



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117396553 A

(43) 申请公布日 2024. 01. 12

(21) 申请号 202280038434.3

(22) 申请日 2022.03.08

(30) 优先权数据

2021-090700 2021.05.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/010133 2022.03.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/249636 JA 2022.12.01

(71) 申请人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72) 发明人 伊藤奈保子

(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 15/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书32页

(54) 发明名称

轮胎用橡胶组合物、胎面胶和轮胎

(57) 摘要

本发明解决了提供一种轮胎用橡胶组合物的技术问题,所述轮胎用橡胶组合物能够使轮胎高度兼顾湿抓地性能与低燃油消耗性能。所述轮胎用橡胶组合物的特征在于含有:橡胶组分,其包含异戊二烯骨架橡胶和结合苯乙烯量为15质量%以下的改性苯乙烯-丁二烯橡胶;软化点高于100℃且以聚苯乙烯换算的重均分子量(g/mol)大于1,200且为1,600以下的氢化树脂;二氧化硅;和炭黑,二氧化硅相对于二氧化硅和炭黑之和的百分比为50质量%以上且小于100质量%。

1. 一种轮胎用橡胶组合物,其含有,
橡胶组分,其含有异戊二烯骨架橡胶和结合苯乙烯量为15质量%以下的改性苯乙烯-丁二烯橡胶;
软化点高于100℃且单位为g/mol的以聚苯乙烯换算的重均分子量大于1200且为1600以下的氢化树脂;
二氧化硅;和
炭黑,
其中,在所述二氧化硅和所述炭黑的总量中,二氧化硅的百分比为50质量%以上且小于100质量%。
2. 根据权利要求1所述的轮胎用橡胶组合物,其中所述氢化树脂含有源自萜烯的部分。
3. 根据权利要求2所述的轮胎用橡胶组合物,其中所述氢化树脂进一步含有源自苯乙烯的部分。
4. 根据权利要求1至3任一项所述的轮胎用橡胶组合物,其中在所述二氧化硅和所述炭黑的总量中,二氧化硅的百分比为85质量%以上且小于100质量%。
5. 一种胎面胶,其包含根据权利要求1至4任一项所述的轮胎用橡胶组合物。
6. 一种轮胎,其包含根据权利要求5所述的胎面胶。

轮胎用橡胶组合物、胎面胶和轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及轮胎用橡胶组合物、胎面胶和轮胎。

背景技术

[0002] 从改善车辆安全性的观点,为了改善轮胎在干路面和湿路面上的抓地性能,已进行了各种研究。例如,以下专利文献1(WO 2015/079703A1)公开了将包含含有70质量%以上的天然橡胶的橡胶组分、热塑性树脂和包括二氧化硅的填料的橡胶组合物应用于轮胎的胎面胶来改善轮胎在干路面和湿路面上的抓地性能。

[0003] 另一方面,与响应于近来对环境问题的关注增加的限制二氧化碳排放的全球动向相关,对更加燃油高效的汽车的需求日益增长。为了满足这种需求,也要求轮胎性能以改善低燃油消耗性能(即降低滚动阻力)。

[0004] 引文列表

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:WO 2015/079703 A1

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 然而,作为研究的结果,本发明人发现,上述专利文献1中描述的技术能够改善轮胎在湿路面上的抓地性能(以下,简称为“湿抓地性能”),但是对于高度兼顾低燃油消耗性能,仍有进一步改善的余地。

[0009] 因此,本发明的目的在于,解决上述常规技术的问题,提供能够实现高度兼顾轮胎的湿抓地性能和低燃油消耗性能的轮胎用橡胶组合物、以及包含这种橡胶组合物的胎面胶。

[0010] 另外,本发明的另一个目的是提供一种高度兼顾湿抓地性能和低燃油消耗性能的轮胎。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 解决上述技术问题的本发明的主旨构成如下所述。

[0013] 根据本发明的轮胎用橡胶组合物含有,

[0014] 橡胶组分,其含有异戊二烯骨架橡胶和结合苯乙烯含量为15质量%以下的改性苯乙烯-丁二烯橡胶;

[0015] 软化点高于100℃且以聚苯乙烯换算的重均分子量(g/mol)大于1200且为1600以下的氢化树脂;

[0016] 二氧化硅;和

[0017] 炭黑,

[0018] 其中,在所述二氧化硅和所述炭黑的总量中,二氧化硅的百分比为50质量%以上且小于100质量%。

- [0019] 此外,根据本发明的胎面胶包含上述的轮胎用橡胶组合物。
- [0020] 此外,根据本发明的轮胎包含上述的胎面胶。
- [0021] 发明的效果
- [0022] 根据本发明,可以提供能够实现高度兼顾轮胎的湿抓地性能和低燃油消耗性能的轮胎用橡胶组合物、以及包含这种橡胶组合物的胎面胶。
- [0023] 另外,根据本发明,可以提供高度兼顾湿抓地性能和低燃油消耗性能的轮胎。

具体实施方式

[0024] 以下,基于其实施方式,将详细地说明本发明的轮胎用橡胶组合物、胎面胶和轮胎。

[0025] <轮胎用橡胶组合物>

[0026] 根据本发明的轮胎用橡胶组合物含有橡胶组分、氢化树脂、二氧化硅和炭黑。本发明的轮胎用橡胶组合物的特征在于;所述橡胶组分含有异戊二烯骨架橡胶和结合苯乙烯含量为15质量%以下的改性苯乙烯-丁二烯橡胶,所述氢化树脂的软化点高于100℃且以聚苯乙烯换算的重均分子量(g/mol)大于1200且为1600以下,并且在二氧化硅和炭黑的总量中,二氧化硅的百分比为50质量%以上且小于100质量%。

[0027] 在根据本发明的轮胎用橡胶组合物中,橡胶组分中含有的异戊二烯骨架橡胶和结合苯乙烯含量为15质量%以下的改性苯乙烯-丁二烯橡胶有助于应用橡胶组合物的轮胎的湿抓地性能和低燃油消耗性能。特别是,当改性苯乙烯-丁二烯橡胶的结合苯乙烯含量为15质量%以下时,能够进一步改善应用橡胶组合物的轮胎的低燃油消耗性能。

[0028] 此外,软化点高于100℃且以聚苯乙烯换算的重均分子量(g/mol)大于1200且为1600以下的氢化树脂与含有异戊二烯骨架橡胶和结合苯乙烯含量为15质量%以下的改性苯乙烯-丁二烯橡胶的橡胶组分的相容性高,这可以控制橡胶组分的运动性(mobility)并改善低温区域的滞后损耗(tanδ)。因此,可以改善应用橡胶组合物的轮胎的湿抓地性能。

[0029] 此外,二氧化硅和炭黑也有助于橡胶组合物的增强性质。此外,由于在二氧化硅和炭黑的总量中二氧化硅的百分比为50质量%以上,因而可以改善应用橡胶组合物的轮胎的湿抓地性能和低燃油消耗性能。

[0030] 因此,当应用于轮胎时,根据本发明的轮胎用橡胶组合物能够实现高程度的轮胎的湿抓地性能和低燃油消耗性能二者。

[0031] (橡胶组分)

[0032] 根据本发明的轮胎用橡胶组合物包含含有异戊二烯骨架橡胶和结合苯乙烯含量为15质量%以下的改性苯乙烯-丁二烯橡胶的橡胶组分,并且可以进一步包含其他橡胶组分。

[0033] -异戊二烯骨架橡胶-

[0034] 上述的异戊二烯骨架橡胶是具有异戊二烯单元作为主要骨架的橡胶,其具体实例包括天然橡胶(NR)和合成异戊二烯橡胶(IR)等。

[0035] 由于橡胶组分含有异戊二烯骨架橡胶,因而可以提高橡胶组合物的断裂强度。因此,可以降低应用橡胶组合物的轮胎的滚动阻力,从而改善低燃油消耗性能。

[0036] 异戊二烯骨架橡胶的含量在100质量份的橡胶组分中优选为1至80质量份,更优选

1至40质量份。当异戊二烯骨架橡胶的含量在100质量份的橡胶组分中为1至80质量份时,可以进一步改善应用橡胶组合物的轮胎的低燃油消耗性能和湿抓地性能。另外,当异戊二烯骨架橡胶的含量在100质量份的橡胶组分中为1至40质量份时,可以甚至更进一步改善应用橡胶组合物的轮胎的低燃油消耗性能和湿抓地性能。从增大异戊二烯骨架橡胶的配混效果的观点,更优选异戊二烯骨架橡胶的含量在100质量份的橡胶组分中为10质量份以上。

[0037] -改性苯乙烯-丁二烯橡胶-

[0038] 上述的改性苯乙烯-丁二烯橡胶(改性SBR)是苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)的改性橡胶,且结合苯乙烯含量为15质量%以下。改性苯乙烯-丁二烯橡胶中的结合苯乙烯含量是指改性苯乙烯-丁二烯橡胶中的苯乙烯单元的百分比。当改性苯乙烯-丁二烯橡胶中的结合苯乙烯含量为15质量%以下时,能够进一步改善应用橡胶组合物的轮胎的低燃油消耗性能。就轮胎的低燃油消耗性能而言,改性苯乙烯-丁二烯橡胶中的结合苯乙烯含量优选为14质量%以下,更优选13质量%以下,甚至更优选12质量%以下。此外,就应用橡胶组合物的轮胎的湿抓地性能而言,改性苯乙烯-丁二烯橡胶中的结合苯乙烯含量优选为5质量%以上,更优选7质量%以上,甚至更优选8质量%以上。

[0039] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶中的结合苯乙烯含量可以通过改性苯乙烯-丁二烯橡胶的聚合中使用的单体的量、聚合度等来调节。

[0040] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶的含量在100质量份的橡胶组分中优选为20至99质量份,更优选60至99质量份。当改性苯乙烯-丁二烯橡胶的含量在100质量份的橡胶组分中为60至99质量份时,可以进一步改善应用该轮胎用橡胶组合物的轮胎的低燃油消耗性能和湿抓地性能。

[0041] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶优选具有含氮原子的官能团和烷氧基的改性剂改性。当改性苯乙烯-丁二烯橡胶用具有含氮原子的官能团和烷氧基的改性剂改性时,能够进一步改善应用橡胶组合物的轮胎的湿抓地性能与低燃油消耗性能之间的平衡,特别是在低燃油消耗性能方面。

[0042] 具有含氮原子的官能团和烷氧基的改性剂是具有至少一个含氮原子的官能团和至少一个烷氧基的改性剂的通称。

[0043] 含氮原子的官能团优选选自以下。

[0044] 包括直链、支链、脂环或芳族环且具有官能团的具有1至30个碳原子的一价烃基,所述官能团选自伯氨基、被水解性保护基保护的伯氨基、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、被水解性保护基保护的仲氨基、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、异氰脲酸三酯残基、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和非环状叔胺的鎓盐残基组成的组;或者可以含有至少一个选自氧原子、硫原子和磷原子的杂原子的包括直链、支链、脂环或芳族环的具有1至30个碳原子的一价烃基。

[0045] --第一适合方面的改性苯乙烯-丁二烯橡胶--

[0046] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶(改性SBR)优选被氨基烷氧基硅烷化合物改性,并且从具有对填料的高亲和性的观点,甚至更优选其末端被氨基烷氧基硅烷化合物改性。当苯乙烯-丁二烯橡胶的末端被氨基烷氧基硅烷化合物改性时,改性苯乙烯-丁二烯橡胶与填料(特别是二氧化硅)之间的相互作用特别显著。

[0047] 如上所述,改性苯乙烯-丁二烯橡胶的改性点可以为分子末端,也可以为主链。

[0048] 例如,可以根据W0 2003/046020 A1和JP 2007-217562 A中描述的方法,通过使各种改性剂与具有活性末端的苯乙烯-丁二烯共聚物的末端反应来制备具有改性的分子末端的苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0049] 在一个适合的方面中,可以根据W0 2003/046020 A1和JP 2007-217562 A中描述的方法,通过使顺式-1,4键含量为75%以上的具有活性末端的苯乙烯-丁二烯共聚物的末端与氨基烷氧基硅烷化合物反应,然后与多元醇的羧酸偏酯反应以使其稳定化,来制备具有改性的分子末端的苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0050] 多元醇的羧酸偏酯是多元醇与羧酸的酯,并且是指具有一个以上羟基的偏酯。具体地,优选使用具有4个以上碳原子的糖类或改性糖类与脂肪酸的酯。这些酯更优选是(1)多元醇的脂肪酸偏酯,特别是具有10至20个碳原子的饱和或不饱和高级脂肪酸与多元醇的偏酯(或者可以使用单酯、二酯或三酯), (2)由多元羧酸与高级醇的偏酯1至3个与多元醇结合而组成的酯类化合物,等。

[0051] 作为用作偏酯的原料的多元醇,优选具有至少三个羟基的具有5或6个碳原子的糖类(可以氢化或不氢化)、二醇、或多羟基化合物。原料脂肪酸优选是具有10至20个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸,例如使用硬脂酸、月桂酸和棕榈酸。

[0052] 在多元醇的脂肪酸偏酯中,优选脱水山梨糖醇脂肪酸酯,具体地其实例包括脱水山梨糖醇单月桂酸酯、脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇三硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇三油酸酯等。

