(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118382666 A
(43)申请公布日 2024.07.23

(21)申请号 202280082253.0
(22)申请日 2022.07.04
(30)优先权数据
2021-202841 2021.12.14 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/026638 2022.07.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/112364 JA 2023.06.22
(71)申请人 株式会社普利司通
地址 日本
(72)发明人 川岛正宽
(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 9/00(2006.01)
B60C 1/00(2006.01)
C08K 3/013(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书34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,其兼具对密级配沥青铺设的优异的湿抓地性和对多孔质沥青铺设的优异的湿抓地性,并且路面鲁棒性高。该轮胎用橡胶组合物的特征在于,其包括:包含玻璃化转变温度为-50℃以下的异戊二烯系橡胶(A)的橡胶组分;增强性填料(B);和树脂组分(C)。所述橡胶组合物的特征在于:100质量份的橡胶组分中的异戊二烯系橡胶(A)的比例不小于15质量份但小于50质量份;树脂组分(C)为至少部分氢化的,并且树脂组分(C)与异戊二烯系橡胶(A)之间的SP值之差为1.40$(cal/cm^3)^{1/2}$以下;并且由预定式(I-1)计算的组成参数P1为1000以上,由预定式(I-2)计算的组成参数P2为0.25以上。

CN 118382666 A

1.一种轮胎用橡胶组合物,其包括:包含玻璃化转变温度为-50℃以下的异戊二烯系橡胶(A)的橡胶组分;增强性填料(B);和树脂组分(C),其中

所述异戊二烯系橡胶(A)在100质量份的橡胶组分中的比例为15质量份以上且小于50质量份,

所述树脂组分(C)为至少部分氢化的,并且与所述异戊二烯系橡胶(A)的SP值之差为1.40$(cal/cm^3)^{1/2}$以下,并且

当二烯系橡胶组分为100质量份时,由如下所示的式(I-1)计算的组成参数P1为1,000以上:

组成参数P1=(异戊二烯系橡胶(A)的质量份数)×(树脂组分(C)的质量份数)…(I-1),

并且由如下所示的式(I-2)计算的组成参数P2为0.25以上:

组成参数P2={(树脂组分(C)的质量份数)/(异戊二烯系橡胶(A)的质量份数)}×(橡胶组合物中的增强性填料(B)的质量分数)…(I-2)。

2.根据权利要求1所述的轮胎用橡胶组合物,其中所述树脂组分(C)与所述异戊二烯系橡胶(A)之间的SP值之差为0.50$(cal/cm^3)^{1/2}$以下。

3.根据权利要求1或2所述的轮胎用橡胶组合物,其中所述增强性填料(B)包括二氧化硅。

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,其中所述树脂组分(C)的软化点高于110℃,并且聚苯乙烯换算的重均分子量为200g/mol~1,600g/mol。

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,其中所述树脂组分(C)的含量相对于100质量份的橡胶组分为35质量份以上。

6.一种胎面橡胶,其由根据权利要求1至5中任一项所述的轮胎用橡胶组合物形成。

7.一种轮胎,其包括根据权利要求6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,以改善湿路面上的制动性能(以下简称为“湿抓地性能”)为目的,已经进行了各种研究。

[0003] 例如,以下所示的专利文献(PTL)1公开了通过在轮胎的胎面橡胶中采用橡胶组合物来改善轮胎在干路面和湿路面上的制动性能,所述橡胶组合物具有与含有70质量%以上的天然橡胶的橡胶组分配混的热塑性树脂和包括二氧化硅的填料。

[0004] 引用列表

[0005] 专利文献

[0006] PTL 1:WO2015/079703A1

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 关于湿抓地性能,不仅在典型地区的普通密级配沥青铺设(dense graded asphalt paving)上需要湿抓地性,而且在多雪和寒冷地区可见的多孔质沥青铺设(porous asphalt paving)上也需要湿抓地性。

[0009] 然而,本发明人进行的研究表明,在密级配沥青铺设和多孔质沥青铺设上实现高水平的湿抓地性的平衡方面,PTL 1中描述的橡胶组合物存在进一步改进的空间。

[0010] 因此,本发明的一个目的是解决上述常规技术中的问题,并且提供一种轮胎用橡胶组合物以及还有由该橡胶组合物形成的胎面橡胶,利用该橡胶组合物,可以获得同时具有在密级配沥青铺设上的优异的湿抓地性和在多孔质沥青铺设上的优异的湿抓地性,并且还具有高的路面鲁棒性(robustness)的轮胎。

[0011] 本发明的另一个目的是提供一种轮胎,该轮胎同时具有在密级配沥青铺设上的优异的湿抓地性和在多孔质沥青铺设上的优异的湿抓地性,并且还具有高的路面鲁棒性。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 用于解决上述问题的本发明的主要特征如下。

[0014] [1]一种轮胎用橡胶组合物,其包括:包含玻璃化转变温度为-50℃以下的异戊二烯系橡胶(A)的橡胶组分;增强性填料(B);和树脂组分(C),其中

[0015] 所述异戊二烯系橡胶(A)在100质量份的橡胶组分中的比例为15质量份以上且小于50质量份,

[0016] 所述树脂组分(C)为至少部分氢化的,并且与所述异戊二烯系橡胶(A)的SP值之差为1.40$(cal/cm^3)^{1/2}$以下,并且

[0017] 当二烯系橡胶组分为100质量份时,由如下所示的式(I-1)计算的组成参数P1为1,000以上:

[0018] 组成参数P1＝(异戊二烯系橡胶(A)的质量份数)×(树脂组分(C)的质量份数)…(I-1),

[0019] 并且由如下所示的式(I-2)计算的组成参数P2为0.25以上:

[0020] 组成参数P2＝{(树脂组分(C)的质量份数)/(异戊二烯系橡胶(A)的质量份数)}×(橡胶组合物中的增强性填料(B)的质量分数)…(I-2)。

[0021] [2]根据前述[1]所述的轮胎用橡胶组合物,其中所述树脂组分(C)与所述异戊二烯系橡胶(A)之间的SP值之差为0.50$(cal/cm^3)^{1/2}$以下。

[0022] [3]根据前述[1]或[2]所述的轮胎用橡胶组合物,其中所述增强性填料(B)包括二氧化硅。

[0023] [4]根据前述[1]至[3]中任一项所述的轮胎用橡胶组合物,其中所述树脂组分(C)的软化点高于110℃,并且聚苯乙烯换算的重均分子量为200g/mol～1,600g/mol。

[0024] [5]根据前述[1]至[4]中任一项所述的轮胎用橡胶组合物,其中所述树脂组分(C)的含量相对于100质量份的橡胶组分为35质量份以上。

[0025] [6]一种胎面橡胶,其由根据前述[1]至[5]中任一项所述的轮胎用橡胶组合物形成。

[0026] [7]一种轮胎,其包括根据前述[6]所述的胎面橡胶。

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明,可以提供一种轮胎用橡胶组合物以及还有由该橡胶组合物形成的胎面橡胶,利用该橡胶组合物,可以获得同时具有在密级配沥青铺设上的优异的湿抓地性和在多孔质沥青铺设上的优异的湿抓地性,并且具有高的路面鲁棒性的轮胎。

[0029] 此外,根据本发明,可以提供一种轮胎,该轮胎同时具有在密级配沥青铺设上的优异的湿抓地性和在多孔质沥青铺设上的优异的湿抓地性,并且还具有高的路面鲁棒性。

具体实施方式

[0030] 以下基于其实施方案提供根据本发明的轮胎用橡胶组合物、胎面橡胶和轮胎的详细说明性描述。

[0031] 本说明书中所述的化合物可以部分或全部来源于化石资源、生物资源如植物资源或再生资源如使用过的轮胎。此外,这些化合物可以来源于化石资源、生物资源和再生资源中的两种以上的混合物。

[0032] <轮胎用橡胶组合物>

[0033] 根据本发明的轮胎用橡胶组合物包含橡胶组分、增强性填料(B)、和树脂组分(C)。根据本发明的轮胎用橡胶组合物的特征在于,橡胶组分包括玻璃化转变温度为-50℃以下的异戊二烯系橡胶(A),异戊二烯系橡胶(A)在100质量份的橡胶组分中的比例为15质量份以上且小于50质量份,树脂组分(C)为至少部分氢化的,并且与异戊二烯系橡胶的SP值之差为1.40$(cal/cm^3)^{1/2}$以下,并且当二烯系橡胶组分为100质量份时,由如下所示的式(I-1)计算的组成参数P1为1,000以上:

[0034] 组成参数P1＝(异戊二烯系橡胶(A)的质量份数)×(树脂组分(C)的质量份数)…(I-1),

[0035] 并且由如下所示的式(I-2)计算的组成参数P2为0.25以上:

[0036] 组成参数P2＝{(树脂组分(C)的质量份数)/(异戊二烯系橡胶(A)的质量份数)}×(橡胶组合物中的增强性填料(B)的质量分数)…(I-2)。

[0037] 注意的是,在本说明书中提及的如异戊二烯系橡胶(A)等橡胶组分的玻璃化转变温度根据ISO 22768:2006,通过在特定温度范围内加热橡胶组分,同时记录DSC曲线,并将DSC微分曲线的峰顶(拐点)作为玻璃化转变温度来确定。

[0038] 还注意的是,在本说明书中提及的如异戊二烯系橡胶(A)等橡胶组分的SP值(溶解度参数)和树脂组分(C)的SP值根据Fedors方法计算。

[0039] 通过在根据本发明的轮胎用橡胶组合物中至少部分氢化的且与异戊二烯系橡胶(A)的SP值之差为1.40$(cal/cm^3)^{1/2}$以下的树脂组分(C)与异戊二烯系橡胶(A)组合使用,可以改善轮胎的基本湿抓地性能。在该情况下,相对于包括密级配沥青铺设和多孔质沥青铺设在内的所有类型的路面,确认树脂组分(C)的质量份数与异戊二烯系橡胶(A)的质量份数的比率有助于路面追随性。此外,还确认树脂组分(C)的质量份数与异戊二烯系橡胶(A)的质量份数的乘积有助于湿抓地性能。另一方面,增强性填料(B)有助于抑制花纹块(block)变形,并且还有助于制动力。因此,本发明人进行了深入而细致的研究,集中于这些组分的组成与路面鲁棒性之间的相关性。结果,本发明人建立了上述“组成参数P1”和“组成参数P2”,并且发现通过适当地调节橡胶组分、增强性填料(B)、树脂组分(C)和形成橡胶组合物的其它组分的组成,使得组成参数P1为1,000以上并且组成参数P2为0.25以上,可以在典型地区的普通密级配沥青铺设上实现至少与常规实现的相当的湿抓地性,同时还增加了多孔质沥青铺设上的湿抓地性。因此,通过在轮胎中采用根据本发明的轮胎用橡胶组合物,可以实现轮胎在密级配沥青铺设上的湿抓地性和轮胎在多孔质沥青铺设上的湿抓地性两者的高水平的平衡,并且增加轮胎的路面鲁棒性。

[0040] 注意的是,关于组成参数P2的式中的增强性填料(B),使用其在橡胶组合物中的质量分数的值,而不是其相对于100质量份的橡胶组分的质量份数。换言之,应当注意的是,该值是受到除了橡胶组分和树脂组分(C)之外还可以配混的例如硫化剂和硫化促进剂等各种组分的含量影响的值。

[0041] 从进一步改善湿抓地性能的观点,根据本发明的轮胎用橡胶组合物的由式(I-1)计算的组成参数P1优选为1,200以上、更优选1,350以上、并且甚至更优选1,500以上。另一方面,从在如耐磨耗性和高燃料效率(fuel efficiency)等其它方面保持充分良好的性能的观点,可以将由式(I-1)计算的组成参数P1设定为2,200以下。

[0042] 从甚至进一步改善路面鲁棒性的观点,根据本发明的轮胎用橡胶组合物的由式(I-2)计算的组成参数P2优选为0.35以上、更优选0.40以上、并且甚至更优选0.45以上。另一方面,从在如耐磨耗性和高燃料效率等其它方面保持充分良好的性能的观点,可以将由式(I-2)计算的组成参数P2设定为0.80以下。

[0043] (橡胶组分)

[0044] 根据本发明的轮胎用橡胶组合物包含橡胶组分。玻璃化转变温度为-50℃以下的异戊二烯系橡胶(A)和除了异戊二烯系橡胶(A)以外的橡胶组分(以下,也简称为“其它橡胶组分”)组合用作橡胶组分。

[0045] -异戊二烯系橡胶(A)-

[0046] 异戊二烯系橡胶(A)为具有异戊二烯单元作为主骨架的橡胶,并且可以更具体地

为天然橡胶(NR)、或合成异戊二烯橡胶(IR)等。在橡胶组分中包含异戊二烯系橡胶(A)可以提高橡胶组合物的断裂强度。此外,异戊二烯系橡胶(A)的玻璃化转变温度为-50℃以下。可以单独使用异戊二烯系橡胶(A)中的一种,或者可以组合使用异戊二烯系橡胶(A)中的两种以上。

[0047] 异戊二烯系橡胶(A)在100质量份的橡胶组分中的比例为15质量份以上且小于50质量份。在其中该比例小于15质量份或者为50质量份以上的情况下,密级配沥青路面上的湿抓地性和/或多孔质沥青铺设上的湿抓地性变得不充分,并且路面鲁棒性劣化。此外,从甚至进一步改善路面鲁棒性的观点,异戊二烯系橡胶(A)在100质量份的橡胶组分中的比例优选为25质量份以上,并且优选为45质量份以下,并且更优选40质量份以下。

[0048] -其它橡胶组分-

[0049] 除了异戊二烯系橡胶(A)以外的其它橡胶组分的实例包括玻璃化转变温度高于-50℃的异戊二烯系橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)、氯丁二烯橡胶(CR)、丁基橡胶(IIR)、卤化丁基橡胶、乙烯-丙烯橡胶(EPR,EPDM)、氟橡胶、有机硅橡胶、和聚氨酯橡胶。这些实例中,二烯系橡胶如苯乙烯-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、或氯丁二烯橡胶优选作为其它橡胶组分,并且苯乙烯-丁二烯橡胶更优选作为其它橡胶组分。可以单独使用这些除了异戊二烯系橡胶(A)以外的其它橡胶组分中的一种,或者可以组合使用这些其它橡胶组分中的两种以上。此外,除了异戊二烯系橡胶(A)以外的其它橡胶组分可以为未改性的或可以为改性的。

[0050] 其它橡胶组分的玻璃化转变温度优选低于-30℃、更优选低于-40℃、更优选-45℃以下、并且甚至更优选-50℃以下,并且优选高于-90℃。当其它橡胶组分的玻璃化转变温度低于-30℃时,可以改善其中采用橡胶组合物的轮胎的高燃料效率和耐磨耗性能。此外,玻璃化转变温度高于-90℃的橡胶组分易于合成。

[0051] 异戊二烯系橡胶(A)与其它橡胶组分的SP值之间的差优选为0.3$(cal/cm^3)^{1/2}$以上,并且更优选0.35$(cal/cm^3)^{1/2}$以上。在其中异戊二烯系橡胶(A)与其它橡胶组分的SP值之间的差为0.3$(cal/cm^3)^{1/2}$以上的情况下,异戊二烯系橡胶(A)与其它橡胶组分倾向于不相容。

[0052] 在其中苯乙烯-丁二烯橡胶用作其它橡胶组分的情况下,苯乙烯-丁二烯橡胶的结合苯乙烯量优选小于15质量%。苯乙烯-丁二烯橡胶的结合苯乙烯量表示其中苯乙烯单元包含在苯乙烯-丁二烯橡胶中的比例。在其中苯乙烯-丁二烯橡胶的结合苯乙烯量小于15质量%的情况下,苯乙烯-丁二烯橡胶的玻璃化转变温度倾向于降低。苯乙烯-丁二烯橡胶的结合苯乙烯量更优选为14质量%以下、更优选13质量%以下、并且甚至更优选12质量%以下。此外,从其中采用橡胶组合物的轮胎的耐磨耗性能的观点,苯乙烯-丁二烯橡胶的结合苯乙烯量优选为5质量%以上、更优选7质量%以上、并且甚至更优选8质量%以上。

