



(21) 申请号 201880080363.7

(22) 申请日 2018.11.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111465645 A

(43) 申请公布日 2020.07.28

(30) 优先权数据
2017-240805 2017.12.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.06.11

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/041856 2018.11.12

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/116804 JA 2019.06.20

(73) 专利权人 株式会社普利司通
地址 日本东京都

(72) 发明人 津田骏介

(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 李茂家

(51) Int.Cl.

C08L 7/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 7/02 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2011094013 A, 2011.05.12

JP 2016047885 A, 2016.04.07

CN 101160353 A, 2008.04.09

JP 2009203288 A, 2009.09.10

JP 2014231575 A, 2014.12.11

JP 2017137436 A, 2017.08.10

JP 2011089066 A, 2011.05.06

JP 2013249423 A, 2013.12.12

W0 2011052027 A1, 2011.05.05

W0 2017126632 A1, 2017.07.27

W0 2017126629 A1, 2017.07.27

审查员 李颀

权利要求书1页 说明书28页

(54) 发明名称

橡胶组合物和充气轮胎

(57) 摘要

本发明的橡胶组合物包含100质量份的橡胶组分(A),其包含45~75质量%的天然橡胶和25~55质量%的一种以上的共轭二烯系聚合物,其中共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量为25%以下;1~40质量份的未改性共轭二烯系聚合物(B),其通过GPC测量的按聚苯乙烯换算的重均分子量为5,000以上且小于40,000,并且其中共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量小于10%,乙烯基结合量为20%以上;和填料(C),其中所述橡胶组分(A)中包含的共轭二烯系聚合物中的至少一种为改性共轭二烯系聚合物。该橡胶组合物提供了具有进一步改善的冰上性能并兼具了优异的冰上性能和优异的耐磨耗性的轮胎。

1. 一种橡胶组合物,其包括:

100质量份的橡胶组分(A),其包含45~75质量%的天然橡胶和25~55质量%的共轭二烯系聚合物,其中共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量为25%以下;

1~40质量份的未改性共轭二烯系聚合物(B),其通过凝胶渗透色谱测量的按聚苯乙烯换算的重均分子量为5,000以上且小于40,000,并且其中共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量小于10%,共轭二烯化合物部分的乙烯基结合量为45%以上且55%以下;和

填料(C),

其中

所述橡胶组分(A)中包含的所述共轭二烯系聚合物包含苯乙烯-丁二烯橡胶和聚丁二烯橡胶中的至少一种,

所述橡胶组分(A)中包含的所述共轭二烯系聚合物中的至少一种为改性共轭二烯系聚合物。

2. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中所述共轭二烯系聚合物(B)为聚丁二烯。

3. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中所述橡胶组分(A)中包含的所述共轭二烯系聚合物包含聚丁二烯橡胶和苯乙烯丁二烯橡胶。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的橡胶组合物,其中所述橡胶组合物包含发泡剂。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的橡胶组合物,其中所述橡胶组合物包含亲水性短纤维。

6. 一种充气轮胎,其具有由根据权利要求1至5中任一项所述的橡胶组合物形成的胎面部。

橡胶组合物和充气轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶组合物和充气轮胎。

背景技术

[0002] 以往,作为除了普通的路面以外即使在冰上也能够安全行驶的轮胎,已经使用了胎面橡胶软化了的无钉防滑轮胎,并且已知通过使胎面橡胶软化而提高轮胎的冰上性能。然而,具有柔软胎面橡胶的轮胎通常具有轮胎在普通路面上耐摩耗性差的问题,使得在轮胎的冰上性能和耐摩耗性之间存在权衡关系。

[0003] 在该方面,为了提供具有提高的冰上摩擦系数和优异的低温下的挠性、湿抓地性和冰上抓地性的橡胶组合物,公开了具有选自由天然橡胶、异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶和异丁烯-异戊二烯共聚物组成的组中的至少一种二烯系聚合物作为橡胶组分的橡胶组合物,其中所述橡胶组合物在橡胶基体中含有发泡性气泡,并且还以相对于100重量份的所述橡胶组分为2~50重量份的量包含低分子量苯乙烯-丁二烯共聚物,其中(a)按聚苯乙烯换算的重均分子量为 $0.2 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$, (b)结合苯乙烯量为30重量%以下,和(c)当S表示结合苯乙烯量并且V表示乙烯基结合量时,满足 $S + (V/2) < 25$ 的关系(例如,参见PTL1)。

[0004] 引用列表

[0005] 专利文献

[0006] PTL 1:JP 9-194640 A

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 然而,PTL 1的橡胶组合物的冰上性能和耐摩耗性之间的平衡不充分。

[0009] 本发明的目的是提供一种能够获得硫化橡胶的橡胶组合物,该硫化橡胶具有进一步提高的冰上性能并且同时具有优异的冰上性能和优异的耐摩耗性,以及一种充气轮胎,其具有进一步提高的冰上性能并且同时具有优异的冰上性能和优异的耐摩耗性,因此,本发明旨在实现上述目的。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] <1>一种橡胶组合物,其包含100质量份的橡胶组分(A),所述橡胶组分(A)包含45~75质量%的天然橡胶和25~55%质量%的共轭二烯系聚合物,其中共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量为25%以下;1~40质量份的未改性共轭二烯系聚合物(B),其通过凝胶渗透色谱测量的按聚苯乙烯换算的重均分子量为5,000以上且小于40,000,并且其中共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量小于10%,共轭二烯化合物部分的乙烯基结合量为20%以上;和填料(C),其中所述橡胶组分(A)中包含的所述共轭二烯系聚合物中的至少一种为改性共轭二烯系聚合物。

[0012] <2>根据<1>中所述的橡胶组合物,其中所述共轭二烯系聚合物(B)中的共轭二烯

化合物部分的乙烯基结合量为65%以下。

[0013] <3>根据<1>或<2>中所述的橡胶组合物,其中所述共轭二烯系聚合物(B)中的共轭二烯化合物部分的乙烯基结合量为45%以上且55%以下。

[0014] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的橡胶组合物,其中所述共轭二烯系聚合物(B)为聚丁二烯。

[0015] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的橡胶组合物,其中所述橡胶组分(A)中包含的所述共轭二烯系聚合物包含聚丁二烯橡胶和苯乙烯丁二烯橡胶。

[0016] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的橡胶组合物,其中所述橡胶组合物包含发泡剂。

[0017] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的橡胶组合物,其中所述橡胶组合物包含亲水性短纤维。

