合物的制造方法,其中,在所述第1混炼工序中,添加选自由所述式(1)、(2)及(3)所示的化合物组成的组中的至少1种时的、为了得到所述混炼物而使用的混炼装置内的温度为 120°C 以下。

5. 根据权利要求3所述的硫化橡胶组合物的制造方法,其中,在所述第1混炼工序中,添加选自由所述式(1)、(2)及(3)所示的化合物组成的组中的至少1种时的、为了得到所述混炼物而使用的混炼装置内的温度为 120°C 以下。

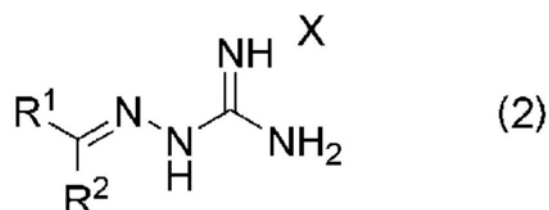
6. 一种硫化橡胶组合物,其含有:包含选自由天然橡胶及合成橡胶组成的组中的至少1种的橡胶成分、无机填充材料、含硫硅烷偶联剂、选自由下述式(1)、(2)及(3)所示的化合物

组成的组中的至少1种、硫、以及硫化促进剂，

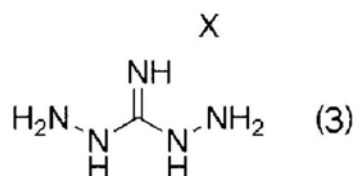
所述硫化橡胶组合物的玻璃化转变温度为-30℃以上且0℃以下，



式(1)中,X为与胍部位形成盐的酸，



式(2)中,X为与胍部位形成盐的酸,R¹及R²各自独立地为选自由碳数1~18的烷基、环烷基、芳基、烷基芳基及烯基、以及氢原子组成的组中的任意者,所述碳数1~18的烷基、环烷基、芳基、烷基芳基及烯基均任选具有1个以上包含选自由硫原子、氮原子及氧原子组成的组中的1种以上的取代基，



式(3)中,X为与胍部位形成盐的酸，

所述无机填充材料不包括炭黑。

7. 根据权利要求6所述的硫化橡胶组合物,其中,所述无机填充材料包含二氧化硅。

硫化橡胶组合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硫化橡胶组合物及其制造方法。

背景技术

[0002] 以往以来,作为以硫化促进剂以外的用途包含胍化合物的橡胶组合物,已知有专利文献1~3中所记载的橡胶组合物。专利文献1中,为了提供不使橡胶物性降低、耐热老化性优异的橡胶组合物,提出了一种橡胶组合物,所述橡胶组合物的特征在于,含有:包含选自天然橡胶及合成橡胶组成的组中的至少1种的橡胶成分100重量份、和选自具有特定结构的化合物(A)中的至少1种0.05~20重量份,作为该化合物(A)的1种,示出了氨基胍等胍化合物。

[0003] 另外,专利文献2中,为了解决储藏固化的问题,提供实现长期的恒粘度化、并且含有显著减少了臭气的天然橡胶的橡胶组合物及天然橡胶的恒粘度化及臭气抑制方法,提出了含有天然橡胶和氨基胍化合物的橡胶组合物。

[0004] 进而,专利文献3中,提出了通过对橡胶成分、二氧化硅及硅烷偶联剂进行混炼的母料混炼阶段配混二苯基胍来提高二氧化硅与硅烷偶联剂的反应率、改良耐磨耗性的制造方法。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2001-139728号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2015/093391号

[0009] 专利文献3:国际公开第2008/123306号

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 另外,以往以来,已知对轮胎中使用的橡胶组合物例如添加二氧化硅等无机填充材料、或添加硅烷偶联剂,以满足各种要求。为了将添加有这些的橡胶组合物用于轮胎中,要求进一步提高滚动阻力和湿抓着性能这两者。而且,为了应对该要求,必须提高橡胶组合物的0℃下的损耗角正切从而增大湿抓着性能,并且降低60℃下的损耗角正切从而降低滚动阻力。

[0012] 本发明是鉴于上述实际情况而作出的,其目的在于,提供能够提高0℃下的损耗角正切、并且降低60℃下的损耗角正切的硫化橡胶组合物的制造方法及其硫化橡胶组合物,所述硫化橡胶组合物包含:天然橡胶和/或合成橡胶、无机填充材料、及硅烷偶联剂。

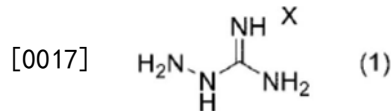
[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人等为了实现上述目的反复进行了深入研究。具体而言,详细地对硫化橡胶组合物的0℃及60℃下的损耗角正切进行了研究,结果发现,若对在规定的范围内具有其他某一物性的硫化橡胶组合物添加特定的化合物,则能够控制0℃及60℃下的损耗角正切,

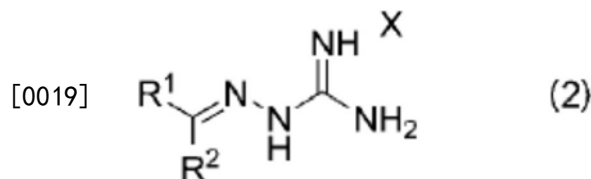
从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明如下所述。

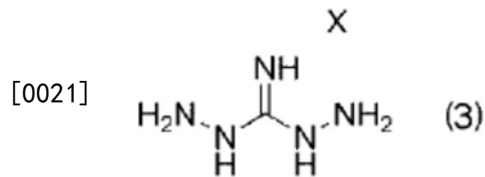
[0016] [1]一种硫化橡胶组合物的制造方法,其具有如下工序:第1混炼工序,得到混炼物,所述混炼物含有:包含选自由天然橡胶及合成橡胶组成的组中的至少1种的橡胶成分、包含无机填充材料的填充材料、及含硫硅烷偶联剂;第2混炼工序,在前述混炼物中添加硫和硫化促进剂,进行混炼,得到未硫化的橡胶组合物;及硫化工序,对前述未硫化的橡胶组合物进行硫化,得到玻璃化转变温度为 $-30^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ 的硫化橡胶组合物,前述第1混炼工序中,添加选自由下述式(1)、(2)及(3)所示的化合物组成的组中的至少1种,进行混炼。



[0018] (式中,X为与胍部位形成盐的酸。)