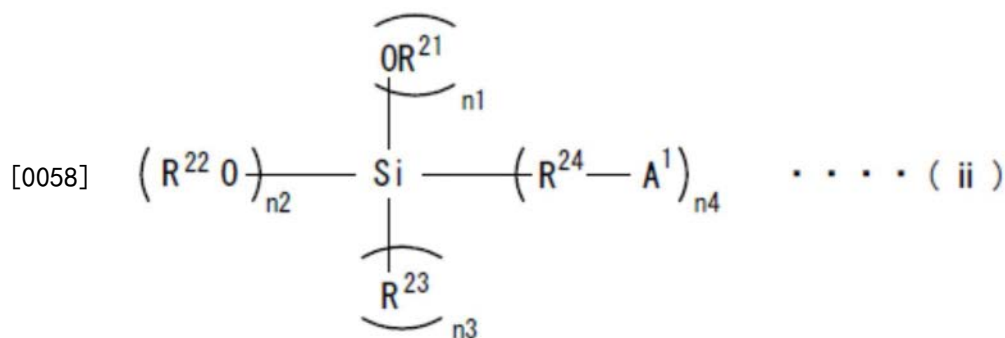
[0053] 上述的氨基烷氧基硅烷化合物没有特别限制,但是优选由以下通式(i)表示的氨基烷氧基硅烷化合物。

[0054] $R^{11}_a-Si-(OR^{12})_{4-a} \cdots (i)$

[0055] 在通式(i)中, R^{11} 和 R^{12} 各自独立地表示具有1至20个碳的一价脂肪族烃基或具有6至18个碳的一价芳族烃基, R^{11} 和 R^{12} 中的至少一个被氨基取代,"a"为0至2的整数,和如果存在多于1个 OR^{12} ,则每个 OR^{12} 可以彼此相同或不同,且分子不含有活性质子。

[0056] 由以下通式(ii)表示的氨基烷氧基硅烷化合物也优选作为上述氨基烷氧基硅烷化合物。

[0057] [化学式1]



[0059] 在通式(ii)中, $n1+n2+n3+n4=4$ (其中 $n2$ 为1至4的整数, $n1$ 、 $n3$ 和 $n4$ 为0至3的整数)。

[0060] 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、异氰脲酸三烷基酯基、腈基、吡啶基、(硫代)酮基、酰胺基、以及具有

水解性基团的伯氨基或仲氨基中的至少一种官能团。当 n_4 为2以上时, A^1 可以彼此相同或不同,并且 A^1 可以是与Si键合而形成环状结构的二价基团。

[0061] R^{21} 为具有1至20个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基,或具有6至18个碳原子的一价芳族烃基。当 n_1 为2以上时, R^{21} 可以彼此相同或不同。

[0062] R^{22} 为具有1至20个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基,或具有6至18个碳原子的一价芳族烃基,并且它们中任一个可以含有氮原子和/或硅原子。当 n_2 为2以上时, R^{22} 可以彼此相同或不同,或它们一起可以形成环。

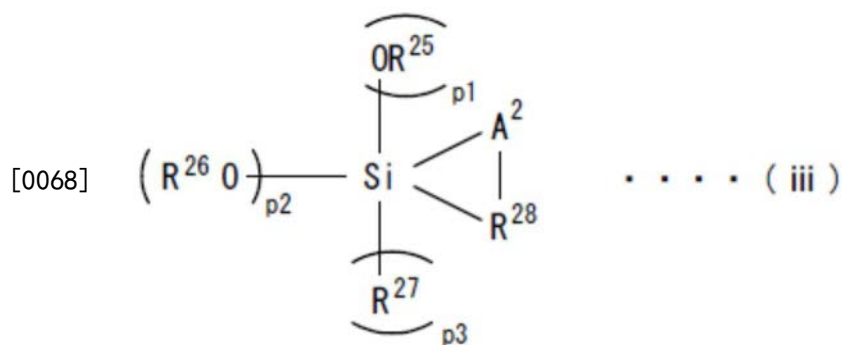
[0063] R^{23} 为具有1至20个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基,具有6至18个碳原子的一价芳族烃基,或卤素原子。当 n_3 为2以上时, R^{23} 可以彼此相同或不同。

[0064] R^{24} 为具有1至20个碳原子的二价脂族烃基或脂环族烃基,或具有6至18个碳原子的二价芳族烃基。当 n_4 为2以上时, R^{24} 可以彼此相同或不同。

[0065] 作为具有水解性基团的伯氨基或仲氨基中的水解性基团,优选三甲基甲硅烷基或叔丁基二甲基甲硅烷基,特别优选三甲基甲硅烷基。

[0066] 由上述通式(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。

[0067] [化学式2]



[0069] 在通式(iii)中, $p_1+p_2+p_3=2$ (其中, p_2 为1至2的整数, p_1 和 p_3 为0至1的整数)。

[0070] A^2 为NRa (Ra为一价烃基、水解性基团或含氮的有机基团)。

[0071] R^{25} 为具有1至20个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基,或具有6至18个碳原子的一价芳族烃基。

[0072] R^{26} 为具有1至20个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基、具有6至18个碳原子的一价芳族烃基、或含氮有机基团,并且它们中任一个可以含有氮原子和/或硅原子。当 p_2 为2时, R^{26} 可以彼此相同或不同,或它们一起可以形成环。

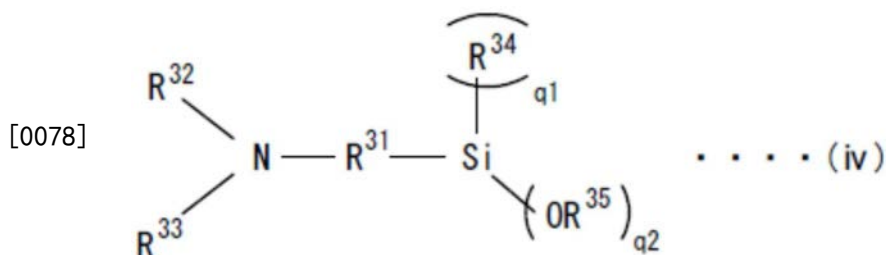
[0073] R^{27} 为具有1至20个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基、具有6至18个碳原子的一价芳族烃基,或卤素原子。

[0074] R^{28} 为具有1至20个碳原子的二价脂族烃基或脂环族烃基,或具有6至18个碳原子的二价芳族烃基。

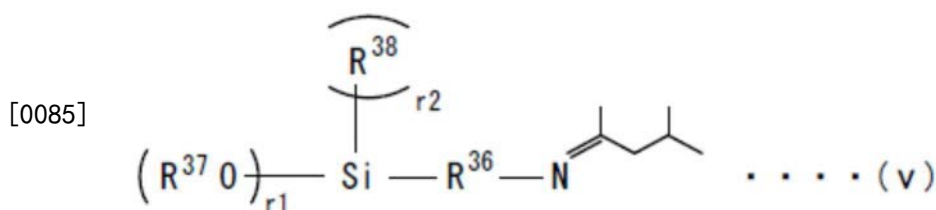
[0075] 作为水解性基团,优选三甲基甲硅烷基或叔丁基二甲基甲硅烷基,特别优选三甲基甲硅烷基。

[0076] 由上述通式(ii)表示的氨基烷氧基硅烷化合物还优选为由以下通式(iv)或(v)表示的氨基烷氧基硅烷化合物。

[0077] [化学式3]

[0079] 在通式 (iv) 中, $q_1 + q_2 = 3$ (其中, q_1 为 0 至 2 的整数, q_2 为 1 至 3 的整数)。[0080] R^{31} 为具有 1 至 20 个碳原子的二价脂族烃基或脂环族烃基, 或具有 6 至 18 个碳原子的二价芳族烃基。[0081] R^{32} 和 R^{33} 各自独立地为水解性基团、具有 1 至 20 个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基、或具有 6 至 18 个碳原子的一价芳族烃基。[0082] R^{34} 为具有 1 至 20 个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基, 或具有 6 至 18 个碳原子的一价芳族烃基。当 q_1 为 2 时, R^{34} 可以彼此相同或不同。[0083] R^{35} 为具有 1 至 20 个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基, 或具有 6 至 18 个碳原子的一价芳族烃基。当 q_2 为 2 以上时, R^{35} 可以彼此相同或不同。

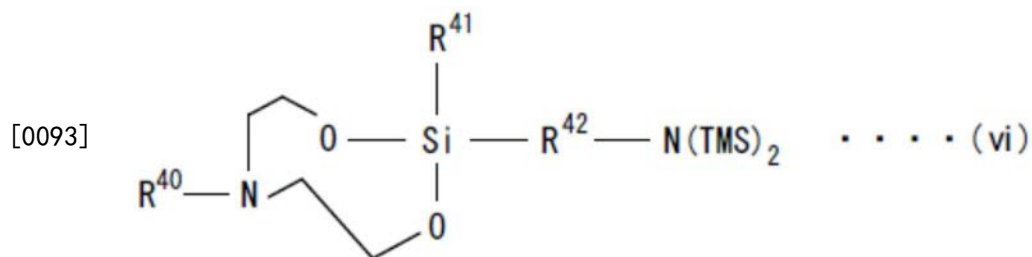
[0084] [化学式4]

[0086] 在通式 (v) 中, $r_1 + r_2 = 3$ (其中, r_1 为 1 至 3 的整数, r_2 为 0 至 2 的整数)。[0087] R^{36} 为具有 1 至 20 个碳原子的二价脂族烃基或脂环族烃基, 或具有 6 至 18 个碳原子的二价芳族烃基。[0088] 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、具有 1 至 20 个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基、或具有 6 至 18 个碳原子的一价芳族烃基。当 r_1 为 2 以上时, R^{37} 可以彼此相同或不同。[0089] R^{38} 为具有 1 至 20 个碳原子的烃氧基、具有 1 至 20 个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基、或具有 6 至 18 个碳原子的一价芳族烃基。当 r_2 为 2 时, R^{38} 可以彼此相同或不同。

[0090] 由通式 (v) 表示的氨基烷氧基硅烷化合物的具体实例包括 N-(1,3-二甲基丁叉基)-3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙胺。

[0091] 由上述通式 (ii) 表示的氨基烷氧基硅烷化合物还优选为由以下通式 (vi) 或 (vii) 表示的氨基烷氧基硅烷化合物。

[0092] [化学式5]



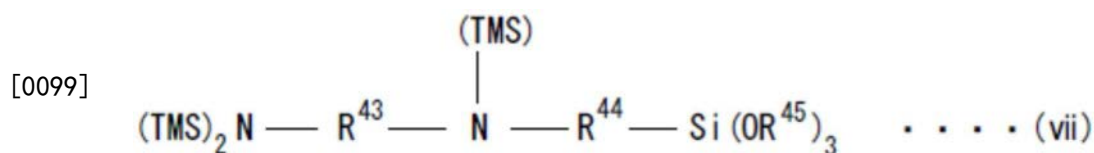
[0094] 在通式(vi)中, R^{40} 为三甲基甲硅烷基、具有1至20个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基、或具有6至18个碳原子的一价芳族烃基。

[0095] R^{41} 为具有1至20个碳原子的烃氧基、具有1至20个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基、或具有6至18个碳原子的芳族烃基。

[0096] R^{42} 为具有1至20个碳原子的二价脂族烃基或脂环族烃基,或具有6至18个碳原子的二价芳族烃基。

[0097] TMS表示三甲基甲硅烷基(以下同样适用)。

[0098] [化学式6]

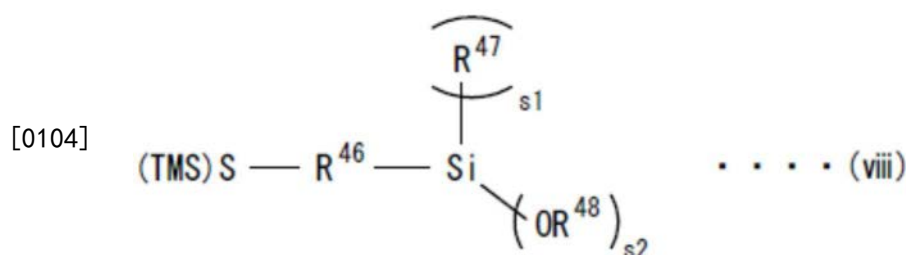


[0100] 在通式(vii)中, R^{43} 和 R^{44} 各自独立地为具有1至20个碳原子的二价脂族烃基或脂环族烃基、或具有6至18个碳原子的二价芳族烃基。

[0101] R^{45} 为具有1至20个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基、或具有6至18个碳原子的一价芳族烃基,各个 R^{45} 可以彼此相同或不同。

[0102] 由上述通式(ii)表示的氨基烷氧基硅烷化合物还优选为由以下通式(viii)或(ix)表示的氨基烷氧基硅烷化合物。

[0103] [化学式7]

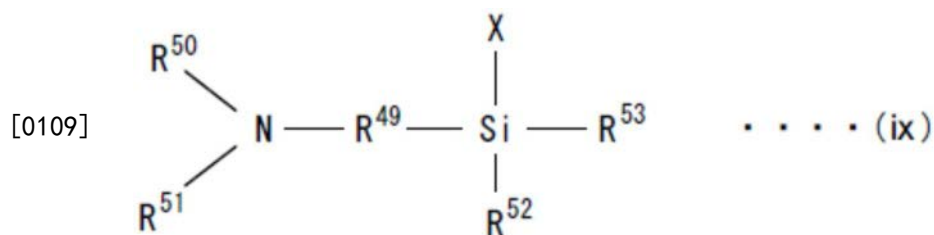


[0105] 在通式(viii)中, $s1+s2$ 为3(条件是 $s1$ 为0至2的整数, $s2$ 为1至3的整数)。

[0106] R^{46} 为具有1至20个碳原子的二价脂族烃基或脂环族烃基、或具有6至18个碳原子的二价芳族烃基。

[0107] R^{47} 和 R^{48} 各自独立地为具有1至20个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基、或具有6至18个碳原子的一价芳族烃基。 R^{47} 或 R^{48} 的2个以上可以彼此相同或不同。

[0108] [化学式8]