[0018] <8>一种充气轮胎,其具有由根据<1>至<7>中任一项所述的橡胶组合物形成的胎面部。

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明,可以提供一种能够获得硫化橡胶的橡胶组合物,该硫化橡胶具有进一步提高的冰上性能并且同时具有优异的冰上性能和优异的耐磨耗性,以及一种充气轮胎,其具有进一步提高的冰上性能并且同时具有优异的冰上性能和优异的耐磨耗性。

具体实施方式

[0021] <橡胶组合物>

[0022] 本发明的橡胶组合物包含100质量份的橡胶组分(A),其包含45~75质量%的天然橡胶和25~55质量%的共轭二烯系聚合物,其中共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量为25%以下;1~40质量份的未改性共轭二烯系聚合物(B),其通过凝胶渗透色谱测量的按聚苯乙烯换算的重均分子量为5,000以上且小于40,000,并且其中共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量小于10%,共轭二烯化合物部分的乙烯基结合量为20%以上;和填料(C),其中橡胶组分(A)中包含的共轭二烯系聚合物中的至少一种为改性共轭二烯系聚合物。

[0023] 其中共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量为25%以下的共轭二烯系聚合物以下可以称为“共轭二烯系聚合物(a)”。

[0024] 本发明的橡胶组合物除了橡胶组分(A)、共轭二烯系聚合物(B)、和填料(C)以外,例如,还可以包含发泡剂、或亲水性短纤维等。

[0025] 如上所述,在轮胎的冰上性能和耐磨耗性之间存在权衡关系。

[0026] 为了使轮胎具有冰上制动性能,使得即使在结冰路面上,轮胎也几乎不会打滑,制动器工作良好,并且车辆以所展现的抓地力行驶,要求轮胎(特别是胎面部)的接地面是柔软的。同时,柔软的轮胎容易摩耗。由于轮胎的刚性增加而提高轮胎的耐磨耗性,所以轮胎的挠性就会丧失,因此,具有优异的耐磨耗性的轮胎具有较低冰上性能。

[0027] 在该方面,由于本发明的橡胶组合物具有上述构成,因此由本发明的橡胶组合物获得的硫化橡胶和具有由本发明的橡胶组合物形成的胎面部的充气轮胎不仅在优异的冰上性能和优异的耐磨耗性之间具有良好的平衡,而且与现有技术相比进一步提高冰上性能。

[0028] 虽然原因不清楚,但推测是由于以下原因。

[0029] 橡胶组分(A)包含45~75质量%的天然橡胶和25~55质量%的其中共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量为25%的以下共轭二烯系聚合物[共轭二烯系聚合物(a)],并且至少一种共轭二烯系聚合物(a)为改性共轭二烯系聚合物。从改性共轭二烯系聚合物与填料(C)具有相互作用的观点,认为在橡胶组分(A)中包含的天然橡胶相和共轭二烯系聚合物(a)相之间,填料(C)更易于偏向存在于包含改性共轭二烯系聚合物的共轭二烯系聚合物(a)相中。

[0030] 同时,由于共轭二烯化合物部分的乙烯基结合量为20%以上,因此认为共轭二烯系聚合物(B)更易于偏向存在于天然橡胶相中。

[0031] 通常,当使橡胶组合物柔软化时,冰上性能得到提高但耐摩耗性大幅度地受损。在不使填料(C)偏向存在于共轭二烯系聚合物(a)相中的情况下,天然橡胶相的增强性提高而产生提高的耐摩耗性,但橡胶组合物整体的弹性模量得到大幅度提高,因此冰上性能劣化。

[0032] 认为通过使共轭二烯系聚合物(B)偏向存在于天然橡胶相中并且使填料(C)偏向存在于共轭二烯系聚合物(a)相中,在确保橡胶组合物整体的挠性的同时,由于通过使填料(C)偏向存在于共轭二烯系聚合物(a)相中而获得增强,因此确保了增强性,并且因此获得冰上性能和耐摩耗性二者。

[0033] 在橡胶领域中,橡胶组合物中包含的橡胶组分通常为高分子量化合物,其具有通过凝胶渗透色谱测量的按聚苯乙烯换算为大于200,000的重均分子量。另一方面,共轭二烯系聚合物(B)的通过凝胶渗透色谱测量的按聚苯乙烯换算的重均分子量为5,000以上且小于40,000,换言之,低分子量聚合物,因此认为,对于橡胶组合物的硫化,共轭二烯系聚合物(B)难以与橡胶组分(A)形成交联结构。由于这个原因,认为橡胶组合物具有挠性并且还具有软化剂的功能。

[0034] 此外,由于共轭二烯系聚合物(B)未改性,因此认为与包含共轭二烯系聚合物(B)的天然橡胶相相比,填料(C)更易于被引入包含改性共轭二烯系聚合物的共轭二烯系聚合物(a)相中。

[0035] 如上所述,认为在包含含有45~75质量%的天然橡胶和25~55质量%的共轭二烯系聚合物(a)的橡胶组分(A)的橡胶组合物中,通过使易于有助于橡胶组合物的刚性的填料(C)偏向存在于共轭二烯系聚合物(a)相中,并且使易于有助于橡胶组合物的挠性的共轭二烯系聚合物(B)偏向存在于天然橡胶相中,通过橡胶组合物的硫化而获得的硫化橡胶和具有由相应橡胶组合物获得的胎面部的轮胎不仅在优异的冰上性能和优异的耐摩耗性之间具有良好的平衡,而且与现有技术相比,进一步提高冰上性能。

[0036] 以下,将会详细说明本发明的橡胶组合物和充气轮胎。

[0037] [橡胶组分(A)]

[0038] 本发明的橡胶组合物包含橡胶组分(A),其包含45~75质量%的天然橡胶和25~55质量%的其中共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量为25%以下的共轭二烯系聚合物[共轭二烯系聚合物(a)]。另外,橡胶组分(A)中包含的共轭二烯系聚合物(a)中的至少一种为改性共轭二烯系聚合物。

[0039] 此外,橡胶组分(A)中包含的天然橡胶和共轭二烯系聚合物(a)为通过凝胶渗透色谱测量的按聚苯乙烯换算的重均分子量大于200,000的高分子量化合物(高分子化合物)。

[0040] 当橡胶组分(A)中的天然橡胶的含量小于45质量%时,橡胶变得过软,从而产生较

低的耐摩耗性。当含量大于75质量%时,橡胶变得过硬,从而产生较低的冰上性能。从该观点来看,橡胶组分(A)中的天然橡胶的含量优选48~70质量%,并且更优选50~65质量%。