[0053] 苯乙烯-丁二烯橡胶的结合苯乙烯量可以通过用于苯乙烯-丁二烯橡胶的聚合的单体的量、聚合度等来调节。

[0054] 在其中苯乙烯-丁二烯橡胶用作其它橡胶组分的情况下,苯乙烯-丁二烯橡胶优选用包括含氮原子官能团和烷氧基的改性剂改性。在其中苯乙烯-丁二烯橡胶用包括含氮原子官能团和烷氧基的改性剂改性的情况下,这改善了其中从采用橡胶组合物的轮胎的湿抓地性能、高燃料效率、和耐磨耗性能的平衡,并且特别地,可以进一步改善高燃料效率和耐

磨耗性能。

[0055] 术语“包括含氮原子官能团和烷氧基的改性剂”用作包括含至少一个氮原子的官能团和至少一个烷氧基的改性剂的通用术语。

[0056] 含氮原子官能团优选选自以下：

[0057] 包括官能团的直链的、支链的、含脂环的和含芳香环的碳数为1～30的一价烃基，所述官能团选自由伯氨基、由水解性保护基团保护的伯氨基、伯胺的鎓盐残基、异氰酸酯基、硫代异氰酸酯基、亚胺基、亚胺残基、酰胺基、由水解性保护基团保护的仲氨基、环状仲氨基、环状仲胺的鎓盐残基、非环状仲氨基、非环状仲胺的鎓盐残基、异氰尿酸三酯的残基、环状叔氨基、非环状叔氨基、腈基、吡啶残基、环状叔胺的鎓盐残基、以及非环状叔胺的鎓盐残基组成的组，以及可以包括具有选自由氧原子、硫原子和磷原子组成的组中的一种以上的杂原子的、直链的、支链的、含脂环的或含芳香环的碳数为1～30的一价烃基。

[0058] --第一优选实施方案的改性苯乙烯-丁二烯橡胶--

[0059] 苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)优选用氨基烷氧基硅烷化合物改性，并且从与增强性填料(B)具有高的亲和性的观点，更优选在其末端用氨基烷氧基硅烷化合物改性。在其中苯乙烯-丁二烯橡胶的末端用氨基烷氧基硅烷化合物改性的情况下，这导致改性苯乙烯-丁二烯橡胶与增强性填料(B)(特别是二氧化硅)之间特别大的相互作用。

[0060] 苯乙烯-丁二烯橡胶的改性部位可以为如上所述的分子末端或可以为主链。

[0061] 根据例如WO2003/046020A1或JP2007-217562A中所述的方法，通过使各种改性剂中的任一种与具有活性末端的苯乙烯-丁二烯共聚物的末端反应，可以制造在分子末端改性的苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0062] 在一个优选实施方案中，根据WO2003/046020A1和JP2007-217562A中所述的方法，在分子末端改性的苯乙烯-丁二烯橡胶可以通过以下来制造：使氨基烷氧基硅烷化合物与包含活性末端的顺式-1,4键含量为75％以上的苯乙烯-丁二烯共聚物的末端反应，然后与多元醇的羧酸部分酯反应以进行稳定化。

[0063] 术语“多元醇的羧酸部分酯”是指为多元醇和羧酸的酯且包含至少一个羟基的部分酯。具体地，优选使用碳数为4以上的糖类或改性糖类与脂肪酸的酯。该酯甚至更优选为：(1)多元醇的脂肪酸部分酯，特别是碳数为10～20的饱和高级脂肪酸或不饱和高级脂肪酸与多元醇的部分酯(单酯、二酯或三酯)；或者(2)其中将1～3个多元醇与多元羧酸和高级醇的部分酯结合的酯化合物。

[0064] 用作部分酯的原料的多元醇优选为包括至少3个羟基并且碳数为5或6的糖类(任选氢化的)、二醇、或多羟基化合物等。用作原料的脂肪酸优选为碳数为10～20的饱和或不饱和的脂肪酸，并且例如可以为硬脂酸、月桂酸或棕榈酸。

[0065] 在多元醇的脂肪酸部分酯中，优选脱水山梨醇脂肪酸酯，其具体实例包括脱水山梨醇单月桂酸酯、脱水山梨醇单棕榈酸酯、脱水山梨醇单硬脂酸酯、脱水山梨醇三硬脂酸酯、脱水山梨醇单油酸酯、和脱水山梨醇三油酸酯。

[0066] 虽然没有特别限制，但由以下通式(i)表示的氨基烷氧基硅烷化合物优选作为氨基烷氧基硅烷化合物。

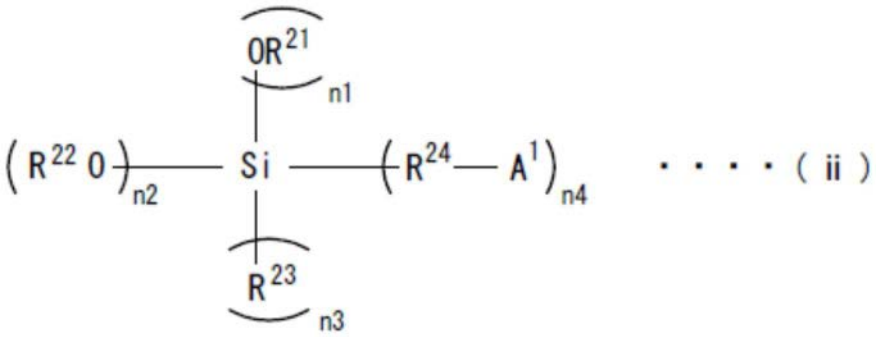
[0067] $R^{11}{}_{a}\text{-Si-}(OR^{12})_{4-a}\cdots(i)$

[0068] 在通式(i)中，R^{11}和R^{12}各自独立地表示碳数为1～20的一价脂肪族烃基或碳数为6

～18的一价芳香族烃基，R^{11}和R^{12}中的至少之一用氨基取代；a为0～2的整数，在其中存在多于1个OR^{12}的情况下，各OR^{12}可以相同或不同。此外，活性质子不包括在分子中。

[0069] 由以下通式(ii)表示的氨基烷氧基硅烷化合物也优选作为氨基烷氧基硅烷化合物。

[0070] [化学式1]

[0071] 

$$\left(R^{22}O\right)_{n2}-Si-\left(R^{24}-A^{1}\right)_{n4} \quad \cdots\cdots(ii)$$

[0072] 在通式(ii)中，n1+n2+n3+n4＝4(条件是n2为1～4的整数，并且n1、n3和n4为0～3的整数)。

[0073] A^1为选自饱和环状叔胺化合物残基、不饱和环状叔胺化合物残基、酮亚胺残基、腈基、(硫代)异氰酸酯基、异氰脲酸三烃基酯基、腈基、吡啶基、(硫代)酮基、酰胺基、和包括水解性基团的伯氨基或仲氨基中的1种以上的官能团。在其中n4为2以上的情况下，各A^1可以相同或不同，并且A^1可以为与Si结合形成环状结构的二价基团。

[0074] R^{21}为碳数为1～20的一价脂肪族或脂环式烃基或碳数为6～18的一价芳香族烃基，并且在其中n1为2以上的情况下，各R^{21}可以相同或不同。

[0075] R^{22}为碳数为1～20的一价脂肪族或脂环式烃基或碳数为6～18的一价芳香族烃基，它们中的任一种可以包括氮原子和/或硅原子。在其中n2为2以上的情况下，各R^{22}可以相同或不同，或者可以与它们中的另一个形成环。

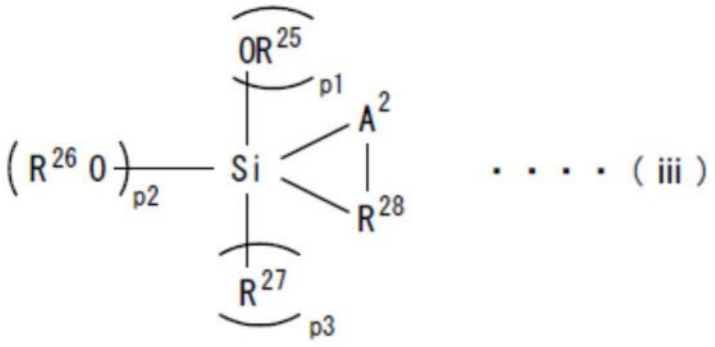
[0076] R^{23}为碳数为1～20的一价脂肪族或脂环式烃基、碳数为6～18的一价芳香族烃基、或卤素原子，并且在其中n3为2以上的情况下，各R^{23}可以相同或不同。

[0077] R^{24}为碳数为1～20的二价脂肪族或脂环式烃基或碳数为6～18的二价芳香族烃基，并且在其中n4为2以上的情况下，各R^{24}可以相同或不同。

[0078] 包括水解性基团的伯氨基或仲氨基中的水解性基团优选为三甲基甲硅烷基或叔丁基二甲基甲硅烷基，并且特别优选三甲基甲硅烷基。

[0079] 由通式(ii)表示的氨基烷氧基硅烷化合物优选为由以下通式(iii)表示的氨基烷氧基硅烷化合物。

[0080] [化学式2]

[0081] 

[0082] 在通式(iii)中,p1+p2+p3＝2(条件是p2为1～2的整数,并且p1、p3为0～1的整数)。

[0083] A^2为NRa(Ra为一价烃基、水解性基团、或含氮有机基团)。

[0084] R^{25}为碳数为1～20的一价脂肪族或脂环式烃基或碳数为6～18的一价芳香族烃基。

[0085] R^{26}为碳数为1～20的一价脂肪族或脂环式烃基、碳数为6～18的一价芳香族烃基、或含氮有机基团,它们中的任一种可以包括氮原子和/或硅原子。在其中p2为2的情况下,各R^{26}可以相同或不同,或者可以与它们中的另一个形成环。

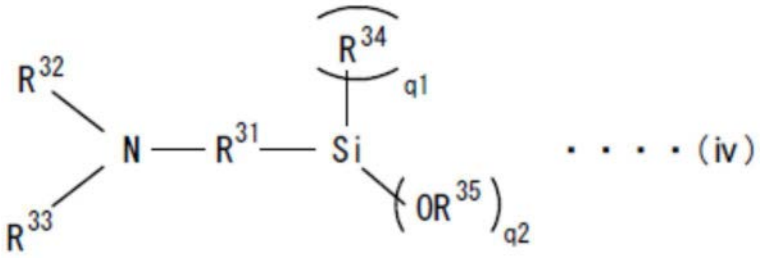
[0086] R^{27}为碳数为1～20的一价脂肪族或脂环式烃基、碳数为6～18的一价芳香族烃基、或卤素原子。

[0087] R^{28}为碳数为1～20的二价脂肪族或脂环式烃基或碳数为6～18的二价芳香族烃基。

[0088] 水解性基团优选为三甲基甲硅烷基或叔丁基二甲基甲硅烷基,并且特别优选三甲基甲硅烷基。

[0089] 由通式(ii)表示的氨基烷氧基硅烷化合物还可以优选为由以下通式(iv)或以下通式(v)表示的氨基烷氧基硅烷化合物。

[0090] [化学式3]

[0091] 

[0092] 在通式(iv)中,q1+q2＝3(条件是q1为0～2的整数,并且q2为1～3的整数)。

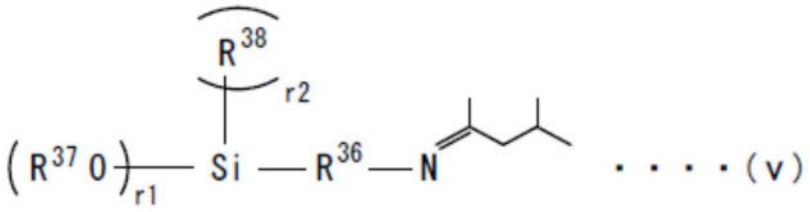
[0093] R^{31}为碳数为1～20的二价脂肪族或脂环式烃基或碳数为6～18的二价芳香族烃基。

[0094] R^{32}和R^{33}各自独立地为水解性基团、碳数为1～20的一价脂肪族或脂环式烃基、或碳数为6～18的一价芳香族烃基。

[0095] R^{34}为碳数为1～20的一价脂肪族或脂环式烃基或碳数为6～18的一价芳香族烃基,并且在其中q1为2的情况下,各R^{34}可以相同或不同。

[0096] R^{35}为碳数为1～20的一价脂肪族或脂环式烃基或碳数为6～18的一价芳香族烃基,并且在其中q2为2以上的情况下,各R^{35}可以相同或不同。

[0097] [化学式4]

[0098] 

[0099] 在通式(v)中,r1+r2＝3(条件是r1为1～3的整数,并且r2为0～2的整数)。

[0100] R^{36}为碳数为1～20的二价脂肪族或脂环式烃基或碳数为6～18的二价芳香族烃基。

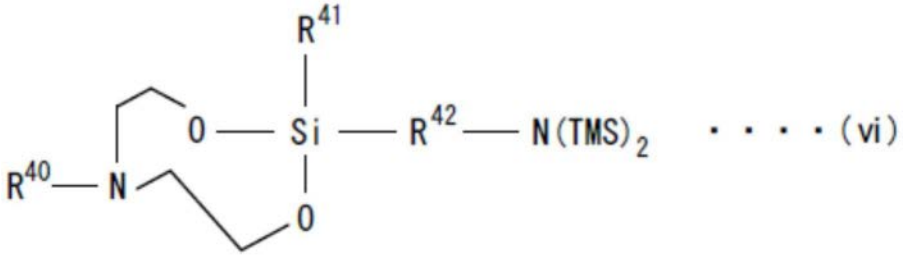
[0101] R^{37}为二甲基氨基甲基、二甲基氨基乙基、二乙基氨基甲基、二乙基氨基乙基、甲基甲硅烷基(甲基)氨基甲基、甲基甲硅烷基(甲基)氨基乙基、甲基甲硅烷基(乙基)氨基甲基、甲基甲硅烷基(乙基)氨基乙基、二甲基甲硅烷基氨基甲基、二甲基甲硅烷基氨基乙基、碳数为1～20的一价脂肪族或脂环式烃基、或碳数为6～18的一价芳香族烃基,并且在其中r1为2以上的情况下,各R^{37}可以相同或不同。

[0102] R^{38}为碳数为1～20的烃氧基、碳数为1～20的一价脂肪族或脂环式烃基、或碳数为6～18的一价芳香族烃基,并且在其中r2为2的情况下,各R^{38}可以相同或不同。

[0103] 由通式(v)表示的氨基烷氧基硅烷化合物的具体实例为N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙胺。

[0104] 由通式(ii)表示的氨基烷氧基硅烷化合物还可以优选为由以下通式(vi)或以下通式(vii)表示的氨基烷氧基硅烷化合物。

[0105] [化学式5]

[0106] 

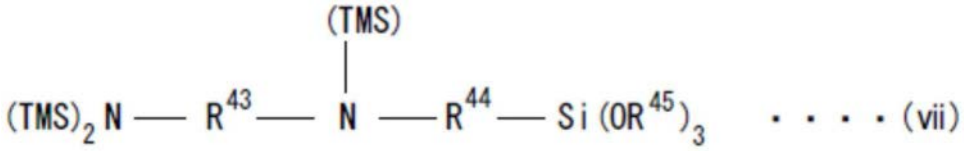
[0107] 在通式(vi)中,R^{40}为三甲基甲硅烷基、碳数为1～20的一价脂肪族或脂环式烃基、或碳数为6～18的一价芳香族烃基。

[0108] R^{41}为碳数为1～20的烃氧基、碳数为1～20的一价脂肪族或脂环式烃基、或碳数为6～18的一价芳香族烃基。

[0109] R^{42}为碳数为1～20的二价脂肪族或脂环式烃基或碳数为6～18的二价芳香族烃基。

[0110] TMS表示三甲基甲硅烷基(这同样适用于下文)。

[0111] [化学式6]