[0110] 在通式 (ix) 中, X 为卤素原子。

[0111] R^{49} 为具有 1 至 20 个碳原子的二价脂族烃基或脂环族烃基、或具有 6 至 18 个碳原子的二价芳族烃基。

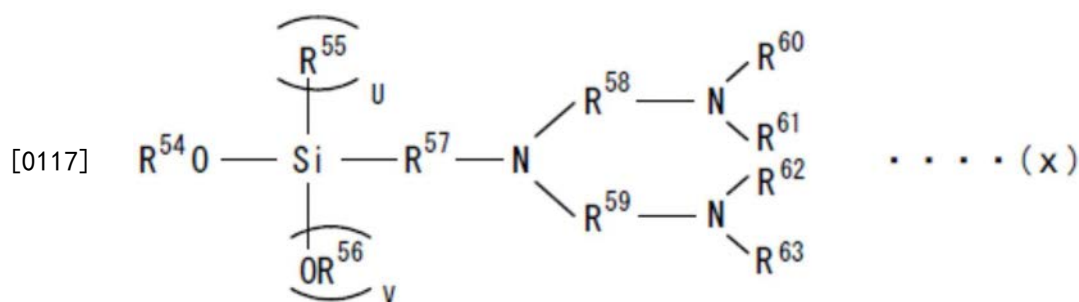
[0112] R^{50} 和 R^{51} 各自独立地为水解性基团、具有 1 至 20 个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基、或具有 6 至 18 个碳原子的一价芳族烃基; 或 R^{50} 和 R^{51} 结合而形成二价有机基团。

[0113] R^{52} 和 R^{53} 各自独立地为卤素原子、羟氧基、具有 1 至 20 个碳原子的一价脂族烃基或脂环族烃基、或具有 6 至 18 个碳原子的一价芳族烃基。

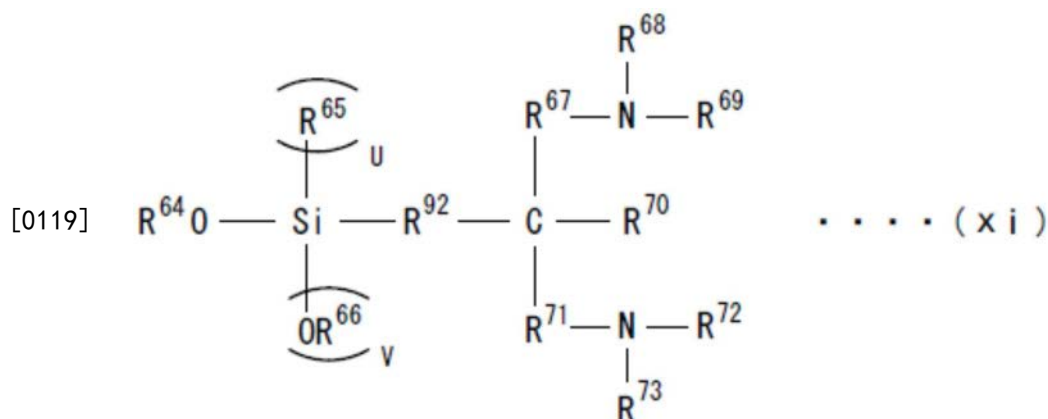
[0114] R^{50} 和 R^{51} 优选为水解性基团, 并且作为水解性基团, 优选三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基, 特别优选三甲基甲硅烷基。

[0115] 由上述通式 (ii) 表示的氨基烷氧基硅烷化合物还优选为由以下通式 (x)、(xi)、(xii) 或 (xiii) 表示的氨基烷氧基硅烷化合物。

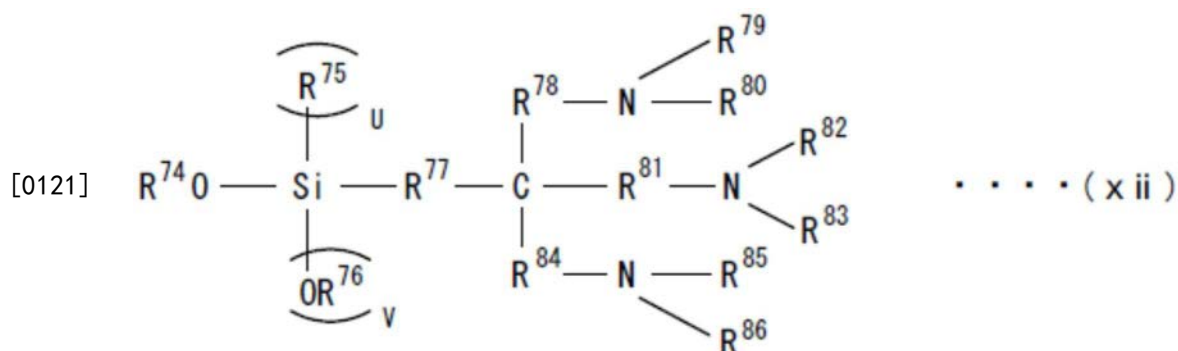
[0116] [化学式9]



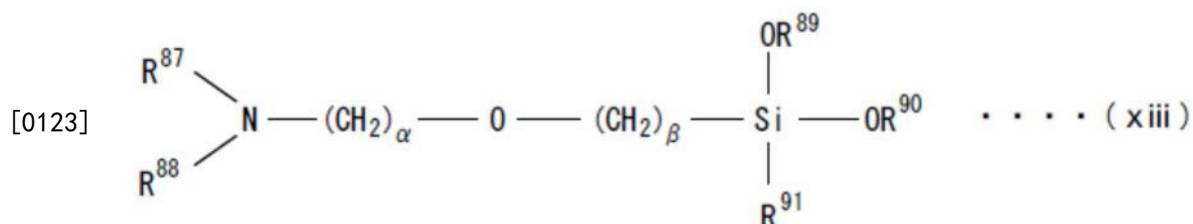
[0118] [化学式10]



[0120] [化学式11]



[0122] [化学式12]



[0124] 在通式(x)至(xiii)中,符号U和V分别为满足0至2且U+V=2的整数。

[0125] 通式(x)至(xiii)中的 R^{54} 至 R^{92} 可以彼此相同或不同,为具有1至20个碳原子的一价或二价脂族烃基或脂环族烃基、或具有6至18个碳原子的一价或二价芳族烃基。

[0126] 在通式(xiii)中, α 和 β 为0至5的整数。

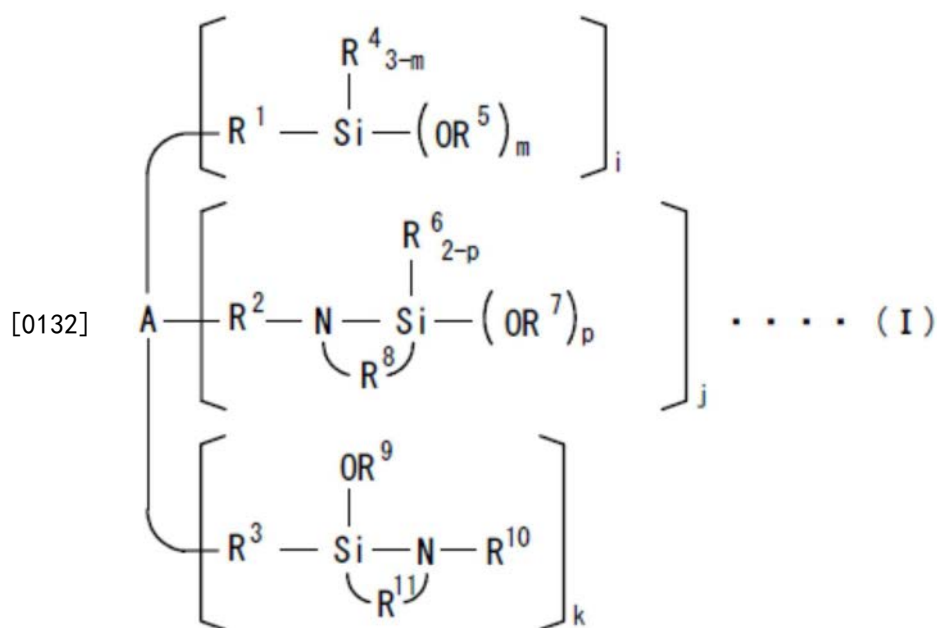
[0127] 在满足通式(x)、(xi)或(xii)的化合物中,特别优选N1,N1,N7,N7-四甲基-4-((三甲氧基甲硅烷基)甲基)庚烷-1,7-二胺、2-((己基-二甲氧基甲硅烷基)甲基)-N1,N1,N3,N3-2-五甲基丙烷-1,3-二胺、N1-(3-(二甲基氨基)丙基)-N3,N3-二甲基-N1-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)丙烷-1,3-二胺、和4-(3-(二甲基氨基)丙基)-N1,N1,N7,N7-四甲基-4-((三甲氧基甲硅烷基)甲基)庚烷-1,7-二胺。

[0128] 此外,在满足通式(xiii)的化合物中,特别优选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。

[0129] --第二适合方面的改性苯乙烯-丁二烯橡胶--

[0130] 还优选上述的改性苯乙烯-丁二烯橡胶(改性SBR)是用由以下通式(I)表示的偶联剂改性的。在这种情况下,可以进一步改善应用橡胶组合物的轮胎的低燃油消耗性能和耐磨耗性能。

[0131] [化学式13]



[0133] 在上述通式(I)中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示单键或具有1至20个碳原子的亚烷基。

[0134] R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^9 各自独立地表示具有1至20个碳原子的烷基。

[0135] R^8 和 R^{11} 各自独立地表示具有1至20个碳原子的亚烷基。

[0136] R^{10} 表示具有1至20个碳原子的烷基或三烷基甲硅烷基。

[0137] m 表示1至3的整数, p 表示1或2。

[0138] 当存在多于1个时, R^1 至 R^{11} 、 m 和 p 各自独立。

[0139] i 、 j 和 k 各自独立地为0至6的整数。然而, $(i+j+k)$ 为3至10的整数。

[0140] “A”表示具有1至20个碳原子的烃基或具有选自氧原子、氮原子、硅原子、硫原子和磷原子组成的组的至少一种原子且不具有活性氢的有机基团。

[0141] 在此,在通式(I)中,“A”所表示的烃基包含饱和的、不饱和的、脂族和芳族的烃基。不具有活性氢的有机基团的实例包括不含有具有活性氢的官能团的有机基团,如羟基(-OH)、仲氨基(>NH)、伯氨基(-NH₂)、巯基(-SH)。

[0142] 在用由上述通式(I)表示的偶联剂改性的苯乙烯-丁二烯橡胶中,优选的是,其重均分子量(M_w)为 20×10^4 至 300×10^4 ;相对于改性苯乙烯-丁二烯橡胶的总量,分子量为 200×10^4 至 500×10^4 的改性苯乙烯-丁二烯橡胶的含量为0.25质量%至30质量%;收缩因子(g')小于0.64。

[0143] 通常,与具有相同绝对分子量的直链聚合物相比时,具有支链的聚合物倾向于具有更小的分子大小,上述收缩因子(g')是分子相对于假定具有相同绝对分子量的直链聚合物的的大小的比例的指标。即,随着聚合物的支化度增大,收缩因子(g')倾向于变小。在该实施方式中,使用特性粘度作为分子大小的量度,直链聚合物使用根据特性粘度 $[\eta] = -3.883M^{0.771}$ 的关系式。计算出改性苯乙烯-丁二烯橡胶的各绝对分子量的收缩因子(g'),绝对分子量为 100×10^4 至 200×10^4 时的收缩因子(g')的平均值为改性苯乙烯-丁二烯橡胶的收缩因子(g')。在此,“支链”是由另一聚合物直接或间接地结合至一个聚合物而形成的。另外,“支化度”是对于1个支链,直接或间接地相互结合的聚合物的数量。例如,当以下描述的

5个苯乙烯-丁二烯共聚物链通过以下描述的偶联残基间接地相互结合时,支化度为5。偶联残基是与苯乙烯-丁二烯共聚物链结合的改性苯乙烯-丁二烯橡胶的组成单元,例如是通过以下将描述的苯乙烯-丁二烯共聚物与偶联剂的反应而产生的来自偶联剂的结构单元。此外,苯乙烯-丁二烯共聚物链是改性苯乙烯-丁二烯橡胶的组成单元,例如是通过以下将描述的苯乙烯-丁二烯共聚物与偶联剂的反应而产生的来自苯乙烯-丁二烯共聚物的结构单元。

[0144] 收缩因子(g')优选小于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,和进一步优选0.57以下。收缩因子(g')的下限没有特别限制,可以为检测极限以下,但优选为0.30以上,更优选0.33以上,甚至更优选0.35以上,和进一步优选0.45以上。使用收缩因子(g')在该范围内的改性苯乙烯-丁二烯橡胶改善橡胶组合物的加工性。

[0145] 由于收缩因子(g')倾向于依赖支化度,因此,例如可以使用支化度作为指标来控制收缩因子(g')。具体地,当改性苯乙烯-丁二烯橡胶的支化度为6时,收缩因子(g')倾向于为0.59以上且0.63以下,并且当改性苯乙烯-丁二烯橡胶的支化度为8时,收缩因子(g')倾向于为0.45以上且0.59以下。

[0146] 用由上述通式(I)表示的偶联剂改性的苯乙烯-丁二烯橡胶是支化的,支化度优选为5以上。此外,改性苯乙烯-丁二烯橡胶具有1个以上的偶联残基和与该偶联残基结合的苯乙烯-丁二烯共聚物链,更优选上述支链包括其中5个以上的苯乙烯-丁二烯共聚物链结合至1个偶联残基的支链。作为规定改性苯乙烯-丁二烯橡胶的结构以使支化度为5以上且支链包括其中5个以上的苯乙烯-丁二烯共聚物链结合至1个偶联残基的支链的结果,能够更可靠地将收缩因子(g')降低至小于0.64。注意,结合至1个偶联残基的结合苯乙烯-丁二烯共聚物链的数量可以由收缩因子(g')的值来确认。

