

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102459448 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201080032236. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 06. 23

C08L 15/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B60C 1/00 (2006. 01)

2009-150067 2009. 06. 24 JP

C08K 3/36 (2006. 01)

C08K 5/541 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/060677 2010. 06. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02010/150827 JA 2010. 12. 29

(71) 申请人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72) 发明人 小泽洋一 中山敦

(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

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

聚合物组合物、橡胶组合物及使用其的轮胎

(57) 摘要

本发明提供可获得可使轮胎的低燃料消耗率提高、且赋予轮胎以充分的耐磨性及耐破坏特性的橡胶组合物的聚合物组合物、使用该聚合物组合物的具有上述性状的橡胶组合物、及使用该橡胶组合物的轮胎,其为包含(A)在主链上具有反应性官能团的弹性体;和(B)无机填充材料;和(C)每一分子具有平均一个以下对所述(A)成分的弹性体的主链上的反应性官能团具有键合反应性的改性官能团、且具备与所述(B)成分具有亲和性、或与所述(B)成分进行化学键合的官能团的偶联剂的聚合物组合物、含有该聚合物组合物的橡胶组合物、及使用该橡胶组合物的轮胎。

1. 一种聚合物组合物,其特征在于,包含:(A)在主链上具有反应性官能团的弹性体;和(B)无机填充材料;和(C)每一分子具有平均一个以下对所述(A)成分的弹性体的主链上的反应性官能团具有键合反应性的改性官能团、且具备与所述(B)成分具有亲和性、或与所述(B)成分进行化学键合的官能团的偶联剂。

2. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中,在(A)成分和(C)成分混炼得到的混合物中配混(B)成分。

3. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其中,(A)成分的在主链上具有反应性官能团的弹性体的主链上的反应性官能团为环氧基。

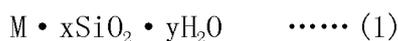
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚合物组合物,其中,(A)成分的弹性体为二烯系弹性体。

5. 根据权利要求4所述的聚合物组合物,其中,二烯系弹性体为环氧化天然橡胶。

6. 根据权利要求4所述的聚合物组合物,其中,二烯系弹性体为环氧化苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶或环氧化嵌段共聚物。

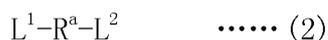
7. 根据权利要求6所述的聚合物组合物,其中,环氧化嵌段共聚物为环氧化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的聚合物组合物,其中,(B)成分的无机填充材料为二氧化硅及/或下述通式(1)表示的无机化合物,



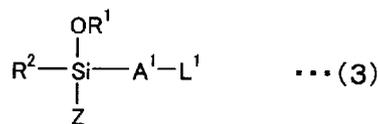
式(1)中,M为选自Al、Mg、Ti、Ca的至少一种的金属氧化物或金属氢氧化物,x、y均为0~10的整数,x、y均为0时,为选自Al、Mg、Ti、Ca的至少一种的金属氧化物或金属氢氧化物。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的聚合物组合物,其中,(C)成分的偶联剂为具有通式(2)表示的结构的化合物,



式(2)中, L^1 为具备对(A)成分的主链上的反应性官能团具有键合反应性的基团的官能团, R^a 为链中可以含有杂原子的碳数2~25的二价烃基, L^2 为 $-Si(R^b)_p(OR^c)_q$ 、 $-Si(R^b)_r(OH)_s$ 或具备对无机填充材料具有亲和性的基团的官能团, R^b 及 R^c 分别独立地为碳数1~18的一价烃基,p及r分别为0~2的整数,q及s分别为1~3的整数, $p+q=3$ 、 $r+s=3$ 。

10. 根据权利要求9所述的聚合物组合物,其中,具有通式(2)表示的结构的化合物为具有下述通式(3)表示的结构的化合物,



式(3)中, R^1 表示碳数1~18的一价烃基, R^2 表示碳数1~18的一价烃基或 $-OR^d$, R^d 表示碳数1~18的一价烃基, A^1 表示链中可以含有杂原子的碳数2~10的二价烃基, L^1 表示具备对(A)成分的主链上的反应性官能团具有键合反应性的基团的官能团,Z表示 R^3O- 或 $-A^2-L^3$, R^3 为碳数1~18的一价烃基, A^2 为链中可以含有杂原子的碳数2~10的二价烃基, L^3 为具备对无机填充材料具有亲和性的基团的官能团。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的聚合物组合物,其中,(A)成分的主链上的反应性官能团为环氧基,通式(2)或通式(3)中的 L^1 为具有含活性氢基团或酸酐基团的官能团。

12. 根据权利要求 11 所述的聚合物组合物,其中,含活性氢基团为选自羧基、伯氨基、仲氨基、羟基、酰胺基、N-单取代酰胺基及这些基团被水解性保护基团保护的基团中的基团。

13. 根据权利要求 9 ~ 12 中任一项所述的聚合物组合物,其中,通式(2)或通式(3)中的 L^3 中,对无机填充材料具有亲和性的基团为选自异氰酸酯基、硅烷醇基、含伯氨基的基团、含仲氨基的基团、非环状含叔氨基的基团及环状含叔氨基的基团中的基团。

14. 一种橡胶组合物,其特征在于,含有权利要求 1 ~ 13 中任一项所述的聚合物组合物。

15. 根据权利要求 14 所述的橡胶组合物,其中,作为(B)成分的二氧化硅及/或所述通式(1)表示的无机化合物的含量相对于全部橡胶成分 100 质量份为 10 ~ 120 质量份。

16. 一种轮胎,其特征在于,将权利要求 14 或 15 所述的橡胶组合物用于轮胎部件。

聚合物组合物、橡胶组合物及使用其的轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物组合物、使用其的橡胶组合物及使用该橡胶组合物的轮胎。更详细而言,本发明涉及可以获得通过用于轮胎部件可使轮胎的低燃料消耗率提高、且赋予轮胎以充分的耐磨性及耐破坏特性的橡胶组合物的聚合物组合物、使用该聚合物组合物的具有所述性状的橡胶组合物、及在轮胎部件中使用该橡胶组合物的轮胎。