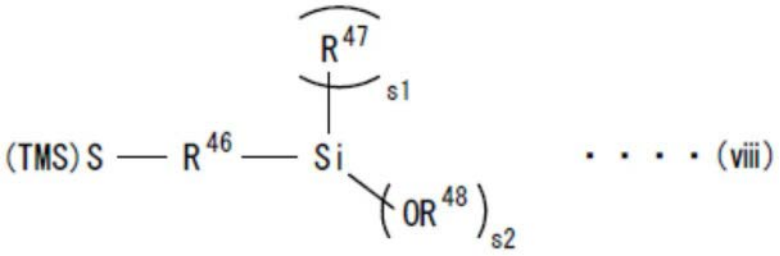
[0112] 

[0113] 在通式(vii)中,R^{43}和R^{44}各自独立地为碳数为1～20的二价脂肪族或脂环式烃基或碳数为6～18的二价芳香族烃基。

[0114] R^{45}为碳数为1～20的一价脂肪族或脂环式烃基或碳数为6～18的一价芳香族烃基,并且各R^{45}可以相同或不同。

[0115] 由通式(ii)表示的氨基烷氧基硅烷化合物还可以优选为由以下通式(viii)或以下通式(ix)表示的氨基烷氧基硅烷化合物。

[0116] [化学式7]

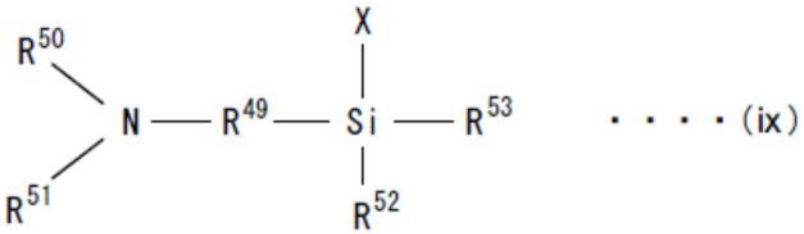
[0117] 

[0118] 在通式(viii)中,s1+s2=3(条件是s1为0~2的整数,并且s2为1~3的整数)。

[0119] R^{46}为碳数为1~20的二价脂肪族或脂环式烃基或碳数为6~18的二价芳香族烃基。

[0120] R^{47}和R^{48}各自独立地为碳数为1~20的一价脂肪族或脂环式烃基或碳数为6~18的一价芳香族烃基。多个R^{47}或R^{48}各自可以相同或不同。

[0121] [化学式8]

[0122] 

[0123] 在通式(ix)中,X为卤素原子。

[0124] R^{49}为碳数为1~20的二价脂肪族或脂环式烃基或碳数为6~18的二价芳香族烃基。

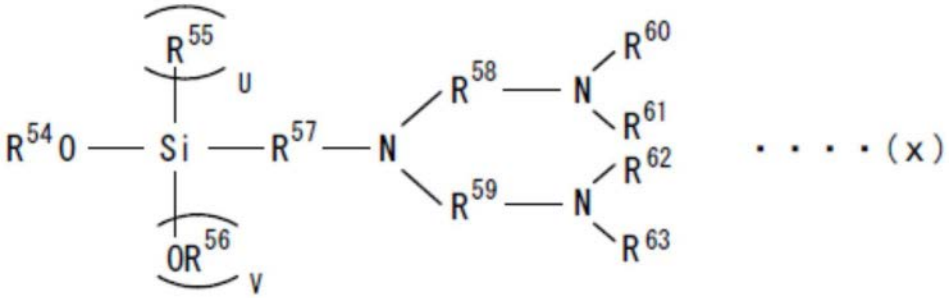
[0125] R^{50}和R^{51}各自独立地为水解性基团、碳数为1~20的一价脂肪族或脂环式烃基、或碳数为6~18的一价芳香族烃基,或者R^{50}和R^{51}结合而形成二价有机基团。

[0126] R^{52}和R^{53}各自独立地为卤素原子、烃氧基、碳数为1~20的一价脂肪族或脂环式烃基、或碳数为6~18的一价芳香族烃基。

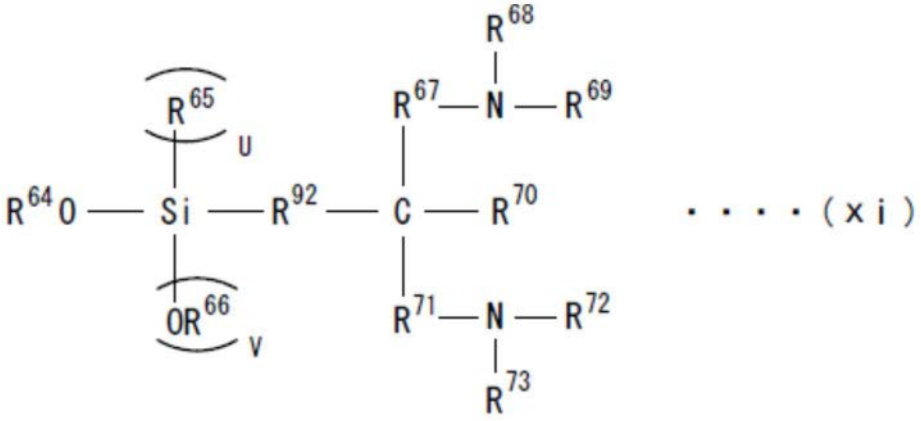
[0127] R^{50}和R^{51}各自优选为水解性基团,并且该水解性基团优选为三甲基甲硅烷基或叔丁基二甲基甲硅烷基,并且特别优选为三甲基甲硅烷基。

[0128] 由通式(ii)表示的氨基烷氧基硅烷化合物还可以优选为由以下通式(x)、以下通式(xi)、以下通式(xii)和以下通式(xiii)表示的氨基烷氧基硅烷化合物。

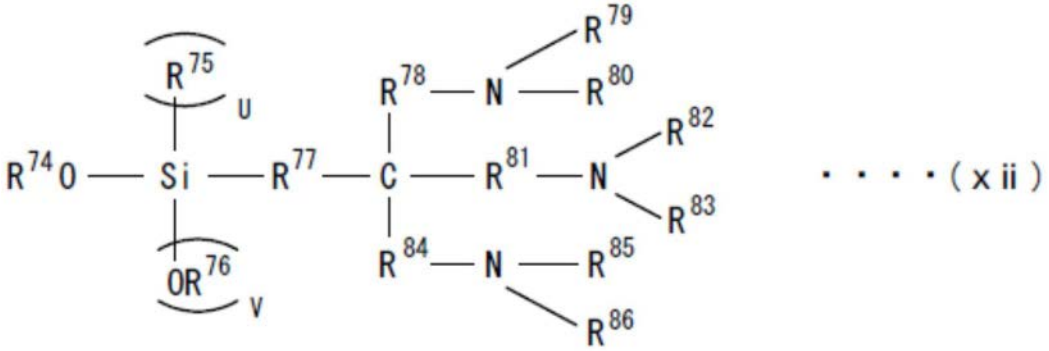
[0129] [化学式9]

[0130] 

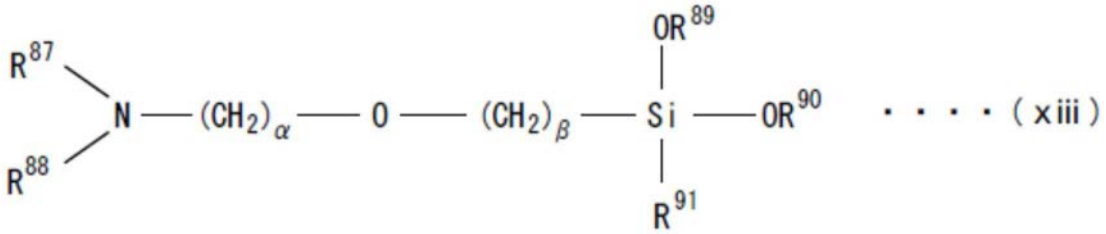
[0131] [化学式10]

[0132] 

[0133] [化学式11]

[0134] 

[0135] [化学式12]

[0136] 

[0137] 在通式(x)～(xiii)中,符号U和V为0～2的整数,其满足U+V＝2。

[0138] 通式(x)～(xiii)中的R^{54}～R^{92}可以相同或不同,并且各自为碳数为1～20的一价或二价脂肪族或脂环式烃基,或者碳数为6～18的一价或二价芳香族烃基。

[0139] 通式(xiii)中的α和β为0～5的整数。

[0140] 在满足通式(x)、通式(xi)和通式(xii)的化合物中,优选特别是N1,N1,N7,N7-四甲基-4-((三甲氧基甲硅烷基)甲基)庚烷-1,7-二胺、2-((已基-二甲氧基甲硅烷基)甲基)-N1,N1,N3,N3-2-五甲基丙烷-1,3-二胺、N1-(3-(二甲基氨基)丙基)-N3,N3-二甲基-N1-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)丙烷-1,3-二胺、和4-(3-(二甲基氨基)丙基)-N1,N1,N7,N7-四甲基-4-((三甲氧基甲硅烷基)甲基)庚烷-1,7-二胺。

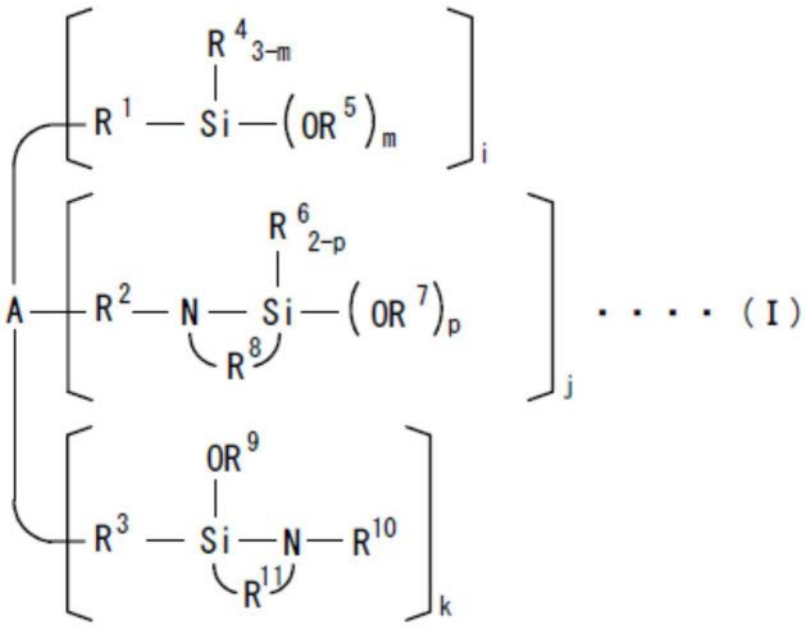
[0141] 此外,在满足通式(xiii)的化合物中,优选特别是N,N-二甲基-2-(3-(二甲氧基甲基甲硅烷基)丙氧基)乙胺、N,N-双(三甲基甲硅烷基)-2-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙氧基)乙胺、N,N-二甲基-2-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙氧基)乙胺和N,N-二甲基-3-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙氧基)丙烷-1-胺。

[0142] --第二优选实施方案的改性苯乙烯-丁二烯橡胶--

[0143] 还优选其中通过由以下通式(I)表示的偶联剂改性苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)的情

况。在该情况下,可以进一步改善其中采用橡胶组合物的轮胎的高燃料效率和耐磨耗性能。

[0144] [化学式13]

[0145] 

$$\left[R^1-Si(R^4_{3-m})(OR^5)_m\right]_i \quad A \quad \left[R^2-N(R^8)-Si(R^6_{2-p})(OR^7)_p\right]_j \quad \left[R^3-Si(OR^9)(R^{11})-N-R^{10}\right]_k \qquad \cdots\cdots (I)$$

[0146] 在通式(I)中,R^1、R^2和R^3各自独立地表示单键或碳数为1～20的亚烷基。

[0147] R^4、R^5、R^6、R^7和R^9各自独立地表示碳数为1～20的烷基。

[0148] R^8和R^{11}各自独立地表示碳数为1～20的亚烷基。

[0149] R^{10}表示碳数为1～20的烷基或三烷基甲硅烷基。

[0150] m表示1～3的整数,并且p表示1或2。

[0151] 在其中R^1～R^{11}、m和p中的任意之一存在多个的情况下,它们各自为独立的。

[0152] i、j和k各自独立地表示0～6的整数,条件是(i+j+k)为3～10的整数。

[0153] A表示碳数为1～20的烃基或碳数为1～20的、包括选自由氧原子、氮原子、硅原子、硫原子和磷原子组成的组中的1种以上的原子且不包括活性氢的有机基团。

[0154] 在通式(I)中,由A表示的烃基涵盖饱和的、不饱和的、脂肪族和芳香族烃基。不包括活性氢的有机基团为例如不具有如羟基(-OH)、仲氨基(>NH)、伯氨基(-NH_2)、和巯基(-SH)等包括活性氢的官能团的有机基团。

[0155] 优选的是,通过由通式(I)表示的偶联剂改性的苯乙烯-丁二烯橡胶的重均分子量(Mw)为20×10^4至300×10^4,包括相对于改性苯乙烯-丁二烯橡胶的总量为0.25质量%～30质量%的分子量为200×10^4至500×10^4的改性苯乙烯-丁二烯橡胶,并且具有小于0.64的收缩因子(g')。

[0156] 通常,支链状聚合物倾向于具有比具有相同绝对分子量的直链状聚合物更小的分子尺寸。收缩因子(g')为分子相对于假定具有相同绝对分子量的直链状聚合物所占据的尺寸的比率的指标。即,当聚合物的支化度越高时,收缩因子(g')倾向于越小。在该实施方案中,使用特性粘度作为分子尺寸的指标,并且假定直链状聚合物符合特性粘度[η]＝-$3.883M^{0.771}$的关系式。计算改性苯乙烯-丁二烯橡胶的各绝对分子量的收缩因子(g'),并且将绝对分子量为100×10^4至200×10^4时的收缩因子(g')的平均值取为改性苯乙烯-丁二烯橡胶的收缩因子(g')。此处,“支化点”为一种聚合物与另一种聚合物直接或间接结合而形

成的结果。此外,“支化度”为在一个支化点上彼此直接/间接地结合的聚合物数目。例如,在其中下述的五个苯乙烯-丁二烯共聚物链通过下述偶联残基彼此间接结合的情况下,支化度为5。“偶联残基”为结合到苯乙烯-丁二烯共聚物链上的改性苯乙烯-丁二烯橡胶的构成单元,并且为例如通过使后述苯乙烯-丁二烯共聚物与偶联剂反应而形成的源自偶联剂的结构单元。此外,“苯乙烯-丁二烯共聚物链”为改性苯乙烯-丁二烯橡胶的构成单元,并且为例如通过使后述苯乙烯-丁二烯共聚物与偶联剂反应而形成的源自苯乙烯-丁二烯共聚物的结构单元。

[0157] 收缩因子(g')优选为小于0.64、更优选0.63以下、更优选0.60以下、甚至更优选0.59以下、并且进一步优选0.57以下。对收缩因子(g')的下限没有特别限制。收缩因子(g')可以低于检测限值,但优选为0.30以上、更优选0.33以上、甚至更优选0.35以上、并且进一步优选0.45以上。使用收缩因子(g')在任何这些范围内的改性苯乙烯-丁二烯橡胶改善了橡胶组合物的加工性。

[0158] 由于收缩因子(g')倾向于取决于支化度,因此收缩因子(g')可以使用例如支化度作为指标来控制。具体地,支化度为6的改性苯乙烯-丁二烯橡胶倾向于具有收缩因子(g')为0.59以上且0.63以下,而支化度为8的改性苯乙烯-丁二烯橡胶倾向于具有收缩因子(g')为0.45以上且0.59以下。