[0020] (式中,X为与胍部位形成盐的酸, R^1 及 R^2 各自独立地为选自由碳数1~18的烷基、环烷基、芳基、烷基芳基及烯基(这些基团均任选具有1个以上包含选自由硫原子、氮原子及氧原子组成的组中的1种以上的取代基。)、以及氢原子组成的组中的任意者。)



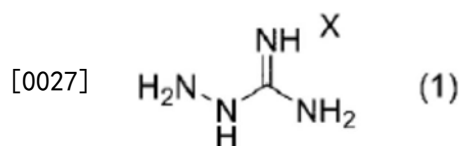
[0022] (式中,X为与胍部位形成盐的酸。)

[0023] [2]根据[1]所述的硫化橡胶组合物的制造方法,其中,前述无机填充材料包含二氧化硅。

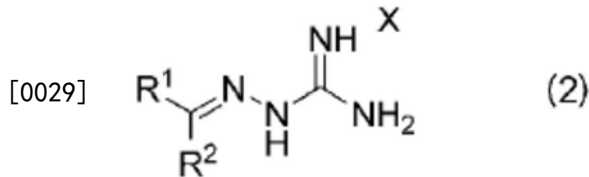
[0024] [3]根据[1]或[2]所述的硫化橡胶组合物的制造方法,其中,前述第1混炼工序中的为了得到前述混炼物而使用的混炼装置内的最高温度为 $120\sim 190^{\circ}\text{C}$ 。

[0025] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的硫化橡胶组合物的制造方法,其中,在前述第1混炼工序中,添加选自由前述式(1)、(2)及(3)所示的化合物组成的组中的至少1种时的、为了得到前述混炼物而使用的混炼装置内的温度为 120°C 以下。

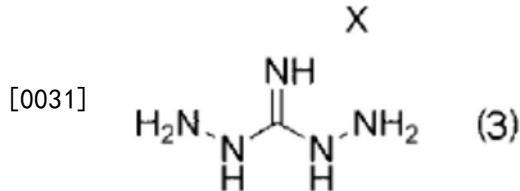
[0026] [5]一种硫化橡胶组合物,其含有:包含选自由天然橡胶及合成橡胶组成的组中的至少1种的橡胶成分、无机填充材料、含硫硅烷偶联剂、选自由下述式(1)、(2)及(3)所示的化合物组成的组中的至少1种、硫、以及硫化促进剂,所述硫化橡胶组合物的玻璃化转变温度为 -30°C 以上且 0°C 以下。



[0028] (式中,X为与胍部位形成盐的酸。)



[0030] (式中,X为与胍部位形成盐的酸,R¹及R²各自独立地为选自由碳数1~18的烷基、环烷基、芳基、烷基芳基及烯基(这些基团均任选具有1个以上包含选自由硫原子、氮原子及氧原子组成的组中的1种以上的取代基。)、以及氢原子组成的组中的任意者。)



[0032] (式中,X为与胍部位形成盐的酸。)

[0033] [6]根据[5]所述的硫化橡胶组合物,其中,前述无机填充材料包含二氧化硅。

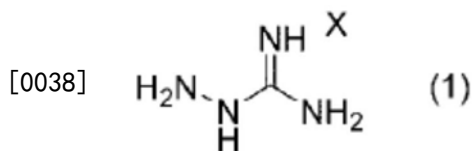
[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明,可以提供能够提高0℃下的损耗角正切、并且降低60℃下的损耗角正切的硫化橡胶组合物的制造方法及其硫化橡胶组合物,所述硫化橡胶组合物包含:天然橡胶和/或合成橡胶、无机填充材料、及硅烷偶联剂。

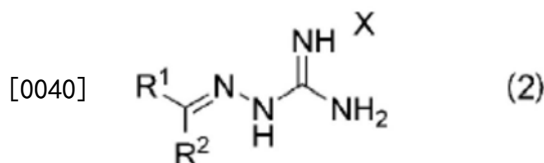
具体实施方式

[0036] 以下,详细地对用于实施本发明的方式(以下,简称为“本实施方式”)进行说明,但本发明并不限于下述本实施方式。本发明在不脱离其主旨的范围内可以进行各种变形。

[0037] 本实施方式的硫化橡胶的制造方法具有如下工序:第1混炼工序,得到混炼物,所述混炼物含有:包含选自由天然橡胶及合成橡胶组成的组中的至少1种的橡胶成分、包含无机填充材料的填充材料、及含硫硅烷偶联剂;第2混炼工序,在上述混炼物中添加硫和硫化促进剂,进行混炼,得到未硫化的橡胶组合物;及硫化工序,对上述未硫化的橡胶组合物进行硫化,得到玻璃化转变温度为-30℃以上且0℃以下的硫化橡胶组合物,第1混炼工序中,添加选自由下述式(1)、(2)及(3)所示的化合物组成的组中的至少1种(以下,也称为“氨基胍类”),进行混炼。

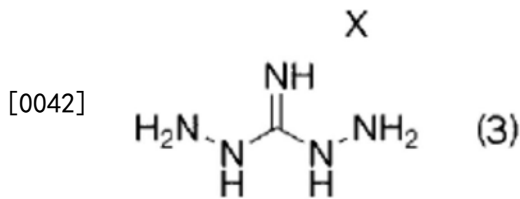


[0039] 此处,式中,X为与胍部位形成盐的酸。



[0041] 此处,式中,X为与胍部位形成盐的酸,R¹及R²各自独立地为选自由碳数1~18的烷

基、环烷基、芳基、烷基芳基及烯基、以及氢原子组成的组中的任意者。上述基团均任选具有1个以上包含选自由硫原子、氮原子及氧原子组成的组中的1种以上的取代基。



[0043] 此处,式中,X为与胍部位形成盐的酸。

[0044] 另外,通过上述制造方法得到的本实施方式的硫化橡胶组合物含有:包含选自由天然橡胶及合成橡胶组成的组中的至少1种的橡胶成分、无机填充材料、含硫硅烷偶联剂、选自由上述式(1)、(2)及(3)所示的化合物组成的组中的至少1种、硫、及硫化促进剂,该硫化橡胶组合物的玻璃化转变温度为 -30°C 以上且 0°C 以下。

[0045] 第1混炼工序中,对包含选自由天然橡胶及合成橡胶组成的组中的至少1种的橡胶成分、包含无机填充材料的填充材料、含硫硅烷偶联剂、及选自由上述式(1)、(2)及(3)所示的化合物组成的组中的至少1种进行混炼,得到混炼物。