背景技术

[0002] 近年来,对汽车的低燃料消耗率的要求逐渐增大,要求开发出滚动阻力小的轮胎。为此,作为轮胎的胎面等中使用的橡胶组合物,要求开发出 $\tan \delta$ 低(以下称为低损耗性)、低发热性优异的橡胶组合物。另外,对于胎面用的橡胶组合物,从低损耗性、以及安全性及经济性的观点考虑,要求耐磨性、耐破坏特性优异。针对这样的情况,为了改良在橡胶成分中配混有二氧化硅等无机填充材料、炭黑的橡胶组合物的低损耗性、耐磨性及耐破坏特性,提高橡胶组合物中的无机填充材料和橡胶成分的亲和性是有效的。

[0003] 例如,为了提高橡胶组合物中的无机填充材料和橡胶成分的亲和性、提高无机填充材料带来的补强效果,公开了通过末端改性来提高和无机填充材料的亲和性的合成橡胶(例如,参照专利文献 1~5)、通过主链的改性来提高和无机填充材料的亲和性的合成橡胶(例如,参照专利文献 6 及 7)等。

[0004] 但是,对于使用上述专利文献 1~7 中记载的改性合成橡胶的橡胶组合物的低发热性、耐磨性及耐破坏特性,与使用一般的合成橡胶的橡胶组合物相比,低发热性、耐磨性及耐破坏特性优异,但不能说是充分,仍然有改良的余地。

[0005] 另一方面,在专利文献 8 中,公开了下述方法:使主链环氧化的具有末端羟基的部分氢化二烯系液态聚合物与马来酸酐化苯乙烯-乙烯·丁烯-苯乙烯共聚物部分接枝后,用于压敏型粘合剂配方。但是,该技术中,环氧化二烯系聚合物的分子量范围非常低,并且用于接枝反应的主体聚合物为主链改性,因此,并不是偶联剂的官能团参与的反应,而且,该主体聚合物每 1 分子导入超过 1 个官能团。

[0006] 进而,还报道有利用主链环氧化二烯系弹性体的环氧基、和具有胺官能团的低分子化合物的反应,使胺系防老化剂接枝来固定化的反应(例如,参照非专利文献 1)。但是,该技术的目的在于维持胺系防老化剂具有的防老化功能的同时,通过将该防老化剂固定于聚合物来抑制其移动,而不在于橡胶组合物中无机填充材料的高度分散。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1:国际公开第 2003/046020 号小册子

[0010] 专利文献 2:日本特表 2004-513987 号公报

[0011] 专利文献 3:日本特开平 11-29603 号公报

[0012] 专利文献 4:日本特开 2003-113202 号公报

[0013] 专利文献 5:日本特公平 6-29338 号公报

- [0014] 专利文献 6 :日本特表 2003-534426 号公报
[0015] 专利文献 7 :日本特开 2002-201310 号公报
[0016] 专利文献 8 :日本特表 2003-517048 号公报
[0017] 非专利文献
[0018] 非专利文献 1 :POLYMER DEGRADATION AND STABILITY Volume :44、Issue :1、Pages :79-83 (1994)

发明内容

[0019] 发明要解决的问题

[0020] 本发明是在这样的状况下进行的,其目的在于,提供可以获得通过用于轮胎部件可使轮胎的低燃料消耗率提高、且赋予轮胎以充分的耐磨性及耐破坏特性的橡胶组合物的聚合物组合物、使用该聚合物组合物的具有所述性状的橡胶组合物、及使用该橡胶组合物的轮胎。

[0021] 用于解决问题的方案

[0022] 本发明人等为了达成上述目的进行了专心研究,结果获得以下的见解。

[0023] 发现,通过将下述成分混合,可以得到目标聚合物组合物,所述成分为:在主链上具有反应性官能团的弹性体、优选环氧化二烯系弹性体;和无机填充材料;和每一分子具有平均一个以下对所述弹性体的主链上的反应性官能团具有键合反应性的改性官能团、且具备与所述无机填充材料具有亲和性、或者与所述无机填充材料进行化学键合的官能团的偶联剂。

[0024] 进而,还发现,通过将含有上述聚合物组合物的橡胶组合物用于轮胎部件,可以获得具有所述性状的轮胎。

[0025] 本发明是基于这样的见解完成的。

[0026] 即,本发明提供:

[0027] (1) 一种聚合物组合物,其特征在于,包含:(A) 在主链上具有反应性官能团的弹性体;和(B) 无机填充材料;和(C) 每一分子具有平均一个以下对所述(A)成分的弹性体的主链上的反应性官能团具有键合反应性的改性官能团、且具备与所述(B)成分具有亲和性、或与所述(B)成分进行化学键合的官能团的偶联剂,

[0028] (2) 如上述(1)所述的聚合物组合物,其中,在(A)成分和(C)成分混炼得到的混合物中配混(B)成分,

[0029] (3) 如上述(1)或(2)所述的聚合物组合物,其中,(A)成分的在主链上具有反应性官能团的弹性体的主链上的反应性官能团为环氧基,

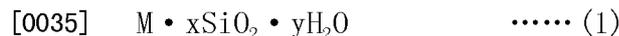
[0030] (4) 如上述(1)~(3)中任一项所述的聚合物组合物,其中,(A)成分的弹性体为二烯系弹性体,

[0031] (5) 如上述(4)所述的聚合物组合物,其中,二烯系弹性体为环氧化天然橡胶,

[0032] (6) 如上述(4)所述的聚合物组合物,其中,二烯系弹性体为环氧化苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶或环氧化嵌段共聚物,

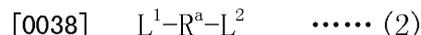
[0033] (7) 如上述(6)所述的聚合物组合物,其中,环氧化嵌段共聚物为环氧化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物,

[0034] (8) 如上述 (1) ~ (7) 中任一项所述的聚合物组合物, 其中, (B) 成分的无机填充材料为二氧化硅及 / 或下述通式 (1) 表示的无机化合物。



[0036] [式中, M 为选自 Al、Mg、Ti、Ca 的至少一种的金属氧化物或金属氢氧化物, x、y 均为 0 ~ 10 的整数, x、y 均为 0 时, 为选自 Al、Mg、Ti、Ca 的至少一种的金属氧化物或金属氢氧化物。]

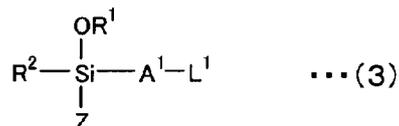
[0037] (9) 如上述 (1) ~ (8) 中任一项所述的聚合物组合物, 其中, (C) 成分的偶联剂为具有通式 (2) 表示的结构的化合物,