[0159] 用由通式(I)表示的偶联剂改性的苯乙烯-丁二烯橡胶优选为支链状的,并且优选具有支化度为5以上。此外,更优选的是,改性苯乙烯-丁二烯橡胶包括1个以上的偶联残基和与这些偶联残基结合的苯乙烯-丁二烯共聚物链,并且支化点包括其中5个以上的苯乙烯-丁二烯共聚物链与1个偶联残基结合的支化点。通过规定改性苯乙烯-丁二烯橡胶的结构使得支化度为5以上,并且使得支化点包括其中5个以上的苯乙烯-丁二烯共聚物链与1个偶联残基结合的支化点,可以更可靠地获得小于0.64的收缩因子(g')。注意的是,苯乙烯-丁二烯共聚物链与1个偶联残基结合的数目可以由收缩因子(g')的值来确认。

[0160] 更优选的是,改性苯乙烯-丁二烯橡胶为支链状的,并且支化度为6以上。此外,甚至更优选的是,改性苯乙烯-丁二烯橡胶包括1个以上的偶联残基和与这些偶联残基结合的苯乙烯-丁二烯共聚物链,并且支化点包括其中6个以上的苯乙烯-丁二烯共聚物链与1个偶联残基结合的支化点。通过规定改性苯乙烯-丁二烯橡胶的结构使得支化度为6以上,并且使得支化点包括其中6个以上的苯乙烯-丁二烯共聚物链与1个偶联残基结合的支化点,可以获得0.63以下的收缩因子(g')。

[0161] 甚至更优选的是,改性苯乙烯-丁二烯橡胶为支链状的,并且支化度为7以上,并且进一步优选的是,支化度为8以上。虽然对支化度的上限没有特别限制,但支化度优选为18以下。此外,进一步优选的是,改性苯乙烯-丁二烯橡胶包括1个以上的偶联残基和与这些偶联残基结合的苯乙烯-丁二烯共聚物链,并且支化点包括其中7个以上的苯乙烯-丁二烯共聚物链与1个偶联残基结合的支化点,并且特别优选的是,支化点包括其中8个以上的苯乙烯-丁二烯共聚物链与1个偶联残基结合的支化点。通过规定改性苯乙烯-丁二烯橡胶的结构使得支化度为8以上,并且使得支化点包括其中8个以上的苯乙烯-丁二烯共聚物链与1个偶联残基结合的支化点,可以获得0.59以下的收缩因子(g')。

[0162] 苯乙烯-丁二烯共聚物链优选具有至少一个与偶联残基的硅原子结合的末端。在该情况下,多个苯乙烯-丁二烯共聚物链的末端可以与一个硅原子结合。此外,苯乙烯-丁二

烯共聚物链的末端和碳数为1～20的烷氧基或羟基可以与一个硅原子结合,从而导致该一个硅原子形成碳数为1～20的烷氧基甲硅烷基或硅烷醇基。

[0163] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶可以为已经添加了充填油(extender oil)的充油(oil-extended)橡胶。虽然改性苯乙烯-丁二烯橡胶可以为非充油的或可以为充油的,但是从耐磨耗性能的观点,改性苯乙烯-丁二烯橡胶在100℃下测得的门尼粘度优选为20以上且100以下,并且更优选30以上且80以下。

[0164] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶的重均分子量(Mw)优选为20×10^4以上且300×10^4以下、更优选50×10^4以上、更优选64×10^4以上、并且甚至更优选80×10^4以上。此外,重均分子量优选为250×10^4以下、更优选180×10^4以下、并且甚至更优选150×10^4以下。当重均分子量为20×10^4以上时,可以充分地改善橡胶组合物的低损耗性和耐磨耗性。此外,当重均分子量为300×10^4以下时,改善了橡胶组合物的加工性。

[0165] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶优选包括相对于改性苯乙烯-丁二烯橡胶的总量(100质量%)为0.25质量%以上且30质量%以下的分子量不小于200×10^4且不大于500×10^4的改性苯乙烯-丁二烯橡胶(以下,称为“特定的高分子量组分”)。在其中特定的高分子量组分的含量为0.25质量%以上且30质量%以下的情况下,可以充分地改善橡胶组合物的低损耗性和耐磨耗性。改性苯乙烯-丁二烯橡胶优选包括1.0质量%以上、更优选包括1.4质量%以上、甚至更优选包括1.75质量%以上、进一步优选包括2.0质量%以上、特别优选包括2.15质量%以上、并且极其优选包括2.5质量%以上的特定的高分子量组分。此外,改性苯乙烯-丁二烯橡胶优选包括28质量%以下、更优选包括25质量%以下、甚至更优选包括20质量%以下、并且进一步优选包括18质量%以下的特定的高分子量组分。

[0166] 注意的是,本说明书中提及的橡胶组分的“分子量”为通过GPC(凝胶渗透色谱)获得的以标准聚苯乙烯换算的分子量。为了获得其中特定的高分子量组分的含量在上述范围内的改性苯乙烯-丁二烯橡胶,优选在后述的聚合工序和反应工序中控制反应条件。例如,在聚合工序中,可以调节后述的用作聚合引发剂的有机单锂化合物的量。此外,在聚合工序中,可以在连续式聚合模式和间歇式聚合模式中均使用利用滞留时间分布的方法(即,可以加宽生长反应的时间分布)。

[0167] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶的分子量分布(Mw/Mn),由重均分子量(Mw)相对于数均分子量(Mn)的比表示,优选为1.6以上且3.0以下。当改性苯乙烯-丁二烯橡胶的分子量分布在该范围内时,橡胶组合物具有良好的加工性。

[0168] 虽然对改性苯乙烯-丁二烯橡胶的制造方法没有特别限制,但优选的是,制造方法包括:使用有机单锂化合物作为聚合引发剂使丁二烯和苯乙烯共聚以获得苯乙烯-丁二烯共聚物的聚合工序,以及使具有5个以上的官能度的反应性化合物(以下,也称为“偶联剂”)与苯乙烯-丁二烯共聚物的活性末端反应的反应工序。

[0169] 聚合工序优选为通过活性阴离子聚合反应的生长反应的聚合,这使得可以获得具有活性末端的苯乙烯-丁二烯共聚物并获得具有高改性率的改性苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0170] 苯乙烯-丁二烯共聚物通过1,3-丁二烯和苯乙烯的共聚而得到。

[0171] 用作聚合引发剂的有机单锂化合物的量优选根据苯乙烯-丁二烯共聚物或改性苯乙烯-丁二烯橡胶的目标分子量来设定。相对于聚合引发剂的用量,如1,3-丁二烯和苯乙烯等单体的用量与聚合度有关,因此与数均分子量和/或重均分子量有关。因此,可以进行减

少聚合引发剂的量的调节以增加分子量,或者可以进行增加聚合引发剂的量的调节以降低分子量。

[0172] 从工业易得和聚合反应控制容易的观点,有机单锂化合物优选为烷基锂化合物。在该情况下,所获得的苯乙烯-丁二烯共聚物在聚合开始的末端具有烷基。烷基锂化合物的实例包括正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、正己基锂、苄基锂、苯基锂和芪基锂(stilbenelithium)。从工业易得和聚合反应控制容易的观点,烷基锂化合物优选为正丁基锂或仲丁基锂。可以单独使用这些有机单锂化合物中的一种,或者可以组合使用这些有机单锂化合物中的两种以上。

[0173] 聚合工序中可以使用的聚合反应模式的实例包括间歇式和连续式聚合反应模式。在连续式模式中,可以使用一个反应器或两个以上的连接的反应器。作为连续式模式的反应器,例如,使用装配有搅拌器的罐型或管型反应器。在连续式模式中,优选的是,将单体、非活性溶剂和聚合引发剂连续进料到反应器中,在反应器中获得含有聚合物的聚合物溶液,并且将聚合物溶液连续地排出。作为间歇式模式的反应器,例如,使用装配有搅拌器的罐型反应器。在间歇式模式中,优选的是,将单体、非活性溶剂和聚合引发剂进料,根据需要在聚合期间连续地或间歇地补充单体,在反应器中获得含有聚合物的聚合物溶液,并且在聚合完成后排出聚合物溶液。在该实施方案中,为了获得具有高的活性末端比例的苯乙烯-丁二烯共聚物,优选其中聚合物可以在短时间内连续排出并供给到下一反应中的连续式模式。

[0174] 在聚合工序中,聚合优选在非活性溶剂中进行。溶剂的实例包括烃系溶剂,如饱和烃和芳香烃。烃系溶剂的具体实例包括但不限于,脂肪族烃如丁烷、戊烷、己烷、庚烷;脂环式烃如环戊烷、环己烷、甲基环戊烷、甲基环己烷;芳香烃如苯、甲苯、和二甲苯;以及作为其混合物的烃。在聚合反应之前使用有机金属化合物处理作为杂质的丙二烯类和乙炔类倾向于产生具有高浓度的活性末端的苯乙烯-丁二烯共聚物,因此是优选的,因为倾向于获得具有高改性率的改性苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0175] 可以在聚合工序中添加极性化合物。极性化合物的添加可以引起苯乙烯与1,3-丁二烯的无规共聚。此外,还倾向于可以使用极性化合物作为用于控制1,3-丁二烯部分的微结构的乙烯基化剂。

[0176] 极性化合物的实例包括醚类,如四氢呋喃、二乙醚、二噁烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二丁醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二丁醚、二甲氧基苯、和2,2-双(2-氧杂环戊基(oxolanyl))丙烷;叔胺化合物,如四甲基乙二胺、二哌啶乙烷、三甲胺、三乙胺、吡啶、奎宁环;碱金属醇盐化合物,如叔戊醇钾、叔丁醇钾、叔丁醇钠、和戊醇钠;膦化合物,如三苯基膦。可以单独使用这些极性化合物中的一种,或者可以组合使用这些极性化合物中的两种以上。

[0177] 在聚合工序中,从生产性的观点,聚合温度优选为0℃以上、更优选120℃以下、并且特别优选不低于50℃且不高于100℃。当将聚合温度设定在上述范围内时,其倾向于可以确保在聚合完成之后充分的偶联剂与活性末端的反应量。

[0178] 苯乙烯-丁二烯共聚物或改性苯乙烯-丁二烯橡胶中的结合丁二烯量没有特别限制,但优选为40质量%以上且100质量%以下,并且更优选55质量%以上且80质量%以下。

[0179] 此外,苯乙烯-丁二烯共聚物或改性苯乙烯-丁二烯橡胶中的结合苯乙烯量没有特别限制,但优选大于0质量%且为60质量%以下,并且更优选20质量%以上且45质量%以

下。

[0180] 当结合丁二烯量和结合苯乙烯量在上述任何范围内时,可以进一步改善橡胶组合物的低损耗性和耐磨耗性能。

[0181] 注意的是,结合苯乙烯量可以使用苯基紫外吸收来测量,然后结合丁二烯量可以由测量的结合苯乙烯量来确定。

[0182] 苯乙烯-丁二烯共聚物或改性苯乙烯-丁二烯橡胶中的丁二烯键单元中的乙烯基键含量没有特别限制,但优选为10mol%以上且75mol%以下,并且更优选20mol%以上且65mol%以下,当乙烯基键含量在上述任何范围内时,可以进一步改善橡胶组合物的低损耗性和耐磨耗性能。

[0183] 注意的是,对于改性苯乙烯-丁二烯橡胶,丁二烯键单元中的乙烯基键含量(1,2-键含量)可以通过Hampton方法(R.R.Hampton,Analytical Chemistry,21,923(1949))来确定。

[0184] 由通式(I)表示的偶联剂的烷氧基甲硅烷基倾向于例如与苯乙烯-丁二烯共聚物的活性末端反应,导致烷氧基锂解离,并且形成苯乙烯-丁二烯共聚物链的末端与偶联剂残基的硅之间的键。通过从包含在偶联剂的1分子中的SiOR的总数中减去通过反应消除的SiOR的数目而获得的值对应于包含在偶联残基中的烷氧基甲硅烷基的数目。此外,偶联剂的氮杂硅杂环基团形成>N-Li键以及苯乙烯-丁二烯共聚物末端与偶联残基的硅之间的键。注意的是,>N-Li键倾向于容易与整理(finishing)中使用的水等反应而变成>NH和LiOH。此外,在偶联剂的烷氧基甲硅烷基保持不反应的情况下,该烷氧基甲硅烷基倾向于在整理中使用的水等的情况下容易变成硅烷醇(Si-OH基团)。

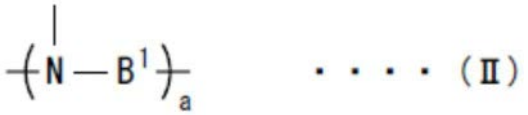
[0185] 反应工序中的反应温度优选基本上等于苯乙烯-丁二烯共聚物的聚合温度,更优选0℃以上且120℃以下、并且甚至更优选50℃以上且100℃以下。从聚合工序后到添加偶联剂为止的温度变化优选为10℃以下,并且更优选5℃以下。

[0186] 反应工序中的反应时间优选为10秒以上,并且更优选30秒以上。关于从聚合工序结束到反应工序开始的时间,从偶联率(coupling rate)的观点,优选较短的时间,更优选5分钟以下的时间。

[0187] 反应工序中的混合可以是机械搅拌、用静态混合器的搅拌等中的任一种。在其中聚合工序为连续式模式的情况下,反应工序也优选为连续式模式。作为反应工序中使用的反应器,例如,使用装配有搅拌器的罐型或管型反应器。偶联剂可以用非活性溶剂稀释并连续供应到反应器中。在其中聚合工序为间歇式模式的情况下,反应工序可以通过向聚合反应器中投入偶联剂的方法或涉及转移到另一个反应器的方法来进行。

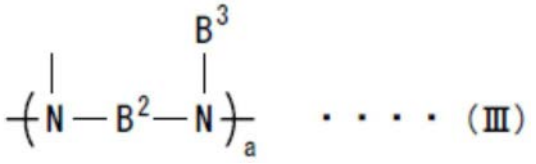
[0188] 在通式(I)中,A优选为由以下通式(II)~(V)中的任意之一表示。通过由以下通式(II)~(V)中的任意之一表示的A,可以获得具有甚至更好性能的改性苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0189] [化学式14]

[0190]  ····(II)

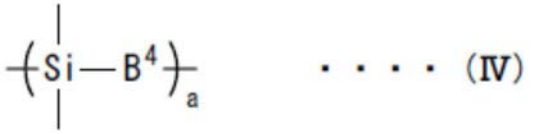
[0191] 在通式(II)中,B^1表示单键或碳数为1~20的烃基,并且a表示1~10的整数。在其中存在多于一个B^1的情况下,各B^1为独立的。

[0192] [化学式15]

[0193] 

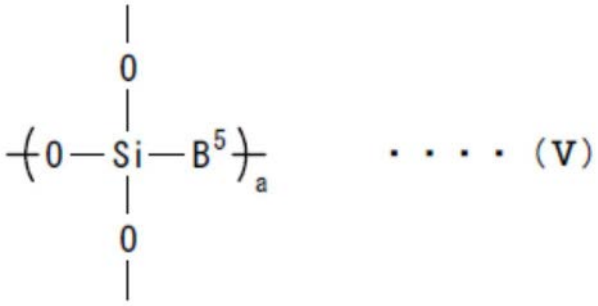
[0194] 在通式(III)中,B^2表示单键或碳数为1～20的烃基,B^3表示碳数为1～20的烷基,并且a表示1～10的整数。在其中存在多于一个B^2或B^3的情况下,各B^2或B^3为独立的。

[0195] [化学式16]

[0196] 

[0197] 在通式(IV)中,B^4表示单键或碳数为1～20的烃基,并且a表示1～10的整数。在其中存在多于一个B^4的情况下,各B^4为独立的。

[0198] [化学式17]

[0199] 