[0046] 本实施方式中,可以使用天然橡胶、合成橡胶、及这两者中的任意者。作为天然橡胶,没有特别限定,使天然橡胶胶乳凝固、干燥而得到的片状橡胶或块状橡胶中的任意形状均可以作为原料使用。作为片状橡胶,没有特别限定,可列举出根据“天然橡胶各种等级品的国际品质包装基准”(通称绿皮书)的分级分类的、边用烟熏胶片边使其干燥而成的棱烟胶片(ribbed smoked sheet,RSS)、使胶片热风干燥而成的风干胶片(air dried sheet,ADS)、及对凝固物进行充分水洗并用热风使其干燥而成的绉胶片(crepe)。除此以外,TC橡胶(工艺分级橡胶,Technically Classified Rubber)、SP橡胶(超级加工橡胶,Super Processing Rubber)、MG橡胶、PP绉片、软化剂及塑解剂添加橡胶也可以作为上述片状橡胶而列举出。作为块状橡胶,没有特别限定,可列举出马来西亚的SMR(标准马来西亚橡胶,Standard Malaysian Rubber)、印度尼西亚的SIR、泰国的TTR、斯里兰卡的SCR、及新加坡的SSR。这些天然橡胶原材料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0047] 另外,作为天然橡胶,也可以使用将天然橡胶胶乳氧化后凝固而成的橡胶。天然橡胶胶乳可以通过公知的方法进行氧化。例如,可以按照日本特开平8-81505号公报的记载,使以1.0质量%以上且30质量%以下的比率溶解于有机溶剂而成的天然橡胶胶乳在金属系氧化催化剂的存在下利用空气进行氧化。另外,也可以如日本特开平9-136903号公报中所记载那样,在天然橡胶胶乳中添加羰基化合物而将天然橡胶胶乳氧化。利用空气进行氧化的情况下,如日本特开平9-136903号公报中所记载那样,为了促进空气氧化,也可以在自由基产生剂的存在下进行氧化。作为自由基产生剂,没有特别限定,可以适当地使用选自由过氧化物系自由基产生剂、氧化还原系自由基产生剂及偶氮系自由基产生剂组成的组中的1种以上。

[0048] 作为合成橡胶,没有特别限定,例如可列举出1,4-聚丁二烯、1,2-聚丁二烯、1,4-聚异戊二烯、3,4-聚异戊二烯、苯乙烯丁二烯橡胶、末端改性苯乙烯丁二烯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、乙烯丙烯橡胶及乙烯丙烯二烯橡胶那样的分子内具有双键的二烯系橡胶。从更有效且可靠地发挥本发明的作用效果的观点出发,合成橡胶优选包含选自由苯乙烯丁二烯橡胶及末端改性苯乙烯丁二烯橡胶组成的组中的1种以上。合成橡胶可以通过常规方法来

合成,也可以获得市售品。合成橡胶可以单独使用1种、或组合使用2种以上。

[0049] 本实施方式中的无机填充材料的材质为包含选自自由硅、典型金属或过渡金属的氧化物或氢氧化物及它们的水合物、以及典型金属或过渡金属的碳酸盐或硅酸盐组成的组中的至少1种的无机化合物。

[0050] 作为无机填充材料,具体而言,只要为本领域中使用的无机填充材料,就没有特别限定。需要说明的是,后述的炭黑不包括在此处所说的无机填充材料中,不符合无机填充材料。无机填充材料大致分为表面可以具有活性的二氧化硅、表面处理粘土那样的加强性填充材料;和碳酸钙、粘土及滑石那样的非加强性填充材料。作为无机填充材料的具体例,可列举出二氧化硅、氧化铝及氧化锌(锌白)那样的氧化物、碳酸钙及碳酸镁那样的碳酸盐、氢氧化铝那样的氢氧化物、以及、硅酸铝(粘土)、硅酸镁(滑石)及硅酸钙那样的硅酸盐。若考虑与改性橡胶的相互作用,则无机填充材料优选为加强性填充材料、更优选为二氧化硅。作为二氧化硅,没有特别限定,例如可以使用湿式二氧化硅(含水硅酸)及干式二氧化硅(无水硅酸)。另外,锌白也可以作为硫化促进助剂而起作用。无机填充材料可以单独使用1种、或组合使用2种以上。

[0051] 作为无机填充材料使用二氧化硅的情况下,其BET比表面积优选为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $350\text{m}^2/\text{g}$ 以下。二氧化硅的BET比表面积为该范围时,有二氧化硅的粒径变为更适当的范围,硫化橡胶组合物的拉伸强度提高,滞后损耗降低的倾向。BET比表面积可以依据JIS Z 8830:2013进行测定。

[0052] 作为本实施方式的制造方法中使用的填充材料,除了上述无机填充材料以外,为了提高加强效果,还可以使用炭黑。需要说明的是,炭黑为与上述无机填充材料不同的填充材料,与无机填充材料明确区别开。作为炭黑,没有特别限定,例如可列举出GPF、FEF、SRF、HAF、ISAF及SAF等各种等级的炭黑。

[0053] 本实施方式的制造方法中使用的无机填充材料与炭黑的合计用量没有特别限定。其中,从得到提高 0°C 下的损耗角正切的效果及降低 60°C 下的损耗角正切的效果、以及加强效果、而不使加工性恶化的观点出发,其合计含量相对于橡胶成分100质量份优选处于5.0质量份以上且100质量份以下的范围、更优选处于20质量份以上且80质量份以下的范围、进一步优选处于50质量份以上且80质量份以下的范围。

[0054] 作为本实施方式的含硫硅烷偶联剂,只要为分子内具有硫原子的硅烷偶联剂,就没有特别限定。从更有效且可靠地发挥本发明的作用效果的观点出发,含硫硅烷偶联剂优选选自自由多硫化物系硅烷偶联剂及硫酯系硅烷偶联剂组成的组中的1种以上。作为这样的硅烷偶联剂,例如可列举出下述式(14a)及(14b)所示的化合物。

[0055] $(\text{R}^3\text{O})_{3-x}(\text{R}^4)_x\text{SiR}^5\text{S}_y\text{R}^5\text{Si}(\text{OR}^3)_{3-z}(\text{R}^4)_z$ (14a)

[0056] 此处,式中, R^3 任选彼此相同或不同、各自为碳数1~8的直链、环状或支链烷基或者碳数2~8的直链或支链烷氧基烷基, R^4 任选彼此相同或不同、各自为碳数1~8的直链、环状或支链烷基, R^5 任选彼此相同或不同、各自为碳数1~8的直链或支链亚烷基,y以平均值计为2~6,x及z任选彼此相同或不同、各自以平均值计为0~3,但是,x及z两者均为3的情况除外。