[0147] 此外,上述改性苯乙烯-丁二烯橡胶是支化的,并且支化度更优选为6以上。此外,改性苯乙烯-丁二烯橡胶具有1个以上的偶联残基和与该偶联残基结合的苯乙烯-丁二烯共聚物链,甚至更优选上述支链包括其中6个以上的苯乙烯-丁二烯共聚物链结合至1个偶联残基的支链。作为规定改性苯乙烯-丁二烯橡胶的结构以使支化度为6以上且支链包括其中6个以上的苯乙烯-丁二烯共聚物链结合至1个偶联残基的支链的结果,能够更可靠地将收缩因子(g')降低至0.63以下。

[0148] 此外,上述改性苯乙烯-丁二烯橡胶是支化的,并且支化度甚至更优选为7以上,且进一步优选8以上。支化度的上限没有特别限制,但是优选18以下。此外,改性苯乙烯-丁二烯橡胶具有1个以上的偶联残基和与该偶联残基结合的苯乙烯-丁二烯共聚物链,进一步优选上述支链包括其中7个以上的苯乙烯-丁二烯共聚物链结合至1个偶联残基的支链,特别优选上述支链包括其中8个以上的苯乙烯-丁二烯共聚物链结合至1个偶联残基的支链。作为规定改性苯乙烯-丁二烯橡胶的结构以使支化度为8以上且支链包括其中8个以上的苯乙烯-丁二烯共聚物链结合至1个偶联残基的支链的结果,能够更可靠地将收缩因子(g')降低至0.59以下。

[0149] 优选苯乙烯-丁二烯共聚物链的至少一个末端分别与偶联残基的硅原子结合。在这种情况下,两个以上的苯乙烯-丁二烯共聚物链的末端可以与单一硅原子结合。苯乙烯-丁二烯共聚物链的末端与具有1至20个碳原子的烷氧基或羟基可以与单一硅原子结合,导致该单一硅原子构成具有1至20个碳原子的烷氧基甲硅烷基或硅烷醇基。

[0150] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶可以是添加了充填油(stretching oil)的充油橡胶。改性苯乙烯-丁二烯橡胶可以是非充油橡胶或充油橡胶,但从耐磨耗性能的观点,100℃下测量的门尼粘度优选为20以上且100以下,更优选30以上且80以下。

[0151] 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,甚至更优选 64×10^4 以上,且进一步优选 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,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滞后损耗性和耐磨耗性能。此外,当重均分子量为 300×10^4 以下时,改善橡胶组合物的加工性。

[0152] 优选的是相对于改性苯乙烯-丁二烯橡胶的总量,分子量为 200×10^4 以上且 500×10^4 以下的改性苯乙烯-丁二烯橡胶(以下,也称为“特定的高分子量组分”)的含量0.25质量%以上且30质量%以下。当特定的高分子量组分的含量为0.25质量%以上且30质量%以下时,可以充分地改善橡胶组合物的低滞后损耗性和耐磨耗性能。改性苯乙烯-丁二烯橡胶含有优选1.0质量%以上、更优选1.4质量%以上、甚至更优选1.75质量%以上、进一步优选2.0质量%以上、特别优选2.15质量%以上、非常优选2.5质量%以上的特定的高分子量组分。改性苯乙烯-丁二烯橡胶含有优选28质量%以下、更优选25质量%以下、甚至更优选20质量%以下、进一步优选18质量%以下的特定的高分子量组分。

[0153] 在本说明书中,橡胶组分的“分子量”是通过GPC(凝胶渗透色谱)得到的以标准聚苯乙烯换算的分子量。为了得到特定的高分子量组分的含量在这种范围内的改性苯乙烯-丁二烯橡胶,优选控制以下描述的聚合过程和反应过程中的反应条件。例如,在聚合过程中,可以调整如下所述的用作聚合引发剂的有机单锂化合物的量。另外,在聚合过程中,在连续聚合模式和间歇聚合模式二者中,均建议使用具有停留时间分布的方法,即,扩大生长反应的时间分布。

[0154] 在改性苯乙烯-丁二烯橡胶中,由重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比表示的分子量分布(Mw/Mn)优选为1.6以上且3.0以下。作为改性苯乙烯-丁二烯橡胶的分子量分布在该范围的结果,橡胶组合物将具有良好的加工性。

[0155] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶的制造方法没有以任何特别的方式受到限制,但是优选包括:使用有机单锂化合物作为聚合引发剂使丁二烯与苯乙烯共聚而得到苯乙烯-丁二烯共聚物的聚合过程;和具有5个以上官能度的反应性化合物(以下称为“偶联剂”)与苯乙烯-丁二烯共聚物的活性末端反应的反应过程。

[0156] 聚合过程优选根据通过活性阴离子聚合反应的链增长反应进行,其能够得到具有活性末端的苯乙烯-丁二烯共聚物,由此得到具有高改性率的改性苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0157] 苯乙烯-丁二烯共聚物是通过1,3-丁二烯与苯乙烯共聚而得到的。

[0158] 用作聚合引发剂的上述有机单锂化合物的量优选通过目标苯乙烯-丁二烯共聚物或改性苯乙烯-丁二烯橡胶的分子量来确定。相对于聚合引发剂的用量,单体如1,3-丁二烯、苯乙烯等的用量与聚合度即数均分子量和/或重均分子量有关。因此,为了增大分子量,可以向着减少的方向调节聚合引发剂的量,并且为了降低分子量,可以向着增加的方向调节聚合引发剂的量。

[0159] 从工业上可获得性和控制聚合反应的容易性的观点,有机单锂化合物优选为烷基锂化合物。在这种情况下,得到在聚合引发末端具有烷基的苯乙烯-丁二烯共聚物。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、和二苯代乙烯锂(stilbene lithium)。作为烷基锂化合物,就工业上可获得性和控制聚合反应的容易性而言,优选正丁基锂和仲丁基锂。可以单独使用这些有机单锂化合物的1种,也可以组合使用2种以上。

[0160] 在聚合过程中,聚合反应模式的实例包括间歇聚合反应模式和连续聚合反应模式。在连续模式中,可以使用一个以上连接的反应器。连续模式的反应器例如是具有搅拌器的罐型或管型反应器。在连续体系中,优选将单体、惰性溶剂和聚合引发剂连续地进料到反应器中,在反应器内得到含有聚合物的聚合物溶液,并将聚合物溶液连续排出。间歇模式的反应器例如是具有搅拌器的罐型反应器。在间歇体系中,优选进料单体、惰性溶剂和聚合引发剂,如果需要,在聚合期间连续地或间断地添加单体,在反应器内得到含有聚合物的聚合物溶液,并在聚合完成后将聚合物溶液排出。为了在该实施方式中得到具有高比例活性末端的苯乙烯-丁二烯共聚物,优选连续模式,因为聚合物能够连续地被排出并在短时间内用于接下来的反应。

[0161] 聚合过程优选在惰性溶剂中进行。溶剂的实例包括烃溶剂如饱和烃和芳族烃。烃溶剂的具体实例包括,但不限于,脂族烃如丁烷、戊烷、己烷和庚烷;脂环族烃如环戊烷、环己烷、甲基环戊烷、甲基环己烷;芳族烃如苯、甲苯和二甲苯;和由它们的混合物组成的烃。优选在聚合反应之前用有机金属化合物处理不纯的丙二烯类和乙炔类。这倾向于得到具有高浓度的活性末端的苯乙烯-丁二烯共聚物,以及还倾向于得到具有高改性率的改性苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0162] 在聚合过程中,可以添加极性化合物。添加极性化合物使苯乙烯与1,3-丁二烯无规共聚,并且极性化合物也倾向于用作控制1,3-丁二烯部分的微结构的乙烯基化剂。

[0163] 作为极性化合物,例如,可以使用醚如四氢呋喃、二乙基醚、二噁烷、乙二醇二甲基醚、乙二醇二丁基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二丁基醚、二甲氧基苯、2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷;叔胺化合物如四甲基乙二胺、二哌啶子基乙烷、三甲胺、三乙胺、吡啶、奎宁环;碱金属醇盐化合物如叔戊醇钾、叔丁酸钾、叔丁酸钠、戊醇钠;磷化合物如三苯基磷,等等。可以单独使用这些极性化合物的1种,也可以组合使用2种以上。

[0164] 在聚合过程中,从生产性的观点,聚合温度优选为0℃以上,更优选为120℃以下,特别优选为50℃以上且100℃以下。该范围倾向于确保在聚合完成后与活性末端反应的偶联剂的量是足够的。

[0165] 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含量优选为85质量%以上且小于100质量%。

[0166] 另外,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含量优选大于0质量%且为15质量%以下。

[0167] 作为结合丁二烯含量和结合苯乙烯含量在上述范围内的结果,可以进一步改善橡胶组合物的低滞后损耗性和耐磨耗性能。

[0168] 注意,结合苯乙烯含量可以通过苯基的UV吸收来测定,由此也可以求出结合丁二烯含量。

[0169] 在苯乙烯-丁二烯共聚物或改性苯乙烯-丁二烯橡胶中,丁二烯结合单元中的乙烯基键含量没有特别限制,但是优选为10mol%以上且75mol%以下、更优选为20mol%以上且

65mol%以下。作为乙烯基键含量在上述范围内的结果,可以进一步改善橡胶组合物的低滞后损耗性和耐磨耗性能。

[0170] 对于改性苯乙烯-丁二烯橡胶,丁二烯结合单元中的乙烯基键含量(1,2-键含量)可以通过汉普顿方法[R.R.Hampton, Analytical Chemistry, 21, 923 (1949)]来确定。

[0171] 由上述通式(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,以使烷氧基锂离解,并在苯乙烯-丁二烯共聚物链的末端与偶联残基的硅之间形成键。从偶联剂1个分子中的SiOR的总数量减去通过反应而减少的SiOR的数量得到偶联残基中的烷氧基甲硅烷基的数量。偶联剂的氮杂硅环基形成>N-Li键和在苯乙烯-丁二烯共聚物末端与偶联残基的硅之间的键。注意,>N-Li键倾向于由于精加工期间的水等而容易变成>NH和LiOH。另外,在偶联剂中,未反应的残留烷氧基甲硅烷基倾向于由于精加工期间的水等而容易变成硅烷醇(Si-OH基团)。

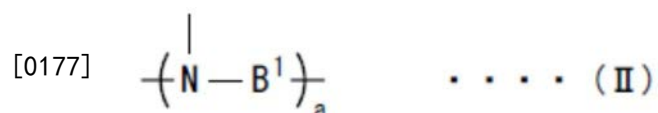
[0172] 聚合过程中的反应温度优选与苯乙烯-丁二烯共聚物的聚合温度相同,更优选0℃以上且120℃以下,甚至更优选为50℃以上且100℃以下。从聚合过程后到添加偶联剂的温度变化优选为10℃以下,更优选为5℃以下。

[0173] 反应过程中的反应时间优选为10秒以上,更优选30秒以上。就偶联率而言,在聚合过程结束和反应过程开始之间的时间优选小于5分钟,不过优选更短的时间。

[0174] 反应过程中的混合可以通过机械搅拌、利用静态混合器的搅拌等来进行。如果聚合过程以连续模式进行,则反应过程优选也以连续模式进行。例如,具有搅拌器的罐型或管型反应器用作反应过程中的反应器。偶联剂可以通过惰性溶剂稀释,并连续地进料至反应器。如果聚合过程以间歇模式进行,则偶联剂可以进料到聚合反应器中或转移到其他反应器中用于反应过程。

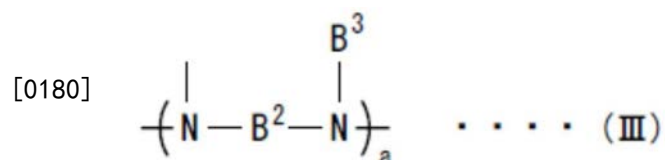
[0175] 在上述通式(I)中,A优选由以下通式(II)至(V)之一表示。作为A由通式(II)至(V)之一表示的结果,可以得到具有更好性能的改性苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0176] [化学式14]



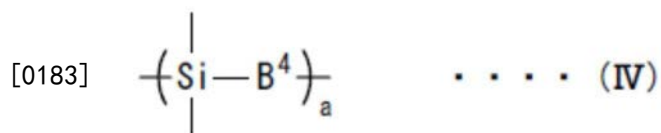
[0178] 在上述通式(II)中,B¹表示单键或具有1至20个碳原子的烃基,"a"表示1至10的整数。当存在多于1个时,B¹彼此独立。

[0179] [化学式15]



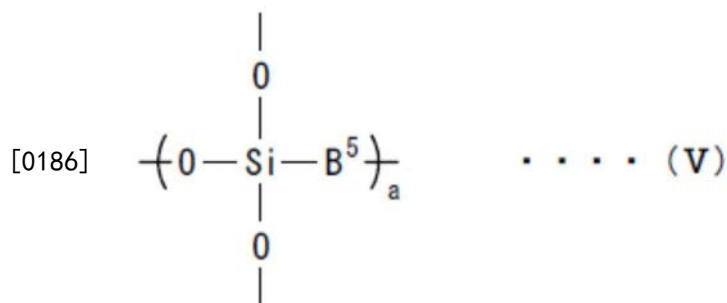
[0181] 在上述通式(III)中,B²表示单键或具有1至20个碳原子的烃基,B³表示具有1至20个碳原子的烷基,"a"表示1至10的整数。当每个都存在多于1个时,B²和B³各自彼此独立。

[0182] [化学式16]



[0184] 在上述通式 (IV) 中, B^4 表示单键或具有 1 至 20 个碳原子的烃基, “a” 表示 1 至 10 的整数。当存在多于 1 个时, B^4 彼此独立。

[0185] [化学式 17]



[0187] 在上述通式 (V) 中, B^5 表示单键或具有 1 至 20 个碳原子的烃基, “a” 表示 1 至 10 的整数。当存在多于 1 个时, B^5 彼此独立。