[0200] 在通式(V)中,B^5表示单键或碳数为1～20的烃基,并且a表示1～10的整数。在其中存在多于一个B^5的情况下,各B^5为独立的。

[0201] 对于通式(II)～(V)中的B^1、B^2、B^4和B^5,碳数为1～20的烃基可以为碳数为1～20的亚烷基等。

[0202] 优选地,在通式(I)中,A由通式(II)或通式(III)表示,并且k表示0。

[0203] 更优选地,在通式(I)中,A由通式(II)或通式(III)表示,并且k表示0,其中通式(II)/通式(III)中的a表示2～10的整数。

[0204] 甚至更优选地,在通式(I)中,A由通式(II)表示,并且k表示0,其中通式(II)中的a表示2～10的整数。

[0205] 这种偶联剂的实例包括双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷)丙基]胺、三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、三(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、四[3-(2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、四(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1,3-丙二胺、四(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1,3-双氨基甲基环己烷、三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-甲基-1,3-丙二胺、和双[3-(2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷)丙基]-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-甲基-1,3-丙二胺。这些偶联剂中,特别优选四(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1,3-丙二胺和四(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1,3-双氨基甲基环己烷。

[0206] 可以调节作为偶联剂的由通式(I)表示的化合物的添加量,使得反应在偶联剂的摩尔数相对于苯乙烯-丁二烯共聚物的摩尔数作为所需化学计量比率的情况下进行。这倾向于导致实现所需的支化度。具体地,聚合引发剂的摩尔数优选为不小于偶联剂的摩尔数的5.0倍,并且更优选不小于偶联剂的摩尔数的6.0倍。在该情况下,通式(I)中的偶联剂中的官能团数((m-1)×i+p×j+k)优选为5～10的整数,并且更优选6～10的整数。

[0207] 为了获得包括特定的高分子量组分的改性苯乙烯-丁二烯橡胶,苯乙烯-丁二烯共聚物的分子量分布(Mw/Mn)优选为1.5以上且2.5以下,并且更优选1.8以上且2.2以下。所获得的改性苯乙烯-丁二烯橡胶优选具有在根据GPC的分子量曲线上检测到的单峰。

[0208] 当改性苯乙烯-丁二烯橡胶的根据GPC的峰分子量表示为Mp_1并且苯乙烯-丁二烯共聚物的根据GPC的峰分子量表示为Mp_2时,下式优选成立。

[0209] $(Mp_1/Mp_2)<1.8\times10-12\times(Mp_2-120\times10^4)^2+2$

[0210] 更优选地,Mp_2为20×10^4以上且80×10^4以下,并且Mp_1为30×10^4以上且150×10^4以下。Mp_1和Mp_2通过后述实施例部分中的方法来确定。

[0211] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶的改性率优选为30质量%以上、更优选50质量%以上、并且甚至更优选70质量%以上。通过改性率为30质量%以上,可以进一步改善橡胶组合物的低损耗性和耐磨耗性能。

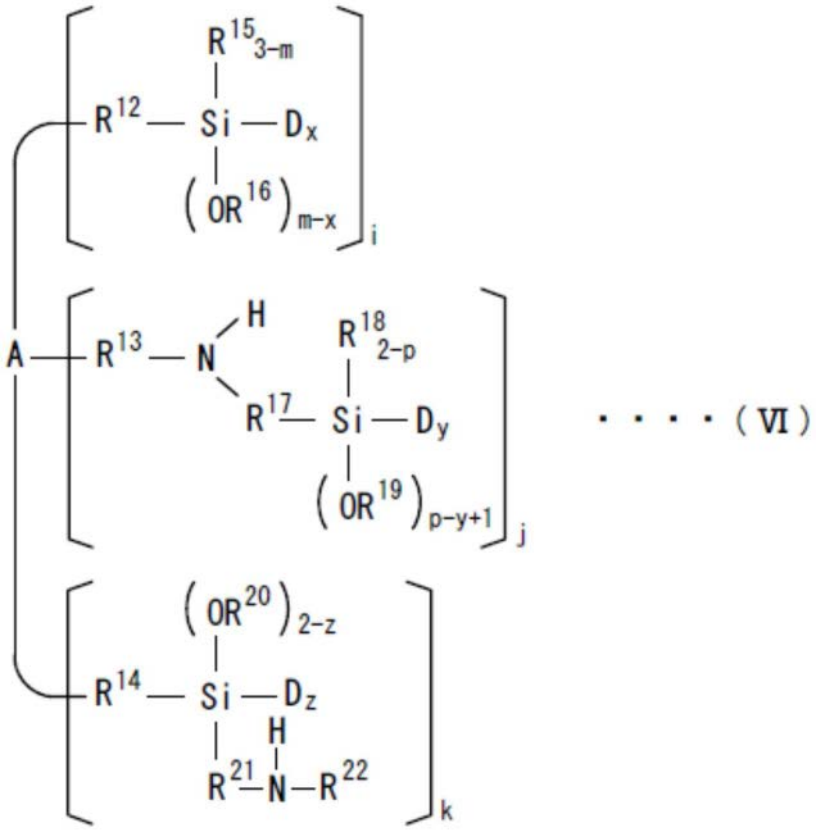
[0212] 在反应工序之后,根据需要,可以向共聚物溶液中添加失活剂或中和剂等。失活剂的实例包括但不限于,水;以及醇如甲醇、乙醇、异丙醇。中和剂的实例包括但不限于,羧酸如硬脂酸、油酸和叔碳酸(碳数为9～11(主要是碳数10)的高度支化的羧酸的混合物)、无机酸的水溶液、和二氧化碳气体。

[0213] 从防止聚合后凝胶生成和改善加工时的稳定性的观点,优选的是,例如向改性苯乙烯-丁二烯橡胶添加抗氧化剂,如2,6-二叔丁基-4-羟基甲苯(BHT)、正十八烷基-3-(4′-羟基-3′,5′-二叔丁基苯酚)丙酸酯、或2-甲基-4,6-双[(辛硫基)甲基]苯酚。

[0214] 常规已知的方法可以用作从聚合物溶液中获得改性苯乙烯-丁二烯橡胶的方法。这种方法的实例包括:在其中通过汽提等分离溶剂后过滤出聚合物,然后将所得物脱水并干燥以获得聚合物的方法,其中将溶液在闪蒸罐中浓缩,并通过排气式挤出机等对所得物进行去挥发性物质的方法,以及其中使用鼓式干燥器等直接对溶液进行去挥发性物质的方法。

[0215] 通过使由通式(I)表示的偶联剂与苯乙烯-丁二烯共聚物反应而获得的改性苯乙烯-丁二烯橡胶可以例如由以下通式(VI)表示。

[0216] [化学式18]

[0217] 

[0218] 在通式(VI)中,D表示苯乙烯-丁二烯共聚物链。苯乙烯-丁二烯共聚物链的重均分子量优选为10×10^4至100×10^4。“苯乙烯-丁二烯共聚物链”为改性苯乙烯-丁二烯橡胶的构成单元,并且为例如通过使苯乙烯-丁二烯共聚物与偶联剂反应而形成的源自苯乙烯-丁二烯共聚物的结构单元。

[0219] R^{12}、R^{13}和R^{14}各自独立地表示单键或碳数为1～20的亚烷基。

[0220] R^{15}和R^{18}各自独立地表示碳数为1～20的烷基。

[0221] R^{16}、R^{19}和R^{20}各自独立地表示氢原子或碳数为1～20的烷基。

[0222] R^{17}和R^{21}各自独立地表示碳数为1～20的亚烷基。

[0223] R^{22}表示氢原子或碳数为1～20的烷基。

[0224] m和x表示1～3的整数,其中x≤m;p表示1或2,并且y表示1～3的整数,其中y≤(p+1);并且z表示1或2的整数。

[0225] 在其中存在多于一个的D、R^{12}～R^{22}、m、p、x、y、或z的情况下,它们各自为独立的,并且它们彼此可以相同或不同。

[0226] 此外,i表示0～6的整数,j表示0～6的整数,k表示0～6的整数,(i+j+k)为3～10的整数,并且((x×i)+(y×j)+(z×k))为5～30的整数。

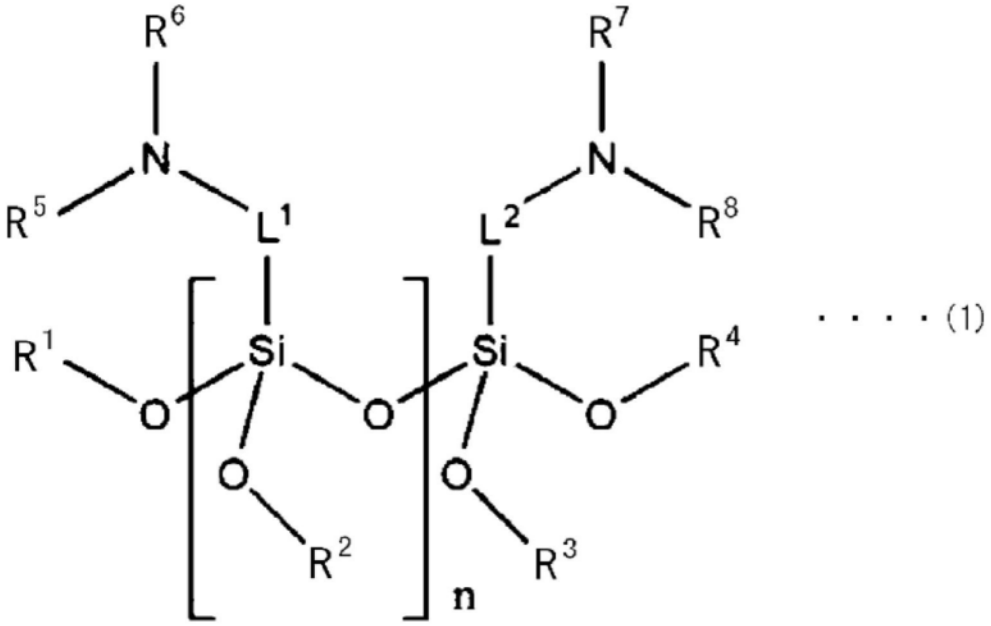
[0227] A表示碳数为1～20的烃基或包括选自由氧原子、氮原子、硅原子、硫原子和磷原子组成的组中的一种以上的原子且不包括活性氢的有机基团。由A表示的烃基涵盖饱和的、不饱和的、脂肪族和芳香族烃基。不包括活性氢的有机基团为例如不具有如羟基(-OH)、仲氨基(>NH)、伯氨基($-NH_2$)、或巯基(sulfhydryl)(-SH)等包括活性氢的官能团的有机基团。

[0228] 在通式(VI)中,A优选为由前述通式(II)～(V)之一来表示。通过由通式(II)～(V)之一表示的A,可以进一步改善橡胶组合物的低损耗性和耐磨耗性能。

[0229] --第三优选实施方案的改性苯乙烯-丁二烯橡胶--

[0230] 还优选其中苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)具有至少一个末端用包括由以下通式(1)表示的化合物(烷氧基硅烷)的改性剂改性的情况。

[0231] [化学式19]

[0232] 

· · · · (1)

[0233] 通过使用已经用改性剂改性的苯乙烯-丁二烯橡胶作为橡胶组分,可以提高填料如二氧化硅的分散性,所述改性剂包括含有作为显示填料亲和性的官能团的低聚硅氧烷和叔氨基的由通式(1)表示的化合物。结果,根据本发明的橡胶组合物通过改善填料的分散性而具有显著改善的低损耗性,并且还能够降低其中采用橡胶组合物的轮胎的滚动阻力并且改善高燃料效率。

[0234] 在通式(1)中,R^1～R^8各自独立地为碳数为1～20的烷基;L^1和L^2各自独立地为碳数为1～20的亚烷基;并且n为2～4的整数。

[0235] 具体地,在通式(1)中,R^1～R^4可以各自独立地为取代或未取代的碳数为1～20的烷基。在其中R^1～R^4被取代的情况下,R^1～R^4可以各自独立地用选自由以下基团组成的组中的一种以上的取代基取代:碳数为1～10的烷基、碳数为3～10的环烷基、碳数为1～10的烷氧基、碳数为4～10的环烷氧基、碳数为6～12的芳基、碳数为6～12的芳氧基、碳数为2～12的烷酰氧基(Ra-COO-,其中Ra为碳数为1～9的烷基)、碳数为7～13的芳烷氧基、碳数为7～13的芳烷基、和碳数为7～13的烷芳基。

[0236] 更具体地,R^1～R^4可以各自为取代或未取代的碳数为1～10的烷基。甚至更具体地,R^1～R^4可以各自独立地为取代或未取代的碳数为1～6的烷基。

[0237] 在式(1)中,R^5～R^8各自独立地为取代或未取代的碳数为1～20的烷基。具体地,R^5～R^8可以各自为取代或未取代的碳数为1～10的烷基,并且可以更具体地各自为取代或未取代的碳数为1～6的烷基。在其中R^5～R^8被取代的情况下,R^5～R^8可以用如前面对于R^1～R^4所述的取代基来取代。

[0238] 注意的是,在其中R^5～R^8为水解性取代基而不是烷基的情况下,N-R^5R^6和N-R^7R^8的键在水的存在下可以水解成N-H,这会负面地影响聚合物的加工性。

[0239] 更具体地,在由式(1)表示的化合物中,R^1～R^4可以各自为甲基或乙基,并且R^5～R^8可以各自为碳数为1～10的烷基。

[0240] 由式(1)表示的化合物中的氨基(即,N-R^5R^6和N-R^7R^8)优选各自为叔氨基。当由式(1)表示的化合物用作改性剂时,叔氨基提供甚至更好的加工性。

[0241] 注意的是,在其中R^5～R^8中的任何一个处结合保护氨基的保护基团的情况下,或者在其中R^5～R^8中的任何一个处结合氢的情况下,可能难以获得由式(1)所表示的化合物的效果。在其中结合氢的情况下,在改性期间阴离子与氢反应,导致反应性的失去并使改性反应本身不可能进行。在其中结合保护基团的情况下,改性反应将进行,但是在与聚合物末端结合的状态下进行的后续加工导致通过水解脱保护并形成伯氨基或仲氨基。脱保护的伯氨基或仲氨基可能在随后的配混期间引起配混材料的高粘度,并且可能导致加工性的降低。

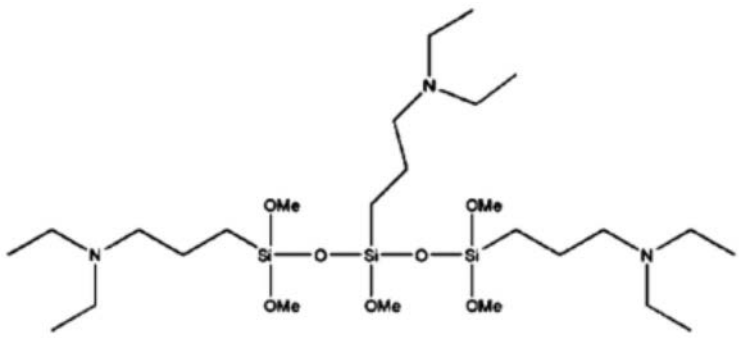
[0242] 由式(1)表示的化合物中的L^1和L^2各自独立地为取代或未取代的碳数为1～20的亚烷基。

[0243] 更具体地,L^1和L^2可以各自独立地为碳数为1～10的亚烷基。甚至更具体地,L^1和L^2可以各自为碳数为1～6的亚烷基,如亚甲基、亚乙基或亚丙基。

