(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101516984 B
(45)授权公告日 2012.04.18

(21)申请号 200780036120.5
(22)申请日 2007.09.28
(30)优先权数据
268798/2006 2006.09.29 JP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.03.27
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2007/069064 2007.09.28
(87)PCT申请的公布数据
WO2008/047582 JA 2008.04.24
(73)专利权人 株式会社普利司通
地址 日本东京都
(72)发明人 大原真史
(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 张会华
(51)Int.Cl.
C08L 7/00(2006.01)
C08L 9/00(2006.01)
B60C 1/00(2006.01)
B60C 13/00(2006.01)
C08K 3/04(2006.01)
(56)对比文件
JP 2006183036 A,2006.07.13,
CN 1513908 A,2004.07.21, 全文.
审查员 李宗剑

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54)发明名称

胎侧胶用橡胶组合物及使用其的重型充气子午线轮胎

(57)摘要

公开一种胎侧胶用橡胶组合物,其具有良好的加工性和减少的滞后损失而不降低胎侧胶的耐久性。具体地,公开一种胎侧胶用橡胶组合物,其通过共混基于每100质量份橡胶组分为35至55质量份的包含至少FEF级炭黑的填料而获得,所述橡胶组分由天然橡胶和合成聚异戊二烯橡胶的至少之一以及另一合成二烯橡胶组成。该胎侧胶用橡胶组合物的特征在于,至少FEF级炭黑的共混量为15至55质量份,在25℃下tanδ和填料的总共混量满足下式(I):tanδ/(填料的总共混量)≤0.0025 (I)。

CN 101516984 B

1. 一种胎侧胶用橡胶组合物，其特征在于包括 35 至 55 质量份至少包含具有等级不低于 FEF 的炭黑的填料，基于 100 质量份由天然橡胶和合成聚异戊二烯橡胶中的至少之一以及改性聚丁二烯橡胶组成的橡胶组分，

其中配混的所述具有等级不低于 FEF 的炭黑的量为 15 至 55 质量份，以及

在 25℃下的 tan δ 和所述填料的总配混量满足下式 (I) 的关系：

tan δ / 填料的总配混量≤ 0.0025(I)。

2. 根据权利要求 1 所述的胎侧胶用橡胶组合物，其特征在于所述天然橡胶为改性天然橡胶，所述橡胶组分的 40 至 70 质量％为所述改性天然橡胶。

3. 根据权利要求 1 所述的胎侧胶用橡胶组合物，其特征在于，所述橡胶组分的 40 至 70 质量％为所述改性聚丁二烯橡胶。

4. 一种重型充气子午线轮胎，其特征在于在胎侧胶中使用根据权利要求 1 至 3 任一项所述的胎侧胶用橡胶组合物。

胎侧胶用橡胶组合物及使用其的重型充气子午线轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及胎侧胶用橡胶组合物和在胎侧胶中使用所述橡胶组合物的重型充气子午线轮胎，更特别地，本发明涉及重型充气子午线轮胎的胎侧胶用橡胶组合物，其具有良好的加工性并且在整个行驶期间能够减小滚动阻力，而不劣化重型充气子午线轮胎胎侧部的耐久性。

背景技术

[0002] 迄今为止，为了减小子午线轮胎的滚动阻力，通常使轮胎中胎面橡胶的滞后损失降低。然而，随着轮胎磨耗，且因此胎面橡胶消失，该效果变小。因此，通过使胎面橡胶的滞后损失降低，能够减小轮胎的初期滚动阻力，但不能减小行驶末期轮胎的滚动阻力。

[0003] 相反，迄今为止，研究了使子午线轮胎中外胎构件的滞后损失降低，特别地，已知：使胎侧胶的滞后损失降低对减小轮胎的滚动阻力具有有益的效果（参见JP-A-H07-278352、JP-A-H10-195249 和 JP-A-H05-051490）。

[0004] 胎侧胶通过滚动输入力（rolling input power）恒定变形，即，构件处于恒定应变区域中。关于在恒定应变区域中的构件，为减小轮胎的滚动阻力，使弹性模量和滞后损失降低是有效的，降低填料如炭黑等的配混量或使配混的炭黑的等级降低通常是有效的。

[0005] 然而，当填料的配混量降低或将低级炭黑配混时，存在以下问题：胎侧胶的耐磨耗性（对路缘石磨耗的耐性）恶化，轮胎加工期间橡胶的收缩性变大而使性质不稳定等。

发明内容

[0006] 因此，本发明的目的在于解决传统技术的上述问题，并提供胎侧胶用橡胶组合物，其具有良好加工性和减少的滞后损失以及不恶化胎侧胶的耐久性。此外，本发明的另一目的在于提供在胎侧胶中使用该橡胶组合物的重型充气子午线轮胎，其中在整个行驶期间减小滚动阻力。

[0007] 本发明人已进行各种研究以实现上述目的，并发现：以下橡胶组合物具有良好的加工性，还具有小的滞后损失，在所述橡胶组合物中填料的总配混量在特定范围内，将特定量的具有等级不低于 FEF 的炭黑作为填料配混，并且在 25℃下的 tan δ 和填料的总配混量满足特定关系，并且在胎侧胶中使用该橡胶组合物的重型充气子午线轮胎在其侧部中具有充分的耐久性，在整个行驶期间还具有低的滚动阻力，因此已完成本发明。

[0008] 即，根据本发明的胎侧胶用橡胶组合物的特征在于，包括 35 至 55 质量份的至少包含具有等级不低于 FEF 的炭黑的填料，基于 100 质量份由天然橡胶和合成聚异戊二烯橡胶中的至少之一以及另一合成二烯类橡胶组成的橡胶组分，