[0041] 此外,当橡胶组分(A)中的共轭二烯系聚合物(a)的含量小于25质量%时,橡胶变得过硬,从而产生较低的冰上性能。当含量大于55质量%时,橡胶变得过软,从而产生较低的耐摩耗性。从该观点来看,橡胶组分(A)中的共轭二烯系聚合物(a)的含量优选30~52质量%,并且更优选35~50质量%。

[0042] (其中共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量为25%以下的共轭二烯系聚合物)

[0043] 对于其中共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量为25%以下的共轭二烯系聚合物[共轭二烯系聚合物(a)],其至少一种可以为改性共轭二烯系聚合物,或可以全部为改性共轭二烯系聚合物。另外,共轭二烯系聚合物可以为共聚物或均聚物。随着共轭二烯系聚合物(a)中的改性共轭二烯系聚合物的比例增加,其变得更易于吸引填料(C)在共轭二烯系聚合物(a)相中,并且因此其变得更容易使填料(C)偏向存在于共轭二烯系聚合物(a)相中。

[0044] 从容易同时获得优异的冰上性能和优异的耐摩耗性的观点,共轭二烯系聚合物(a)中的改性共轭二烯系聚合物的比例优选40质量%以上,并且更优选50质量%以上。

[0045] 无论是改性聚合物还是未改性聚合物,共轭二烯系聚合物(a)具有25%以下的结合苯乙烯量(聚合物中包含的苯乙烯单元的比例)。当共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量大于25%时,橡胶组合物的刚性变得过高,并且因此不能提高冰上性能。

[0046] 从进一步提高冰上性能的观点,共轭二烯系聚合物(a)的结合苯乙烯量优选15%以下。

[0047] 共轭二烯系聚合物(a)中的共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量可以根据用于聚合的单体的量、或聚合度等来调节。此外,共轭二烯系聚合物(a)中的共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量可以通过红外方法(Morello方法)来获得。

[0048] 另外,聚合物的结合苯乙烯量和乙烯基结合量还可以称为聚合物的微观结构。

[0049] 构成共轭二烯系聚合物(a)的共轭二烯系聚合物没有特别限定,只要其为具有源自如1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、和1,3-己二烯等共轭二烯化合物的结构单元的聚合物即可,并且其实例包括苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)和聚丁二烯橡胶(BR)。

[0050] 其中,优选聚丁二烯橡胶(BR)。

[0051] 此外,关于橡胶组分(A),为了使共轭二烯系聚合物(B)容易偏向存在于天然橡胶相中并且使填料(C)容易偏向存在于共轭二烯系聚合物(a)相中,优选天然橡胶和共轭二烯系聚合物(a)彼此不相容。同样从该观点来看,共轭二烯系聚合物(a)优选苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)和聚丁二烯橡胶(BR)。

[0052] 共轭二烯系聚合物(a)优选具有丁二烯骨架。由于共轭二烯系聚合物(a)具有丁二烯骨架,橡胶组合物变软,并且当橡胶组合物用于胎面时,胎面的接地面积变得更大,并且因此进一步提高冰上性能。此处,具有丁二烯骨架的共轭二烯系聚合物(a)的实例包括聚丁二烯橡胶(BR)和苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR),并且从冰上性能的观点,特别优选包含聚丁二烯橡胶(BR)。此外,从提高滞后损耗和提高冰上性能的观点,更优选另外包含苯乙烯丁二烯橡胶。在包含苯乙烯丁二烯橡胶的情况下,从提高滞后损耗同时抑制橡胶组合物的过度刚性的观点,相对于橡胶组分,优选聚丁二烯橡胶的质量%为5~25质量%并且苯乙烯

丁二烯橡胶的质量%为5~25质量%。

[0053] 如上所述,至少一种共轭二烯系聚合物(a)为改性共轭二烯系聚合物。优选的是,在改性共轭二烯系聚合物中,共轭二烯系聚合物的末端为改性的。

[0054] 从对填料(C)(例如,二氧化硅)具有高亲和性的观点,对于改性共轭二烯系聚合物优选的是,共轭二烯系聚合物的末端用硅烷化合物改性。硅烷化合物的实例包括具有环氧丙氧基的硅烷化合物、烷氧基硅烷化合物、和炔氧基硅烷化合物。

[0055] 当共轭二烯系聚合物的末端用硅烷化合物改性时,改性共轭二烯系聚合物与二氧化硅的相互作用高,二氧化硅更多地分布在包含改性共轭二烯系聚合物的共轭二烯系聚合物(a)相中,并且在向共轭二烯系聚合物(a)相提供微观凹凸(micro-irregularities)的同时,其使共轭二烯系聚合物(a)相软化。由于该原因,当橡胶组合物用于轮胎的胎面中时,胎面的接地面积变得更大,使得轮胎的冰上性能得到提高。

[0056] 对于改性共轭二烯系聚合物,可以使用通过使用共轭二烯化合物作为单体而获得的共轭二烯化合物的聚合物或共聚物,或通过使用共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物作为单体而获得的共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物的共聚物。此外,也可以使用由那些(共)聚合物的分子末端和/或主链的改性产生的产物。具体地,作为已知的具有改性分子末端的改性共轭二烯系聚合物,可以列举W02003/029299、W02003/046020、JP 2004-513987 A、JP 11-29603 A、JP 2003-113202 A、和JP 6-29338 B2中公开的改性二烯系聚合物,并且作为已知的具有改性主链的改性二烯系聚合物,可以列举JP 2003-534426 A和JP 2002-201310 A中公开的改性二烯系聚合物。

[0057] 具有改性分子末端的改性共轭二烯系聚合物可以根据W02003/046020或JP 2007-217562 A中所述的方法通过使具有活性末端的共轭二烯系聚合物的末端与各种改性剂反应来制造。

[0058] 根据一个优选实施方案,具有改性分子末端的改性共轭二烯系聚合物可以根据W02003/046020或JP 2007-217562 A中所述的方法通过以下来制造:使其中顺式-1,4键含量为75%以上的具有活性末端的共轭二烯系聚合物的末端与硅烷化合物(例如,炔氧基硅烷化合物)反应,然后在与多元醇的部分羧酸酯反应的基础上进行稳定化。

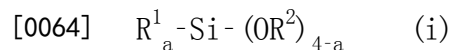
[0059] 具有环氧丙氧基的硅烷化合物的具体实例包括2-环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、2-环氧丙氧基乙基三乙氧基硅烷、(2-环氧丙氧基乙基)甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、和(3-环氧丙氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷,并且其中,特别优选3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷。