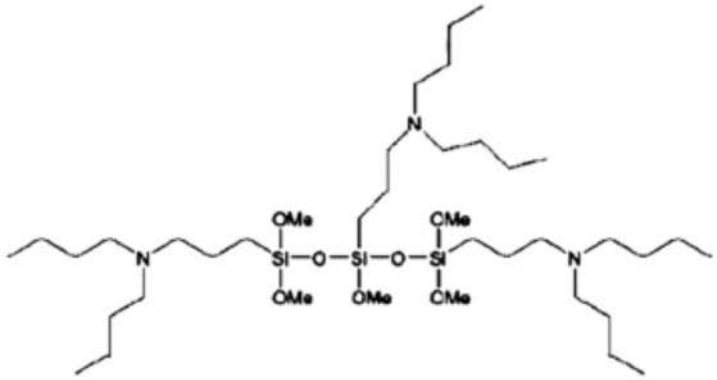
[0244] 关于由式(1)表示的化合物中的L^1和L^2,分子中Si原子和N原子之间的距离越短,实现越好的效果。然而,在其中Si与N直接结合的情况下,Si与N之间的键可能在后续加工期间断裂,并且在这种情况下形成的仲氨基容易在后续加工中被水洗掉。然后,所制造的改性丁二烯-苯乙烯橡胶变得难以通过促进与填料结合的氨基而与填料如二氧化硅结合,结果,可能降低改善填料的分散性的效果。考虑到由于上述Si和N之间的结合的长度而产生的改善效果,L^1和L^2更优选各自独立地为碳数为1～3的亚烷基,如亚甲基、亚乙基或亚丙基,并且可以更具体地各自为亚丙基。此外,L^1和L^2可以用如前面对于R^1～R^4所述的取代基来取代。

[0245] 由式(1)表示的化合物例如优选为由以下结构式(1-1)～(1-5)表示的化合物中的任意之一。这能够实现甚至更好的低损耗性。

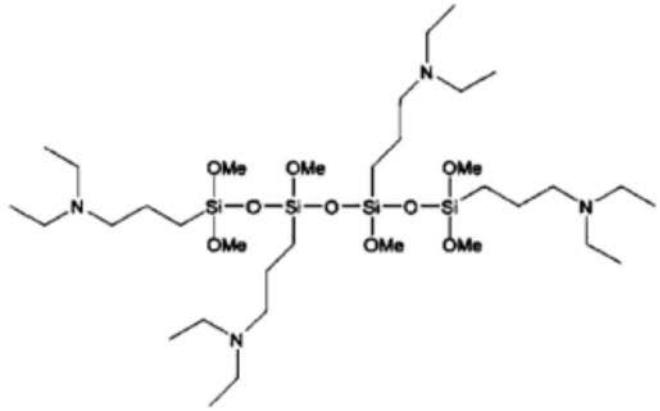
[0246] [化学式20]

[0247] 

· · · · (1-1)

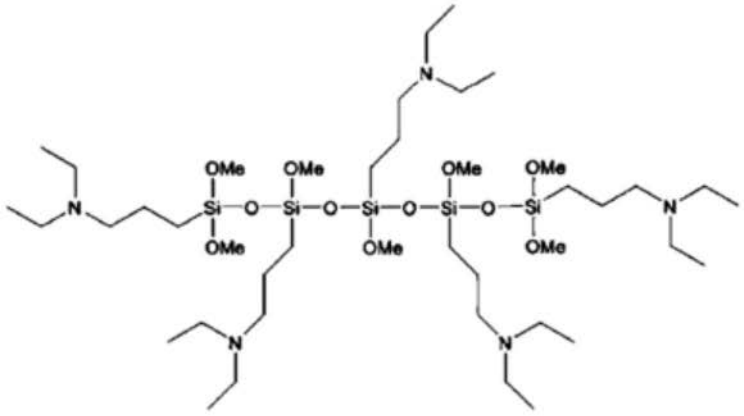


· · · · (1-2)

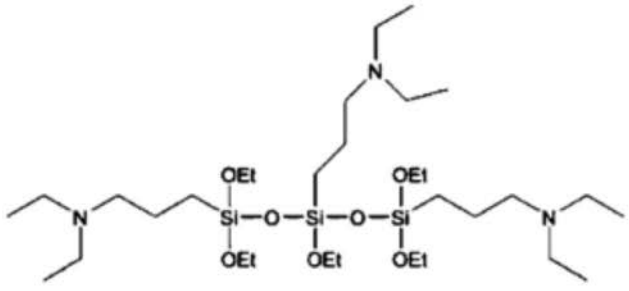


· · · · (1-3)

[0248]



· · · · (1-4)



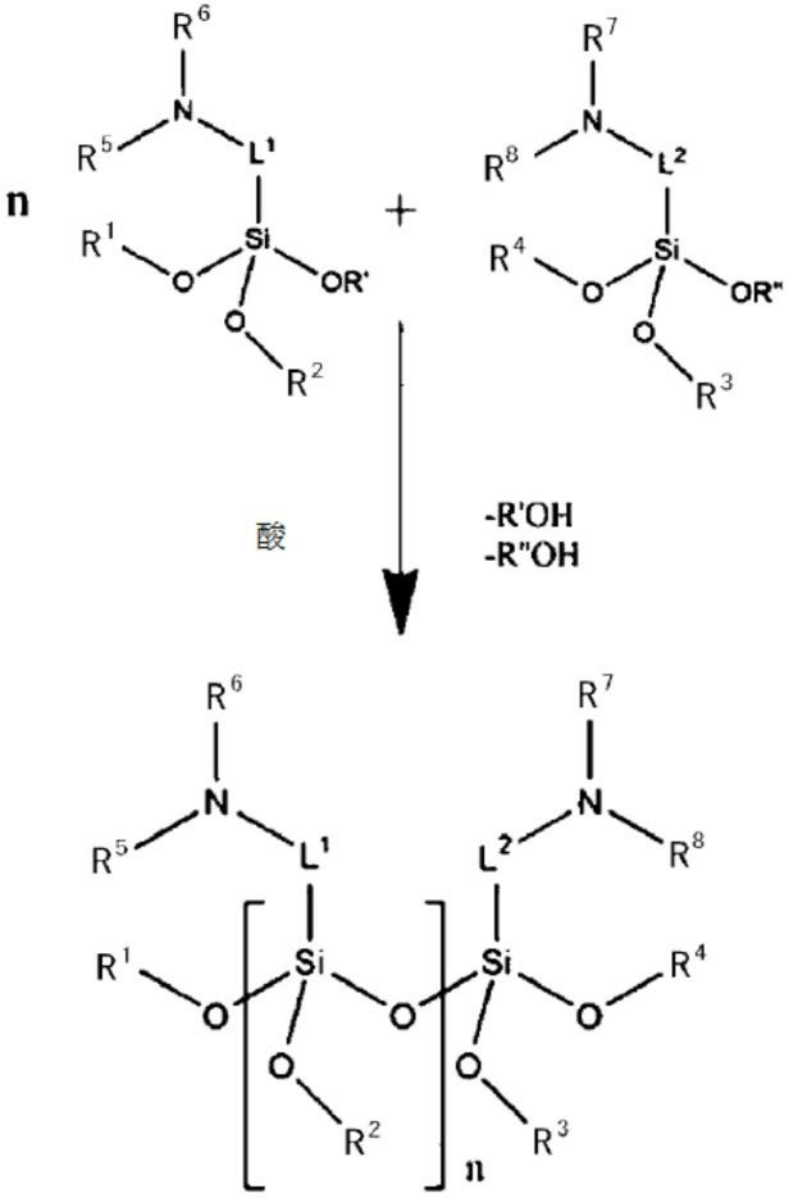
· · · · (1-5)

[0249] 由式(1)表示的化合物的烷氧基硅烷结构与苯乙烯-丁二烯共聚物的活性末端结合,而Si-O-Si结构和在由式(1)表示的化合物的末端处结合的3个以上的氨基表现出与填

料如二氧化硅的亲和力,因此与在分子中包括一个氨基的常规改性剂相比,由式(1)表示的化合物可以促进填料和改性苯乙烯-丁二烯橡胶之间的结合。此外,苯乙烯-丁二烯共聚物的活性末端的结合程度是均匀的,并且当观察到偶联前后的分子量分布变化时,与偶联前相比,分子量分布在偶联后保持恒定并且没有增加。因此,改性苯乙烯-丁二烯橡胶本身的物性不会劣化,并且可以防止填料在橡胶组合物中的聚集并提高填料的分散性,从而能够改善橡胶组合物的加工性。当该橡胶组合物用于轮胎时,这些效果可以特别地以良好的平衡改善高燃料效率和湿抓地性能。

[0250] 注意的是,由式(1)表示的化合物可以通过由以下反应方案表示的缩合反应来制造。

[0251] [化学式21]

[0252] 

[0253] 在该反应方案中,R^1～R^8、L^1、L^2以及n与前述式(1)的定义相同,并且R'和R"为不影响缩合反应的任意取代基。例如,R'和R"可以各自独立地与R^1～R^4中任意之一相同。

[0254] 前述反应方案的反应在酸的存在下进行。所述酸可以是通常用于缩合反应的任何

酸而没有任何限制。本领域技术人员可以根据各种工艺变量,例如进行反应的反应器的类型、起始材料和反应温度,选择最合适的酸。

[0255] 注意的是,已经用包括由式(1)表示的化合物的改性剂改性的苯乙烯-丁二烯橡胶可以具有窄的分子量分布(Mw/Mn;也称为“多分散指数(PDI)”),其为1.1～3.0。在其中改性苯乙烯-丁二烯橡胶的分子量分布大于3.0或小于1.1的情况下,在橡胶组合物中采用时,拉伸特性和粘弹性可能劣化。考虑到通过控制改性苯乙烯-丁二烯橡胶的分子量分布来改善拉伸特性和粘弹性的效果的显著性,优选的是,改性苯乙烯-丁二烯橡胶的分子量分布在1.3～2.0的范围内。注意的是,由于使用上述改性剂,因此改性苯乙烯-丁二烯橡胶具有与改性前的苯乙烯-丁二烯共聚物相似的分子量分布。

[0256] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶的分子量分布可以由重均分子量(Mw)相对于数均分子量(Mn)的比(Mw/Mn)计算。数均分子量(Mn)为通过测量n个聚合物分子的分子量并将这些分子量的总和除以n而获得的单个聚合物分子量的共同平均值,而重均分子量(Mw)表示聚合物组合物的分子量分布。总分子量的平均值可以以克每摩尔(g/mol)表示。

[0257] 重均分子量和数均分子量各自为通过使用凝胶渗透色谱(GPC)分析的聚苯乙烯换算的分子量。

[0258] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶满足上述分子量分布条件,同时还具有数均分子量(Mn)为50,000g/mol～2,000,000g/mol。更具体地,数均分子量(Mn)可以为200,000g/mol～800,000g/mol。改性苯乙烯-丁二烯橡胶的重均分子量(Mw)为100,000g/mol～4,000,000g/mol,并且更具体地,可以为300,000g/mol～1,500,000g/mol。

[0259] 在其中改性苯乙烯-丁二烯橡胶的重均分子量(Mw)小于100,000g/mol或数均分子量(Mn)小于50,000g/mol的情况下,在橡胶组合物中采用时,拉伸特性可能会劣化。此外,在其中重均分子量(Mw)多于4,000,000g/mol或数均分子量(Mn)多于2,000,000g/mol的情况下,改性苯乙烯-丁二烯橡胶的加工性的降低可能导致橡胶组合物的操作性(workability)的劣化并使其混炼困难,并且还可能难以充分地改善橡胶组合物的物性。

[0260] 更具体地,当改性苯乙烯-丁二烯橡胶满足上述重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)、以及分子量分布的条件时,当在橡胶组合物中采用改性苯乙烯-丁二烯橡胶时,可以以良好的平衡改善橡胶组合物的粘弹性和加工性。

[0261] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶的丁二烯部分的乙烯基键含量优选为5%以上,并且更优选10%以上,并且优选为60%以下。当丁二烯部分的乙烯基键含量在上述任何范围内时,玻璃化转变温度可以调节至适当的范围内。

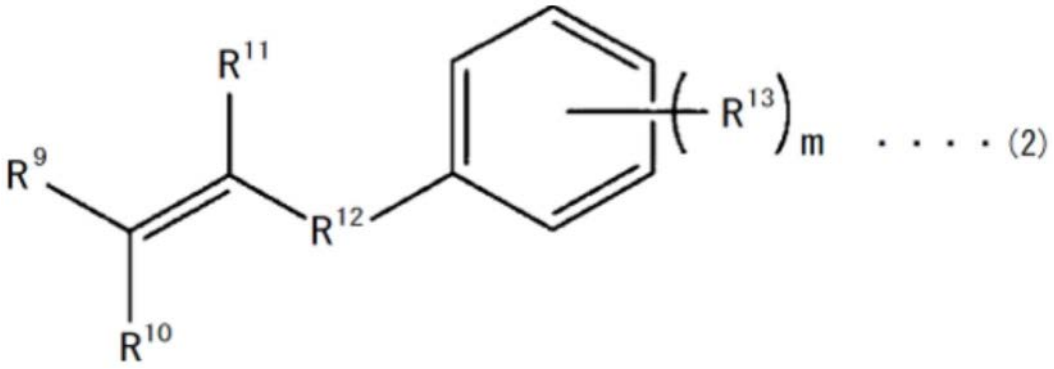
[0262] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶在100℃下的门尼粘度(MV)为40～140,并且更具体地,可以为60～100。当苯乙烯-丁二烯橡胶的门尼粘度在上述任何范围内时,苯乙烯-丁二烯橡胶可以呈现甚至更好的加工性。

[0263] 门尼粘度可以通过门尼粘度计来测量,并且可以例如通过如Monsanto的的MV2000E用大转子在100℃和2±0.02rpm的转子速度下测量。在该测量中使用的样品可以在室温(23±3℃)下放置至少30分钟,随后可收集27±3g的样品以填充模具腔的内部,然后可以操作压板(platen)以进行测量。

[0264] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶优选在一个末端通过包括由前述通式(1)表示的化合物的改性剂改性,并且还优选在另一个末端通过包括由以下通式(2)表示的化合物的改性剂

进一步改性。通过改性苯乙烯-丁二烯橡胶的两末端的改性，可以进一步改善填料在橡胶组合物中的分散性，并实现其中采用橡胶组合物的轮胎的高燃料效率和湿抓地性能的更高水平的平衡。

[0265] [化学式22]

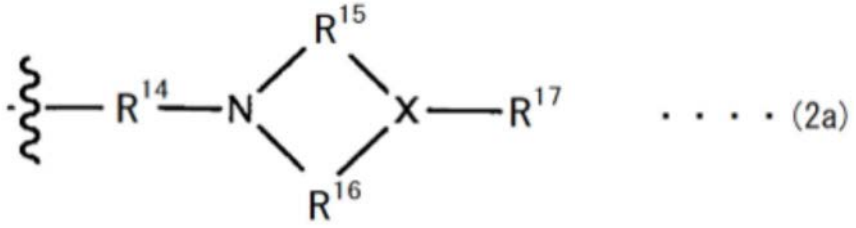
[0266] 

[0267] 在通式(2)中，R^9～R^{11}各自独立地为氢；碳数为1～30的烷基；碳数为2～30的烯基；碳数为2～30的炔基；碳数为1～30的杂烷基；碳数为2～30的杂烯基；碳数为2～30的杂炔基；碳数为5～30的环烷基；碳数为6～30的芳基；或碳数为3～30的杂环基。

[0268] 此外，在式(2)中，R^{12}为单键；取代或未取代的碳数为1～20的亚烷基；取代或未取代的碳数为5～20的亚环烷基；或取代或未取代的碳数为5～20的亚芳基，其中任一个被取代的取代基为碳数为1～10的烷基、碳数为5～10的环烷基、或碳数为6～20的芳基。

[0269] 此外，在式(2)中，R^{13}为碳数为1～30的烷基；碳数为2～30的烯基；碳数为2～30的炔基；碳数为1～30的杂烷基；碳数为2～30的杂烯基；碳数为2～30的杂炔基；碳数为5～30的环烷基；碳数为6～30的芳基；碳数为3～30的杂环基；或者由以下通式(2a)或通式(2b)表示的官能团，m为1～5的整数，至少一个R^{13}为由以下通式(2a)或通式(2b)表示的官能团，并且在其中m为2～5的整数的情况下，多个R^{13}中的每一个可以相同或不同。