[0057] $(\text{R}^6)_p(\text{R}^7)_q(\text{R}^8)_r\text{SiR}^9\text{SC}(=\text{O})\text{R}^{10}$ (14b)

[0058] 此处,式中, R^6 为选自 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $\text{R}^{11}\text{O}-$ 、 $\text{R}^{11}\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{C}=\text{NO}-$ 、 $\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{CNO}-$ 、

$R^{11}R^{12}N-$ 及 $-(OSiR^{11}R^{12})_h(OSiR^{11}R^{12}R^{13})$ 的1价的基团(R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 任选彼此相同或不同、各自为氢原子或碳数1~18的1价的烃基, h 以平均值计为1~4。), R^7 为 R^6 、氢原子或碳数1~18的1价的烃基, R^8 为 R^6 、 R^7 、氢原子或 $-[O(R^{14}O)_j]_{0.5}-$ (R^{14} 为碳数1~18的亚烷基, j 为1~4的整数。), R^9 表示碳数1~18的2价的烃基, R^{10} 表示碳数1~18的1价的烃基, p 、 q 及 r 满足 $p+q+2r=3$ 、 $0\leq p\leq 3$ 、 $0\leq q\leq 2$ 、 $0\leq r\leq 1$ 的关系。

[0059] 作为这样的硅烷偶联剂,更具体而言,可列举出双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、3-己酰基硫代丙基三乙氧基硅烷、3-辛酰基硫代丙基三乙氧基硅烷、3-癸酰基硫代丙基三乙氧基硅烷、3-月桂酰基硫代丙基三乙氧基硅烷、2-己酰基硫代乙基三乙氧基硅烷、2-辛酰基硫代乙基三乙氧基硅烷、2-癸酰基硫代乙基三乙氧基硅烷、2-月桂酰基硫代乙基三乙氧基硅烷、3-己酰基硫代丙基三甲氧基硅烷、3-辛酰基硫代丙基三甲氧基硅烷、3-癸酰基硫代丙基三甲氧基硅烷、3-月桂酰基硫代丙基三甲氧基硅烷、2-己酰基硫代乙基三甲氧基硅烷、2-辛酰基硫代乙基三甲氧基硅烷、2-癸酰基硫代乙基三甲氧基硅烷、2-月桂酰基硫代乙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、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、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酰基一硫化物、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、3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酰基一硫化物、双(3-单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(3-单甲氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-单甲氧基二甲基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-单甲氧基二甲基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(2-单乙氧基二甲基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(2-单乙氧基二甲基甲硅烷基乙基)三硫化物、双(2-单乙氧基二甲基甲硅烷基乙基)二硫化物、双(3-单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)三硫化物、双(3-单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)三硫化物、及双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)二硫化物。这些当中,从更有效且可靠地发挥本发明的作用效果的观点出发,优选上述式(14a)所示的化合物,更优选双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(3-单甲氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-单甲氧基二甲基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-单甲氧基二甲基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(2-单乙氧基二甲基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(2-单乙氧基二甲基甲硅烷基乙基)三硫化物、双(2-单乙氧基二甲基甲硅烷基乙基)二硫化物、双(3-单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)三硫化物、双(3-单乙氧基二甲基甲硅烷基丙基)三硫化物、及双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)二硫化物。

[0060] 从更有效且可靠地发挥本发明的作用效果的观点出发,含硫硅烷偶联剂的用量相

对于上述无机填充材料100质量份优选为1质量份以上且20质量份以下、更优选为3质量份以上且15质量份以下、进一步优选为5质量份以上且10质量份以下。含硫硅烷偶联剂可以单独使用1种、或组合使用2种以上。

[0061] 作为氨基胍类,可列举出选自上述式(1)、(2)及(3)所示的化合物组成的组中的1种以上。上述式(1)中的X只要为能与胍部位形成盐的酸即可,对其种类没有限定,例如可列举出有机酸(例如乙酸、草酸及对甲苯磺酸)、以及无机酸(例如氯化氢、溴化氢、碘化氢、硝酸、硫酸、磷酸、碳酸、氨基磺酸、高氯酸、硅酸、硼酸及苯基膦酸)。这样的酸可以单独使用1种、或组合使用2种以上。

[0062] 对于上述式(1)所示的化合物,由于其分子内存在的多个氮原子,共轭酸的正电荷被分散稳定化,因此显示出强的碱性,通常以与酸的复合体(盐)而存在。作为上述式(1)所示的化合物,例如可列举出氨基胍碳酸盐(熔点162°C(分解))、氨基胍盐酸盐(熔点165°C)、氨基胍氢碘酸盐(熔点115°C~118°C)、氨基胍氢溴酸盐、氨基胍半硫酸盐(熔点207°C)、氨基胍硝酸盐(熔点145°C~147°C)、氨基胍草酸盐(熔点209°C)、氨基胍磷酸盐(熔点144°C)、氨基胍乙酸盐、氨基胍氨基磺酸盐、氨基胍高氯酸盐、氨基胍硅酸盐、氨基胍硼酸盐、及氨基胍苯基膦酸盐。这些当中,从更有效且可靠地发挥本发明的作用效果的观点出发,优选氨基胍碳酸盐、氨基胍盐酸盐、氨基胍磷酸盐及氨基胍乙酸盐,更优选氨基胍碳酸盐。

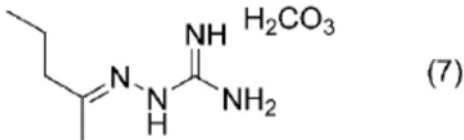
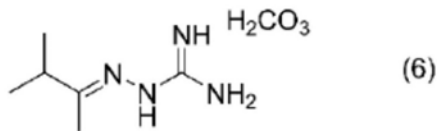
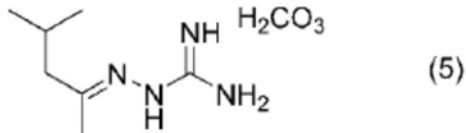
[0063] 上述式(1)所示的化合物可以通过公知的方法得到,也可以获得市售品。

[0064] 上述式(2)中的X只要为能与胍部位形成盐的酸即可,对其种类没有特别限定。作为能与胍部位形成盐的酸,例如可列举出乙酸、草酸及苯基膦酸那样的有机酸、以及盐酸、硫酸、碳酸、硝酸、磷酸、氢溴酸、氢碘酸、氢溴酸、氨基磺酸、高氯酸、硅酸及硼酸那样的无机酸。这些当中,优选原料化合物的胍盐的商业上容易获得的盐酸、硫酸、碳酸及硝酸,从制造时的纯化的容易性出发,更优选碳酸。这些酸可以单独使用1种、或组合使用2种以上。