[0188] 对于上述通式 (II) 至 (V) 中的 B^1 、 B^2 、 B^4 和 B^5 , 具有 1 至 20 个碳原子的烃基包括具有 1 至 20 个碳原子的亚烷基。

[0189] 优选, 在上述通式 (I) 中, A 由上述通式 (II) 或 (III) 表示且 k 表示 0。

[0190] 更优选, 在上述通式 (I) 中, A 由上述通式 (II) 或 (III) 表示, k 表示 0, 且在上述通式 (II) 或 (III) 中, “a” 表示 2 至 10 的整数。

[0191] 甚至更优选, 在上述通式 (I) 中, A 由上述通式 (II) 表示, k 表示 0, 且在上述通式 (II) 中, “a” 表示 2 至 10 的整数。

[0192] 此类偶联剂的实例包括: 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、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, 等。这些之中, 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-双氨基甲基环己烷是特别优选的。

[0193] 可以调节作为偶联剂的由通式 (I) 表示的化合物的添加量, 以使苯乙烯-丁二烯共聚物的摩尔数相对于偶联剂的摩尔数以期望的化学计量比进行反应, 这将倾向于实现期望的支化度。具体的引发剂的摩尔数相对于偶联剂的摩尔数优选为至少 5.0 倍, 更优选至少 6.0 倍。在这种情况下, 在通式 (I) 中, 偶联剂的官能团数 $((m-1) \times i + p \times j + k)$ 优选为 5 至 10 的整数, 更优选为 6 至 10 的整数。

[0194] 为了得到具有上述特定的高分子组分的改性苯乙烯-丁二烯橡胶, 苯乙烯-丁二烯共聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 优选为 1.5 以上且 2.5 以下, 更优选为 1.8 以上且 2.2 以下。此外, 对于得到的改性苯乙烯-丁二烯橡胶, 优选在通过 GPC 得到的分子量曲线中检测到单个

峰。

[0195] 当改性苯乙烯-丁二烯橡胶根据GPC的峰值分子量为 M_{p1} 和苯乙烯-丁二烯共聚物的峰值分子量为 M_{p2} 时,优选满足下式。

$$[0196] \quad (M_{p1}/M_{p2}) < 1.8 \times 10^{-12} \times (M_{p2} - 120 \times 10^4)^2 + 2$$

[0197] 更优选 M_{p2} 为 20×10^4 以上且 80×10^4 以下, M_{p1} 为 30×10^4 以上且 150×10^4 以下。 M_{p1} 和 M_{p2} 是通过以下实施例中描述的方法求出的。

[0198] 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,甚至更优选70质量%以上。作为改性率为30质量%以上的结果,可以进一步改善橡胶组合物的低滞后损耗性和耐磨耗性能。

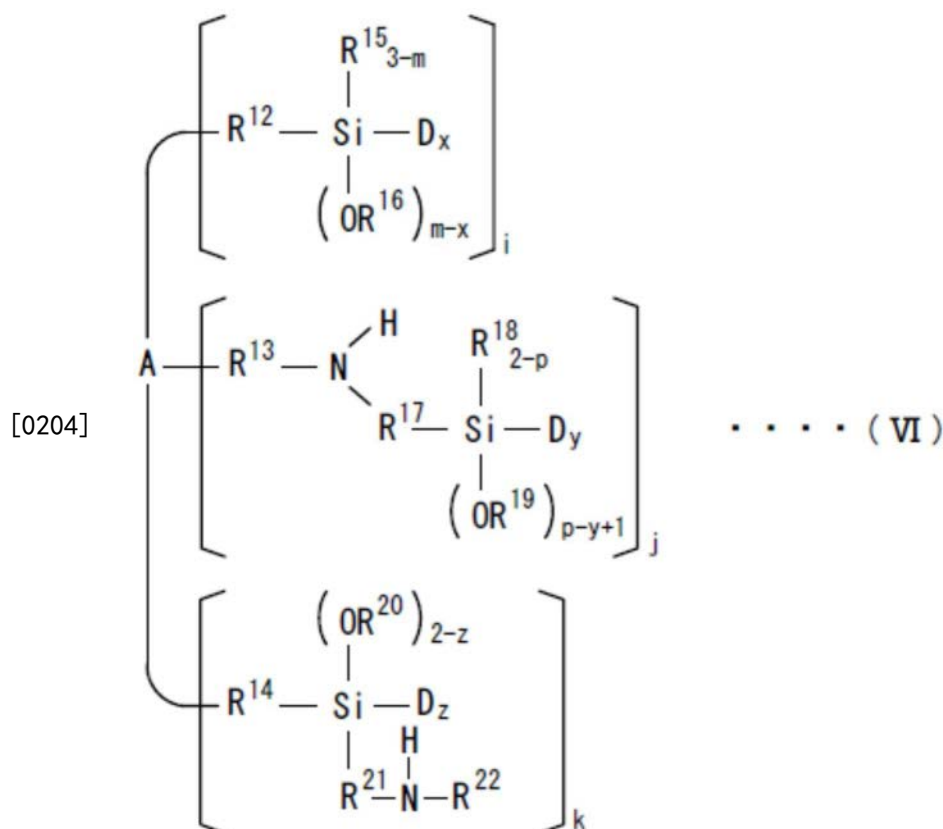
[0199] 在上述反应过程之后,可以根据需要将钝化剂、中和剂等添加到共聚物溶液中。钝化剂的实例包括,但不限于:水;醇如甲醇、乙醇和异丙醇,等等。中和剂的实例包括,但不限于:羧酸如硬脂酸、油酸和叔碳酸(具有9至11个碳原子且以10个为中心的多支链羧酸的混合物);无机酸的水溶液,二氧化碳,等等。

[0200] 从防止聚合后的凝胶形成和改善加工期间的稳定性的观点,还优选将抗氧化剂添加至改性苯乙烯-丁二烯橡胶。抗氧化剂的实例包括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、2-甲基-4,6-双[(辛硫基)甲基]苯酚等。

[0201] 可以使用已知的方法从聚合物溶液得到上述的改性苯乙烯-丁二烯橡胶。该方法的实例包括:通过汽提等将溶剂分离,然后将聚合物过滤,进一步脱水和干燥而得到聚合物,在冲洗罐中浓缩,进一步在排气挤出机等中进行脱挥发分,或在转鼓式干燥机直接进行脱挥发分。

[0202] 通过苯乙烯-丁二烯共聚物与由上述通式(I)表示的偶联剂反应得到的改性苯乙烯-丁二烯橡胶例如由以下通式(VI)表示。

[0203] [化学式18]



[0205] 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,例如为通过苯乙烯-丁二烯共聚物与偶联剂反应而衍生自苯乙烯-丁二烯共聚物的结构单元。

[0206] R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 各自独立地表示单键或具有1至20个碳原子的亚烷基。

[0207] R^{15} 和 R^{18} 各自独立地表示具有1至20个碳原子的烷基。

[0208] R^{16} 、 R^{19} 和 R^{20} 各自独立地表示氢原子或具有1至20个碳原子的烷基。

[0209] R^{17} 和 R^{21} 各自独立地表示具有1至20个碳原子的亚烷基。

[0210] R^{22} 表示氢原子或具有1至20个碳原子的烷基。

[0211] m和x为1至3的整数, $x \leq m$,p为1或2,y为1至3的整数, $y \leq (p+1)$,z为1或2的整数。

[0212] 当各自存在多于1个时,D、 R^{12} 至 R^{22} 、m、p、x、y和z彼此独立,且可以彼此相同或不同。

[0213] “i”为0至6的整数,j为0至6的整数,k为0至6的整数,(i+j+k)为3至10的整数,((x×i)+(y×j)+(z×k))为5至30的整数。

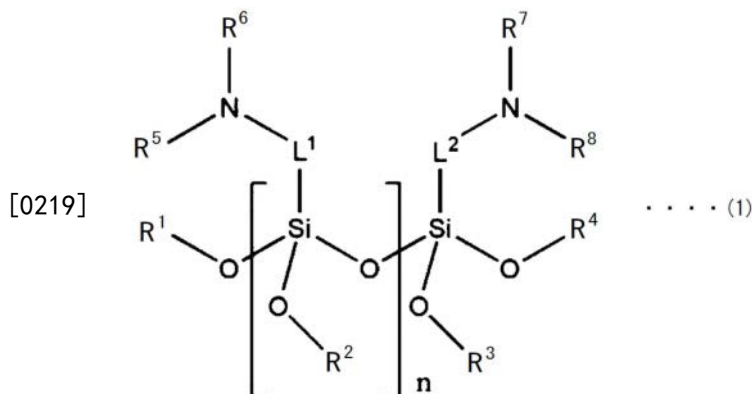
[0214] “A”表示具有1至20个碳原子的烃基,或具有选自由氧原子、氮原子、硅原子、硫原子和磷原子组成的组的至少一种原子且不具有活性氢的有机基团。由“A”表示的烃基包括饱和的、不饱和的、脂族和芳族烃基。不具有活性氢的有机基团的实例包括不具有具有活性氢的官能团的有机基团,如羟基(-OH)、仲氨基(>NH)、伯氨基(-NH₂)、巯基(-SH)等。

[0215] 在上述通式(VI)中,A优选由上述通式(II)至(V)之一表示。作为A由通式(II)至(V)中的任一个表示的结果,可以进一步改善橡胶组合物的低滞后损耗性和耐磨耗性能。

[0216] --第三适合方面的改性苯乙烯-丁二烯橡胶--

[0217] 还优选改性苯乙烯-丁二烯橡胶(改性SBR)的至少一个末端是用含有由以下通式(1)表示的化合物(烷氧基硅烷)的改性剂改性的。

[0218] [化学式19]



[0220] 通过使用含有由上述通式(1)表示的化合物的改性剂(其含有作为填料亲和性作用基团的低聚硅氧烷和叔氨基)改性的苯乙烯-丁二烯橡胶作为上述的橡胶组分,可以增强填料如二氧化硅的分散性。结果,由于改善了填料的分散性,橡胶组合物的低滞后损耗性得到极大改善,因而可以降低应用橡胶组合物的轮胎的滚动阻力,由此改善低燃油消耗性能。

[0221] 在上述通式(1)中, R^1 至 R^8 各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基; L^1 和 L^2 各自独立地为具有1至20个碳原子的亚烷基; n 为2至4的整数。

[0222] 具体地,在式(1)中, R^1 至 R^4 可以各自独立地为取代或未取代的具有1至20个碳原子的烷基,并且当 R^1 至 R^4 被取代时,各自可以独立地被选自由具有1至10个碳原子的烷基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有1至10个碳原子的烷氧基、具有4至10个碳原子的环烷氧基、具有6至12个碳原子的芳基、具有6至12个碳原子的芳氧基、具有2至12个碳原子的烷酰氧基(R_a-COO- ,其中 R_a 为具有1至9个碳原子的烷基)、具有7至13个碳原子的芳烷氧基、具有7至13个碳原子的芳基烷基、和具有7至13个碳原子的烷基芳基组成的组的1个以上的取代基取代。

[0223] 更具体地, R^1 至 R^4 可以是取代或未取代的具有1至10个碳原子的烷基,更具体地, R^1 至 R^4 可以各自独立地是取代或未取代的具有1至6个碳原子的烷基。

[0224] 在式(1)中, R^5 至 R^8 各自独立地为取代或未取代的具有1至20个碳原子的烷基,具体可以为取代或未取代的具有1至10个碳原子的烷基,更具体地可以为取代或未取代的具有1至6个碳原子的烷基,并且当被取代时,其可以被如以上针对 R^1 至 R^4 描述的取代基取代。

[0225] 注意,如果 R^5 至 R^8 不是烷基而是水解性取代基,则 $N-R^5R^6$ 和 $N-R^7R^8$ 的键在水分存在下水解为 $N-H$,这可能对聚合物的加工性造成不良影响。

[0226] 更具体地,在由上式(1)表示的化合物中, R^1 至 R^4 可以是甲基或乙基,并且 R^5 至 R^8 可以是具有1至10个碳原子的烷基。

[0227] 由上式(1)表示的化合物中的氨基,即 $N-R^5R^6$ 和 $N-R^7R^8$,优选为叔氨基。当由式(1)表示的化合物用作改性剂时,上述的叔氨基进一步确保该化合物具有优异的加工性。

[0228] 注意,如果用于保护氨基或氢的保护基团与 R^5 至 R^8 结合,则可能难以实现由上述式(1)表示的化合物带来的效果。当结合氢时,在改性过程期间阴离子与氢反应而失去反应

性,使改性反应本身变得不可能,并且当结合保护基团时,虽然发生改性反应,但在结合至聚合物末端的同时,其在后加工期间通过水解而脱保护,变成伯氨基或仲氨基,脱保护后的伯氨基或仲氨基在随后共混期间可能引起化合物变得非常粘稠,导致加工性降低。

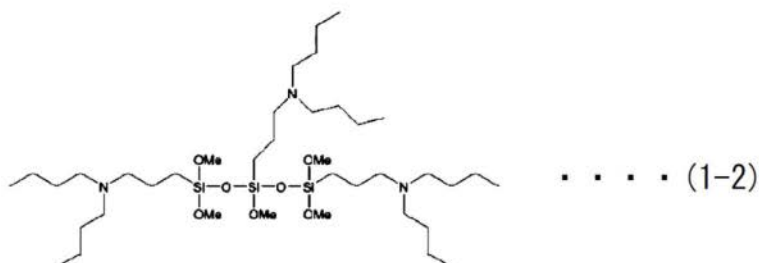
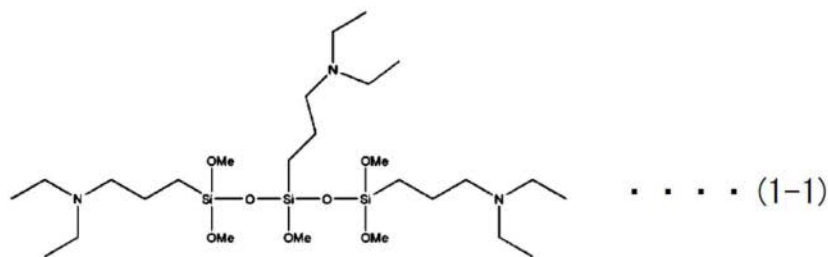
[0229] 由上式 (1) 表示的化合物中的 L^1 和 L^2 各自独立地为取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基。