[0270] [化学式23]

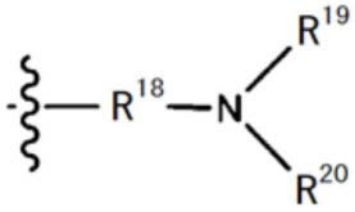
[0271] 

[0272] 在通式(2a)中，R^{14}为取代或未取代的碳数为1～20的亚烷基；取代或未取代的碳数为5～20的亚环烷基；或取代或未取代的碳数为6～20的亚芳基，其中任一个被取代的取代基为碳数为1～10的烷基、碳数为5～10的环烷基、或碳数为6～20的芳基。

[0273] 此外，在式(2a)中，R^{15}和R^{16}各自独立地为未取代的或用碳数为1～10的烷基、碳数为5～10的环烷基、或碳数为6～20的芳基取代的碳数为1～20的亚烷基。

[0274] 此外，在式(2a)中，R^{17}为氢；碳数为1～30的烷基；碳数为2～30的烯基；碳数为2～30的炔基；碳数为1～30的杂烷基；碳数为2～30的杂烯基；碳数为2～30的杂炔基；碳数为5～30的环烷基；碳数为6～30的芳基；或碳数为3～30的杂环基，并且X为N、O、或S原子，条件是在X为O或S的情况下不存在R^{17}。

[0275] [化学式24]

[0276]  ····(2b)

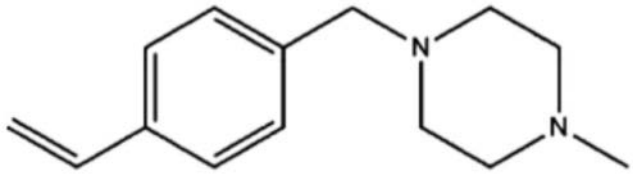
[0277] 在通式(2b)中,R^{18}为取代或未取代的碳数为1～20的亚烷基;取代或未取代的碳数为5～20的亚环烷基;或取代或未取代的碳数为6～20的亚芳基,其中任一个被取代的取代基为碳数为1～10的烷基、碳数为5～10的环烷基、或碳数为6～20的芳基。

[0278] 此外,在式(2b)中,R^{19}和R^{20}各自独立地为碳数为1～30的烷基;碳数为2～30的烯基;碳数为2～30的炔基;碳数为1～30的杂烷基;碳数为2～30的杂烯基;碳数为2～30的杂炔基;碳数为5～30的环烷基;碳数为6～30的芳基;或碳数为3～30的杂环基。

[0279] 在由通式(2)表示的化合物中,R^{9}～R^{11}可以各自独立地为氢;碳数为1～10的烷基;碳数为2～10的烯基;或碳数为2～10的炔基,R^{12}可以为单键;或未取代的碳数为1～10的亚烷基,并且R^{13}可以为碳数为1～10的烷基;碳数为2～10的烯基;碳数为2～10的炔基;或由通式(2a)或通式(2b)表示的官能团,其中在通式(2a)中,R^{14}可以为未取代的碳数为1～10的亚烷基,R^{15}和R^{16}可以各自独立地为未取代的碳数为1～10的亚烷基,并且R^{17}可以为碳数为1～10的烷基;碳数为5～20的环烷基;碳数为6～20的芳基;或碳数为3～20的杂环基,并且其中在通式(2b)中,R^{18}可以为未取代的碳数为1～10的亚烷基,并且R^{19}和R^{20}可以各自独立地为碳数为1～10的烷基;碳数为5～20的环烷基;碳数为6～20的芳基;或碳数为3～20的杂环基。

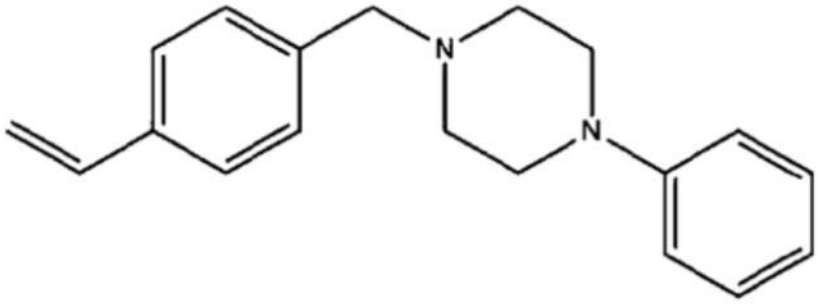
[0280] 更具体地,由通式(2)表示的化合物可以为由以下结构式(2-1)～(2-3)中任意之一表示的化合物。

[0281] [化学式25]

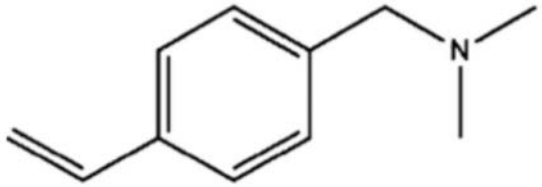


· · · · (2-1)

[0282]



· · · · (2-2)



· · · · (2-3)

[0283] 注意的是,在其中苯乙烯-丁二烯共聚物用包括由通式(2)表示的化合物的改性剂改性的情况下,包括由式(2)表示的化合物的改性剂用作改性引发剂。

[0284] 具体地,例如,丁二烯单体和苯乙烯单体可以在包括由式(2)表示的化合物的改性剂的存在下于烃熔剂中聚合,从而为苯乙烯-丁二烯共聚物提供源自由式(2)表示的化合物的改性基团。

[0285] (增强性填料(B))

[0286] 根据本发明的轮胎用橡胶组合物包含增强性填料(B)。通过包含增强性填料(B),橡胶组合物的增强性得到改善。增强性填料(B)的实例包括二氧化硅、炭黑、粘土、滑石、碳酸钙和氢氧化铝。可以单独使用一种增强性填料(B),或者可以组合使用两种以上的增强性填料(B)。

[0287] 对于橡胶组合物中的增强性填料(B)的含量没有特别限制,只要由式(I-2)计算的组成参数P2不小于特定值即可。然而,优选的是,橡胶组合物中的增强性填料(B)的含量相对于100质量份的橡胶组分为40质量份以上且125质量份以下。当增强性填料(B)的含量相对于100质量份的橡胶组分为40质量份以上时,可以进一步改善湿抓地性、特别是在多孔质沥青铺设上的湿抓地性,而当增强性填料(B)的含量相对于100质量份的橡胶组分为125质量份以下时,橡胶组合物的弹性模量不会变得过高,并且可以更充分地抑制其中采用橡胶组合物的轮胎在各种路面上的湿抓地性能的降低。从相同的观点,增强性填料(B)的含量相对于100质量份的橡胶组分更优选为55质量份以上、更优选65质量份以上、更优选70质量份以上、甚至更优选75质量份以上、并且特别优选80质量份以上,并且更优选为105质量份以下,并且更优选100质量份以下。

[0288] 增强性填料(B)优选包括二氧化硅。二氧化硅的使用能够更有效地改善路面鲁棒

性。二氧化硅的实例包括湿式二氧化硅(含水硅酸盐)、干式二氧化硅(无水硅酸盐)、硅酸钙、和硅酸铝,其中优选湿式二氧化硅。可以单独使用这些种类的二氧化硅中的一种,或者可以组合使用这些种类的二氧化硅中的两种以上。

[0289] 在其中使用二氧化硅的情况下,甚至更优选的是,二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)为80m^2/g以上且小于330m^2/g。当二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)为80m^2/g以上时,可以充分地增强其中采用橡胶组合物的轮胎,并且可以降低轮胎的滚动阻力。此外,当二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)小于330m^2/g时,可以更充分地抑制其中采用橡胶组合物的轮胎在各种路面上的湿抓地性能的降低。从相同的观点,二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)优选为110m^2/g以上、优选130m^2/g以上、优选150m^2/g以上,并且更优选180m^2/g以上。此外,从进一步改善轮胎的湿抓地性能的观点,二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)优选为300m^2/g以下、更优选280m^2/g以下、并且甚至更优选270m^2/g以下。

[0290] (树脂组分(C))

[0291] 根据本发明的轮胎用橡胶组合物包含树脂组分(C)。树脂组分(C)为至少部分氢化的,并且与前述异戊二烯系橡胶(A)的SP值之差为1.40(cal/cm^3)$^{1/2}$以下。该树脂组分(C)具有与异戊二烯系橡胶(A)的高混溶性,导致橡胶组分的流动性的控制,并且可以改善低温区域中的滞后损耗(tanδ),因此改善其中采用橡胶组合物的轮胎的基本湿抓地性能。注意的是,从进一步改善混溶性的观点,树脂组分(C)与异戊二烯系橡胶(A)的SP值之间的差优选为1.35(cal/cm^3)$^{1/2}$以下、更优选0.50(cal/cm^3)$^{1/2}$以下、甚至更优选0.45(cal/cm^3)$^{1/2}$以下、进一步优选0.3(cal/cm^3)$^{1/2}$以下、并且特别优选0.25(cal/cm^3)$^{1/2}$以下。

[0292] 对于树脂组分(C)的含量没有特别限制,只要由式(I-1)计算的组成参数P1和由式(I-2)计算的组成参数P2不小于特定值即可。然而,橡胶组合物中的树脂组分(C)的含量相对于100质量份的橡胶组分优选为35质量份以上。当树脂组分(C)的含量相对于100质量份的橡胶组分为35质量份以上时,可以进一步改善湿抓地性、特别是在多孔质沥青铺设上的湿抓地性。从相同的观点,树脂组分(C)的含量相对于100质量份的橡胶组分更优选大于35质量份、更优选45质量份以上、更优选50质量份以上、更优选大于50质量份、更优选51质量份以上、甚至更优选53质量份以上、并且进一步优选55质量份以上。此外,树脂组分(C)的含量相对于100质量份的橡胶组分优选为70质量份以下。在该情况下,倾向于不发生树脂组分(C)从轮胎中析出(blooming),由此可以充分地呈现来源于树脂组分(C)的效果,并且可以抑制轮胎外观的劣化。

[0293] 树脂组分(C)的软化点优选高于110℃,聚苯乙烯换算的重均分子量为200g/mol~1,600g/mol。通过在轮胎中采用含有该树脂组分(C)的橡胶组合物,可以改善轮胎的耐磨耗性能。

[0294] 当树脂组分(C)的软化点高于110℃时,可以充分地增强其中采用橡胶组合物的轮胎,并且可以改善耐磨耗性能。从轮胎的耐磨耗性能的观点,树脂组分(C)的软化点更优选为116℃以上、更优选120℃以上、更优选123℃以上、并且甚至更优选127℃以上。此外,从加工性的观点,树脂组分(C)的软化点优选为160℃以下、更优选150℃以下、更优选145℃以下、甚至更优选141℃以下、并且进一步优选136℃以下。

[0295] 当树脂组分(C)的聚苯乙烯换算的重均分子量为200g/mol以上时,倾向于不发生树脂组分(C)从轮胎中析出,并且可以充分地呈现来源于树脂组分(C)的效果,而聚苯乙烯

换算的重均分子量为1,600g/mol以下促进了树脂组分(C)与橡胶组分的混溶性。从抑制树脂组分(C)从轮胎中析出和抑制轮胎外观的劣化的观点,树脂组分(C)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、并且甚至更优选700g/mol以上。此外,从提高树脂组分(C)与橡胶组分的混溶性和增强来源于树脂组分(C)的效果的观点,树脂组分(C)的聚苯乙烯换算的重均分子量更优选为1,570g/mol以下、更优选1,530g/mol以下、更优选1,500g/mol以下、更优选1,470g/mol以下、更优选1,430g/mol以下、更优选1,400g/mol以下、更优选1,370g/mol以下、更优选1,330g/mol以下、更优选1,300g/mol以下、更优选1,200g/mol以下、更优选1,100g/mol以下、更优选1,000g/mol以下、并且甚至更优选950g/mol以下。

[0296] 树脂组分(C)的软化点(Ts_{HR})(单位:℃)相对于树脂组分(C)的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw_{HR})的比(Ts_{HR}/Mw_{HR})优选为0.07以上、更优选0.083以上、更优选0.095以上、更优选0.104以上、甚至更优选0.14以上、并且进一步优选0.141以上。此外,该比(Ts_{HR}/Mw_{HR})优选为0.25以下、更优选0.24以下、甚至更优选0.23以下、进一步优选0.19以下、甚至进一步优选0.18以下、并且特别优选0.17以下。

[0297] 注意的是,树脂组分(C)的软化点根据JIS-K2207-1996(环球法)来测量。还注意的是,树脂组分(C)的聚苯乙烯换算的重均分子量通过凝胶渗透色谱(GPC)来测量。

[0298] 上述至少部分氢化的树脂组分(C)是指通过树脂的还原氢化获得的树脂。

[0299] 用作氢化树脂组分(C)的原料的树脂可以为C_5系树脂、C_5-C_9系树脂、C_9系树脂、萜烯系树脂、双环戊二烯系树脂、或萜烯-芳香族化合物系树脂等。可以单独使用这些树脂中的一种,或者可以组合使用这些树脂中的两种以上。

[0300] C_5系树脂可以为通过石油化学工业中的石脑油的热分解获得的C_5馏分(共)聚合而产生的脂肪族系石油树脂。

[0301] C_5馏分通常包含烯属烃,如1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、和3-甲基-1-丁烯,二烯属烃,如2-甲基-1,3-丁二烯、1,2-戊二烯、1,3-戊二烯、和3-甲基-1,2-丁二烯。注意的是,市售品可以用作C_5系树脂。

[0302] 术语“C_5-C_9系树脂”是指C_5-C_9系合成石油树脂。C_5-C_9系树脂可以为使用如$AlCl_3$或BF_3等Friedel-Crafts催化剂由源自石油的C_5-C_{11}馏分聚合而产生的固体聚合物,例如,可以更具体地为具有苯乙烯、乙烯基甲苯、α-甲基苯乙烯、茚等作为主要组分的共聚物。

[0303] 从与橡胶组分的混溶性的观点,C_5-C_9系树脂优选为具有少的C_9以上组分的树脂。短语“少的C_9以上组分”意指C_9以上组分构成树脂的总量的小于50质量%、并且优选40质量%以下。市售品可以用作C_5-C_9系树脂。

[0304] 术语“C_9系树脂”是指C_9系合成石油树脂,并且例如是指使用例如$AlCl_3$或BF_3等Friedel-Crafts型催化剂由C_9馏分聚合而产生的固体聚合物。

[0305] C_9系树脂可以例如为具有茚、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等作为主要组分的共聚物。

[0306] 萜烯系树脂为通过使用Friedel-Crafts型催化剂以使在从松属树木获得松香的同时获得的松节油或者是从松节油分离的聚合组分聚合而获得的固体状树脂。萜烯系树脂可以为β-蒎烯树脂、或α-蒎烯树脂等。萜烯-芳香族化合物系树脂的典型实例为萜烯-酚树脂。萜烯-酚树脂可以通过其中使用Friedel-Crafts型催化剂使萜烯类和各种酚类反应、或

者其中进一步用福尔马林进行缩合的方法来获得。虽然对于用作原料的萜烯类没有特别限制,但优选为单萜烃如α-蒎烯和柠檬烯,更优选包括α-蒎烯的萜烯,并且特别优选α-蒎烯本身。注意的是,苯乙烯等可以包括在骨架中。

[0307] 术语“双环戊二烯系树脂”是指例如使用例如$AlCl_3$或BF_3等Friedel-Crafts型催化剂由双环戊二烯聚合而产生的树脂。

[0308] 此外,用作氢化树脂组分(C)的原料的树脂可以包括由C_5馏分和双环戊二烯(DCPD)共聚而产生的树脂(C_5-DCPD系树脂)。

[0309] 注意的是,在其中源自双环戊二烯的组分构成树脂的总量的50质量%以上的情况下,C_5-DCPD系树脂被认为是涵盖在“双环戊二烯系树脂”中。在其中源自双环戊二烯的组分构成树脂的总量的小于50质量%的情况下,C_5-DCPD系树脂被认为是涵盖在“C_5系树脂”中。这同样也适用于其中包括少量的第三组分等的情况。