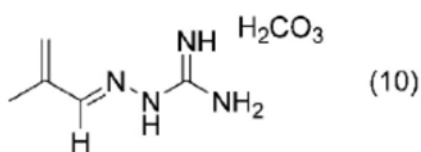
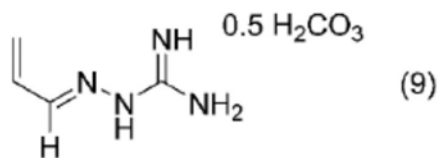
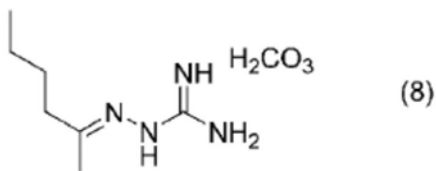
[0065] R^1 及 R^2 各自独立地为选自碳数1~18的烷基、碳数1~18的环烷基、碳数1~18的芳基、碳数1~18的烷基芳基、及碳数1~18的烯基、以及氢原子组成的组中的任1种以上。上述基团均任选具有1个以上包含选自硫原子、氮原子及氧原子组成的组中的1种以上的取代基。对于 R^1 及 R^2 ,这些当中,优选为氢原子、碳数1~5的烷基或碳数1~5的烯基、更优选为碳数1~5的烷基或氢原子、进一步优选为碳数1~4的烷基或氢原子。作为这样的取代基的具体例,例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、2-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、乙烯基、1-甲基乙烯基、1-乙基乙烯基、1-丙基乙烯基、2-甲基乙烯基、2-乙基乙烯基、2-丙基乙烯基、苯基、苄基、对甲氧基苄基、对二甲基氨基苄基、对羟基苄基、苄乙基、二苯基甲基、甲苯基、邻二甲苯基、环丙基、环丁基、环戊基及环己基。这些当中,从更有效且可靠地发挥本发明的作用效果的观点出发,优选甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、乙烯基、1-甲基乙烯基、1-乙基乙烯基、2-甲基乙烯基、及2-乙基乙烯基,更优选甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、乙烯基、1-甲基乙烯基、1-乙基乙烯基、2-甲基乙烯基、及2-乙基乙烯基。

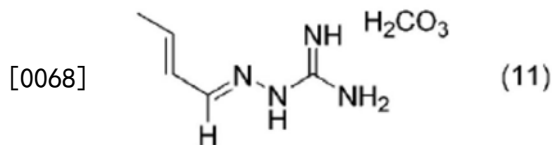
[0066] 作为本实施方式的上述式(2)所示的化合物,具体而言,可列举出乙叉基氨基胍盐、丙叉基氨基胍盐、丁叉基氨基胍盐、3-甲基丁叉基氨基胍盐、1-甲基乙叉基氨基胍盐、1-

甲基丙叉基氨基胍盐、1-甲基丁叉基氨基胍盐、1-乙基丙叉基氨基胍盐、1-异丙基-2-甲基丙叉基氨基胍盐、戊叉基氨基胍盐、1,3-二甲基丁叉基氨基胍盐、1,2-二甲基丙叉基氨基胍盐、1-甲基丁叉基氨基胍盐、1-甲基戊叉基氨基胍盐、2-甲基丙叉基氨基胍盐、1-甲基己叉基氨基胍盐、芳叉基氨基胍盐、2-甲基芳叉基氨基胍盐、2-亚丁烯基氨基胍盐、2,6-二甲基-4-庚叉基氨基胍盐、2-呋喃基甲叉基氨基胍盐、苄叉基氨基胍盐、4-二甲基氨基苯基亚甲基氨基胍盐、4-甲氧基苯基亚甲基氨基胍盐、4-羟基苯基亚甲基氨基胍盐、1-苯基乙叉基氨基胍盐、1-甲基-3-苯基芳叉基氨基胍盐、二苯基亚甲基氨基胍盐、及1-(2,4-二羟基苯基)苄叉基氨基胍盐。这些当中,作为优选的化合物,可列举出下述式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)及(11)所示的化合物。



[0067]





[0069] 上述式(2)所示的化合物可以通过公知的方法得到,例如,可以通过国际公开第2015/190504号中记载的方法来制造。另外,上述式(2)所示的化合物可以单独使用1种、或组合使用2种以上。

[0070] 上述式(3)中,X为与胍部位形成盐的酸。该酸只要为能与胍部位形成盐的酸即可,对其种类没有特别限定。作为能与胍部位形成盐的酸,例如可列举出乙酸、草酸及苯基膦酸那样的有机酸、以及盐酸、硫酸、碳酸、硝酸、磷酸、氢溴酸、氢碘酸、氨基磺酸、高氯酸、硅酸及硼酸那样的无机酸。这些当中,优选原料化合物的胍盐的商业上容易获得的盐酸、硫酸、碳酸及硝酸,从制造时的纯化的容易性出发,更优选碳酸。这些酸可以单独使用1种、或组合使用2种以上。

[0071] 对于上述式(3)所示的化合物,通过该分子内存在的多个氮原子,共轭酸的正电荷被共振稳定化,因此显示出强的碱性,通常以与酸的复合体(盐)而存在。作为上述式(3)所示的化合物,没有特别限定,例如可列举出1,3-二氨基胍盐酸盐、1,3-二氨基胍氢碘酸盐、1,3-二氨基胍氢溴酸盐、1,3-二氨基胍硫酸盐、1,3-二氨基胍硝酸盐、1,3-二氨基胍草酸盐、1,3-二氨基胍磷酸盐、1,3-二氨基胍碳酸盐、1,3-二氨基胍乙酸盐、1,3-二氨基胍氨基磺酸盐、1,3-二氨基胍高氯酸盐、1,3-二氨基胍硅酸盐、1,3-二氨基胍硼酸盐、及1,3-二氨基胍苯基膦酸盐。这些当中,优选商业上容易获得的1,3-二氨基胍盐酸盐、1,3-二氨基胍硫酸盐、1,3-二氨基胍碳酸盐、及1,3-二氨基胍硝酸盐,从制造时的纯化的容易性出发,优选1,3-二氨基胍盐酸盐、及1,3-二氨基胍碳酸盐。