[0009] 其中具有等级不低于 FEF 的炭黑的配混量为 15 至 55 质量份，以及

[0010] 在 25℃下的 tan δ 和填料的总配混量满足下式 (I) 的关系：

[0011] tan δ / 填料的总配混量 ≤ 0.0025 (I)。

[0012] 就此而论，具有等级不低于 FEF 的炭黑是指具有不低于 105mL/100g 的邻苯二甲酸

二丁酯 (DBP) 吸油量和不低于 40㎡/g 的氮吸附比表面积 (N_2SA) 的炭黑。此外，在 25℃下的 tan δ 为在频率 52Hz 和应变 2％下测量的值，并且填料的总配混量为基于 100 质量份橡胶组分配混的填料的总份数。

[0013] 在根据本发明的胎侧胶用橡胶组合物的优选实施方案中，天然橡胶为改性天然橡胶，并且橡胶组分的 40 至 70 质量％为改性天然橡胶。

[0014] 在根据本发明的胎侧胶用橡胶组合物的另一优选实施方案中，合成二烯类橡胶为改性合成二烯类橡胶，并且橡胶组分的 40 至 70 质量％为改性合成二烯类橡胶。

[0015] 此外，根据本发明的重型充气子午线轮胎的特征在于，在胎侧胶中使用上述胎侧胶用橡胶组合物。

[0016] 根据本发明，可提供具有良好加工性和减少的滞后损失以及不恶化胎侧胶的耐久性的胎侧胶用橡胶组合物，其中填料的总配混量在特定范围内，将特定量的具有等级不低于 FEF 的炭黑作为填料配混，并且在 25℃下的 tan δ 和填料的总配混量满足上述式 (I) 的关系。此外，可提供在胎侧胶中使用该橡胶组合物的重型充气子午线轮胎，其中在整个行驶期间减小滚动阻力。

具体实施方式

[0017] 以下将详细地描述本发明。根据本发明的胎侧胶用橡胶组合物包括 35 至 55 质量份的至少包含具有等级不低于 FEF 的炭黑的填料，基于 100 质量份由天然橡胶和合成聚异戊二烯橡胶中的至少之一以及另一合成二烯类橡胶组成的橡胶组分，其中配混的具有等级不低于 FEF 的炭黑的量为 15 至 55 质量份，在 25℃下的 tan δ 和填料的总配混量满足上式 (I) 的关系。

[0018] 为改进胎侧胶的耐久性和加工性，增大填料如炭黑、二氧化硅等的总量通常是有效的。另一方面，为减小滚动阻力，降低胎侧胶的滞后损失 (tan δ) 是有效的。基于这些发现，本发明人进一步研究并发现，为了在不降低填料的总配混量的情况下，通过减少橡胶的滞后损失而不使加工性和耐磨耗性恶化，以下是有效的：改进在橡胶组分中填料的分散性并使每填料的总配混量的滞后损失 (tan δ) 为不高于 0.0025，即，使在 25℃下的 tan δ 和填料的总配混量满足式 (I) 的关系。当在式 (I) 中左边的值 (tan δ / 填料的总配混量) 超过 0.0025 时，不能充分地降低胎侧胶的滞后损失，也不能充分地保持胎侧胶的耐久性和加工性。

[0019] 根据本发明的胎侧胶用橡胶组合物的橡胶组分包括天然橡胶和合成聚异戊二烯橡胶的至少之一以及另一合成二烯类橡胶。关于此点，作为另一合成二烯类橡胶，提及聚丁二烯橡胶 (BR)、苯乙烯 - 丁二烯共聚物橡胶 (SBR) 等。它们中，优选聚丁二烯橡胶。所述合成二烯类橡胶可单独或两种以上组合使用。

[0020] 为改进在橡胶组分中填料的分散性，并使橡胶组合物在 25℃下的 tan δ 和填料的总配混量满足式 (I) 的关系，使用改性天然橡胶作为所述天然橡胶和 / 或使用改性合成二烯类橡胶作为所述合成二烯类橡胶是有效的。当将改性天然橡胶用作所述天然橡胶时，优选橡胶组分的 40 至 70 质量％为改性天然橡胶。当将改性合成二烯类橡胶用作所述合成二烯类橡胶时，优选橡胶组分的 40 至 70 质量％为改性合成二烯类橡胶。当在橡胶组分中改性天然橡胶的含量为不低于 40 质量％时，能够充分地改进在橡胶组分中填料的分散性，而

当其不大于 70 质量%时，能够确保胎侧胶需要的抗龟裂增大性。当在橡胶组分中改性合成二烯类橡胶的含量为不低于 40 质量%时，能够充分地改进在橡胶组分中填料的分散性，而当其不大于 70 质量%时，能够确保胎侧胶需要的拉伸强度。

[0021] 例如，改性天然橡胶可通过以下步骤生产：添加含极性基团单体至天然橡胶胶乳中以将含极性基团单体接枝聚合至在天然橡胶胶乳中的天然橡胶分子上，进一步将其凝固和干燥。用于生产改性天然橡胶的天然橡胶胶乳不特别限定，可包括例如，田间胶乳、氨处理过的胶乳、离心浓缩胶乳、用表面活性剂或酶处理过的脱蛋白胶乳，及其组合。

[0022] 添加至天然橡胶胶乳中的含极性基团单体在其分子内具有至少一个极性基团，并且不特别限定，只要其能够与天然橡胶分子接枝聚合即可。含极性基团单体优选在其分子内具有用于与天然橡胶分子接枝聚合的碳－碳双键，并优选含极性基团的乙烯基类单体。作为极性基团的具体实例，优选提及氨基、亚氨基、腈基、铵基、酰亚胺基、酰胺基、1，2- 亚肼基、偶氮基、重氮基、羟基、羧基、羰基、环氧基、氧羰基 (oxycarbonyl group)、硫化物基团、二硫化物基团、磺酰基、亚硫酰基、硫代羰基、含氮杂环基、含氧杂环基、烷氧基甲硅烷基、含锡基团等。这些含极性基团单体可单独或两种以上组合使用。