[0039] [式中, L¹ 为具备对 (A) 成分的主链上的反应性官能团具有键合反应性的基团的官能团, R^a 为链中可以含有杂原子的碳数 2 ~ 25 的二价烃基, L² 为 -Si(R^b)_p(OR^c)_q、-Si(R^b)_r(OH)_s 或具备对无机填充材料具有亲和性的基团的官能团, R^b 及 R^c 分别独立地为碳数 1 ~ 18 的一价烃基, p 及 r 分别为 0 ~ 2 的整数, q 及 s 分别为 1 ~ 3 的整数, p+q = 3、r+s = 3。]

[0040] (10) 如上述 (9) 所述的聚合物组合物, 其中, 具有通式 (2) 表示的结构的化合物为具有下述通式 (3) 表示的结构的化合物。

[0041]



[0042] [式中, R¹ 表示碳数 1 ~ 18 的一价烃基, R² 表示碳数 1 ~ 18 的一价烃基或 -OR^d, R^d 表示碳数 1 ~ 18 的一价烃基, A¹ 表示链中可以含有杂原子的碳数 2 ~ 10 的二价烃基, L¹ 表示具备对 (A) 成分的主链上的反应性官能团具有键合反应性的基团的官能团, Z 表示 R³O- 或 -A²-L³, R³ 为碳数 1 ~ 18 的一价烃基, A² 为链中可以含有杂原子的碳数 2 ~ 10 的二价烃基, L³ 为具备对无机填充材料具有亲和性的基团的官能团。]

[0043] (11) 如上述 (9) 或 (10) 所述的聚合物组合物, 其中, (A) 成分的主链上的反应性官能团为环氧基, 通式 (2) 或通式 (3) 中的 L¹ 为具有含活性氢基团或酸酐基团的官能团,

[0044] (12) 如上述 (11) 所述的聚合物组合物, 其中, 含活性氢基团为选自羧基、伯氨基、仲氨基、羟基、酰胺基、N- 单取代酰胺基及这些基团被水解性保护基团保护的基团中的基团,

[0045] (13) 如上述 (9) ~ (12) 中任一项所述的聚合物组合物, 其中, 通式 (2) 或通式 (3) 中的 L³ 中, 对无机填充材料具有亲和性的基团为选自异氰酸酯基、硅烷醇基、含伯氨基的基团、含仲氨基的基团、非环状含叔氨基的基团及环状含叔氨基的基团中的基团,

[0046] (14) 一种橡胶组合物, 其特征在于, 含有上述 (1) ~ (13) 中任一项所述的聚合物组合物,

[0047] (15) 如上述 (14) 所述的橡胶组合物, 其中, 作为 (B) 成分的二氧化硅及 / 或所述通式 (1) 表示的无机化合物的含量相对于全部橡胶成分 100 质量份为 10 ~ 120 质量份, 及

[0048] (16) 一种轮胎, 其特征在于, 将上述 (14) 或 (15) 所述的橡胶组合物用于轮胎部件。

[0049] 发明的效果

[0050] 根据本发明,可以提供可获得使轮胎的燃料消耗率提高、且赋予轮胎以充分的耐磨性及耐破坏特性的橡胶组合物的聚合物组合物、使用该聚合物组合物的具有所述性状的橡胶组合物、及使用该橡胶组合物的轮胎。

具体实施方式

[0051] 首先,对本发明的聚合物组合物进行说明。

[0052] [聚合物组合物]

[0053] 本发明的聚合物组合物的特征在于,包含:(A)在主链上具有反应性官能团的弹性体;和(B)无机填充材料;和(C)每一分子具有平均一个以下对上述(A)成分的弹性体的主链上的反应性官能团具有键合反应性的改性官能团、且具备与上述(B)成分具有亲和性、或与上述(B)成分进行化学键合的官能团的偶联剂。

[0054] ((A)在主链上具有反应性官能团的弹性体)

[0055] 本发明的聚合物组合物中,作为(A)成分使用的弹性体在主链上具有反应性官能团,作为在主链上导入反应性官能团之前的弹性体,没有特别限定,优选二烯系弹性体,具体而言,以天然橡胶为代表,可以使用合成二烯系橡胶例如聚异戊二烯橡胶(IR)、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)、聚丁二烯橡胶(BR)、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、氯丁二烯橡胶(CR)、卤代丁基橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)等、以及二烯系三元嵌段共聚物例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三元共聚物(SIS)等。

[0056] 其中,优选天然橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)、聚丁二烯橡胶(BR)及苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(SBS),将上述聚合物组合物用于制备本发明的橡胶组合物时,更优选天然橡胶、聚丁二烯橡胶(BR)及苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR),特别优选天然橡胶。

[0057] 上述SBR可以使用通过溶液聚合或乳液聚合制造的橡胶,例如,作为溶液聚合SBR,市售的有JSR公司制造的“JSR SL563”、“JSR SL552”等,作为乳液聚合SBR,市售的有JSR公司制造的“JSR 1500”等。

[0058] 另外,作为上述SBS,市售的还有例如旭化成化学公司制造的“Tufprene·Asaprene T”等。

[0059] 对上述弹性体中导入的主链上的反应性官能团没有特别限定,从导入的容易程度及反应性等观点考虑,优选环氧基。因此,在本发明的聚合物组合物中,作为(A)成分,优选使用环氧化天然橡胶(环氧化NR)、环氧化聚丁二烯橡胶(环氧化BR)、环氧化苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(环氧化SBR)及环氧化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(环氧化SBS)。这些物质可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。另外,将上述聚合物组合物用于本发明的橡胶组合物的制备时,从性能方面考虑,优选环氧化NR、环氧化BR及环氧化SBR,特别优选环氧化NR。

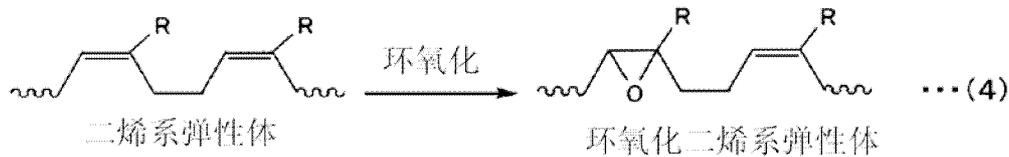
[0060] 这些环氧化二烯系弹性体中的环氧基含量从可以有效地达成本发明的目的的观点考虑,优选1~70摩尔%,更优选5~65摩尔%,进一步优选10~60摩尔%。