[0072] 上述式(3)所示的化合物可以通过公知的方法得到,也可以获得市售品。另外,上述式(3)所示的化合物可以单独使用1种、或组合使用2种以上。

[0073] 氨基胍类的用量相对于橡胶成分的总量(100质量%),优选为0.01质量%以上且10质量%以下、更优选为0.1质量%以上且3.0质量%以下、进一步优选为0.2质量%以上且2.0质量%以下、特别优选为0.3质量%以上且1.0质量%以下。

[0074] 作为第1混炼工序中使用的混炼装置,没有特别限定,例如可列举出Laboplasto mill、班伯里密炼机、强力混合机、密炼机(internal mixer)、辊、Kneader ruder、双螺杆挤出机、及混合辊。

[0075] 另外,作为第1混炼工序中的混炼条件,没有特别限定,通常,混炼温度(混炼装置内的各材料的温度)优选为80℃以上且200℃以下、更优选为110℃以上且180℃以下。从更有效且可靠地发挥本发明的作用效果的观点出发,第1混炼工序中的混炼装置内的最高温度优选为120℃以上且190℃以下、更优选为130℃以上且170℃以下、进一步优选为140℃以上且160℃以下。从同样的观点出发,第1混炼工序中,添加氨基胍类时的混炼装置内的温度优选为140℃以下、进一步优选为110℃以下。另一方面,添加氨基胍类时的混炼装置内的温度可以为5℃以上、可以为10℃以上、也可以为15℃以上。

[0076] 另外,对向混炼装置投入各材料的顺序没有特别限定,例如,可以将全部材料一次性投入至混炼装置进行混合后进行混炼。或者也可以将各材料在各自的时机投入至混炼装置,该情况下,对已经投入的材料的混合物或混炼物进一步添加另一材料。另外,对各材料

的投入方法没有特别限定,例如可列举出,直接投入固体或粉体的方法、分散于分散介质制成悬浮液而投入的方法、及溶解于溶剂制成溶液或乳浊液而投入的方法。

[0077] 另外,对混炼时间、混合器转速没有特别限定,只要能够将所配混的成分均匀地混合即可,根据使用的混炼装置来适宜决定即可。若鉴于制造效率,则混炼时间优选为1分钟以上且10分钟以下、更优选为2分钟以上且7分钟以下。天然橡胶的情况下,由于有伴随着混炼分子量降低的倾向,因此设定条件以成为期望的分子量。

[0078] 第2混炼工序中,在经由第1混炼工序得到的混炼物中添加硫和硫化促进剂,进行混炼,得到未硫化的橡胶组合物。

[0079] 硫作为硫化剂而使用,可以适宜使用通常本领域中使用的硫。包含硫的硫化剂的用量相对于橡胶成分100质量份优选为0.1质量份以上且5.0质量份以下、更优选为0.5质量份以上且3.0质量份以下。通过使包含硫的硫化剂的用量为0.1质量份以上,从而有获得更充分的硫化的倾向,另外,通过使包含硫的硫化剂的含量为5.0质量份以下,从而有能够抑制所谓焦烧时间变短和橡胶在混炼中烧焦的倾向。另外,硫化剂中的硫的比率相对于硫化剂的整体量(100质量%)优选为50质量%以上且100质量%以下、更优选为75质量%以上且100质量%以下、进一步优选为90质量%以上且100质量%以下、更进一步优选为95质量%以上且100质量%以下、特别优选为98质量%以上且100质量%以下。

[0080] 作为硫化促进剂的种类,没有特别限定,例如可列举出巯基苯并噻唑、2,2'-二苯并噻唑基二硫化物等噻唑系、N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺、N,N'-二环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺、N'-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺等次磺酰胺系、四甲基秋兰姆二硫化物、四乙酰基秋兰姆二硫化物、四丁基秋兰姆二硫化物、四苄基秋兰姆二硫化物等秋兰姆系、及二苯基胍等胍系。这些硫化促进剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。其用量相对于橡胶成分100质量份优选为0.1质量%以上且5.0质量份以下。

[0081] 作为第2混炼工序中使用的混炼装置,没有特别限定,可以与第1混炼工序中使用的混炼装置相同。作为这样的混炼装置,例如可列举出Laboplasto mill、班伯里密炼机、强力混合机、密炼机、辊、Kneader ruder、双螺杆挤出机、及混合辊。

[0082] 另外,作为第2混炼工序中的混炼条件,没有特别限定,从抑制交联的进行所导致的未硫化橡胶组合物的粘度上升的观点出发,混炼温度(混炼装置内的混炼物的温度)优选为40℃以上且100℃以下、更优选为45℃以上且100℃以下、进一步优选为50℃以上且100℃以下。另外,混炼温度可以为60℃以上且90℃以下。另外,对混炼时间没有特别限定,从制造效率的观点出发,优选为1分钟以上且10分钟以下、更优选为2分钟以上且8分钟以下。

[0083] 硫化工序中,对未硫化的橡胶组合物进行硫化,得到玻璃化转变温度为-30℃以上且0℃以下的硫化橡胶组合物。对硫化工序中的温度(橡胶组合物的温度)没有特别限定,优选为120℃以上且200℃以下。进而,硫化工序中,对未硫化的橡胶组合物赋予的压力没有特别限定,可以在常压~加压条件之间进行。由于JISK6299:2012中记载了硫化橡胶片的制作时的加压为3.5MPa以上,因此参考该条件进行适宜决定即可。而且,对于硫化工序中的硫化时间,参考依据JISK6300-2:2001对第2混炼工序中得到的未硫化的橡胶组合物求出90%硫化时间(t₉₀)的时间来适宜决定即可。作为硫化时间,从硫化返原(特别天然橡胶配混系)的观点出发,优选设定比t₉₀长5分钟~10分钟的时间。

[0084] 本实施方式中,硫化橡胶组合物的玻璃化转变温度(以下,也简记为“T_g”)为-30

℃以上且0℃以下,优选为-20℃以上且-5℃以下。通过将该T_g调整至上述范围内,从而能够提高硫化橡胶组合物的0℃下的损耗角正切、并且降低60℃下的损耗角正切。认为其主要原因如下所述。但是,主要原因不限于下述。即,T_g相当于将硫化橡胶组合物的损耗角正切相对于其测定温度进行绘图时,显示出损耗角正切的最大值(即峰顶)的温度。若使T_g为-30℃以上,则与不足-30℃的情况相比,在比T_g高的温度区域中的损耗角正切变得更高。另一方面,若将T_g设为0℃以下,则与超过0℃的情况相比,在比T_g高的温度区域中的损耗角正切变得更低。进而,在第1混炼工序中,通过添加上述氨基胍类进行混炼,进一步提高T_g附近的损耗角正切、并且使远离T_g的高温侧的温度下的损耗角正切降低。这些结果为,0℃下的损耗角正切上升,并且60℃下的损耗角正切也降低。