[0230] 更具体地, L^1 和 L^2 可以各自独立地为具有1至10个碳原子的亚烷基,甚至更具体地,具有1至6个碳原子的亚烷基,如亚甲基、亚乙基或亚丙基。

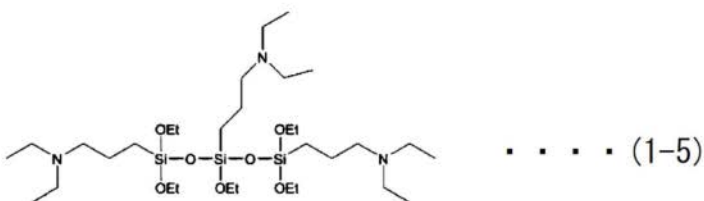
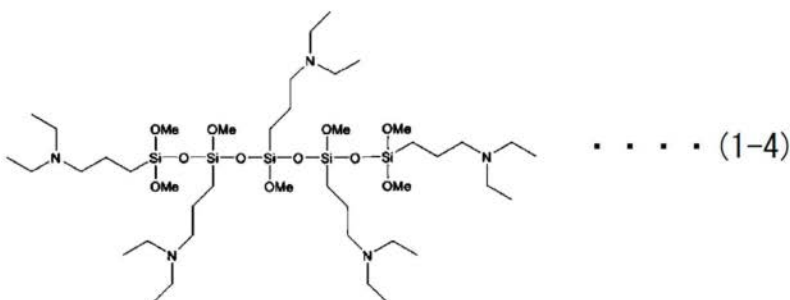
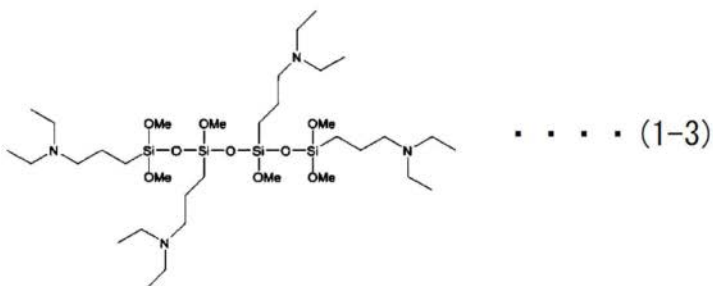
[0231] 对于由上式 (1) 表示的化合物中的 L^1 和 L^2 ,分子内的Si原子与N原子之间的距离越近,效果越好。但是,如果Si直接结合至N,则在随后的处理过程中Si与N之间的结合可能被破坏,该过程中生成的仲氨基很可能在后处理过程中由于水而流失,由此在制造的改性苯乙烯-丁二烯橡胶中,通过促进与填料如二氧化硅的结合的氨基带来的与填料的结合会变得困难,导致改善填料分散性的效果降低。考虑到由Si与N之间的结合的长度引起的该改善效果,进一步优选 L^1 和 L^2 各自独立地为具有1至3个碳原子的亚烷基,如亚甲基、亚乙基或亚丙基,更具体地可以是亚丙基。另外, L^1 和 L^2 也可以被如以上针对 R^1 至 R^4 描述的取代基取代。

[0232] 由上式 (1) 表示的化合物优选例如是由以下结构式 (1-1) 至 (1-5) 表示的化合物之一。这是因为其能够实现更好的低滞后损耗性。

[0233] [化学式20]



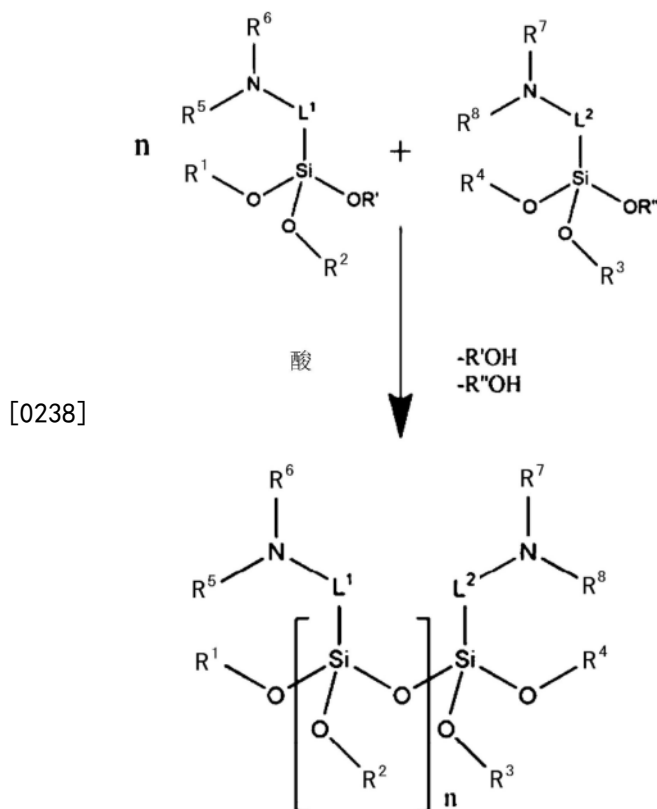
[0234]



[0235] 与在分子中含有1个氨基的常规改性剂相比,由上式(1)表示的化合物能够促进填料与改性苯乙烯-丁二烯橡胶的结合,因为烷氧基硅烷结构与苯乙烯-丁二烯共聚物的活性末端结合,同时Si-O-Si结构和结合至末端的3个以上的氨基对填料如二氧化硅显示出亲和性。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,并且当观察偶联前后的分子量分布的变化时,与之前相比,偶联后的分子量分布是恒定的,没有变得更大。因此,改性苯乙烯-丁二烯橡胶本身的物理性质不会劣化,能够防止橡胶组合体内的填料的聚集,能够改善填料的分散性,因此改善橡胶组合体的加工性。当橡胶组合体应用至轮胎时,这些效果尤其能够以良好平衡的方式改善改善低燃油消耗性能和湿抓地性能。

[0236] 由上式(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。

[0237] [化学式21]



[0239] 在上述反应方案中, R^1 至 R^8 、 L^1 和 L^2 以及 n 与上述式(1)中定义的相同, R' 和 R'' 为不影响上述缩合反应的任何取代基。例如, R' 和 R'' 可以独立地与 R^1 至 R^4 中的任一个相同。

[0240] 上述反应方案中的反应在酸存在下进行, 该酸只要是通常用于缩合反应的酸就可以没有限制地使用。本领域技术人员可以根据各种工艺变量如进行上述反应的反应器的类型、起始材料、反应温度等来选择最佳的酸。

[0241] 通过含有由上式(1)表示的化合物的改性剂改性的苯乙烯-丁二烯橡胶具有1.1至3.0的窄分子量分布 (M_w/M_n , 也称为“多分散指数(PDI)”)。如果改性苯乙烯-丁二烯橡胶的分子量分布大于3.0或小于1.1, 则当应用至橡胶组合物时, 可能降低拉伸性质和粘弹性。考虑到通过控制改性苯乙烯-丁二烯橡胶的分子量分布而改善拉伸性质和粘弹性的显著效果, 改性苯乙烯-丁二烯橡胶的分子量分布优选在1.3至2.0的范围内。在改性苯乙烯-丁二烯橡胶中, 通过使用上述改性剂, 分子量分布与改性前的苯乙烯-丁二烯共聚物的分子量分布类似。

[0242] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶的分子量分布可以由重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 之比 (M_w/M_n) 计算。数均分子量 (M_n) 是通过测定 n 个聚合物分子的分子量, 求出这些分子量的总和并除以 n 而计算出的各聚合物分子量的共通平均值。重均分子量 (M_w) 表示高分子组合物的分子量分布。总分子量的平均值可以以克/摩尔 (g/mol) 表示。

[0243] 重均分子量和数均分子量分别是通过凝胶渗透色谱 (GPC) 分析的以聚苯乙烯换算的分子量。

[0244] 在改性苯乙烯-丁二烯橡胶中, 在满足上述的分子量分布的条件时, 数均分子量 (M_n) 为50,000g/mol至2,000,000g/mol, 更具体地, 可以为200,000g/mol至800,000g/

mol。在改性苯乙烯-丁二烯橡胶中,重均分子量(Mw)为100,000g/mol至4,000,000g/mol,更具体地,可以为300,000g/mol至1,500,000g/mol。

[0245] 如果改性苯乙烯-丁二烯橡胶的重均分子量(Mw)小于100,000g/mol或其数均分子量(Mn)小于50,000g/mol,则当应用至橡胶组合物时,可能降低拉伸性质。如果重均分子量(Mw)大于4,000,000g/mol或数均分子量(Mn)大于2,000,000g/mol,则改性苯乙烯-丁二烯橡胶的降低的加工性可能使橡胶组合物的作业性劣化,使得难以捏合和充分地改善橡胶组合物的物理性质。

[0246] 更具体地,在改性苯乙烯-丁二烯橡胶同时满足上述的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)条件以及分子量分布的情况下,当其应用至橡胶组合物时,以平衡方式改善橡胶组合物的粘弹性和加工性。

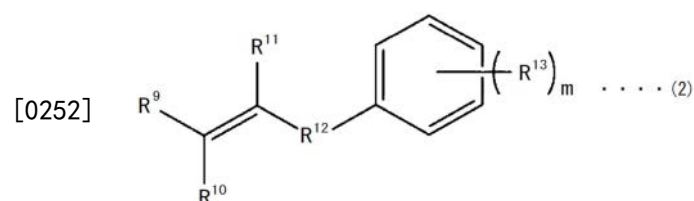
[0247] 上述改性苯乙烯-丁二烯橡胶的丁二烯部分中的乙烯基键含量优选为5%以上,更优选为10%以上,并且优选为60%以下。作为将丁二烯部分中的乙烯基键含量设置在上述范围内的结果,可以将玻璃化转变温度调节至适合的范围。

[0248] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶在100℃下的门尼粘度(MV)可以为40至140,具体地为60至100。当具有上述范围的门尼粘度时,可以表现出更好的加工性。

[0249] 该门尼粘度可以使用门尼粘度计(例如,Monsanto Company制造的MV2000E)在100℃和 2 ± 0.02 rpm的转子速度下使用大转子测定。用于这种情况的样品可以通过使样品在室温($23 \pm 3^\circ\text{C}$)下放置至少30分钟,然后取 27 ± 3 g样品,将其填充在模腔的内部,并启动压板来测定。

[0250] 如上所述,优选上述改性苯乙烯-丁二烯橡胶的一个末端通过含有由上述通式(1)表示的化合物的改性剂改性,除此之外,还优选另一个末端通过含有由以下通式(2)表示的化合物的改性剂进一步改性。作为将改性苯乙烯-丁二烯橡胶的两个末端均改性的结果,进一步改善填料在橡胶组合物中的分散性,由此对于应用橡胶组合物的轮胎能够实现以更高水平兼顾的低燃油消耗性能和湿抓地性能。

[0251] [化学式22]



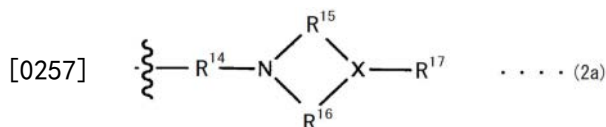
[0253] 在上述通式(2)中, R^9 至 R^{11} 彼此独立地为氢;具有1至30个碳原子的烷基;具有2至30个碳原子的烯基;具有2至30个碳原子的炔基;具有1至30个碳原子的杂烷基、具有2至30个碳原子的杂烯基;具有2至30个碳原子的杂炔基;具有5至30个碳原子的环烷基;具有6至30个碳原子的芳基;或具有3至30个碳原子的杂环基。

[0254] 在式(2)中, R^{12} 为单键;取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基;取代或未取代的具有5至20个碳原子的亚环烷基;或者取代或未取代的具有5至20个碳原子的亚芳基。在此,取代基为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基、或具有6至20个碳原子的芳基。

[0255] 在式(2)中, R^{13} 为具有1至30个碳原子的烷基;具有2至30个碳原子的烯基;具有2至30个碳原子的炔基;具有1至30个碳原子的杂烷基;具有2至30个碳原子的杂烯基;具有2至

30个碳原子的杂炔基;具有5至30个碳原子的环烷基;具有6至30个碳原子的芳基;具有3至30个碳原子的杂环基;或由以下通式(2a)或通式(2b)表示的活性基团,其中m为1至5的整数, R^{13} 中的至少一个为由以下通式(2a)或通式(2b)表示的活性基团,并且当m为2至5的整数时,多于1个的 R^{13} 可以彼此相同或不同。

[0256] [化学式23]

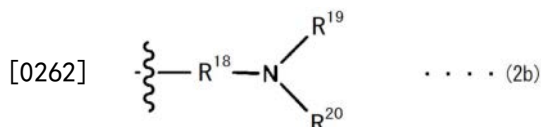


[0258] 在以上通式(2a)中, R^{14} 为取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基;取代或未取代的具有5至20个碳原子的亚环烷基;或者取代或未取代的具有6至20个碳原子的亚芳基。在此,取代基为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基、或具有6至20个碳原子的芳基。

[0259] 在式(2a)中, R^{15} 和 R^{16} 彼此独立地为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基、或被具有6至20个碳原子的芳基取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基。