[0060] 此外,多元醇的部分羧酸酯是指多元醇和羧酸的酯,并且还是具有一个以上羟基的部分酯。具体地,优选使用具有4个以上的碳原子的糖类或改性糖类和脂肪酸的酯。酯的更优选实例包括(1)脂肪酸与多元醇的部分酯,特别是具有10~20个碳原子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(它可以任意为单酯、二酯、和三酯)、和(2)其中多元羧酸与高级醇的部分酯1~3个键合至多元醇的酯化合物。

[0061] 作为用作部分酯的原料的多元醇,优选使用具有至少3个羟基以及5或6个碳原子的糖类(其可以为氢化的或未氢化的)、二醇类、多羟基化合物等。此外,作为脂肪酸原料,使用具有10~20个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸,例如,硬脂酸、月桂酸、或棕榈酸。

[0062] 在多元醇与脂肪酸的部分酯中,优选脱水山梨醇脂肪酸酯,并且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。

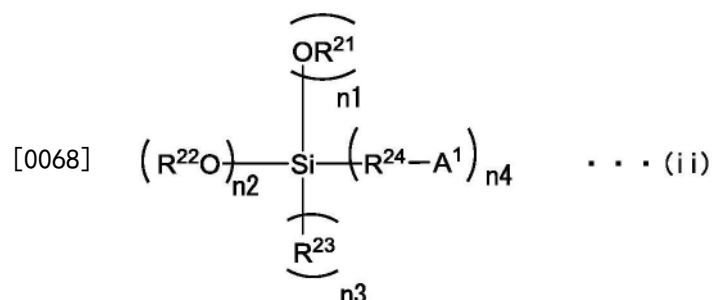
[0063] 虽然没有特别限定,但烷氧基硅烷化合物更优选由以下通式(i)表示的烷氧基硅烷化合物。



[0065] 在通式(i)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示具有1~20个碳原子的单价脂肪族烃基或具有6~18个碳原子的单价芳香族烃基,a为0~2的整数,并且当存在多个 OR^2 时,多个 OR^2 可以彼此相同或不同,并且活性质子不包含在分子中。

[0066] 由通式(i)表示的烷氧基硅烷化合物的具体实例包括四甲氧基硅烷、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、乙基三丙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丙基三丙氧基硅烷、丙基三异丙氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、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、二甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、和二乙烯基二乙氧基硅烷。其中,四乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷和二甲基二乙氧基硅烷为合适的。烷氧基硅烷化合物可以单独使用或其两种以上组合使用。

[0067] 烃氧基硅烷化合物优选由以下通式(ii)表示的烃氧基硅烷化合物。



[0069] 在通式(ii)中, $n_1+n_2+n_3+n_4=4$ (条件是 n_2 为1~4的整数并且 n_1 、 n_3 和 n_4 为0~3的整数)。

[0070] 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、(硫代)环氧基、异氰脲酸三烷基酯基、碳酸二烷基酯基、腈基、吡啶基、(硫代)酮基、(硫代)醛基、酰胺基、(硫代)羧酸酯基、(硫代)羧酸酯的金属盐、羧酸酐残基、羧酸酰卤化合物残基、和具有可水解基团的伯氨基或仲氨基、和具有可水解基团的巯基中的至少一种官能团。

[0071] 在其中 n_4 为2以上的情况下,多个 A^1 可以彼此相同或不同,并且 A^1 还可以为通过与Si结合形成环状结构的二价官能团。

[0072] R^{21} 为具有1~20个碳原子的单价脂肪族或脂环族烃基或具有6~18个碳原子的单价芳香族烃基,并且当 n_1 为2以上时,多个 R^{21} 可以彼此相同或不同。

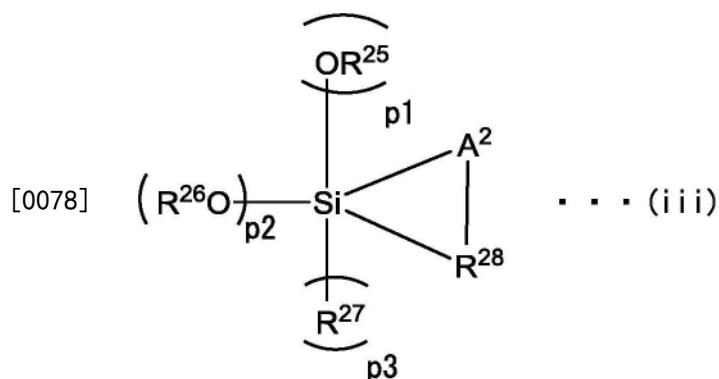
[0073] R^{23} 为具有1~20个碳原子的单价脂肪族或脂环族烃基、具有6~18个碳原子的单价芳香族烃基、或卤素原子,并且当 n_3 为2以上时,多个 R^{23} 可以彼此相同或不同。

[0074] R^{22} 为具有1~20个碳原子的单价脂肪族或脂环族烃基或具有6~18个碳原子的单价芳香族烃基,其中它们可以全部包含氮原子和/或硅原子。当 n_2 为2以上时,多个 R^{22} 可以彼此相同或不同,或可以全部一起形成环。

[0075] R^{24} 为具有1~20个碳原子的二价脂肪族或脂环族烃基、或具有6~18个碳原子的二价芳香族烃基,并且当 n_4 为2以上时,多个 R^{24} 可以彼此相同或不同。

[0076] 作为具有可水解基团的伯氨基或仲氨基或具有可水解基团的巯基的可水解基团,优选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。

[0077] 由通式(ii)表示的烃氧基硅烷化合物优选由以下通式(iii)表示的烃氧基硅烷化合物。



[0079] 在通式(iii)中, $p_1+p_2+p_3=2$ (条件是 p_2 为1~2的整数并且 p_1 和 p_3 为0~1的整数)。

[0080] A^2 为 NRa (Ra 为单价烃基、可水解基团或含氮有机基团)、或硫。

[0081] R^{25} 为具有1~20个碳原子的单价脂肪族或脂环族烃基或具有6~18个碳原子的单价芳香族烃基。

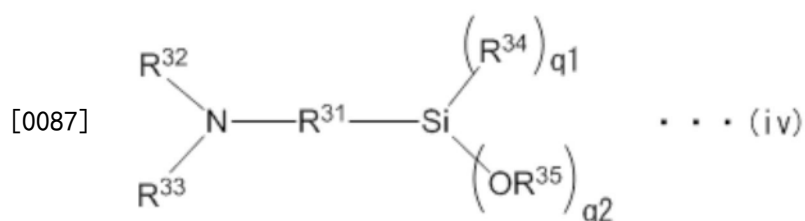
[0082] R^{27} 为具有1~20个碳原子的单价脂肪族或脂环族烃基、具有6~18个碳原子的单价芳香族烃基、或卤素原子。