[0061] <二烯系弹性体的环氧化>

[0062] 作为二烯系弹性体的环氧化,可以使用将分子内具有烯属双键的化合物中的该烯属双键环氧化而生成 1,2- 环氧化物的现有公知的方法。

[0063] 下述式 (4) 表示环氧化的二烯系弹性体的双键部分的结构。

[0064]



[0065] 这里, R 为氢原子或烃基, 优选氢原子或甲基。

[0066] 将二烯系弹性体环氧化的方法没有特别限定, 例如可以举出: 氯醇法、直接氧化法、过氧化氢法、烷基过氧化氢法、过酸法等方法。具体而言, 在苯、氯仿、四氯化碳等不活性有机溶剂中, 使用有机过酸进行。作为有机过酸, 例如可以使用过苯甲酸、过乙酸、过甲酸、过邻苯二甲酸、过丙酸、三氟过乙酸等, 其中, 从入手性及工业的观点考虑, 优选过乙酸。

[0067] 环氧化 NR 的情况, 例如, 在天然橡胶乳胶中, 使过乙酸、或甲酸与 H_2O_2 的混合物在适当的条件下反应, 从而, 可以得到不含有不稳定的环氧开环反应物的重现性良好的环氧化 NR。

[0068] 另外, 作为环氧化 NR 的市售品, 具体而言, 例如可以举出: Malaysian Rubber Board (MRB) 制造的 ENR-25 (环氧基含量: 25 摩尔%)、ENR-50 (环氧基含量: 50 摩尔%)、ENR-60 (环氧基含量: 60 摩尔%) 等。这里, “环氧基含量: 50 摩尔%”, 是指作为 (A) 成分的天然橡胶的双键的 50% 被环氧化。

[0069] (B) 无机填充材料)

[0070] 本发明的聚合物组合物中, 对于作为 (B) 成分使用的无机填充材料的种类, 没有特别限定, 可以使用现有的塑料领域、橡胶领域等中使用的各种无机填充材料, 将该聚合物组合物用于橡胶组合物的制备时, 作为 (B) 成分即无机填充材料, 优选使用二氧化硅及 / 或下述通式 (3) 表示的无机化合物, 特别优选二氧化硅。

[0071] 作为二氧化硅, 没有特别限定, 可以从现有的常用作橡胶的补强用无机填充材料的物质中任意选择使用。

[0072] 作为该二氧化硅, 例如可以举出: 湿式二氧化硅 (含水硅酸)、干式二氧化硅 (无水硅酸)、硅酸钙、硅酸铝等, 其中, 优选耐破坏特性的改良效果以及湿抓着性能 (wet grip performance) 的兼顾效果最显著的湿式二氧化硅。

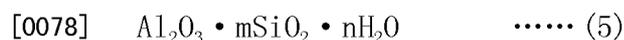
[0073] 二氧化硅以外的优选的无机填充材料为下述通式 (1) 表示的无机化合物。



[0075] 式中, M 为选自 Al、Mg、Ti、Ca 中的至少一种的金属氧化物或金属氢氧化物, x、y 均为 0 ~ 10 的整数, x、y 均为 0 时, 为选自 Al、Mg、Ti、Ca 中的至少一种的金属氧化物或金属氢氧化物。

[0076] 作为上述通式 (1) 表示的无机化合物的具体例, 可以举出: 氧化铝 (Al_2O_3)、氢氧化镁 ($Mg(OH)_2$)、氧化镁 (MgO_2)、钛白 (TiO_2)、钛黑 (TiO_{2n-1})、滑石 ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、石绒 ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、硅酸镁钙 ($CaMgSiO_4$)、硅酸镁 ($MgSiO_3$) 等。

[0077] 另外, 上述通式 (1) 优选为下述通式 (5) 表示的无机化合物或氢氧化铝。



[0079] 式 (5) 中的 m 为 1 ~ 4 的整数, n 为 0 ~ 4 的整数。

[0080] 作为上述通式 (5) 表示的无机化合物的具体例, 可以举出: 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 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 等。另外, 本发明中使用的氢氧化铝还包含氧化铝水合物。

[0081] 作为本发明中优选使用的上述通式 (1) 表示的无机化合物, 为粘土 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、氢氧化铝 [$\text{Al}(\text{OH})_3$]、氧化铝 (Al_2O_3)。其中, 特别优选氢氧化铝 [$\text{Al}(\text{OH})_3$]。

[0082] 上述通式 (1) 表示的无机化合物的平均粒径优选为 100 μm 以下, 更优选为 1 ~ 90 μm 。通过使用与二氧化硅相比如上所述平均粒径大的上述通式 (1) 表示的无机化合物, 可以得到橡胶组合物的特别优异的润湿性能 (润湿路面性能) 及冰上性能 (冰上路面积性能)。

[0083] 本发明的聚合物组合物中, 作为 (B) 成分使用的无机填充材料可以单独使用, 也可以混合 2 种以上使用。

[0084] ((B) 无机填充材料以外的其它填充材料)

[0085] 本发明的橡胶组合物中, 除作为 (B) 成分无机填充材料以外, 还可以使用无机填充材料以外的其它填充材料。作为无机填充材料以外的其它填充材料, 可以适宜使用炭黑。

[0086] 作为炭黑, 没有特别限定, 例如使用 SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF 等, 优选碘吸附量 (IA) 为 60mg/g 以上、且邻苯二甲酸二丁酯吸油量 (DBP) 为 80ml/100g 以上的炭黑。通过使用炭黑, 抓着性能及耐破坏特性的改良效果变大, 特别优选耐磨性优异的 HAF、N339、IISAF、ISAF、SAF 等。

[0087] 作为 (B) 成分使用的无机填充材料从补强性和由其带来的各特性的改良效果的观点考虑, 以相对于全部聚合物成分 100 质量份优选为 10 ~ 120 质量份、更优选为 20 ~ 120 质量份、进一步优选为 20 ~ 100 质量份的比例配混。通过使作为 (B) 成分使用的无机填充材料的量在上述范围内, 混炼作业性等工厂作业性优异, 做成橡胶组合物时, 可以获得目标耐破坏特性。

[0088] ((C) 偶联剂)