[0023] 作为含氨基单体，提及在它们的分子内包含选自伯、仲和叔氨基的至少一种氨基的可聚合单体。在具有氨基的可聚合单体中，特别优选含叔氨基单体如（甲基）丙烯酸二烷氨基烷基酯等。这些含氨基单体可单独或两种以上组合使用。作为含伯氨基单体，提及丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、4- 乙烯基苯胺、（甲基）丙烯酸氨基甲酯、（甲基）丙烯酸氨基乙酯、（甲基）丙烯酸氨基丙酯、（甲基）丙烯酸氨基丁酯等。作为含仲氨基单体，提及 (1) 苯胺基苯乙烯类如苯胺基苯乙烯、β－苯基－对苯胺基苯乙烯、β－氰基－对苯胺基苯乙烯、β－氰基－β－甲基－对苯胺基苯乙烯、β－氯－对苯胺基苯乙烯、β－羧基－对苯胺基苯乙烯、β－甲氧羰基－对苯胺基苯乙烯、β－(2- 羟基乙氧基）羰基－对苯胺基苯乙烯、β－甲酰基－对苯胺基苯乙烯、β－甲酰基－β－甲基－对苯胺基苯乙烯、α－羧基－β－羧基－β－苯基－对苯胺基苯乙烯等，(2) 苯胺基苯基丁二烯类如 1- 苯胺基苯基 -1，3- 丁二烯、1- 苯胺基苯基 -3- 甲基 -1，3- 丁二烯、1- 苯胺基苯基 -3- 氯 -1，3- 丁二烯、3- 苯胺基苯基 -2- 甲基 -1，3- 丁二烯、1- 苯胺基苯基 -2- 氯 -1，3- 丁二烯、2- 苯胺基苯基 -1，3- 丁二烯、2- 苯胺基苯基 -3- 甲基 -1，3- 丁二烯、2- 苯胺基苯基 -3- 氯 -1，3- 丁二烯等，和 (3)N- 单取代的（甲基）丙烯酰胺如 N- 甲基（甲基）丙烯酰胺、N- 乙基（甲基）丙烯酰胺、N- 羟甲基丙烯酰胺、N-(4- 苯胺基苯基）甲基丙烯酰胺等。作为含叔氨基单体，提及 N，N- 双取代的（甲基）丙烯酸氨基烷基酯、N，N- 双取代的氨基烷基（甲基）丙烯酰胺等。作为 N，N- 双取代的（甲基）丙烯酸氨基烷基酯，提及丙烯酸或甲基丙烯酸的酯如（甲基）丙烯酸 N，N- 二甲氨基甲酯、（甲基）丙烯酸 N，N- 二甲氨基乙酯、（甲基）丙烯酸 N，N- 二甲氨基丙酯、（甲基）丙烯酸 N，N- 二甲氨基丁酯、（甲基）丙烯酸 N，N- 二乙氨基乙酯、（甲基）丙烯酸 N，N- 二乙氨基丙酯、（甲基）丙烯酸 N，N- 二乙氨基丁酯、（甲基）丙烯酸 N- 甲基 -N- 乙氨基乙酯、（甲基）丙烯酸 N，N- 二丙氨基乙酯、（甲基）丙烯酸 N，N- 二丁氨基乙酯、（甲基）丙烯酸 N，N- 二丁氨基丙酯、（甲基）丙烯酸 N，N- 二丁氨基丁酯、（甲基）丙烯酸 N，N- 二己氨基乙酯、（甲基）丙烯酸 N，N- 二辛氨基乙酯、丙烯酰吗啉等。在它们中，特别优选（甲基）丙烯酸 N，N- 二甲氨基乙酯、（甲基）丙烯酸 N，N- 二乙氨基乙酯、（甲基）丙烯酸 N，N- 二丙氨基乙酯、（甲基）丙烯酸 N，N- 二辛氨基乙酯、（甲基）丙烯酸 N- 甲基 -N- 乙氨基

乙酯等。此外，作为 N，N- 双取代的氨基烷基（甲基）丙烯酰胺，提及丙烯酰胺化合物和甲基丙烯酰胺化合物如 N，N- 二甲氨基甲基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二甲氨基乙基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二甲氨基丙基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二甲氨基丁基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二乙氨基乙基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二乙氨基丙基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二乙氨基丁基（甲基）丙烯酰胺、N- 甲基 -N- 乙氨基乙基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二丙氨基乙基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二丁氨基乙基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二丁氨基丙基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二丁氨基丁基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二己氨基乙基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二己氨基丙基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二辛氨基丙基（甲基）丙烯酰胺等。在它们中，特别优选 N，N- 二甲氨基丙基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二乙氨基丙基（甲基）丙烯酰胺、N，N- 二辛氨基丙基（甲基）丙烯酰胺等。

[0024] 作为含腈基单体，提及（甲基）丙烯腈、亚乙烯基二氰 (vinylidene cyanide) 等。这些含腈基单体可单独或两种以上组合使用。

[0025] 作为含羟基单体，提及在一个分子内具有选自伯、仲、叔羟基的至少一个羟基的可聚合单体。作为此类单体，提及含羟基不饱和羧酸类单体、含羟基乙烯基醚类单体、含羟基乙烯基酮类单体等。作为含羟基单体，具体提及（甲基）丙烯酸羟烷基酯如（甲基）丙烯酸 2- 羟乙酯、（甲基）丙烯酸 2- 羟丙酯、（甲基）丙烯酸 3- 羟丙酯、（甲基）丙烯酸 2- 羟丁酯、（甲基）丙烯酸 3- 羟丁酯、（甲基）丙烯酸 4- 羟丁酯等；聚亚烷基二醇（亚烷基二醇单元的数量为例如 2-23）如聚乙二醇、聚丙二醇等的单（甲基）丙烯酸酯；含羟基不饱和酰胺如 N- 羟甲基（甲基）丙烯酰胺、N-(2- 羟乙基）（甲基）丙烯酰胺、N，N- 双 (2- 羟甲基）（甲基）丙烯酰胺等；含羟基乙烯基芳香族化合物如邻羟基苯乙烯、间羟基苯乙烯、对羟基苯乙烯、邻羟基 - α - 甲基苯乙烯、间羟基 - α - 甲基苯乙烯、对羟基 - α - 甲基苯乙烯、对乙烯基苄基醇等。在它们中，优选含羟基不饱和羧酸类单体、（甲基）丙烯酸羟烷基酯和含羟基乙烯基芳香族化合物，特别优选含羟基不饱和羧酸类单体。作为含羟基不饱和羧酸类单体，提及丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、马来酸等的衍生物如酯、酰胺、酸酐等。在它们中，特别优选丙烯酸、甲基丙烯酸等的酯。这些含羟基单体可单独或两种以上组合使用。