[0083] R^{26} 为具有1~20个碳原子的单价脂肪族或脂环族烃基、具有6~18个碳原子的单价芳香族烃基、或含氮有机基团,其中它们可以全部含有氮原子和/或硅原子。当 p_2 为2时,多个 R^{26} 可以彼此相同或不同,或可以全部一起形成环。

[0084] R^{28} 为具有1~20个碳原子的二价脂肪族或脂环族烃基、或具有6~18个碳原子的二价芳香族烃基。

[0085] 作为可水解基团,优选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。

[0086] 由通式(ii)表示的烃氧基硅烷化合物优选由以下通式(iv)或通式(v)表示的烃氧基硅烷化合物。



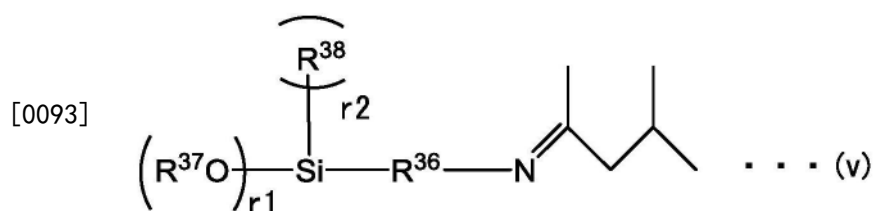
[0088] 在通式(iv)中, $q_1+q_2=3$ (条件是 q_1 为0~2的整数并且 q_2 为1~3的整数)。

[0089] R^{31} 为具有1~20个碳原子的二价脂肪族或脂环族烃基、或具有6~18个碳原子的二价芳香族烃基。

[0090] R^{32} 和 R^{33} 各自独立为可水解基团、具有1~20个碳原子的单价脂肪族或脂环族烃基、或具有6~18个碳原子的单价芳香族烃基。

[0091] R^{34} 为具有1~20个碳原子的单价脂肪族或脂环族烃基或具有6~18个碳原子的单价芳香族烃基,并且当 q_1 为2时,多个 R^{34} 可以彼此相同或不同。

[0092] R^{35} 为具有1~20个碳原子的单价脂肪族或脂环族烃基或具有6~18个碳原子的单价芳香族烃基,并且当 q_2 为2以上时,多个 R^{35} 可以彼此相同或不同。



[0094] 在通式(v)中, $r_1+r_2=3$ (条件是 r_1 为1~3的整数并且 r_2 为0~2的整数)。

[0095] R^{36} 为具有1~20个碳原子的二价脂肪族或脂环族烃基、或具有6~18个碳原子的二价芳香族烃基。

[0096] 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1~20个碳原子的单价脂肪族或脂环族烃基、或具有6~18个碳原子的单价芳香族烃基,并且当 r_1 为2以上时,多个 R^{37} 可以彼此相同或不同。

[0097] R^{38} 为具有1~20个碳原子的烃氧基、具有1~20个碳原子的单价脂肪族或脂环族烃基、或具有6~18个碳原子的单价芳香族烃基,并且当 r_2 为2时,多个 R^{38} 可以彼此相同或不同。

[0098] 由通式(v)表示的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。

[0099] 同时,具有改性主链的改性共轭二烯系聚合物可以通过以下方法来制造:例如,(1)其中使上述单体的(共)聚合物与含极性基团的单体进行接枝聚合的方法,(2)其中使上述单体与含极性基团的单体进行共聚的方法,(3)其中向上述单体的(共)聚合物中加入含极性基团的化合物的方法等。此外,使用含极性基团的单体的共聚可以通过乳液聚合、活性阴离子聚合或活性自由基聚合进行。上述单体和含极性基团的单体的共聚物可以为由选自共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物的单体与含极性基团的单体的嵌段共聚得到的共聚物。

[0100] 此外,关于(1)其中使共轭二烯化合物、芳香族乙烯基化合物等的(共)聚合物与含极性基团的单体进行接枝聚合的方法和(2)其中使共轭二烯化合物、芳香族乙烯基化合物等与含极性基团的单体进行共聚的方法,所使用的含极性基团的单体优选含极性基团的乙烯基系单体。此外,关于(3)其中向共轭二烯化合物、芳香族乙烯基化合物等的(共)聚合物中加入含极性基团的化合物的方法,所使用的含极性基团的化合物优选含极性基团的巯基化合物。此外,作为极性基团的具体实例,可以适当提及烷氧基甲硅烷基等。

[0101] 含极性基团的乙烯基系单体的具体实例包括(甲基)丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷[此处,“(甲基)丙烯酰氧基”表示丙烯酰氧基和/或甲基丙烯酰氧基,并且以下也是如此]、(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、和对三甲氧基甲硅烷基苯乙烯。这些单体可以单独使用或其两种以上组合使用。

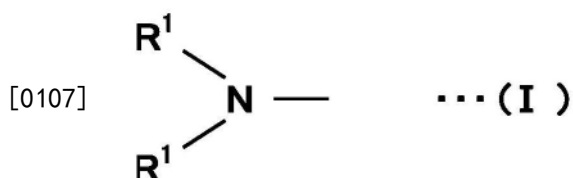
[0102] 此外,含极性基团的巯基化合物的具体实例包括3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基二甲基甲氧基硅烷、2-巯基乙基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基三乙氧基硅烷、巯基甲基甲基二乙氧基硅烷、和巯基甲基三甲氧基硅烷。这些化合物可以单独使用或其两种以上组合使用。

[0103] 此外,优选改性共轭二烯化合物的末端用含有锡原子(Sn)和氮原子(N)中的至少之一的化合物来改性。由于改性共轭二烯化合物用含有锡原子和氮原子中的至少之一的化合物来改性,因此进一步提高改性共轭二烯化合物与炭黑的相互作用,进一步提高炭黑在其中包含改性共轭二烯化合物的共轭二烯系聚合物(a)相中的分散性,并且进一步提高橡胶组合物的耐磨耗性。