[0085] 硫化橡胶组合物的玻璃化转变温度大大依赖于配混的橡胶成分的玻璃化转变温度。因此,为了将硫化橡胶组合物的玻璃化转变温度调整为-30℃以上且0℃以下,理想的是选择使橡胶组合物的玻璃化转变温度成为-30℃以上且0℃以下那样的橡胶成分。另外,作为硫化橡胶组合物中所含的橡胶成分,通过组合使用玻璃化转变温度不同的橡胶成分,能够任意调整玻璃化转变温度。进而,通过增大以硫为代表的硫化剂(交联剂)在硫化橡胶组合物中的配混量,能够使玻璃化转变温度向高温侧偏移。另外,通过配混C5系树脂、C5~C9系树脂、C9系树脂、萜烯类树脂、萜烯-芳香族化合物系树脂、松香系树脂、二环戊二烯系树脂、及烷基酚醛树脂等热塑性树脂,能够提高硫化橡胶组合物的玻璃化转变温度。

[0086] 本实施方式的硫化橡胶组合物的制造方法中,除了上述各材料以外,还可以适宜使用橡胶工业界中通常使用的配混剂。作为这样的配混剂,没有特别限定,例如可列举出防老化剂、软化剂、硫化促进助剂及除硫以外的硫化剂。可以在不损害本实施方式的目的的范围内适宜选择所述配混剂之中的1种或2种以上并配混至本实施方式的硫化橡胶组合物中。这些配混剂可以适当地使用市售品。

[0087] 作为防老化剂的种类,没有特别限定,例如可列举出萘胺系、对苯二胺系、氢醌衍生物、双酚、三酚、多酚系、二苯胺系、喹啉系、单酚系、硫代双酚系、及受阻酚系的防老化剂。这些当中,从进一步的防老化效果的方面出发,优选对苯二胺系及二苯胺系那样的胺系防老化剂。作为二苯胺系防老化剂,没有特别限定,例如可列举出4,4'-双(α-甲基苄基)二苯胺、4,4'-双(α,α-二甲基苄基)二苯胺、对(对甲苯磺酰胺基)二苯胺、及二(4-辛基苄基)胺,这些当中,从更高的防老化效果的方面出发,更优选4,4'-双(α-甲基苄基)二苯胺。另外,作为对苯二胺系防老化剂,没有特别限定,例如可列举出N,N'-二苄基-对苯二胺、N-异丙基-N'-苄基-对苯二胺、N,N'-二-2-萘基-对苯二胺、N-环己基-N'-苄基-对苯二胺、N-苄基-N'-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)-对苯二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)-对苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺、及N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苄基-对苯二胺,这些当中,从更高的防老化效果及成本的观点出发,更优选N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苄基-对苯二胺。防老化剂的用量相对于橡胶成分100质量%优选为0.1质量%以上且5.0质量%以下。防老化剂可以单独使用1种、或组合使用2种以上。

[0088] 作为软化剂的种类,没有特别限定,例如可列举出源自石油及煤焦油的矿物油系软化剂、源自脂肪油及松树的植物油系软化剂、以及合成树脂系软化剂。另外,作为硫化促进助剂,没有特别限定,例如可列举出硬脂酸。进而,作为除硫以外的硫化剂的种类,没有特别限定,可以适宜使用通常本领域中使用的硫化剂,例如可列举出过氧化物。

[0089] 本实施方式的硫化橡胶组合物中所含的各成分及其含量与上述的硫化橡胶组合物的制造方法中使用的各材料及其用量同样,因此此处省略其详细的说明。

[0090] 本实施方式的硫化橡胶组合物若作为轮胎的材料使用,则能够降低其轮胎的滚动阻力、并且提高湿抓着性能,进而,还发挥轮胎的补强效果,故优选。特别是优选将上述硫化橡胶组合物用于轮胎构件的胎面。胎面中使用了上述橡胶组合物的轮胎具有优异的低燃油消耗性。需要说明的是,本实施方式的轮胎除了在轮胎构件的任意者中使用上述橡胶组合物以外,没有特别限制,可以通过常规的方法来制造。另外,作为向该轮胎中填充的气体,除了通常的或调整了氧分压的空气以外,还可以使用氮气、氩气及氦气等惰性气体。

[0091] 实施例

[0092] 以下,通过实施例更详细地对本发明进行说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0093] (实施例1)

[0094] 按照表1的组成,用Laboplasto mill(株式会社东洋精机制作所)进行混炼。

[0095] (第1混炼工序(混炼工序(A)))

[0096] 向内部在70℃~100℃之间推移的Laboplasto mill中投入溶液聚合苯乙烯丁二烯橡胶(商品名“TUFdene3835”、旭化成株式会社制)137.5phr,投入氨基胍碳酸盐(东京化成工业株式会社制)1.0phr、氧化锌(和光纯药工业株式会社制)3.0phr、硬脂酸(和光纯药工业株式会社制)2.0phr、二氧化硅(商品名“ULTRASIL7000GR”、Evonik Japan Co.,Ltd.制、CTAB表面积=160m²/g)80phr、及硅烷偶联剂(双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、Evonik Japan Co.,Ltd.制)6.4phr,进行混炼直至混炼温度达到150℃(最高温度),得到混炼物。其后,将混炼物从Laboplasto mill排出,冷却至室温。

[0097] (第2混炼工序(混炼工序(B)))

[0098] 其后,在加热至53℃的混合器中投入混炼物,将硫(细井化学工业株式会社制、平均粒径:250μm)1.5phr、作为硫化促进剂的CBS(N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺、和光纯药工业株式会社制)2.0phr、及DPG(二苯基胍、和光纯药工业株式会社制)2.0phr投入至混合器,进行3分钟混炼,制备未硫化橡胶组合物。

[0099] (硫化工序)

[0100] 接着,使用压力机(北川精机株式会社制),对未硫化橡胶组合物在160℃、10MPa的条件下进行20分钟硫化,由此得到硫化橡胶组合物。

[0101] (实施例2)

[0102] 按照表1的组成,将硅烷偶联剂(双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物)的配混量变更为4.8phr,除此以外,通过与实施例1同样的操作制备未硫化橡胶组合物,得到硫化橡胶组合物。

[0103] (实施例3)