[0026] 作为含羧基单体，提及不饱和羧酸如（甲基）丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸 (tetraconic acid)、肉桂酸等；含游离羧基的酯如不可聚合的多价羧酸如邻苯二甲酸、琥珀酸、己二酸等的单酯，和含羟基不饱和化合物如（甲基）烯丙醇、（甲基）丙烯酸 2- 羟乙酯等，及其盐。在它们中，特别优选不饱和羧酸。这些含羧基单体可单独或两种以上组合使用。

[0027] 作为含环氧基单体，提及（甲基）烯丙基缩水甘油醚、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸 3,4- 氧环己酯 (3,4-oxycyclohexyl(metha)acrylate) 等。这些含环氧基单体可单独或两种以上组合使用。

[0028] 作为在包括含氮杂环基团的单体中的含氮杂环，提及吡咯、组氨酸、咪唑、三唑烷、三唑、三嗪、吡啶、嘧啶、吡嗪、吲哚、喹啉、嘌呤、吩嗪、蝶啶、蜜胺等。此外，含氮杂环在其环内可包括另一杂原子。包含吡啶基作为含氮杂环基团的单体包括含吡啶基的乙烯基化合物如 2- 乙烯基吡啶、3- 乙烯基吡啶、4- 乙烯基吡啶、5- 甲基 -2- 乙烯基吡啶、5- 乙基 -2- 乙烯基吡啶等。在它们中，特别优选 2- 乙烯基吡啶、4- 乙烯基吡啶等。这些包括含氮杂环基团的单体可单独或两种以上组合使用。

[0029] 作为含烷氧基甲硅烷基单体，提及（甲基）丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、（甲基）丙烯酰氧基甲基甲基二甲氧基硅烷、（甲基）丙烯酰氧基甲基二甲基甲氧基硅烷、（甲基）丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、（甲基）丙烯酰氧基甲基甲基二乙氧基硅烷、（甲基）丙烯酰氧基甲基二甲基乙氧基硅烷、（甲基）丙烯酰氧基甲基三丙氧基硅烷、（甲基）丙烯酰氧基甲基甲基二丙氧基硅烷、（甲基）丙烯酰氧基甲基二甲基丙氧基硅烷、γ-（甲基）丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-（甲基）丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-（甲基）丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基硅烷、γ-（甲基）丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、γ-（甲基）丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-（甲基）丙烯酰氧基丙基二甲基乙氧基硅烷、γ-（甲基）丙烯酰氧基丙基三丙氧基硅烷、γ-（甲基）丙烯酰氧基丙基甲基二丙氧基硅烷、γ-（甲基）丙烯酰氧基丙基二甲基丙氧基硅烷、γ-（甲基）丙烯酰氧基丙基甲基二苯氧基硅烷、γ-（甲基）丙烯酰氧基丙基二甲基苯氧基硅烷、γ-（甲基）丙烯酰氧基丙基甲基二苄氧基硅烷、γ-（甲基）丙烯酰氧基丙基二甲基苄氧基硅烷、三甲氧基乙烯基硅烷、三乙氧基乙烯基硅烷、6-三甲氧基甲硅烷基-1,2-己烯、对三甲氧基甲硅烷基苯乙烯等。这些含烷氧基甲硅烷基单体可单独或两种以上组合使用。

[0030] 作为具有含锡基团的单体，提及含锡单体如烯丙基三正丁基锡、烯丙基三甲基锡、烯丙基三苯基锡、烯丙基三正辛基锡、（甲基）丙烯酰氧正丁基锡、（甲基）丙烯酰氧三甲基锡、（甲基）丙烯酰氧三苯基锡、（甲基）丙烯酰氧正辛基锡、乙烯基三正丁基锡、乙烯基三甲基锡、乙烯基三苯基锡、乙烯基三正辛基锡等。这些含锡单体可单独或两种以上组合使用。

[0031] 在天然橡胶分子上含极性基团单体的接枝聚合可作为乳液聚合进行。在乳液聚合中，通常优选将通过添加水和如果需要的乳化剂至天然橡胶胶乳中形成的溶液添加有含极性基团单体，并进一步添加有聚合引发剂，在给定温度下搅拌以聚合该含极性基团单体。在添加含极性基团单体至天然橡胶胶乳时，可将乳化剂预先添加至天然橡胶胶乳中，或可将含极性基团单体用乳化剂乳化，然后添加至天然橡胶胶乳中。可用于天然橡胶胶乳和/或含极性基团单体乳化的乳化剂不特别限定，包括非离子表面活性剂如聚氧乙烯月桂醚等。