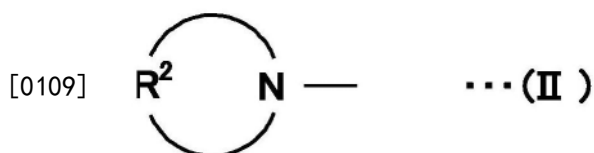
[0104] 其分子末端用含有锡原子(Sn)和氮原子(N)中的至少之一的化合物来改性的改性共轭二烯化合物可以通过以下方法来制造:例如,其中在通过使用含有锡原子和/或氮原子的聚合引发剂使上述单体进行活性聚合之后,用含有锡原子和/或氮原子的改性剂来改性聚合活性末端的方法。此外,活性聚合优选通过阴离子聚合来进行。

[0105] 在通过阴离子聚合来制造具有活性末端的(共)聚合物的情况下,氨基化锂化合物优选作为聚合引发剂。氨基化锂化合物的实例包括六亚甲基亚氨基锂、吡咯烷锂、哌啶锂、七亚甲基亚氨基锂、十二亚甲基亚氨基锂、二甲基氨基锂、二乙基氨基锂、二丙基氨基锂、二丁基氨基锂、二己基氨基锂、二庚基氨基锂、二辛基氨基锂、二-2-乙基己基氨基锂、二癸基氨基锂、N-甲基哌啶锂、乙基丙基氨基锂、乙基丁基氨基锂、甲基丁基氨基锂、乙基苄基氨基锂、和甲基苄乙基氨基锂。

[0106] 此外,作为上述氨基化锂化合物,式:Li-AM[在式中,AM为由以下式(I)表示的取代的氨基:



[0108] 其中R¹各自独立地表示具有1~12个碳原子的烷基、环烷基或芳烷基;或由以下式(II)表示的环状氨基:



[0110] 其中R²表示具有3~16个亚甲基的亚烷基、取代的亚烷基、氧化烯基、或N-烷基氨基-亚烷基。

[0111] 在上述式(I)中,R¹为具有1~12个碳原子的烷基、环烷基或芳烷基,并且具体地,可以适当提及甲基、乙基、丁基、辛基、环己基、3-苯基-1-丙基、异丁基等。此外,多个R¹可以彼此相同或不同。

[0112] 此外,在上述式(II)中,R²为具有3~16个亚甲基的亚烷基、取代的亚烷基、氧化烯基、或N-烷基氨基-亚烷基。此处,单取代至八取代的亚烷基包括在取代的亚烷基中,并且取代基的实例包括具有1~12个碳原子的直链或支链的烷基、环烷基、双环烷基、芳基和芳烷基。此外,作为R²的具体实例,优选三亚甲基、四亚甲基、六亚甲基、氧联二亚乙基、N-烷基氮杂二亚乙基、十二亚甲基、和十六亚甲基等。

[0113] 氨基化锂化合物可以在由仲胺和锂化合物初步制备后用于聚合反应,但也可以在聚合体系中生成。

[0114] 此处,除了二甲胺,二乙胺,二丁胺,二辛胺,二环己胺,或二异丁胺等以外,仲胺的实例还包括环状胺,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-氮杂环十七烷-9-烯(2-methyl-1-azacycloheptadec-9-ene)、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、和1,5,5-三甲基-3-氮杂双环[4.4.0]癸烷。

[0115] 此外,作为锂化合物,可以使用乙基锂、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、如二异丙基苯和丁基锂的反应产物等烃基锂。

[0116] 为了用改性剂对具有活性末端的(共)聚合物的活性末端进行改性,可以使用含有锡原子和氮原子中的至少之一的改性剂作为改性剂。

[0117] 作为含锡原子的改性剂(即,含锡化合物),优选由以下式(III)表示的含锡偶联剂:

[0118] $R^3_aSnX_b$ (III)

[0119] 其中 R^3 各自独立地选自由具有1~20个碳原子的烷基、具有3~20个碳原子的环烷基、具有6~20个碳原子的芳基、和具有7~20个碳原子的芳烷基组成的组；X各自独立地为氯或溴；a为0~3并且b为1~4，条件是a+b=4。用式(III)的含锡偶联剂改性的改性共轭二烯系聚合物具有至少一种锡-碳键。

[0120] 此处， R^3 的具体实例包括甲基、乙基、正丁基、新戊基、环己基、正辛基、和2-乙基己基。此外，作为式(III)的偶联剂，优选四氯化锡、 R^3SnCl_3 、 $R^3_2SnCl_2$ 、 R^3_3SnCl 等，并且特别优选四氯化锡。

[0121] 此外，作为含氮原子的改性剂(即，含氮化合物)，可以提及具有取代或未取代的氨基、酰胺基、亚氨基、咪唑基、腈基、或吡啶基等的含氮化合物，并且更具体地，可以提及N，N'-二甲基咪唑啉酮(即，1,3-二甲基-2-咪唑啉酮)、N-甲基吡咯烷酮、4-二甲基氨基亚苄基苯胺、4,4'-双(N,N-二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(N,N-二乙基氨基)二苯甲酮、4-(N,N-二甲基氨基)二苯甲酮、4-(N,N-二乙基氨基)二苯甲酮、[4-(N,N-二甲基氨基)苯基]甲乙酮、4,4'-双(1-六亚甲基亚氨基甲基)二苯甲酮、4,4'-双(1-吡咯烷基甲基)二苯甲酮、4-(1-六亚甲基亚氨基甲基)二苯甲酮、4-(1-吡咯烷基甲基)二苯甲酮、[4-(1-六亚甲基亚氨基)苯基]甲乙酮、或3-[N,N-甲基(三甲基甲硅烷基)氨基]丙基二甲基乙氧基硅烷等。

[0122] [共轭二烯系聚合物(B)]

[0123] 本发明的橡胶组合物包含未改性共轭二烯系聚合物(B)，其通过凝胶渗透色谱测量的按聚苯乙烯换算的重均分子量为5,000以上且小于40,000，并且其中共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量小于10%，共轭二烯化合物部分的乙烯基结合量为20%以上。此外，本发明的橡胶组合物中的共轭二烯系聚合物(B)的量为相对于100质量份的橡胶组分(A)为1~40质量份的量。

[0124] 当共轭二烯化合物部分的乙烯基结合量为20%以上时，共轭二烯系聚合物(B)更容易偏向存在于橡胶组分(A)中包含的天然橡胶相中。

[0125] 从使共轭二烯系聚合物(B)更容易偏向存在于天然橡胶相中的观点，共轭二烯系聚合物(B)中的共轭二烯化合物部分的乙烯基结合量优选30%以上、更优选40%以上、甚至更优选45%以上。此外，从抑制橡胶硬度增加的观点，共轭二烯系聚合物(B)中的共轭二烯化合物部分的乙烯基结合量优选70%以下、更优选65%以下、甚至更优选55%以下。