[0104] 按照表1的组成,将硅烷偶联剂(双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物)的配混量变更为8.0phr,除此以外,通过与实施例1同样的操作制备未硫化橡胶组合物,得到硫化橡胶组合物。

[0105] (比较例1)

[0106] 按照表1的组成,不使用氨基胍碳酸盐,除此以外,通过与实施例1同样的操作制备未硫化橡胶组合物,得到硫化橡胶组合物。

[0107] (比较例2)

[0108] 按照表1的组成,不使用氨基胍碳酸盐,将硅烷偶联剂(双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物)的配混量变更为4.8phr,除此以外,通过与实施例1同样的操作制备未硫化橡胶组合物,得到硫化橡胶组合物。

[0109] (比较例3)

[0110] 按照表1的组成,不使用氨基胍碳酸盐,将硅烷偶联剂(双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物)的配混量变更为8.0phr,除此以外,通过与实施例1同样的操作制备未硫化橡胶组合物,得到硫化橡胶组合物。

[0111] (比较例4)

[0112] 不使用溶液聚合苯乙烯丁二烯橡胶(商品名“TUFENE3835”、旭化成株式会社制),使用将混合器内加热至30℃的Laboplasto mill,对天然橡胶凝固体(RSS#1、加藤产商株式会社制)进行5分钟塑炼。按照表1的组成,使用塑炼后的天然橡胶100.5phr,将二氧化硅的配混量变更为50phr、硅烷偶联剂(双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物)的配混量变更为3.0phr、硫的配混量变更为1.8phr、硫化促进剂(CBS)的配混量变更为1.0phr、硫化促进剂(DPG)的配混量变更为0.50phr。另外,将使用了压力机的硫化的条件变更为145℃、10MPa、30分钟。除上述以外,通过与实施例1同样的操作制备未硫化橡胶组合物,得到硫化橡胶组合物。

[0113] (比较例5)

[0114] 不使用溶液聚合苯乙烯丁二烯橡胶(商品名“TUFENE3835”、旭化成株式会社制)及氨基胍碳酸盐,使用将混合器内加热至30℃的Laboplasto mill,对天然橡胶凝固体(RSS#1)进行5分钟塑炼。按照表1的组成,使用塑炼后的天然橡胶100phr,将二氧化硅的配混量变更为50phr、硅烷偶联剂(双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物)的配混量变更为3.0phr、硫的配混量变更为1.8phr、硫化促进剂(CBS)的配混量变更为1.0phr、硫化促进剂(DPG)的配混量变更为0.50phr。另外,将使用了压力机的硫化的条件变更为145℃、10MPa、30分钟。除上述以外,通过与实施例1同样的操作制备未硫化橡胶组合物,得到硫化橡胶组合物。

[0115] 使用得到的硫化橡胶组合物,通过下述的方法,测定玻璃化转变温度 T_g ,对发热性、湿抓着性、及补强性进行评价。将结果示于表1。

[0116] (1) 玻璃化转变温度 T_g

[0117] 对上述硫化橡胶组合物,使用动态粘弹性测定装置(Seiko Instruments Inc.制型号名“DMS6100”),在温度-50℃~80℃、应变0.5%、频率10Hz的条件下测定储能模量(E')、损耗模量(E'')、及损耗角正切($\tan\delta$)。根据得到的温度- $\tan\delta$ 曲线,算出将与 $\tan\delta$ 的峰相对应的温度,作为玻璃化转变温度 T_g 。

[0118] (2) 发热性

[0119] 对上述硫化橡胶组合物,使用动态粘弹性测定装置(Seiko Instruments Inc.制型号名“DMS6100”),在温度60℃、应变0.5%、频率10Hz的条件下测定储能模量(E')、损耗模量(E'')、及损耗角正切($\tan\delta$)。将比较例1的损耗角正切的值设为100,分别以指数值的形式示出。指数值越小,表示滞后损耗越小,发热性越低。

[0120] (3) 湿抓着性

[0121] 对上述硫化橡胶组合物,使用动态粘弹性测定装置(Seiko Instruments Inc.制,型号名“DMS6100”),在温度0℃、应变0.5%、频率10Hz的条件下测定储能模量(E')、损耗模量(E'')、及损耗角正切(tanδ)。将比较例1的损耗角正切的值设为100,分别以指数值形式示出。指数值越大,表示湿抓着性能越优异。

[0122] (4) 补强性

[0123] 对上述硫化橡胶组合物,依据JIS K6251:2010,使用Autograph (SHIMADZU制作所制,型号名“AGS-X”)进行拉伸试验,测定拉伸应力。将进行拉伸直至试验片的伸长率达到100%时的应力设为M100,将进行拉伸直至试验片的伸长率达到300%时的应力设为M300,算出M300/M100的值,将比较例1的值设为100,分别以指数值的形式示出。指数值越大,表示补强性越优异。

[0124] [表1]

		实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	
混炼工序 (A)	苯乙炔丁二烯橡胶	phr	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	0	0	
	天然橡胶	phr	0	0	0	0	0	100.0	100.0	
	氨基胍碳酸盐	phr	1.0	1.0	1.0	0	0	1.0	0	
	硬脂酸	phr	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
	氧化锌	phr	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	二氧化硅	phr	80	80	80	80	80	80	50	50
	硅烷偶联剂	phr	6.4	4.8	8.0	6.4	4.8	8.0	3.0	3.0
混炼工序 (B)	硫	phr	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.8	1.8	
	硫化促进剂(CBS)	phr	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	
	硫化促进剂(DPG)	phr	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.50	0.50	
评价	Tg	deg. C	-15.6	-16.3	-14.3	-16.0	-16.6	-14.6	-44.4	-44.7
	发热性		93	101	104	100	108	109	46	73
	湿抓着性		105	108	124	100	107	113	23	28
	补强性		102	105	102	100	97	99	112	98

[0126] 根据表1所示结果,可以说,与未添加氨基胍类的比较例1~3及Tg不足-30℃的比较例4~5相比,硫化橡胶组合物的Tg为-30℃以上且0℃以下、并且添加了氨基胍类的实施例1~3是0℃下的损耗角正切高、湿抓着性优异、60℃下的损耗角正切低、发热性优异、并且补强性也优异的橡胶组合物。

[0127] 产业上的可利用性

[0128] 根据本发明,能够使包含天然橡胶和/或合成橡胶、无机填充材料及硅烷偶联剂的硫化橡胶组合物的0℃下的损耗角正切提高、并且降低60℃下的损耗角正切。因此,在要求这种效果的领域,例如轮胎的领域中具有产业上的可利用性。