[0032] 聚合引发剂不特别限定，可包括用于乳液聚合的各种聚合引发剂，其添加方法也不特别限定。作为通常使用的聚合引发剂，提及过氧化苯甲酰、过氧化氢、氢过氧化枯烯、过氧化叔丁基、过氧化二叔丁基、2,2-偶氮二异丁腈、2,2-偶氮双（2-二氨基丙烷）盐酸盐、2,2-偶氮双（2-二氨基丙烷）二盐酸盐、2,2-偶氮双（2,4-二甲基-戊腈）、过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等。此外，优选使用氧化还原型聚合引发剂，以降低聚合温度。作为在氧化还原型聚合引发剂中与过氧化物组合的还原剂，提及例如四亚乙基五胺、硫醇、酸性亚硫酸钠、还原金属离子、抗坏血酸等。作为在氧化还原型聚合引发剂中过氧化物和还原剂的优选组合，提及过氧化氢叔丁基和四亚乙基五胺的组合等。为了通过使用改性天然橡胶改进橡胶组合物的低滞后损失和耐磨耗性而不恶化加工性，重要的是将少量含极性基团单体均匀地引入各天然橡胶分子中。因此，添加的聚合引发剂的量优选1至100mol%，更优选10至100mol%，基于含极性基团单体。

[0033] 将前述组分装入反应容器中，并在30至80℃下反应10分钟至7小时，以获得改性天然橡胶胶乳，其中将含极性基团单体接枝共聚至天然橡胶分子上。此外，将改性天然橡胶胶乳凝固并洗涤，然后通过使用干燥器如真空干燥器、空气干燥器、鼓式干燥器等干燥，从

而获得改性天然橡胶。用于凝固改性天然橡胶胶乳的凝固剂不特定限定，但包括酸如甲酸、硫酸等，和盐如氯化钠等。

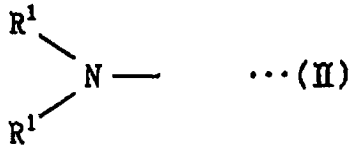
[0034] 在改性天然橡胶中极性基团的含量优选在 0.001 至 0.5mmol/g 范围内，更优选在 0.002 至 0.3mmol/g 范围内，还更优选在 0.003 至 0.2mmol/g 范围内，基于改性天然橡胶中的橡胶组分。当在改性天然橡胶中极性基团的含量低于 0.001mmol/g 时，不能充分地改进橡胶组合物的低损耗系数和耐磨耗性。而当在改性天然橡胶中极性基团的含量超过 0.5mmol/g 时，天然橡胶固有的物理性质如粘弹性、S-S 特性（在拉伸试验机中应力－应变曲线）等大幅改变，从而减小天然橡胶固有的优异物理性质，橡胶组合物的加工性也大幅恶化。

[0035] 改性合成二烯类橡胶可通过例如以下方法生产：包括阴离子聚合单体，然后用改性剂改性活性末端的方法，包括用具有官能团的聚合引发剂阴离子聚合单体的方法，等。关于此点，作为可用的单体，提及共轭二烯化合物如 1,3- 丁二烯、异戊二烯、1,3- 戊二烯、2,3- 二甲基丁二烯、2- 苯基 -1,3- 丁二烯、1,3- 己二烯等。可将共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物如苯乙烯等共聚，但改性合成二烯类橡胶优选为通过改性 1,3- 丁二烯的均聚物形成的橡胶。

[0036] 当具有活性末端的聚合物通过阴离子聚合生产时，作为聚合引发剂，优选烃基锂和氨基化锂 (lithium amide) 化合物。此外，使用的聚合引发剂的量优选每 100g 单体 0.2 至 20mmol。作为烃基锂，提及乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔辛基锂、正癸基锂、苯基锂、2- 萘基锂、2- 丁基－苯基锂、4- 苯基－丁基锂、环己基锂、环戊基锂、二异丙烯基苯和丁基锂的反应产物等。此外，作为氨基锂化合物，提及六亚甲基亚氨锂、吡咯烷锂 (lithium pyrrolidide)、哌啶锂 (lithium piperidide)、七亚甲基亚氨锂、十二亚甲基亚氨锂、二甲基氨基化锂 (lithiumdimethyl amide)、二乙基氨基化锂 (lithium diethyl amide)、二丙基氨基化锂 (lithium dipropyl amide)、二丁基氨基化锂 (lithiumdibutyl amide)、二己基氨基化锂 (lithium dihexyl amide)、二庚基氨基化锂 (lithium diheptyl amide)、二辛基氨基化锂 (lithiumdioctyl amide)、二 -2- 乙基己基氨基化锂 (lithium di-2-ethylhexylamide)、二癸基氨基化锂 (lithium dideoyl amide)、锂 -N- 甲基哌嗪 (lithium-N-methyl piperazide)、乙基丙基氨基化锂 (lithiumethyl propyl amide)、乙基丁基氨基化锂 (lithium ethyl butylamide)、甲基丁基氨基化锂 (lithium methyl butyl amide)、乙基苄基氨基化锂 (lithium ethyl benzyl amide)、甲基苯乙基氨基化锂 (lithium methyl phenethyl amide) 等。

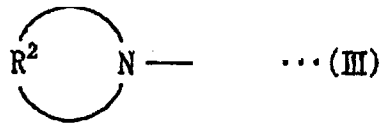
[0037] 通过使用由式：Li-AM 表示的氨基锂化合物作为所述氨基锂化合物，能够获得引入选自由通过式 (II) 表示的取代氨基和通过式 (III) 表示的环氨基组成的组的至少一个含氮官能团的改性合成二烯类橡胶 [其中，AM 为由下式 (II) 表示的取代氨基，或由下式 (III) 表示的环氨基：

[0038]



[0039] （其中 R^1 独立地为具有 1-12 碳数的烷基、环烷基或芳烷基）

[0040]



[0041] （其中 R^2 为具有 3 至 16 个亚甲基的亚烷基、取代的亚烷基、氧化烯基或 N- 烷氨基 - 亚烷基）]。

[0042] 在式 (II) 中，R^1 为具有 1 至 12 碳数的烷基、环烷基或芳烷基，具体包括甲基、乙基、丁基、辛基、环己基、3- 苯基 -1- 丙基、异丁基等。此外，R^1 可相同或不同。在式 (III) 中，R^2 为具有 3 至 16 个亚甲基的亚烷基、取代的亚烷基、氧化烯基或 N- 烷氨基 - 亚烷基。此时，取代的亚烷基包括单取代的或八取代的 (octasubstituted) 亚烷基。作为取代基，提及具有 1 至 12 碳数的线性或支化烷基、环烷基、双环烷基、芳基和芳烷基。作为 R^2，具体优选三亚甲基、四亚甲基、六亚甲基、氧联二乙基、N- 烷基氮杂二亚乙基 (N-alkylazadiethylene group)、十二亚甲基、十六亚甲基等。