[0089] 本发明的聚合物组合物中, 作为 (C) 成分使用的偶联剂是如下所述的化合物, 即, 每一分子具有平均一个以下对上述 (A) 成分的弹性体的主链上的反应性官能团具有键合反应性的改性官能团、且具备和上述 (B) 成分无机填充材料具有亲和性、或和上述 (B) 成分无机填充材料化学键合的官能团的化合物。

[0090] 该偶联剂中, 每一分子偶联剂, 该改性官能团必须为平均 1 个以下。这是由于, (A) 成分的弹性体中, 在主链上通常具有多个反应性官能团, 因此, 当与其反应的 (C) 成分的改性官能团存在多个时, 容易进行交联反应而发生凝胶化。

[0091] 上述 (A) 成分的弹性体的主链上的反应性官能团为环氧基时, 作为该 (C) 成分的偶联剂中的改性官能团, 必须为可与该环氧基反应的官能团, 因此, 优选为具有含活性氢基团或酸酐基团的官能团。

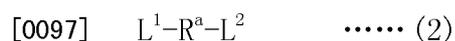
[0092] 作为含活性氢基团, 例如可以优选举出: 选自羧基、伯氨基、仲氨基 (还包括环状亚氨基)、羟基、酰胺基、N-单取代酰胺基及这些基团被水解性保护基团保护的基团中的基团等。

[0093] 另外,作为被保护的含活性氢基团,为对共役二烯系聚合物的活性末端实施改性反应后,例如进行水解反应从而变换为上述含活性氢基团的基团即可。例如,作为伯氨基或仲氨基的保护基团,可以举出三甲基甲硅烷基。

[0094] 另一方面,作为上述具有酸酐基团的官能团,例如可以优选举出琥珀酸酐残基等。

[0095] 另一方面,上述 (C) 成分中,作为和 (B) 成分的无机填充材料具有亲和性、或进行化学键合的官能团,例如该无机填充材料为二氧化硅的情况下,可以举出:具有直接键合在 Si 上的烃氧基、硅烷醇基的含硅原子基团、含异氰酸酯基的基团、含伯氨基的基团、含仲氨基的基团、非环状含叔氨基的基团、环状含叔氨基的基团等。

[0096] 作为具有这样的结构的 (C) 成分的偶联剂,例如可以举出具有下述通式 (2) 表示的结构的化合物。

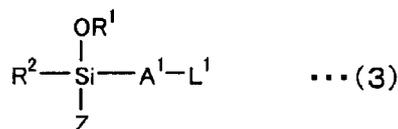


[0098] 式中, L^1 为具备对 (A) 成分的主链上的反应性官能团具有键合反应性的基团的官能团, R^a 为链中可含有杂原子的碳数 2 ~ 25 的二价烃基, L^2 为 $-\text{Si}(\text{R}^b)_p(\text{OR}^c)_q$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^b)_r(\text{OH})_s$ 或具备对无机填充材料具有亲和性的基团的官能团, R^b 及 R^c 分别独立地为碳数 1 ~ 18 的一价烃基, p 及 r 分别为 0 ~ 2 的整数, q 及 s 分别为 1 ~ 3 的整数, $p+q = 3$ 、 $r+s = 3$ 。

[0099] 这里,杂原子是指碳原子以外的原子,优选选自硅原子、氮原子、氧原子及硫原子的原子。另外,“链中”不仅包括包含在主链上,还包括包含在侧链上。

[0100] 作为本发明的 (C) 成分的偶联剂使用的具有通式 (2) 表示的结构的化合物优选为具有下述通式 (3) 表示的结构的化合物。

[0101]



[0102] 式中, R^1 表示碳数 1 ~ 18 的一价烃基, R^2 表示碳数 1 ~ 18 的一价烃基或 $-\text{OR}^d$, R^d 表示碳数 1 ~ 18 的一价烃基, A^1 表示链中可以含有杂原子的碳数 2 ~ 10 的二价烃基, L^1 表示具备对 (A) 成分的主链上的反应性官能团具有键合反应性的基团的官能团, Z 表示 $\text{R}^3\text{O}-$ 或 $-\text{A}^2-\text{L}^3$, R^3 为碳数 1 ~ 18 的一价烃基, A^2 为链中可具有杂原子的碳数 2 ~ 10 的二价烃基, L^3 为具备对无机填充材料具有亲和性的基团的官能团。

[0103] 上述通式 (3) 中,作为 R^1 、 R^2 及 R^d 表示的碳数 1 ~ 18 的一价烃基,例如可以举出:碳数 1 ~ 18 的烷基、碳数 2 ~ 18 的烯基、碳数 6 ~ 18 的芳基、碳数 7 ~ 18 的芳烷基等,其中,从偶联剂的反应性、性能的观点考虑,优选碳数 1 ~ 18 的烷基,更优选碳数 1 ~ 10 的烷基。该烷基可以为直链状、支链状、环状中的任一种,例如可以举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、各种戊基、各种己基、各种辛基、各种癸基、环戊基、环己基等。其中,从偶联剂的反应性、性能的观点考虑,优选碳数 1 ~ 6 的烷基,特别优选甲基及乙基。

[0104] 作为 A^1 及 A^2 表示的链中可含有杂原子的碳数 2 ~ 10 的二价烃基,优选碳数 2 ~ 10 的烷烃二基,更优选碳数 2 ~ 6 的烷烃二基。

[0105] 碳数 2 ~ 6 的烷烃二基可以为直链状、支链状中的任一种,例如可以举出:亚乙基、1,3-丙烷二基、1,2-丙烷二基、各种丁烷二基、各种戊烷二基、各种己烷二基等,其中,可以

举出直链状的基团例如亚乙基、1,3-丙烷二基、1,4-丁烷二基、1,5-戊烷二基、1,6-己烷二基等,特别优选 1,3-丙烷二基。

[0106] 予以说明,这些烷烃二基可以在链中含有杂原子例如醚键(-O-)、硫醚键(-S-)、酯键(-COO-)等。

[0107] L^1 为具备对上述(A)成分的主链上的反应性官能团具有键合反应性的基团的官能团,该主链上的反应性官能团为环氧基的情况下,作为 L^1 ,例如,优选为具有含活性氢基团或酸酐基团的官能团。