[0310] 从提高包括异戊二烯系橡胶(A)的橡胶组分和树脂组分(C)的混溶性、进一步改善其中采用橡胶组合物的轮胎的湿抓地性能和降低滚动阻力的观点,树脂组分(C)优选选自由氢化C_5系树脂、氢化C_5-C_9系树脂、氢化双环戊二烯系树脂(氢化DCPD系树脂)和氢化萜烯系树脂组成的组中的一种以上,更优选选自由氢化C_5系树脂和氢化C_5-C_9系树脂组成的组中的一种以上,并且甚至更优选氢化C_5系树脂。此外,树脂组分(C)优选为在单体中至少具有氢化DCPD结构或氢化环状结构的树脂。

[0311] 根据本发明的轮胎用橡胶组合物可以包含苯乙烯系热塑性弹性体(TPS)。苯乙烯系热塑性弹性体(TPS)包括苯乙烯系聚合物嵌段(硬链段)和共轭二烯系聚合物嵌段(软链段)。苯乙烯系聚合物部分形成物理交联并成为桥接点(bridging point),而共轭二烯系聚合物嵌段赋予橡胶弹性。共轭二烯系聚合物嵌段(软链段)中的双键可以为部分的或完全氢化的。

[0312] 应当注意的是,苯乙烯系热塑性弹性体(TPS)是热塑性的,而橡胶组分(优选二烯系橡胶)不是热塑性的。因此,苯乙烯系热塑性弹性体(TPS)不涵盖在本说明书中的“橡胶组分”中。苯乙烯系热塑性弹性体(TPS)的含量相对于100质量份的橡胶组分优选在1质量份~30质量份的范围内。

[0313] 苯乙烯系热塑性弹性体(TPS)的实例包括苯乙烯/丁二烯/苯乙烯(SBS)嵌段共聚物、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)嵌段共聚物、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯/苯乙烯(SBIS)嵌段共聚物、苯乙烯/丁二烯(SB)嵌段共聚物、苯乙烯/异戊二烯(SI)嵌段共聚物、苯乙烯/丁二烯/异戊二烯(SBI)嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯(SEPS)嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯(SEEPS)嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丁烯(SEB)嵌段共聚物、苯乙烯/乙烯/丙烯(SEP)嵌段共聚物、和苯乙烯/乙烯/乙烯/丙烯(SEEP)嵌段共聚物。

[0314] (其它组分)

[0315] 除了上述橡胶组分、增强性填料(B)、树脂组分(C)、和苯乙烯系热塑性弹性体以外,根据本发明的轮胎用橡胶组合物还可以根据需要包含橡胶工业中常用的各种组分。例如,根据本发明的轮胎用橡胶组合物可以在不损害本发明的目的的范围内包含适当选择的硅烷偶联剂、防老剂、蜡、软化剂、加工助剂、硬脂酸、氧化锌(锌华)、硫化促进剂、或硫化剂等。市售品可以适当用作这些配混剂。

[0316] 在其中根据本发明的轮胎用橡胶组合物包含二氧化硅的情况下,优选的是,橡胶组合物包含硅烷偶联剂,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四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯一硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯一硫化物、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四硫化物。硅烷偶联剂的含量相对于100质量份的二氧化硅优选在2质量份～20质量份的范围内,并且更优选在5质量份～15质量份的范围内。

[0317] 防老剂的实例包括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)。防老剂的含量没有特别限制,但优选相对于100质量份的橡胶组分在0.1质量份～5质量份的范围内,并且更优选1质量份～4质量份。

[0318] 蜡的实例包括石蜡和微晶蜡。蜡的含量没有特别限制,但相对于100质量份的橡胶组分优选在0.1质量份～5质量份的范围内,并且更优选1质量份～4质量份。

[0319] 氧化锌(锌华)的含量没有特别限制,但相对于100质量份的橡胶组分优选在0.1质量份～10质量份的范围内,并且更优选1质量份～8质量份。

[0320] 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。可以单独使用这些硫化促进剂中的一种,或者可以组合使用这些硫化促进剂中的两种以上。硫化促进剂的含量没有特别限制,但相对于100质量份的橡胶组分优选在0.1质量份～5质量份的范围内,并且更优选在0.2质量份～4质量份的范围内。

[0321] 硫化剂的实例包括硫磺等。硫化剂含量(以硫含量计)相对于100质量份的橡胶组分优选在0.1质量份～10质量份的范围内,并且更优选在1质量份～4质量份的范围内。

[0322] (橡胶组合物的制造方法)

[0323] 对橡胶组合物的制造方法没有特别的限制。例如,橡胶组合物可以通过以下来制造:将根据需要适当选择的各种组分与前述橡胶组分、增强性填料(B)、和树脂组分(C)配混,并且对其进行混炼、加温、挤出等。此外,可以将所获得的橡胶组合物硫化以获得硫化橡胶。

[0324] 对于混炼条件没有特别的限制,并且可以根据目的适当选择各种条件,如混炼装置的投入体积、转子转速、冲压压力(ram pressure)等,混炼温度,混炼时间和混炼装置的类型。混炼装置可以为通常用于混炼橡胶组合物的班伯里密炼机、密炼机、混炼机、或辊等。

[0325] 对于加温条件没有特别的限制,并且可以根据目的适当选择各种条件,如加温温度、加温时间和加温装置。加温装置可以为通常用于加温橡胶组合物的加温辊等。

[0326] 对于挤出条件没有特别的限制,并且可以根据目的适当选择各种条件,如挤出时间、挤出速度、挤出装置、挤出温度。挤出装置可以为通常用于挤出橡胶组合物的挤出机等。可以适当地设定挤出温度。

[0327] 进行硫化的装置、方法、和条件等没有特别限制,并且可以根据目的适当选择。进行硫化的装置可以为通过通常用于硫化橡胶组合物的模具等进行成形和硫化的机器。约100℃～190℃的温度例如可以用作硫化条件。

[0328] <胎面橡胶>

[0329] 根据本发明的胎面橡胶的特征在于,其由上述轮胎用橡胶组合物形成。通过在轮胎中采用根据本发明的胎面橡胶,由于根据本发明的胎面橡胶由上述轮胎用橡胶组合物形成,因此可以提供具有在密级配沥青铺设上的优异的湿抓地性和在多孔质沥青铺设上的优异的湿抓地性的轮胎,并且提高轮胎的路面鲁棒性。

[0330] 注意的是,根据本发明的胎面橡胶可以在新轮胎中采用或者可以在翻新轮胎中采用。

[0331] <轮胎>

[0332] 根据本发明的轮胎的特征在于,其包括上述胎面橡胶。由于包括上述胎面橡胶,因此根据本发明的轮胎同时具有在密级配沥青铺设上的优异的湿抓地性和在多孔质沥青铺设上的优异的湿抓地性,并且还具有高的路面鲁棒性。

[0333] 根据打算使用的轮胎类型,根据本发明的轮胎可以通过以下获得:首先使用未硫化橡胶组合物形成轮胎,然后将该轮胎硫化,或者首先使用通过初步硫化工序等产生的半硫化橡胶形成轮胎,然后将该轮胎完全硫化。根据本发明的轮胎优选为充气轮胎。充气轮胎可以填充有普通空气或已调节了氧分压的空气,或者可以填充有如氮气、氩气、或氦气等非活性气体。

[0334] 实施例

[0335] 以下通过实施例对本发明进行甚至更详细的描述。然而,本发明不以任何方式限于以下实施例。

[0336] <橡胶组分的分析方法>

[0337] 橡胶组分的玻璃化转变温度(Tg)和苯乙烯-丁二烯橡胶的结合苯乙烯量通过以下方法来测量。此外,天然橡胶(异戊二烯系橡胶(A))和苯乙烯-丁二烯橡胶的SP值(溶解度参数)根据Fedors法来计算。

[0338] (1)玻璃化转变温度(Tg)

[0339] 将橡胶组分用作样品,并且使用由TA Instruments制造的DSC 250,在以50mL/分钟的氦气通气下,以20℃/分钟从-100℃加热,同时记录DSC曲线。将DSC微分曲线的峰顶(拐点)作为玻璃化转变温度。

[0340] (2)结合苯乙烯量

[0341] 将合成的苯乙烯-丁二烯橡胶用作样品,用氯仿将100mg的样品稀释至100mL,并将样品溶解以获得测量样品。相对于100质量%的样品的结合苯乙烯量(质量%)通过由苯乙烯的苯基引起的在紫外光吸收波长(254nm附近)的吸收量来测量。注意的是,由Shimadzu Corporation制造的“UV-2450”分光光度计用作测量装置。

[0342] <树脂组分的分析方法>

[0343] 树脂组分的软化点和重均分子量通过以下方法来测量。此外,树脂组分的SP值(溶解度参数)根据Fedors法来计算。

[0344] (3)软化点

[0345] 树脂组分的软化点根据JIS-K2207-1996(环球法)来测量。

[0346] (4)重均分子量

[0347] 氢化树脂的平均分子量在以下条件下通过凝胶渗透色谱(GPC)测量,并且计算聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0348] •柱温度:40℃

[0349] •注入量:50μL

[0350] v载体和流速:四氢呋喃,0.6mL/分钟

[0351] •样品制备:大约2.5mg的树脂组分溶于10mL四氢呋喃中

[0352] <橡胶组合物的制造>

[0353] 根据表1所示的配方,通过将各组分配混和混炼来制造实施例和比较例的橡胶组合物。

[0354] <硫化橡胶的制造和评价>

[0355] 将实施例和比较例中获得的橡胶组合物各自硫化,得到硫化橡胶试验片。使用所得到的硫化橡胶试验片,通过以下方法评价湿抓地性能。

[0356] (5)湿抓地性能(密级配沥青铺设和多孔质沥青铺设)

[0357] 使用便携式摩擦试验机测量试验片相对于密级配沥青铺设和多孔质沥青铺设中的每一个的摩擦系数。评价结果表示为相对于比较例1中的密级配沥青铺设的摩擦系数取为100的指数值。此外,对于各实施例,将密级配沥青铺设的摩擦系数的指数值和多孔质沥青铺设的摩擦系数的指数值的总和取作湿抓地性能的综合指数值。指数值越大表示摩擦系数越大,并且湿抓地性能越好。

[0358] [表1]

[0359]

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
配方	异戊二烯系橡胶(A)*1	质量份	30.0	30.0	30.0	45.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	10.0	65.0
	改性 SBR 1 *2		70.0	70.0	70.0	55.0	70.0	70.0	0	70.0	70.0	90.0	35.0
	改性 SBR 2 *3		0	0	0	0	0	0	70.0	0	0	0	0
	增强性填料(B)*4		65.0	85.0	105.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	85.0	65.0	65.0
	树脂组分(C)*5		45.0	45.0	60.0	45.0	50.0	60.0	45.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	硅烷偶联剂 *6		7.8	10.2	12.6	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	10.2	7.8	7.8
	防老剂 *7		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	蜡 *8		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	氧化锌		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	硫化促进剂 1 *9		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	硫化促进剂 2 *10		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	硫磺		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	合计		227.7	250.1	287.5	227.7	232.7	242.7	227.7	212.7	235.1	212.7	212.7
	(B)质量分数	-	0.285	0.340	0.365	0.285	0.279	0.268	0.285	0.306	0.362	0.306	0.306
组成参数	P1：(A)质量份×(C)质量份	-	1350	1350	1800	2025	1500	1800	1350	900	900	300	1950
	P2：((C)质量份/(A)质量份)×(B)质量分数	-	0.43	0.51	0.73	0.29	0.47	0.54	0.43	0.31	0.36	0.92	0.14
评价	湿抓地性能(密级配沥青铺设)	指数值	105	100	105	92	109	110	91	100	91	81	88
	湿抓地性能(多孔质沥青铺设)	指数值	60	65	74	84	70	73	83	50	56	49	59
	湿抓地性能(综合指数值)	指数值	166	165	179	177	179	184	174	150	147	130	148

[0360] *1异戊二烯系橡胶(A)：天然橡胶，TSR#20，Tg＝-56℃，SP值＝8.20$(cal/cm^3)^{1/2}$

[0361] *2改性SBR1：通过下述方法合成的烃氧基硅烷化合物改性的苯乙烯-丁二烯橡胶，

Tg＝-65℃,SP值＝8.65(cal/cm^3)$^{1/2}$

[0362] *3改性SBR2:通过使用N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙胺对以丁基锂为引发剂获得的苯乙烯-丁二烯橡胶的末端进行改性而获得的改性苯乙烯-丁二烯橡胶;结合苯乙烯量＝35质量%,Tg＝-38℃,SP值＝8.95(cal/cm^3)$^{1/2}$

[0363] *4增强性填料(B):二氧化硅,由Tosoh Silica Corporation制造的Nipsil AQ(商品名)

[0364] *5树脂组分(C):氢化C_5系树脂,由Eastman Chemical Company制造的Impera®(Impera为在日本、其他国家或两者中的注册商标)E1780(商品名),软化点＝130℃,重均分子量(Mw)＝909g/mol,SP值＝8.35(cal/cm^3)$^{1/2}$

[0365] *6硅烷偶联剂:由Evonik Degussa Corporation制造的Si75(商品名)

[0366] *7防老剂:由Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.,Ltd.制造的NOCRAC 6C(商品名)

[0367] *8蜡:由Nippon Seiro Co.,Ltd.制造的OZOACE 0701(商品名)

[0368] *9硫化促进剂1:由Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.,Ltd.制造的NOCCELER DM-P(商品名)

[0369] *10硫化促进剂2:由Sanshin Chemical Industry Co.,Ltd.制造的SANCELER NS-G(商品名)

[0370] <改性SBR1(*2)的合成方法>

[0371] 在已经干燥并用氮气吹扫的800mL耐压玻璃容器中投入1,3-丁二烯的环己烷溶液和苯乙烯的环己烷溶液,使得投入67.5g的1,3-丁二烯和7.5g的苯乙烯,并且还投入0.09mmol的2,2-二四氢呋喃基丙烷,然后投入0.7mmol的正丁基锂。其后,在50℃下进行1.5小时的聚合。一旦该聚合中的聚合转化率达到接近100%,将0.63mmol的N,N-双(三甲基甲硅烷基)-3-[二乙氧基(甲基)甲硅烷基]丙胺作为改性剂添加至聚合反应体系中,并且在50℃下进行改性反应30分钟。其后,添加2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)的5质量%异丙醇溶液2mL以停止反应,然后通过标准方法进行干燥,以得到改性SBR1。

[0372] 作为测量所获得的改性SBR1的微结构的结果,结合苯乙烯量确定为10质量%。此外,改性SBR1的玻璃化转变温度(Tg)为-65℃。

[0373] 从表1可以看出,根据本发明的实施例的橡胶组合物同时具有在密级配沥青铺设上的优异的湿抓地性和在多孔质沥青铺设上的优异的湿抓地性,并且还可以提高轮胎的路面鲁棒性。

[0374] 相反,可以看出,由于至少不能同时满足组成参数(P1和P2)的要求,比较例的橡胶组合物的湿抓地性能差。

[0375] 产业上的可利用性

[0376] 根据本发明,可以提供一种轮胎用橡胶组合物,以及还有由该橡胶组合物形成的胎面橡胶,利用该橡胶组合物,可以获得同时具有在密级配沥青铺设上的优异的湿抓地性和在多孔质沥青铺设上的优异的湿抓地性,并且还具有高的路面鲁棒性的轮胎。

[0377] 此外,根据本发明,可以提供一种轮胎,该轮胎同时具有在密级配沥青铺设上的优异的湿抓地性和在多孔质沥青铺设上的优异的湿抓地性,并且还具有高的路面鲁棒性。