[0260] 在式(2a)中, R^{17} 为氢;具有1至30个碳原子的烷基;具有2至30个碳原子的烯基;具有2至30个碳原子的炔基;具有1至30个碳原子的杂烷基;具有2至30个碳原子的杂烯基;具有2至30个碳原子的杂炔基;具有5至30个碳原子的环烷基;具有6至30个碳原子的芳基;具有3至30个碳原子的杂环基,并且X为N原子、O原子或S原子。然而,如果X为O原子或S原子,则 R^{17} 不存在。

[0261] [化学式24]



[0263] 在以上通式(2b)中, R^{18} 为取代或未取代的具有1至20个碳原子的亚烷基;取代或未取代的具有5至20个碳原子的亚环烷基;或者取代或未取代的具有6至20个碳原子的亚芳基。在此,取代基为具有1至10个碳原子的烷基、具有5至10个碳原子的环烷基、或具有6至20个碳原子的芳基。

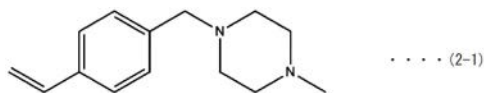
[0264] 在式(2b)中, R^{19} 和 R^{20} 彼此独立地为:具有1至30个碳原子的烷基;具有2至30个碳原子的烯基;具有2至30个碳原子的炔基;具有1至30个碳原子的杂烷基;具有2至30个碳原子的杂烯基;具有2至30个碳原子的杂炔基;具有5至30个碳原子的环烷基;具有6至30个碳原子的芳基;或具有3至30个碳原子的杂环基。

[0265] 在由通式(2)表示的化合物中, R^9 至 R^{11} 彼此独立地为:氢;具有1至10个碳原子的烷基;具有2至10个碳原子的烯基;或具有2至10个碳原子的炔基, R^{12} 为单键;或具有1至10个碳原子的未取代的亚烷基, R^{13} 为具有1至10个碳原子的烷基;具有2至10个碳原子的烯基;具有2至10个碳原子的炔基;或由上述通式(2a)或通式(2b)表示的活性基团。在上述通式(2a)中, R^{14} 为具有1至10个碳原子的未取代的亚烷基, R^{15} 和 R^{16} 彼此独立地为具有1至10个碳原子的未取代的亚烷基, R^{17} 为具有1至10个碳原子的烷基;具有5至20个碳原子的环烷基;具有6至20个碳原子的芳基;或具有3至20个碳原子的杂环基。在上述通式(2b)中, R^{18} 为具有1至10

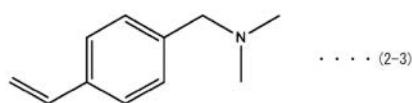
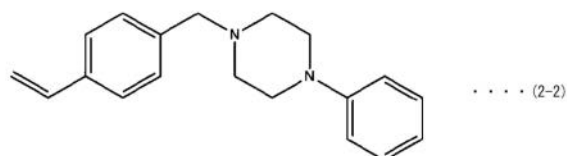
个碳原子的未取代的亚烷基, R^{19} 和 R^{20} 彼此独立地可以为具有1至10个碳原子的烷基;具有5至20个碳原子的环烷基;具有6至20个碳原子的芳基;或具有3至20个碳原子的杂环基。

[0266] 更具体地,由上述通式(2)表示的化合物可以为由以下结构式(2-1)至(2-3)表示的化合物。

[0267] [化学式25]



[0268]



[0269] 当苯乙烯-丁二烯共聚物通过含有由上述通式(2)表示的化合物的改性剂改性时,含有由式(2)表示的化合物的改性剂用作改性引发剂。

[0270] 具体地,例如通过在含有由式(2)表示的化合物的改性剂存在下,在烃溶剂中,使丁二烯单体和苯乙烯单体聚合,可以将来源于由式(2)表示的化合物的改性基团赋予苯乙烯-丁二烯共聚物。

[0271] 上述改性苯乙烯-丁二烯橡胶可以单独使用,或以2种以上的组合使用。

[0272] 结合苯乙烯含量为15质量%以下的改性苯乙烯-丁二烯橡胶可以含有充油成分(填充油),并且相对于100质量份橡胶组分,充油成分的含量优选为25质量份以下,更优选20质量份以下,甚至更优选15质量份以下,进一步优选10质量份以下,仍更优选5质量份以下,并且也可以不含有(即,可以为0质量份)。

[0273] -其他橡胶-

[0274] 橡胶组分可以进一步含有其他橡胶,在100质量份的橡胶组分中,其他橡胶的含量优选为35质量份以下。此类其他橡胶的实例包括未改性的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、结合苯乙烯含量大于15质量%的改性苯乙烯-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶(BR)、氯丁橡胶(CR)、丁基橡胶(IIR)、卤化丁基橡胶、乙丙橡胶(EPR、EPDM)、氟橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶等。注意,丁二烯橡胶(BR)可以被改性,作为丁二烯橡胶的改性剂,可以同样地使用适合于上述的改性苯乙烯-丁二烯橡胶改性的改性剂(偶联剂)。

[0275] (氢化树脂)

[0276] 本发明的轮胎用橡胶组合物含有软化点高于100℃且以聚苯乙烯换算的重均分子量(g/mol)大于1200且为1600以下的氢化树脂。作为将含有此类氢化树脂的橡胶组合物应用至轮胎的结果,可以实现高程度的轮胎的湿抓地性能和低燃油消耗性能二者。

[0277] 如果氢化树脂的软化点为100℃以下,则不可能实现高度兼顾的轮胎的湿抓地性能和低燃油消耗性能。从轮胎的湿抓地性能和低燃油消耗性能的观点,氢化树脂的软化点优选为112℃以上,更优选115℃以上。

[0278] 此外,从加工性的观点,氢化树脂的软化点优选为160℃以下,更优选150℃以下,

甚至更优选145℃以下,进一步优选141℃以下,仍更优选130℃以下。

[0279] 当氢化树脂的以聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)大于1200g/mol时,氢化树脂难以从轮胎析出,能够充分地表现出氢化树脂的效果,并且当Mw为1600g/mol以下时,氢化树脂容易与橡胶组分相容。

[0280] 从防止氢化树脂从轮胎析出和轮胎外观劣化的观点,氢化树脂的以聚苯乙烯换算的重均分子量优选为1250g/mol以上。此外,从增大氢化树脂与橡胶组分的相容性和增强氢化树脂的效果的观点,氢化树脂的以聚苯乙烯换算的重均分子量优选为1450g/mol以下,更优选1400g/mol以下。

[0281] 氢化树脂的软化点(Ts)(单位:℃)与氢化树脂的以聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)(单位:g/mol)的比值(Ts/Mw)优选为0.05以上,更优选0.08以上,甚至更优选0.085以上。此外,比值(Ts/Mw)优选为0.19以下,更优选0.13以下,甚至更优选0.1以下。

[0282] 注意,氢化树脂的软化点、以及以聚苯乙烯换算的重均分子量和数均分子量可以通过以下实施例中描述的方法求出。

[0283] 相对于100质量份的橡胶组分,氢化树脂的含量优选为1质量份以上且50质量份以下。当相对于100质量份的橡胶组分,橡胶组合物中的氢化树脂的含量为1质量份以上时,充分表现出氢化树脂的效果,并且当该含量为50质量份以下时,氢化树脂不从轮胎中析出并且能够充分表现出氢化树脂的效果。从增强氢化树脂的效果的观点,相对于100质量份的橡胶组分,橡胶组合物中的氢化树脂的含量优选5质量份以上,更优选7质量份以上,甚至更优选9质量份以上。此外,从防止氢化树脂从轮胎中析出和轮胎外观劣化的观点,相对于100质量份的橡胶组分,橡胶组合物中的氢化树脂的含量更优选为45质量份以下,甚至更优选40质量份以下。

[0284] 术语“氢化树脂”表示通过树脂的还原氢化得到的树脂。

[0285] 用作氢化树脂的原料的树脂的实例包括C₅系树脂、C₅-C₉系树脂、C₉系树脂、萘烯系树脂、萘烯-芳族化合物系树脂、二环戊二烯系树脂等。可以单独使用这些树脂的1种,也可以组合使用2种以上。

[0286] C₅系树脂的实例包括通过由石油化学工业的石脑油的热裂解而得到的C₅馏分(共)聚合而得到的脂族石油树脂。

[0287] C₅馏分通常包括烯属烃如1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、3-甲基-1-丁烯等,和二烯属烃如2-甲基-1,3-丁二烯、1,2-戊二烯、1,3-戊二烯、3-甲基-1,2-丁二烯,等等。C₅系树脂可以是商购获得的。

[0288] C₅-C₉系树脂是指C₅-C₉系合成石油树脂。C₅-C₉系树脂的实例包括例如,通过使用Friedel-Crafts催化剂如AlCl₃、BF₃等使来源于石油的C₅至C₁₁馏分聚合而得到的固体聚合物,更具体而言,主要由苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、茚等组成的共聚物,等等。

[0289] 对于C₅-C₉系树脂,从与橡胶组分的相容性的观点,优选具有较少的C₉以上的组分的树脂。在此,“较少的C₉以上的组分”应该是指树脂总含量中的C₉以上的组分小于50质量%,优选40质量%以下。C₅-C₉系树脂可以是商购获得的。

[0290] C₉系树脂是指C₉系合成石油树脂,例如,通过使用Friedel-Crafts型催化剂如AlCl₃或BF₃使C₉馏分聚合而得到的固体聚合物。

[0291] C₉系树脂的实例包括具有茚、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等作为主要组分的共聚

物。

[0292] 萜烯系树脂是通过将在从松树获得松香的同时获得的松节油、或从松节油中分离的聚合组分共混,并使用Friedel-Crafts型催化剂进行聚合而获得的固体树脂。萜烯系树脂的实例包括 β -蒎烯树脂和 α -蒎烯树脂等。原料萜烯没有限制,优选单萜烯如 α -蒎烯和柠檬烯,更优选含有 α -蒎烯的那些,特别优选 α -蒎烯。

[0293] 萜烯-芳族化合物系树脂是通过使萜烯和芳族化合物共聚而得到的。例如,其可以通过在Friedel-Crafts型催化剂如 AlCl_3 或 BF_3 存在下,在有机溶剂如甲苯中反应而制得。

[0294] 萜烯是分类为单萜($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)、倍半萜($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$)、二萜($\text{C}_{20}\text{H}_{32}$)等的具有萜烯的基本骨架的化合物。萜烯的实例包括 α -蒎烯、 β -蒎烯、萜烯(calene)(δ -3-萜烯)、二戊烯、柠檬烯、月桂烯、别罗勒烯、罗勒烯、 α -水芹烯、 α -萜品烯、 γ -萜品烯、萜品油烯、1,8-桉树脑、1,4-桉树脑、 α -萜品醇、 β -萜品醇、 γ -萜品醇等。原料萜烯没有限制,优选单萜烯如 α -蒎烯和柠檬烯,更优选含有 α -蒎烯的那些,特别优选 α -蒎烯。

[0295] 芳族化合物包括苯乙烯及其衍生物如苯乙烯、烷基苯乙烯、烷氧基苯乙烯、含有不饱和烃基的苯乙烯等;酚化合物如苯酚、烷基苯酚、烷氧基苯酚、含有不饱和烃基的苯酚等;萘酚化合物如萘酚、烷基萘酚、烷氧基萘酚、含有不饱和烃基的萘酚,等等。这些之中,优选苯乙烯。

[0296] 具体地,萜烯-芳族化合物系树脂包括萜烯-苯乙烯树脂和萜烯-苯酚树脂。

[0297] 二环戊二烯系树脂是通过使用例如Friedel-Crafts型催化剂如 AlCl_3 或 BF_3 使二环戊二烯聚合而得到的树脂。

[0298] 氢化树脂优选含有源自萜烯的部分。作为氢化树脂含有源自萜烯的部分的结果,改善氢化树脂与异戊二烯骨架橡胶之间的相容性,并且增强氢化树脂与橡胶组分之间的相容性,进一步改善轮胎的湿抓地性能和低燃油消耗性能。注意,在源自萜烯的部分中,源自萜烯的双键可以是氢化的。

[0299] 氢化树脂优选进一步含有源自苯乙烯的部分。作为氢化树脂含有源自苯乙烯的部分的结果,改善氢化树脂与上述改性苯乙烯-丁二烯橡胶之间的相容性,并且增强氢化树脂与橡胶组分之间的相容性,进一步改善轮胎的湿抓地性能和低燃油消耗性能。注意,在源自苯乙烯的部分中,源自苯乙烯的苯环可以被氢化成环己烷环等。

[0300] 从增大橡胶组分与氢化树脂之间的相容性和改善应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,氢化树脂优选为选自由氢化 C_5 系树脂、氢化 C_5 - C_9 系树脂、氢化萜烯系树脂、氢化萜烯-芳族化合物系树脂、氢化二环戊二烯系树脂(氢化DCPD系树脂)组成的组的至少一种,更优选为选自由氢化萜烯系树脂和氢化萜烯-芳族化合物系树脂组成的组的至少一种,特别优选为氢化苯乙烯-萜烯树脂。

[0301] (二氧化硅)

[0302] 本发明的轮胎用橡胶组合物含有二氧化硅。二氧化硅有助于改善应用橡胶组合物的轮胎的湿抓地性能和燃料经济性能。

[0303] 二氧化硅优选具有 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上且小于 $330\text{m}^2/\text{g}$ 的氮吸附比表面积(BET法)。如果二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上,则能够充分地增强应用橡胶组合物的轮胎并能够进一步降低轮胎的滚动阻力。此外,如果二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)小于 $330\text{m}^2/\text{g}$,则橡胶组合物的弹性模量不是太高,进一步改善应用橡胶组合物的轮胎的湿抓地