[0108] 这里,作为含活性氢基团及酸酐基团,可以适宜举出上述基团。

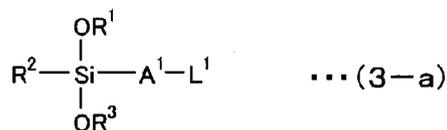
[0109] Z 为 R^3O- 或 $-A^2-L^3$,仅配混无机填充材料而不配混炭黑的情况下,从该偶联剂对二氧化硅等无机填充材料的亲和性、化学键合性的观点考虑,该 Z 优选为 R^3O- 。 R^3 的说明如上。

[0110] 另一方面,不仅配混无机填充材料还配混炭黑的情况、即为二氧化硅和炭黑的混合体系的情况下, Z 优选为 $-A^2-L^3$ 。这里, L^3 为具备对无机填充材料具有亲和性的基团的官能团,作为该亲和性基团,例如可以举出:异氰酸酯基、硅烷醇基、含伯氨基的基团、含仲氨基的基团、非环状含叔氨基的基团、环状含叔氨基的基团等。这些官能团中,异氰酸酯基、含伯氨基的基团、含仲氨基的基团、非环状含叔氨基的基团、环状含叔氨基的基团对炭黑表现出亲和性,因此,在二氧化硅和炭黑的混合体系中优选。予以说明,含伯氨基的基团及含仲氨基的基团的伯氨基及仲氨基可以是被水解性保护基团(例如上述三甲基甲硅烷基)保护的基团。

[0111] A^2 的说明如上。

[0112] 上述通式(3)中, Z 为 R^3O- 时,该通式(3)用下述通式(3-a)表示。

[0113]



[0114] (式中, $R^1 \sim R^3$ 、 A^1 及 L^1 与上述相同。)

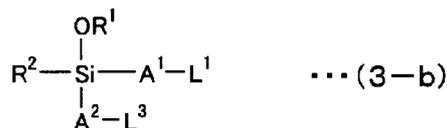
[0115] 作为上述通式(3-a)表示的偶联剂, L^1 为具有含活性氢基团的官能团时,例如可以举出:3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、2-氨基乙基三甲氧基硅烷、2-氨基乙基三乙氧基硅烷、3-(N-甲氨基)丙基三甲氧基硅烷、3-(N-甲氨基)丙基三乙氧基硅烷、2-(N-甲氨基)乙基三甲氧基硅烷、2-(N-甲氨基)乙基三乙氧基硅烷、3-(N-乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷、3-(N-乙基氨基)丙基三乙氧基硅烷、2-(N-乙基氨基)乙基三甲氧基硅烷、2-(N-乙基氨基)乙基三乙氧基硅烷等含伯氨基或仲氨基的硅烷化合物;3-(三甲氧基甲硅烷基)丙氧基乙酸、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙氧基乙酸、2-(三甲氧基甲硅烷基)乙氧基乙酸、2-(三乙氧基甲硅烷基)乙氧基乙酸、3-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙氧基]丙酸、3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙氧基]丙酸、3-[2-(三甲氧基甲硅烷基)乙氧基]丙酸、3-[2-(三乙氧基甲硅烷基)乙氧基]丙酸等含羧基的硅烷化合物;3-(羟基乙氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(羟基乙氧基)丙基三乙氧基硅烷、2-(羟基乙基)乙氧基三甲氧基硅烷、2-(羟基乙基)乙氧基三乙氧基硅烷等含羟基的硅烷化合物;3-(三甲氧基甲硅烷基)丙氧基乙酰胺、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙氧基乙酰胺、2-(三甲氧基甲硅烷基)乙氧基乙酰

胺、2-(三乙氧基甲硅烷基)乙氧基乙酰胺、3-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙氧基]丙酰胺、3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙氧基]丙酰胺、3-[2-(三甲氧基甲硅烷基)乙氧基]丙酰胺、3-[2-(三乙氧基甲硅烷基)乙氧基]丙酰胺等含酰胺基的硅烷化合物等。

[0116] 另一方面,上述通式(3-a)中的 L^1 为具有酸酐基团的官能团时,作为该偶联剂,例如可以举出:3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐、2-(三甲氧基甲硅烷基)乙基琥珀酸酐、2-(三乙氧基甲硅烷基)乙基琥珀酸酐等。

[0117] 上述通式(3)中, Z 为 $-A^2-L^3$ 时,该通式(3)用下述通式(3-b)表示。

[0118]



[0119] (式中, R^1 、 R^2 、 A^1 、 A^2 、 L^1 及 L^3 与上述相同。)

[0120] 通式(3-b)中,作为 $-A^2-L^3$ 表示的基团,例如可以举出:3-异氰酸根合丙基、2-异氰酸根合乙基等含异氰酸酯基的基团;N-(1,3-二甲基亚丁基)-1-丙胺-3-基、N-(1-甲基亚乙基)-1-丙胺-3-基、N-亚乙基-1-丙胺-3-基、N-(1-甲基亚丙基)-1-丙胺-3-基、N-(N,N-二甲氨基亚苈基)-1-丙胺-3-基、N-(亚环己基)-1-丙胺-3-基、3-二甲氨基丙基、2-二甲氨基乙基等非环状含叔氨基的基团;3-(4,5-二氢咪唑-1-基)丙基、10-(4-噁唑啉-3-基)癸基、3-(六亚甲基亚氨基)丙基、六亚甲基亚氨基甲基、2-(六亚甲基亚氨基)乙基、3-(1-吡咯烷基)丙基、3-(五亚甲基亚氨基)丙基、3-(1-十二亚甲基亚氨基)丙基、2-(吡啶-2-基)乙基、2-(吡啶-4-基)乙基、3-(吡啶-2-基)丙基、3-(吡啶-4-基)丙基等环状含叔氨基的基团等。

[0121] 作为上述通式(3-b)表示的偶联剂,可以举出:作为上述通式(3-a)表示的偶联剂例示的三甲氧基硅烷化合物、三乙氧基硅烷化合物、含三甲氧基甲硅烷基的化合物、含三乙氧基甲硅烷基的化合物中的三甲氧基及三乙氧基中的一个甲氧基及乙氧基被作为上述 $-A^2-L^3$ 表示的基团例示的各种基团取代的化合物。

[0122] (聚合物组合物的制备)

[0123] 本发明的聚合物组合物中,上述(C)成分的偶联剂可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0124] 另外,该聚合物组合物的制备中,优选预先将(A)成分的弹性体和(C)成分的偶联剂混合后,添加(B)成分的无机填充材料。