[0126] 由于相对于100质量份的橡胶组分(A)以1~40质量份存在的共轭二烯系聚合物(B)偏向存在于天然橡胶相中，因此橡胶组合物具有挠性，并且可以提高具有由橡胶组合物获得的硫化橡胶或胎面部的轮胎的冰上性能。

[0127] 此外，当相对于100质量份的橡胶组分(A)，共轭二烯系聚合物(B)的量小于1质量份时，橡胶组合物不能具有挠性。另一方面，当该量大于40质量份时，橡胶组合物的刚性受损，使得具有由橡胶组合物获得的硫化橡胶或胎面部的轮胎的耐磨耗性降低。

[0128] 从进一步提高具有由橡胶组合物获得的硫化橡胶或胎面部的轮胎的冰上性能，并且同时获得优异的冰上性能和优异的耐磨耗性的观点，相对于100质量份的橡胶组分(A)，共轭二烯系聚合物(B)的量优选5~35质量份、更优选10~30质量份、甚至更优选15~25质量份。

[0129] 共轭二烯系聚合物(B)具有低的分子量，因为即使当将橡胶组合物硫化时，也不与

橡胶组分(A)形成交联结构。具体地,通过凝胶渗透色谱测量的按聚苯乙烯换算的重均分子量(以下,也可简称为重均分子量)为5,000以上且小于40,000。

[0130] 当共轭二烯系聚合物(B)的重均分子量小于5,000时,可能的是,由于轮胎的由橡胶组合物获得的硫化橡胶或胎面部变得过软,因此耐摩耗性受损。另一方面,当共轭二烯系聚合物(B)的重均分子量为40,000以上时,可能的是,由于失去挠性,因此具有由橡胶组合物获得的硫化橡胶或胎面部的轮胎的冰上性能受损。

[0131] 从进一步提高具有由橡胶组合物获得的硫化橡胶或胎面部的轮胎的冰上性能,并且同时获得优异的冰上性能和优异的耐摩耗性的观点,共轭二烯系聚合物(B)的重均分子量优选6,000~30,000、更优选7,000~27,500、甚至更优选8,000~20,000。

[0132] 在共轭二烯系聚合物(B)中,共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量小于10%。当共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量为10%以上时,可能的是,由于失去橡胶组合物的挠性,因此具有由冰上性的橡胶组合物获得的硫化橡胶或胎面部的轮胎的冰上性能受损。

[0133] 在共轭二烯系聚合物(B)中,共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量优选5%以下、更优选3%以下、甚至更优选0%。

[0134] 此外,由于共轭二烯系聚合物(B)为未改性聚合物,难以与填料(C)具有相互作用,从而可以抑制填料(C)包含在天然橡胶相中。

[0135] 共轭二烯系聚合物(B)没有特别限定,只要其具有特定的重均分子量,将共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量抑制为小于一个恒定值,并且具有特定的乙烯基结合量即可,但共轭二烯系聚合物(B)优选共轭二烯化合物的均聚物或芳香族乙烯基化合物和共轭二烯化合物的共聚物。此处,作为单体的共轭二烯化合物的实例包括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、和1,3-己二烯,其中,优选1,3-丁二烯和异戊二烯。同时,作为单体的芳香族乙烯基化合物的实例包括苯乙烯、对甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯和乙烯基甲苯。

[0136] 作为共轭二烯系聚合物(B),优选聚丁二烯和聚异戊二烯中的任一种或它们两者,并且更优选聚丁二烯。此外,这些单体可以单独使用或其两种以上组合使用。

[0137] 在其中共轭二烯系聚合物(B)为芳香族乙烯基化合物-共轭二烯化合物共聚物的情况下,芳香族乙烯基化合物的结合量优选少于5质量%。当芳香族乙烯基化合物的结合量少于5质量%时,橡胶的硬度增加,从而可以抑制冰上性能的劣化。

[0138] 共轭二烯系聚合物(B)的制造方法没有特别限定,并且共轭二烯系聚合物(B)可以通过例如在对聚合反应惰性的烃溶剂中将作为单体的共轭二烯化合物单独聚合或将作为单体的芳香族乙烯基化合物和共轭二烯化合物的混合物聚合而获得。

[0139] 作为用于共轭二烯系聚合物(B)的合成的聚合引发剂,优选锂化合物,并且更优选正丁基锂。在其中锂化合物用作聚合引发剂的情况下,芳香族乙烯基化合物和共轭二烯化合物通过阴离子聚合来聚合。

[0140] 通过使用聚合引发剂的共轭二烯系聚合物(B)的制造方法,如上所述,没有特别限定。例如,共轭二烯系聚合物(B)可以通过在对聚合反应惰性的烃溶剂中聚合单体来制造。

[0141] 此处,对聚合反应惰性的烃溶剂的实例包括丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、环己烷、丙烯、1-丁烯、异丁烯、反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、2-己烯、苯、甲苯、二甲苯、和乙苯。这些可以单独使用,或其两种以上组合使用。

[0142] 有利的是在无规化剂的存在下进行聚合反应。

[0143] 使用无规化剂,可以控制(共)聚合物的共轭二烯化合物部分的微观结构,并且更具体地,无规化剂具有控制(共)聚合物的共轭二烯化合物部分的乙烯基结合量、使共聚物中的共轭二烯化合物单元和芳香族乙烯基化合物单元无规化等的活性。

[0144] 无规化剂的实例包括二甲氧基苯、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、二四氢呋喃基丙烷、三乙胺、吡啶、N-甲基吗啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、1,2-哌啶基乙烷、叔戊醇钾、叔丁醇钾和叔戊醇钠。这些无规化剂的用量优选在相对于每摩尔聚合引发剂为0.1~100摩尔当量的范围内。

[0145] 阴离子聚合优选通过溶液聚合来进行,并且聚合反应溶液中的单体的浓度优选在5~50质量%的范围内,并且更优选在10~30质量%的范围内。此外,当组合使用共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物时,单体混合物中的芳香族乙烯基化合物的含有率可以根据目标共聚物中的芳香族乙烯基化合物的量适当选择。此外,聚合模式没有特别限定,并且可以为间歇模式或连续模式。