性能。从降低滚动阻力和进一步改善轮胎耐磨耗性的观点,二氧化硅的氮吸附比表面积(BET法)优选为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上,甚至更优选 $150\text{m}^2/\text{g}$ 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 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选 $280\text{m}^2/\text{g}$ 以下,甚至更优选 $270\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0304] 二氧化硅的实例包括湿式二氧化硅(含水二氧化硅)、干式二氧化硅(无水二氧化硅)、硅酸钙、硅酸铝等,其中湿式二氧化硅是优选的。可以单独使用这些二氧化硅的1种,也可以组合使用2种以上。

[0305] 从改善轮胎的机械强度和进一步改善耐磨耗性的观点,相对于100质量份的橡胶组分,橡胶组合物中的二氧化硅的含量优选为40质量份以上,更优选45质量份以上,甚至更优选50质量份以上,进一步更优选55质量份以上。此外,从进一步改善轮胎的湿抓地性能的观点,相对于100质量份的橡胶组分,橡胶组合物中的二氧化硅的含量优选为125质量份以下,更优选105质量份以下,甚至更优选100质量份以下,和进一步优选95质量份以下。

[0306] (炭黑)

[0307] 本发明的轮胎用橡胶组合物含有炭黑。炭黑能够增强橡胶组合物并改善橡胶组合物的耐磨耗性能。

[0308] 炭黑没有特别限制,其实例包括GPF、FEF、HAF、ISAF和SAF级炭黑。可以单独使用这些炭黑的1种,也可以组合使用2种以上。

[0309] 从改善橡胶组合物和应用橡胶组合物的轮胎的耐磨耗性能的观点,相对于100质量份的橡胶组分,橡胶组合物中的炭黑的含量优选为1质量份以上,更优选3质量份以上,甚至更优选5质量份以上。此外,从橡胶组合物的作业性的观点,相对于100质量份的橡胶组分,橡胶组合物中的炭黑的含量优选为20质量份以下,更优选15质量份以下。

[0310] 在二氧化硅和炭黑的总量中,二氧化硅的百分比为50质量%以上且小于100质量%。作为二氧化硅的百分比为50质量%以上的结果,改善应用橡胶组合物的轮胎的机械强度且能够使滚动阻力降低。

[0311] 此外,在二氧化硅和炭黑的总量中,二氧化硅的百分比优选为85质量%以上且小于100质量%。作为二氧化硅的百分比为85质量%以上的结果,改善应用橡胶组合物的轮胎的机械强度且能够使滚动阻力降低。

[0312] (其他)

[0313] 根据本发明的轮胎用橡胶组合物可以含有以上提及的橡胶组分、氢化树脂、二氧化硅和炭黑,并且可以在不损害本发明的目的的范围内根据需要选择和含有橡胶工业中通常使用的各种成分,如二氧化硅和炭黑以外的填料、硅烷偶联剂、防老剂、蜡、软化剂、加工助剂、硬脂酸、氧化锌(锌白)、硫化促进剂、硫化剂等。这些配混剂可以是商购获得的。

[0314] 根据本发明的轮胎用橡胶组合物优选含有硅烷偶联剂以改善上述的二氧化硅的效果。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、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物等。相对于100质量份的二氧化硅,硅烷偶联剂的含量优选在2至20质量份的范围,更优选在5至15质量份的范围。

[0315] 上述防老剂的实例包括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)等。防老剂的含量没有限制,相对于100质量份上述的橡胶组分,其优选在0.1至5质量份的范围,更优选在1至4质量份的范围。

[0316] 上述蜡的实例包括石蜡、微晶蜡等。蜡的含量没有限制,相对于100质量份的橡胶组分,其优选在0.1至5质量份的范围,更优选1至4质量份。

[0317] 氧化锌(锌白)的含量没有限制,相对于100质量份的橡胶组分,其优选在0.1至10质量份的范围,更优选1至8质量份。

[0318] 上述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、二硫代氨基甲酸盐系硫化促进剂等。可以单独或组合使用这些硫化促进剂的一种以上。硫化促进剂的含量没有限制,相对于100质量份的橡胶组分,其优选在0.1至5质量份的范围,更优选在0.2至4质量份的范围。

[0319] 上述硫化剂的实例包括硫黄等。相对于100质量份的橡胶组分,硫化剂的含量以硫含量计优选在0.1至10质量份的范围,更优选在1至4质量份的范围。

[0320] (橡胶组合物的制造方法)

[0321] 上述橡胶组合物的制造方法没有特别限制,但是例如可以通过将上述的橡胶组分、氢化树脂、二氧化硅和炭黑与根据需要的各种成分共混,然后捏合、加温、挤出等来制备。可以将所得到的橡胶组合物硫化,从而制备硫化橡胶。

[0322] 捏合的条件没有限制,可以根据目的适当选择各种条件如进料体积、转子旋转速度、冲压力等、以及捏合温度、捏合时间、捏合设备的类型。捏合设备的实例包括通常用于捏合橡胶组合物的班伯里密炼机、密炼机、捏合机、辊等。

[0323] 加温的条件没有限制,可以根据目的适当选择各种条件如加温温度、加温时间和加温设备。加温设备的实例包括通常用于加温橡胶组合物的加温辊装置等。

[0324] 挤出的条件没有限制,可以根据目的适当选择各种条件如挤出时间、挤出速度、挤出设备、挤出温度等。挤出设备的实例包括通常用于挤出橡胶组合物的挤出机。可以根据情况确定挤出温度。

[0325] 用于进行上述硫化的设备、方法、条件等没有特别限制,可以根据目的适当选择。用于硫化的设备的实例包括通常用于硫化橡胶组合物的具有模具的成形硫化机。作为硫化条件,温度例如为约100至190℃。

[0326] <胎面胶>

[0327] 根据本发明的胎面胶的特征在于包含上述的轮胎用橡胶组合物。由于根据本发明的胎面胶包含上述的轮胎用橡胶组合物,当应用至轮胎时,能够实现高度兼顾的轮胎的湿抓地性能和低燃油消耗性能。

[0328] 注意,根据本发明的胎面胶可以应用于新轮胎或翻新轮胎。

[0329] <轮胎>

[0330] 根据本发明的轮胎的特征在于包含上述的胎面胶。本发明的这种轮胎具有高度的湿抓地性能和低燃油消耗性能。

[0331] 取决于应用的轮胎的类型,根据本发明的轮胎可以通过使用未硫化的橡胶组合物成形后使轮胎硫化来获得,或者通过使用已经过预硫化过程等的半硫化橡胶成形后使轮胎进一步硫化来获得。根据本发明的轮胎优选为充气轮胎,惰性气体如氮气、氩气、氦气等以及普通空气或控制氧分压的空气可以用作填充充气轮胎的气体。

[0332] 实施例

[0333] 以下通过实施例更详细地描述本发明,然而本发明无论如何不限于以下实施例。

[0334] <橡胶组分的分析方法>

[0335] 改性苯乙烯-丁二烯橡胶中的结合苯乙烯含量通过以下方法测量。

[0336] (1) 结合苯乙烯含量

[0337] 使用合成的改性苯乙烯-丁二烯橡胶作为样品,将100mg样品用氯仿定容为100mL,并溶解,得到测量样品。基于苯乙烯的苯基在紫外线吸收波长(254nm附近)的吸收,测量相对于100质量%的样品的结合苯乙烯含量(质量%)。作为测量装置,使用Shimadzu Corporation制造的分光光度计“UV-2450”。

[0338] <氢化树脂的分析方法>

[0339] 通过以下方法测量氢化树脂的软化点、重均分子量和数均分子量。

[0340] (2) 软化点

[0341] 根据JIS-K2207-1996(环球法)测量氢化树脂的软化点(Ts)。

[0342] (3) 重均分子量和数均分子量

[0343] 在以下条件下,通过凝胶渗透色谱(GPC)测定氢化树脂的平均分子量,并计算以聚苯乙烯换算的重均分子量和数均分子量。

[0344] ·柱温:40℃

[0345] ·注入量:50μL

[0346] ·载体和流速:四氢呋喃0.6mL/min

[0347] ·样品制备:将约2.5mg的树脂组分溶于10mL四氢呋喃中。

[0348] <橡胶组合物的制备>

[0349] 通过将根据表1所示的配方的各组分共混并捏合,制备实施例和比较例中的橡胶组合物。分别以第一捏合阶段和第二捏合阶段的形式进行捏合。使用的树脂示出在表2和3中。

[0350] [表1]

[0351]

			配方 A	配方 B
第一捏合阶段	NR *1	质量份	30	70
	改性 SBR *2		70	30
	炭黑 *3		5	5
	二氧化硅 *4		65	65
	树脂 *5		30	30
	硬脂酸		1	1
	锌白		1	1
	防老剂 *6		2	2
	油 *7		2	2
	蜡 *8		1	1
	硅烷偶联剂 *9		5.2	5.2
第二捏合阶段	锌白	质量份	1.5	1.5
	硫化促进剂 A *10		1.85	1.85
	硫化促进剂 B *11		0.85	0.85
	硫黄		2.05	2.05

[0352] *1NR:天然橡胶,TSR#20

[0353] *2改性SBR:通过以下方法合成的改性苯乙烯-丁二烯橡胶,结合苯乙烯含量=10质量%。

[0354] *3炭黑:Tokai Carbon Co.,Ltd.制造的产品名称“SEAST 7HM”

[0355] *4二氧化硅:Tosoh Silica Corporation制造的产品名称“Nipsil AQ”

[0356] *5树脂:使用的树脂类型示出在表2和3中。

[0357] *6防老剂:Ouchi Shinko Chemical Industrial Co.,Ltd.制造的产品名称“NOCRAC 6C”

[0358] *7油:ENEOS Corporation制造的产品名称“Super Oil Y22”

[0359] *8蜡:Nippon Seiro Co.,Ltd.制造的产品名称“OZOACE 0701”

[0360] *9硅烷偶联剂:Evonik Degussa Co.,Ltd.制造的产品名称“Si75”

[0361] *10硫化促进剂A:Sanshin Chemical Industry Co.,Ltd.制造的产品名称“SANCELER CM-G”

[0362] *11硫化促进剂B:Sanshin Chemical Industry Co.,Ltd.制造的产品名称“SANCELER DM-TG”

[0363] <改性SBR(*2)的合成方法>

[0364] 向干燥的用氮气冲扫的800mL耐压玻璃容器中,添加1,3-丁二烯的环己烷溶液和苯乙烯的环己烷溶液,达到67.5g的1,3-丁二烯和7.5g的苯乙烯,并在添加0.6mmol的2,2-二四氢呋喃基丙烷和0.8mmol的正丁基锂后,在50℃下进行聚合1.5小时。向聚合转化率几乎为100%的聚合反应体系中,添加0.72mmol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,并在50℃下进行改性反应30分钟。然后,添加2mL的含有5质量%2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)的异丙醇溶液以终止反应,并根据常规方法进行干燥,得到改性SBR。

[0365] 测量得到的改性SBR的微结构,结合苯乙烯含量为10质量%。

[0366] <硫化橡胶的制备和评价>

[0367] 将实施例和比较例的得到的橡胶组合物在145℃下硫化33分钟,得到硫化橡胶的试验片。通过以下方法,对得到的硫化橡胶试验片评价湿抓地性能和低燃油消耗性能。结果示出在表2和3中。

[0368] (4) 湿抓地性能

[0369] 使用Ueshima Seisakusho Co.,Ltd.制造的分光光度计,在0℃下测量试验片的损耗角正切($\tan\delta$)。评价结果在表2中以比较例1的 $\tan\delta$ 设定为100进行指数化表示,并在表3中以比较例2的 $\tan\delta$ 设定为100进行指数化表示。指数值较大, $\tan\delta$ 越大,表示优异的湿抓地性能。

[0370] (5) 低燃油消耗性能

[0371] 使用粘弹性测量装置,在温度为30℃、应变为10%和频率为10Hz的条件下,测量试验片的损耗角正切($\tan\delta$)。在表2中,评价结果以比较例1的 $\tan\delta$ 的倒数设定为100进行指数化,并在表3中,以比较例2的 $\tan\delta$ 的倒数设定为100进行指数化。指数值越大, $\tan\delta$ 越小,表示优异的低燃油消耗性能。

[0372] [表2]

		比较例 1	实施例 1
配方	-	配方 A	
树脂类型	-	氢化 C ₉ 系树脂*12	氢化苯乙烯-萘烯树脂*13
湿抓地性能	指数	100	111
低燃油消耗性能	指数	100	99
合计	指数	200	210

[0374] [表3]

		比较例 2	实施例 2	实施例 3
配方	-	配方 B		
树脂类型	-	氢化 C ₉ 系树脂 *12	氢化苯乙烯-萘 烯树脂*13	氢化萘烯树脂 *14
湿抓地性能	指数	100	115	114
低燃油消耗性能	指数	100	99	108
合计	指数	200	214	222

[0376] *12氢化C₉系树脂:Arakawa Chemical Industries,Ltd.制造的产品名称“ARKON M135”,其中软化点(Ts)=135℃,重均分子量(Mw)=1613g/mol,数均分子量(Mn)=972g/mol,脂环族饱和烃树脂。

[0377] 13氢化苯乙烯-萘烯树脂:Yasuhara Chemical Co.,Ltd.制造的产品名称“CLEARON M125”,其中软化点(Ts)=125℃,重均分子量(Mw)=1363g/mol,数均分子量(Mn)=863g/mol。

[0378] *14氢化萘烯树脂:Yasuhara Chemical Co.,Ltd.制造的产品名称“CLEARON P125”,其中软化点(Ts)=125℃,重均分子量(Mw)=1307g/mol,数均分子量(Mn)=622g/mol。

[0379] 从表2和3可以看出,根据本发明的实施例的橡胶组合物在湿抓地性能和低燃油消耗性能方面高度平衡。