[0125] 对于(A)成分和(C)成分的混合方法,可以通过在溶液中的反应或在乳胶中的反应将(A)成分和(C)成分混合,也可以通过干式混炼将(A)成分和(C)成分混合。从可以在将(A)成分和(C)成分混合后在同一工序内混合(B)成分的无机填充材料这样的混合简便性方面考虑,特别优选干式混炼。在将(A)成分和(C)成分混合之后配混(B)成分的无机填充材料是为了防止(B)成分的无机填充材料和(A)成分反应。

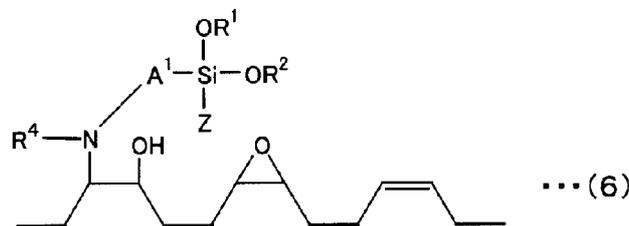
[0126] 该情况下,(C)成分与(A)成分的反应性官能团的比例由所希望的相对于(A)成分的(C)成分的键合比例来决定,通常,优选以摩尔比计为[{(A)成分的反应性官能团} : {(C)成分}] = (0.05 : 1) ~ (50 : 1)的比例,更优选为(0.1 : 1) ~ (25 : 1)的比例,进一步优选为(0.2 : 1) ~ (20 : 1)的比例。

[0127] 相对于 (A) 成分的 (C) 成分的键合比例优选为 2 摩尔%以上,更优选为 4 摩尔%以上,进一步优选为 10 ~ 100 摩尔%。

[0128] 对于 (C) 成分的偶联剂,有改性官能团相互之间自缩合的担心,还有 (C) 成分挥发的风险,因此,在尽可能抑制该自缩合和挥发、促进与 (A) 成分的环氧基的开环反应这样的条件下进行干式混炼是有利的。混炼时的温度优选为室温 ~ 180°C,更优选为 30 ~ 170°C,进一步优选为 50 ~ 160°C。

[0129] 作为 (A) 成分的在主链上具有反应性官能团的弹性体具有环氧基作为该主链上的反应性官能团、另一方面作为 (C) 成分的具有键合反应性的改性官能团为含伯氨基的改性官能团的情况下,(A) 成分和 (C) 成分的键合方式为例如下述式 (6) 所示的方式。式 (6) 中的 R^1 、 R^2 、 A^1 及 Z 与上述相同, R^4 为氢原子或链中可含有杂原子的碳数 1 ~ 10 的一价烃基。

[0130]



[0131] 在该混炼工序中,上述 (A) 成分和 (C) 成分的反应物、与 (B) 成分的无机填充材料完全反应时,有该无机填充材料作为交联点起作用而不能流动加工的担心。因此,优选至少一部分在后面实施的硫化时达成上述反应。

[0132] 予以说明,从加工性提高的观点考虑,可以与上述 (C) 成分的偶联剂一同,组合使用例如双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)硫化物等。

[0133] 由此,可以得到无机填充材料高度分散的硫化橡胶组合物,可以获得不仅低损耗性优异、而且耐破坏特性、耐磨性也提高的轮胎。

[0134] [橡胶组合物]

[0135] 本发明的橡胶组合物的特征在于,包含上述本发明的聚合物组合物。

[0136] 对于本发明的橡胶组合物,为了提高加工性等,根据需要,可以配混上述 (A) 成分以外的橡胶成分。而且,作为该橡胶组合物,优选无机填充材料为二氧化硅及 / 或上述通式 (1) 表示的无机化合物、且其含量相对于全部橡胶成分 100 质量份为 10 ~ 120 质量份的橡胶组合物,更优选其含量为 20 ~ 120 质量份。

[0137] ((A) 成分以外的橡胶成分)

[0138] 本发明的橡胶组合物中,作为上述 (A) 成分以外的橡胶成分,例如可以使用选自天然橡胶、合成异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、乙烯- α -烯烃共聚橡胶、乙烯- α -烯烃-二烯共聚橡胶、氯丁二烯橡胶、卤代丁基橡胶、具有卤代甲基的苯乙烯和异丁烯的共聚物等无改性橡胶中的至少一种橡胶。

[0139] 全部橡胶成分中的 (A) 成分的比率从可充分发挥本发明的效果的观点考虑,优选为 30 质量%以上,更优选为 50 质量%以上,进一步优选为 70 质量%以上。

[0140] (硅烷偶联剂)

[0141] 本发明的橡胶组合物中,使用二氧化硅作为补强性无机填充材料的情况下,为了

进一步提高其补强性及低发热性,可以配混硅烷偶联剂。

[0142] 作为该硅烷偶联剂,例如,以上述双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物代表,可以举出: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、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物等,其中,从补强性改善效果等方面考虑,双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物及3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物是适宜的。

[0143] 这些硅烷偶联剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0144] 本发明的橡胶组合物中,硅烷偶联剂的配混量根据硅烷偶联剂的种类等而不同,优选在相对于二氧化硅为1~20质量%的范围内选定。其量不足1质量%时,难以充分发挥作为偶联剂的效果,另外,超过20质量%时,有引起橡胶成分的凝胶化的担心。从作为偶联剂的效果及防止凝胶化等方面考虑,该硅烷偶联剂的更优选的配混量在5~15质量%的范围。

[0145] (橡胶组合物的制备、用途)

[0146] 本发明的橡胶组合物优选与上述聚合物组合物的制备同样,预先将(A)成分的弹性体和(C)成分的偶联剂混合后,添加(B)成分的无机填充材料,由于同样的理由,特别优选进行干式混炼。

[0147] 本发明的橡胶组合物在通过混炼等手段将(A)成分和(C)成分混合后,添加(B)成分的补强性无机填充材料,进而,在不损害本发明的目的的范围内,根据需要,可以含有通常橡胶工业界使用的各种化学药品例如硫化剂、硫化促进剂、防老化剂、防焦剂、锌白、硬脂酸等。

[0148] 作为上述硫化剂,可以举出硫等,对于其使用量,相对于全部橡胶成分100质量份,以硫的含量计优选为0.1~10.0质量份,更优选为1.0~5.0质量份。不足0.1质量份时,有硫化橡胶的破坏强度、耐磨性、低发热性降低的担心,超过10.0质量份时,成为橡胶弹性丧失的原因。