[0043] 氨基锂化合物可由仲胺和锂化合物预先制备，并用于聚合反应，或可在聚合体系中产生。作为仲胺，提及二甲胺、二乙胺、二丁胺、二辛胺、二环己胺、二异丁胺等，以及环胺如氮杂环庚烷（即，六亚甲基亚胺）、2-(2- 乙基己基）吡咯烷、3-(2- 丙基）吡咯烷、3,5- 双 (2- 乙基己基）哌啶、4- 苯基哌啶、7- 癸基 -1- 氮杂环十三烷、3,3- 二甲基 -1- 氮杂环十四烷、4- 十二烷基 -1- 氮杂环辛烷、4-(2- 苯基丁基）-1- 氮杂环辛烷、3- 乙基 -5- 环己基 -1- 氮杂环庚烷、4- 己基 -1- 氮杂环庚烷、9- 异戊基 -1- 氮杂环十七烷、2- 甲基 -1- 氮杂环十七碳 -9- 烯、3- 异丁基 -1- 氮杂环十二烷、2- 甲基 -7- 叔丁基 -1- 氮杂环十二烷、5- 壬基 -1- 氮杂环十二烷、8-(4′ - 甲基苯基）-5- 戊基 -3- 氮杂双环 [5.4.0] 十一烷、1- 丁基 -6- 氮杂双环 [3.2.1] 辛烷、8- 乙基 -3- 氮杂双环 [3.2.1] 辛烷、1- 丙基 -3- 氮杂双环 [3.2.2] 壬烷、3-（叔丁基）-7- 氮杂双环 [4.3.0] 壬烷、1,5,5- 三甲基 -3- 氮杂双环 [4.4.0] 癸烷等。作为锂化合物，可使用上述烃基锂。

[0044] 当具有活性末端的聚合物的活性末端用改性剂改性时，作为改性剂，可使用含锡化合物、含硅化合物、含氮化合物等。例如，可用作改性剂的含锡或硅化合物包括由下式 (IV) 表示的偶联剂：

[0045] $R^3_aZX_b$ (IV)

[0046] [其中 R^3 独立地选自由具有 1 至 20 碳数的烷基、具有 3 至 20 碳数的环烷基、具有 6 至 20 碳数的芳基和具有 7 至 20 碳数的芳烷基组成的组；Z 为锡或硅；X 独立地为氯或溴；a 为 0 至 3，b 为 1 至 4，条件是 a+b ＝ 4]。用式 (IV) 的偶联剂改性的合成二烯类橡胶具有锡 - 碳键和硅 - 碳键的至少之一。作为 R^3，具体提及甲基、乙基、正丁基、新苯基、环己基、正辛基、2- 乙基己基等。此外，作为式 (IV) 的偶联剂，优选四氯化锡、R^3SnCl_3、$R^3_2SnCl_2$、R^3_3SnCl 等，特别优选四氯化锡。

[0047] 可用作改性剂的含氮化合物包括 N,N′ - 二甲基咪唑啉酮 (1,3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮）、N- 甲基吡咯烷酮、4- 二甲氨基苄叉苯胺、4,4′ - 双 (N,N- 二甲氨基）二苯甲酮、4,4′ - 双 (N, N- 二乙氨基）二苯甲酮、4-(N, N- 二甲氨基）二苯甲酮、4-(N, N- 二乙氨基）二苯甲酮、[4-(N,N- 二甲氨基）苯基] 甲基乙基酮、4,4′ - 双 (1- 六亚甲基亚氨基甲基）二苯甲酮、4,4′ - 双 (1- 吡咯烷甲基）二苯甲酮、4-(1- 六亚甲基亚氨基甲基）二苯甲酮、

4-(1- 吡咯烷甲基) 二苯甲酮、[4-(1- 六亚甲基亚氨基) 苯基] 甲基乙基酮等。

[0048] 此外，可用作改性剂的含硅化合物包括 3- 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、3- 环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、N-(1- 甲基丙叉基 (methylpropylidene))-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1- 丙胺、N-(1,3- 二甲基丁叉基 (dimethylbutylidene))-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1- 丙胺、N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5- 二氢咪唑、3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 异氰酸丙基三乙氧基硅烷 (3-isocyanatopropyl triethoxysilane)、3- 三乙氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷、四异丁氧基硅烷、四仲丁氧基硅烷、四叔丁氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、二乙烯基二甲氧基硅烷、二乙烯基二乙氧基硅烷等。

[0049] 与上述改性剂的改性反应优选通过溶液反应进行。在该溶液中，可包括用于聚合的单体。此外，改性反应的反应体系不特别限定，可为间歇体系或连续体系。此外，改性反应的反应温度不特别限定，只要反应进行即可，可按照其实际情况采用聚合反应中的反应温度。使用的改性剂的量优选基于每 1mol 用于生产聚合物的聚合引发剂为 0.25 至 3.0mol、更优选 0.5 至 1.5mol 范围内。

[0050] 用于根据本发明的胎侧胶用橡胶组合物的填料需要至少包含具有等级不低于 FEF 的炭黑，可由具有等级不低于 FEF 的炭黑组成。作为具有等级不低于 FEF 的炭黑，提及 FEF、HAF、ISAF、SAF 等级炭黑等。此外，作为其他填料，提及 GPF 等级炭黑、二氧化硅、氧化铝、氢氧化铝、粘土、碳酸钙等。