[0149] 本发明中可以使用的硫化促进剂没有特别限定,例如可以举出:M(2-巯基苯并噻唑)、DM(二苯并噻唑基二硫化物)、CZ(N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺)等噻唑系、或DPG(二苯基胍)等胍系硫化促进剂等,其使用量相对于橡胶成分100质量份优选为0.1~5.0质量份,更优选为0.2~3.0质量份。

[0150] 另外,本发明的橡胶组合物通过使用辊等开放式混炼机、班伯里混炼机等密闭式混炼机等混炼机,按照上述顺序进行混炼而得到,在成形加工后进行硫化,可以适用于各种橡胶制品。例如,以轮胎胎面、胎面基部、胎体、轮胎侧壁(side wall)、胎圈部等轮胎用途为

代表,可以用于防振橡胶、挡泥板,带、软管其它工业品等用途,特别适宜作为低发热性、耐磨性、破坏强度的平衡性优异的低燃料消耗用轮胎、大型轮胎、高性能轮胎的胎面用橡胶使用。

[0151] 接着,对本发明的轮胎进行说明。

[0152] [轮胎]

[0153] 本发明的轮胎的特征在于,将上述本发明的橡胶组合物用于轮胎部件。

[0154] 作为上述轮胎部件,可以优选举出胎面、胎面基部及轮胎侧壁,这其中的任一种都可以使用本发明的橡胶组合物,特别优选用于胎面。

[0155] 将本发明的橡胶组合物用于胎面的轮胎的滚动阻力低,低燃料消耗率优异,并且耐破坏特性及耐磨性优异。予以说明,作为填充在本发明的轮胎中的气体,可以举出通常的空气或改变了氧分压的空气、或氮等不活性气体。将本发明的橡胶组合物用于胎面时,例如挤出在胎面用部件上进行加工,用通常的方法贴附在轮胎成形机上,成形,成形为生胎。将该生胎在硫化机中进行加热加压,得到轮胎。

[0156] 实施例

[0157] 以下,列举实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不限于下述实施例。

[0158] 予以说明,各特性按照以下所示的方法求出。

[0159] <硫化后的橡胶组合物>

[0160] (1) 损耗角正切 ($\tan \delta$)

[0161] 使用 rheometrics 公司制造的粘弹性测定装置,在温度 50°C、频率 52Hz、动态应变 1.0% 下测定 $\tan \delta$, 以比较例 1 的 $\tan \delta$ 为 100, 用下述式进行指数表示。对于 $\tan \delta$, 指数的值越低, 表明低发热性越优异。

[0162] $\{(\text{供试样品的 } \tan \delta) / (\text{比较例 1 的橡胶组合物的 } \tan \delta)\} \times 100$

[0163] (2) 耐磨性

[0164] 基于 JIS K 6264-2 :2005, 使用兰伯恩磨耗试验机 (Lambourn Abrasion Tester), 测定室温下的滑移比率 (slip ratio) 为 25% 的磨耗量, 以比较例 1 的橡胶组合物的磨耗量的倒数为 100, 用下述式进行指数表示。指数越大, 表明耐磨性越优异。

[0165] $\{(\text{比较例 1 的橡胶组合物的磨耗量}) / (\text{供试样品的磨耗量})\} \times 100$

[0166] 实施例 1 ~ 2 及比较例 1

[0167] 作为基体橡胶 (matrix rubber), 使用天然橡胶和环氧化天然橡胶, 按照表 1 所示的配混配方制备各橡胶组合物。予以说明, 将环氧化天然橡胶和偶联剂 -1 或偶联剂 -2 预先在 145°C 的温度下混炼后, 加入交联系以外的成分, 在 150-151°C 的温度下混炼, 进而, 加入交联剂等, 在 100°C 以下混炼, 从而制备橡胶组合物。

[0168] 将各橡胶组合物在 160°C 下进行 15 分钟硫化处理, 得到硫化橡胶, 求出该硫化橡胶的耐磨性及损耗角正切 ($\tan \delta$)。将结果示于表 2。

[0169] [表 1]

[0170]

[0171]

		配混配方
配混成分(质量份)	天然橡胶	20
	环氧化天然橡胶 ¹⁾	80
	偶联剂-1 ²⁾ 或偶联剂-2 ³⁾	规定量
	二氧化硅 ⁴⁾	70
	芳烃油 ⁵⁾	10
	硬脂酸	2
	防老化剂C ⁶⁾	1
	硅烷偶联剂 ⁷⁾	规定量
	锌白	2.5
	硫化促进剂DM ⁸⁾	1
	硫化促进剂DG ⁹⁾	1
	硫化促进剂NS ¹⁰⁾	1
硫	1.5	

[0172] [注]

[0173] 1) 环氧化天然橡胶:Malaysian Rubber Board(MRB) 制造,商品名“ENR-50”(环氧基含量 50 摩尔%)

[0174] 2) 偶联剂-1:3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐

[0175] 3) 偶联剂-2:3-氨基丙基三乙氧基硅烷

[0176] 4)Tosoh Silica Corporation 制造,商品名“Nipsil AQ”(注册商标)

[0177] 5) 芳烃油:富士兴产公司制造,商品名“aromax#3”

[0178] 6)N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对亚苯基二胺

[0179] 7) 德固赛公司制造,商品名“Si69”(注册商标)、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物

[0180] 8) 二-2-苯并噻唑基二硫化物

[0181] 9) 二苯基胍

[0182] 10)N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺

[0183] [表 2]

[0184]

			实施例		比较例
			1	2	1
配混成分(质量份)	橡胶成分	天然橡胶	20	20	20
		环氧化天然橡胶	80	80	80
	偶联剂-1		4	-	-
	偶联剂-2		-	4	-
	硅烷偶联剂		4	4	8
评价结果	耐磨性(指数值)		118	115	100
	tan δ (指数值)		85	84	100

[0185] 由表 2 可知,本发明的聚合物组合物的耐磨性及低发热性优异。而且,通过将本发明的聚合物组合物用于轮胎部件,可以提高轮胎的低燃料消耗率、且赋予轮胎以充分的耐磨性及耐破坏特性。

[0186] 产业上的可利用性

[0187] 本发明的聚合物组合物能得到下述的橡胶组合物,该橡胶组合物通过用于轮胎部件,可以获得使轮胎的低燃料消耗率提高、且赋予轮胎以充分的耐磨性及耐破坏特性。