[0051] 在根据本发明的胎侧胶用橡胶组合物中，填料的总配混量为 35 至 55 质量份，基于 100 质量份橡胶组分。当填料的总配混量基于 100 质量份橡胶组分低于 35 质量份时，胎侧胶的耐久性和加工性恶化，而当其超过 55 质量份时，轮胎的滚动阻力不能充分地减小。

[0052] 此外，在根据本发明的胎侧胶用橡胶组合物中，配混的具有等级不低于 FEF 的炭黑的量在 15 至 55 质量份的范围内，基于 100 质量份橡胶组分。当配混的具有等级不低于 FEF 的炭黑的量基于 100 质量份橡胶组分低于 15 质量份时，胎侧胶的耐久性可能恶化，而当其超过 55 质量份时，轮胎的滚动阻力不能充分地减小。

[0053] 根据使用目的，除上述橡胶组分和填料之外，可向本发明的胎侧胶用橡胶组合物中适当地配混通常用于橡胶工业的添加剂，如软化剂、抗氧剂、硫化剂、硫化促进剂、防焦剂、锌白、硬脂酸、硅烷偶联剂等。作为这些添加剂，可优选使用商购可得的那些。本发明的胎侧胶用橡胶组合物可通过如下方式生产 :将橡胶组分与至少包含具有等级不低于 FEF 的炭黑的填料和需要时适当选择的添加剂配混，并混炼、加热、挤出等。

[0054] 根据本发明的重型充气子午线轮胎的特征在于在胎侧胶中使用上述胎侧胶用橡胶组合物。在根据本发明的重型充气子午线轮胎中，使用上述胎侧胶用橡胶组合物，因此胎侧部的耐久性高，在整个行驶期间滚动阻力小，低燃料消耗优异。此外，作为填充入根据本发明的重型充气子午线轮胎中的气体，可使用通常的空气或具有调整过的氧分压的空气，或惰性气体如氮气等。

[0055] 《实施例》

[0056] 在本发明的说明中给出以下实施例，但不意图作为本发明的限定。

[0057] ＜改性天然橡胶的生产例＞

[0058] （天然橡胶胶乳的改性步骤）

[0059] 将田间胶乳用胶乳分离器［由 Saito Separator Limited 制造］在 7500rpm 转速下进行离心分离，以获得具有 60％干橡胶浓度的浓缩胶乳。将 1000g 浓缩胶乳装入设置有搅拌器和温度调节夹套的不锈钢反应容器中，将通过添加 10mL 水和 90mg 乳化剂［Emulgen 1108，由 Kao Corporation 制造］至 3g 甲基丙烯酸 N，N- 二乙氨基乙酯中预先形成的乳液与 990mL 水一起加入，然后在常温下搅拌 30 分钟，同时用氮气替换。然后，将 1.2g 过氧化氢叔丁基和 1.2g 四亚乙基五胺作为聚合引发剂加入，以在 40℃下进行反应 30 分钟，从而获得改性天然橡胶胶乳。

[0060] （凝固和干燥步骤）

[0061] 改性天然橡胶胶乳通过添加甲酸以调节 pH 至 4.7 来凝固。将如此获得的固体用铃锤处理 5 次，通过粉碎机粉碎，并通过热风干燥器在 110℃下干燥 210 分钟，从而获得改性天然橡胶。从如此获得的改性天然橡胶的质量确定作为单体添加的甲基丙烯酸 N，N- 二乙氨基乙酯的转化率为 100％。此外，均聚物的分离通过用石油醚萃取改性天然橡胶，并进一步用丙酮和甲醇的 2 ： 1 混合的溶剂萃取来试验，但从萃取物的分析没有检测到均聚物，因此确定将 100％添加的单体引入至天然橡胶分子中。因此，在所得改性天然橡胶中极性基团的含量为 0.027mmol/g，基于天然橡胶胶乳中的橡胶组分。

[0062] ＜改性聚丁二烯橡胶的生产例＞

[0063] 向干燥和用氮气吹扫过的容积约 900ml 的耐压玻璃容器中，装入 283g 环己烷、50g 1,3- 丁二烯，以及 0.0057mmol 2,2- 双四氢呋喃丙烷和 0.513mmol 六亚甲基亚胺的每一种的环己烷溶液，并加入 0.57mmol 正丁基锂 (n-BuLi)，将该耐压玻璃容器放入设置有搅拌器的 50℃温浴中，以进行聚合 4.5 小时。转化度为约 100％。向该聚合体系中，加入 0.100mmol 四氯化锡在环己烷中的溶液，将其在 50℃下搅拌 30 分钟。其后，将 2,6- 二叔丁基对甲酚 (BHT) 在异丙醇中的溶液 (BHT 浓度 :5 质量％)0.5mL 加入，以停止聚合反应，此外，通过通常的方式进行干燥，从而获得改性聚丁二烯橡胶。关于所得改性聚丁二烯橡胶的乙烯基键 (1,2- 键）含量，从′ H-NMR 光谱 [Alpha 400MHz NMR 装置，由 JEOL Ltd. 制造，在 $CDCl_3$ 中］的积分比测量，在丁二烯单元中的乙烯基键含量为 14 质量％。此外，关于所得改性聚丁二烯橡胶的偶联效率，通过使用借助凝胶渗透色谱 (GPC) 获得的数据中在高分子量侧的峰的面积比来计算，偶联效率为 65％。此外，所得改性聚丁二烯橡胶具有 -95℃的玻璃化转化点。

[0064] ＜橡胶组合物和轮胎的制备＞

[0065] 然后，具有如表 1 至 3 所示配方的橡胶组合物通过使用如上所述生产的改性天然橡胶和改性聚丁二烯橡胶根据常规方法来制备，并测量橡胶组合物的滞后损失 (tan δ)、加工性和耐磨耗性。此外，具有 11R22.5 轮胎尺寸的重型充气子午线轮胎通过在胎侧胶中使用该橡胶组合物来制备，关于所得轮胎，滚动阻力根据以下方法来评价。结果示于表 1 至 3。

[0066] (1) 滞后损失 (tan δ)

[0067] 关于通过硫化橡胶组合物获得的硫化橡胶，通过使用由 Toyo Seiki Corporation 制造的分光光度计（动态粘弹性测量和测试机）在频率 52Hz、温度 25℃和应变 2％下测量

滞后损失（tan δ）。

[0068] (2) 加工性（混炼收缩测试）

[0069] 将未硫化胶以 2mm 间隔缠绕在具有 70℃辊温度的 3 英寸辊上，并旋转该辊。旋转停止后，将辊静置 1 分钟，将橡胶样品切出 6cm 的线。将橡胶样品静置 3 分钟后，测量该 6cm 的线的收缩度，结果通过基于比较例 1 为 100 的指数表示。该指数值越大，加工性越优异。

[0070] (3) 耐磨耗性 (PICO 磨耗性）

[0071] PICO 磨耗性根据 ASTM-D-2228 在室温下测量，并通过基于比较例 1 为 100 的指数表示。该指数值越大，耐磨耗性越优异。

[0072] (4) 滚动阻力

[0073] 测量在以 80km/ 小时行驶的轮胎的地面接触表面处产生的沿运动方向的阻力（滚动阻力），并通过基于比较例 1 中的轮胎的滚动阻力为 100 的指数表示。该指数值越小，滚动阻力越小和越好。

[0074] 表 1

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
配方	质量份	天然橡胶	50	50	50	-	50	-
		改性天然橡胶*1	-	-	-	50	-	50
		聚丁二烯橡胶*2	-	-	-	-	-	-
		改性聚丁二烯橡胶*3	50	50	50	50	50	50
		炭黑 FEF	40	35	20	50	45	55
		炭黑 GPF	-	-	-	-	-	-
		二氧化硅*4	-	-	25	-	-	-
		硅烷偶联剂*5	-	-	2	-	-	-
		硬脂酸	2	2	2	2	2	2
		锌白	3	3	3	3	3	3
		硫化促进剂*6	1	1	1	1	1	1
		硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
性质		tan δ	0.097	0.085	0.082	0.093	0.105	0.113
		tan δ / 填料的总配混量	0.00243	0.00243	0.00182	0.00186	0.00233	0.00205
评价	指数	滚动阻力	97	96	95	96	98	99
		加工性	100	100	100	105	100	105
		耐磨耗性	102	100	100	105	104	108

[0075]

表 2

			实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
配方	天然橡胶	质量份	-	40	40	-	-	50
	改性天然橡胶*1		50	-	-	50	50	-
	聚丁二烯橡胶*2		50	-	-	-	-	-
	改性聚丁二烯橡胶*3		-	60	60	50	50	50
	炭黑 FEF		20	15	30	40	35	50
	炭黑 GPF		-	-	-	-	-	-
	二氧化硅*4		25	35	15	-	-	-
	硅烷偶联剂*5		2	3	1	-	-	-
	硬脂酸		2	2	2	2	2	2
	锌白		3	3	3	3	3	3
	硫化促进剂*6		1	1	1	1	1	1
	硫磺		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
性质	tan δ		0.083	0.080	0.087	0.082	0.077	0.112
	tan δ / 填料的总配混量		0.00184	0.00160	0.00193	0.00205	0.00220	0.00224
评价	滚动阻力	指数	96	95	96	95	94	99
	加工性		100	105	100	100	100	105
	耐磨耗性		100	102	100	102	100	105

[0076] 表 3

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
配方	质量份						
	天然橡胶	50	50	50	50	50	50
	改性天然橡胶*1	-	-	-	-	-	-
	聚丁二烯橡胶*2	50	50	50	50	50	50
	改性聚丁二烯橡胶*3	-	-	-	-	-	-
	炭黑 FEF	40	30	15	-	45	55
	炭黑 GPF	-	-	-	40	-	-
	二氧化硅*4	-	-	25	-	-	-
	硅烷偶联剂*5	-	-	2	-	-	-
	硬脂酸	2	2	2	2	2	2
	锌白	3	3	3	3	3	3
	硫化促进剂*6	1	1	1	1	1	1
	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
性质	tan δ	0.115	0.101	0.105	0.078	0.124	0.145
	tan δ / 填料的总配混量	0.00288	0.00337	0.00263	0.00195	0.00276	0.00264
评价	滚动阻力 指数	100	98	98	96	102	105
	加工性 指数	100	95	95	90	100	105
	耐磨耗性 指数	100	93	95	90	102	104

[0077] *1 通过上述生产例获得的改性天然橡胶

[0078] *2 Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., BR01

[0079] *3 通过上述生产例获得的改性聚丁二烯橡胶

[0080] *4 Nippon Silica Industrial Co.,Ltd.,Nipsil AQ

[0081] *5 Degussa Corporation,Si 69

[0082] *6 Ouchi Shinko Chemical Industrial Co,,Ltd.,NOCCELERNS

[0083] 如从表 1 至 3 所见,与比较例 1 中的橡胶组合物相比,在实施例中的橡胶组合物充分维持了加工性和耐磨耗性,所述在实施例中的橡胶组合物包括基于 100 质量份橡胶组分的 15 至 55 质量份具有等级不低于 FEF 的炭黑,并具有不高于 0.0025 的 tan δ / 填料的总配混量的值,此外,与比较例 1 中的轮胎相比,使用所述橡胶组合物的在实施例中的轮胎具有显著减小的滚动阻力。

[0084] 另一方面,在使用具有 tan δ / 填料的总配混量的值高于 0.0025 的橡胶组合物的比较例 2 至 3 和 5 至 6 的轮胎中,与比较例 1 中的轮胎相比,滚动阻力没有减小,或加工性和耐磨耗性恶化。此外,与比较例 1 中的橡胶组合物相比,不含有具有等级不低于 FEF 的炭黑的比较例 4 中的橡胶组合物具有显著恶化的加工性和耐磨耗性。