[0146] 阴离子聚合的聚合温度优选在0~150℃的范围内,并且更优选在20~130℃的范围内。此外,虽然聚合可以在产生的压力下进行,但是通常优选在足以基本上保持所用单体为液相的压力下进行聚合。此处,在其中聚合反应在高于产生压力的压力下进行的情况下,优选使用惰性气体对反应体系加压。此外,关于用于聚合的单体、聚合引发剂、溶剂等的原料,还优选使用预先从其中除去如水、氧气、二氧化碳或质子性化合物等反应抑制物质的那些。

[0147] 共轭二烯系聚合物(B)的重均分子量、共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量、和共轭二烯化合物部分的乙烯基结合量可以根据用于聚合的单体的量、或聚合度等来调节。此外,共轭二烯系聚合物(B)中的共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量和共轭二烯化合物部分的乙烯基结合量(还可以称为共轭二烯系聚合物(B)的微观结构)可以通过红外方法(Morello方法)来获得。

[0148] [填料(C)]

[0149] 本发明的橡胶组合物包含填料(C)。

[0150] 由于对在橡胶组分(A)中包含的共轭二烯系聚合物(a)相中的改性共轭二烯系聚合物的相互作用,填料(C)容易偏向存在于共轭二烯系聚合物(a)相中。

[0151] 此处,描述“填料(C)偏向存在于共轭二烯系聚合物(a)相中”意指在本发明的橡胶组合物中包含的全部填料(C)中,大于50质量%的填料(C)存在于共轭二烯系聚合物(a)相中,并且填料(C)在共轭二烯系聚合物(a)相中的偏向存在可以通过扫描电子显微镜(SEM)观察橡胶组合物的截面来确定。

[0152] 填料(C)优选为容易赋予橡胶组合物以刚性的增强性填料,并且其实例包括,如二氧化硅、粘土、滑石、碳酸钙和氢氧化铝等无机填料以及炭黑。填料(C)的种类没有特别限定,并且任意填料可以选自通常用作橡胶用填料的那些,并且使用。然而,优选包含炭黑和二氧化硅中的两者或之一,并且更优选包含它们两者。

[0153] 在使用如二氧化硅等无机填料的情况下,还可以组合使用硅烷偶联剂。

[0154] (二氧化硅)

[0155] 本发明的橡胶组合物优选包含二氧化硅。

[0156] 二氧化硅的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)比表面积优选 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上,并且更优选

90m²/g以上。此外,CTAB比表面积优选350m²/g以下,并且更优选300m²/g以下。当二氧化硅的CTAB比表面积为50m²/g以上时,进一步提高耐摩耗性。另外,当二氧化硅的CTAB比表面积为350m²/g以下时,滚动阻力变小。

[0157] 二氧化硅没有特别限定,并且其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)、硅酸钙和硅酸铝。其中,优选湿式二氧化硅。这些种类的二氧化硅可以单独使用或其两种以上组合使用。

[0158] 相对于总计100质量份的橡胶组分(A),本发明的橡胶组合物中的二氧化硅的含量优选20质量份以上、更优选25质量份以上、甚至更优选30质量份以上,并且含量还优选60质量份以下、更优选50质量份以下。当将二氧化硅的含量设定为相对于总计100质量份的橡胶组分(A)为20质量份以上时,可以进一步提高冰上性能。此外,当将二氧化硅的含量设定为相对于总计100质量份的橡胶组分(A)为60质量份以下时,可以获得橡胶组合物的良好作业性。

[0159] (炭黑)

[0160] 本发明的橡胶组合物优选包含炭黑。

[0161] 炭黑增强由橡胶组分(A)形成的聚合物相来提高耐摩耗性。

[0162] 炭黑没有特别限定,并且其实例包括具有GPF、FEF、HAF、ISAF或SAF级的炭黑。这些种类的炭黑可以单独使用或其两种以上组合使用。

[0163] 相对于总计100质量份的橡胶组分(A),本发明的橡胶组合物中的炭黑的含量优选10质量份以上、更优选20质量份以上、甚至更优选30质量份以上,并且含量还优选60质量份以下、更优选50质量份以下。当将炭黑的含量设定为相对于总计100质量份的橡胶组分(A)为20质量份以上时,可以进一步提高耐摩耗性。此外,当将炭黑的含量设定为相对于总计100质量份的橡胶组分(A)为60质量份以下时,可以获得橡胶组合物的良好作业性。

[0164] 相对于总计100质量份的橡胶组分(A),本发明的橡胶组合物优选的是,二氧化硅的含量优选为20质量份以上,且炭黑的含量为20质量份以上。在该情况下,由于冰上性能通过以20质量份以上的量包含二氧化硅来进一步提高,并且耐摩耗性通过以20质量份以上的量包含炭黑来进一步提高,当将橡胶组合物施用于轮胎时,可以高度改善轮胎的冰上性能和耐摩耗性。

[0165] 此外,相对于总计100质量份的橡胶组分(A),二氧化硅和炭黑的总含量优选50质量份以上并且更优选60质量份以上。当相对于总计100质量份的橡胶组分(A),以50质量份以上的总量包含二氧化硅和炭黑的橡胶组合物用于轮胎的胎面时,进一步提高轮胎的冰上性能和耐摩耗性。

[0166] (硅烷偶联剂)

[0167] 本发明的橡胶组合物优选另外包含硅烷偶联剂。

[0168] 对于硅烷偶联剂,可以使用橡胶工业中通常使用的硅烷偶联剂。

[0169] [发泡剂]

[0170] 本发明的橡胶组合物优选另外包含发泡剂。

[0171] 当橡胶组合物包含发泡剂时,源自发泡剂的气泡在通过橡胶组合物的硫化制造硫化橡胶时,在硫化橡胶中形成。因此,当通过在胎面中使用包含发泡剂的橡胶组合物来制造轮胎时,由于胎面中的气泡产生的排水效果,可以进一步提高轮胎的冰上性能。

[0172] 发泡剂的具体实例包括偶氮二甲酰胺 (ADCA), 二亚硝基五亚甲基四胺 (DPT), 二亚硝基五苯乙烯四胺, 或苯磺酰肼衍生物, p, p' -氧代双苯磺酰肼 (OBSh), 产生二氧化碳的碳酸氢铵、碳酸氢钠和碳酸铵, 产生氮的亚硝基磺酰基偶氮化合物, N, N' -二甲基- N, N' -二亚硝基邻苯二甲酰胺, 甲苯磺酰肼, 对甲苯磺酰氨基脒, 和 p, p' -氧代双苯磺酰氨基脒。其中, 从制造加工性的观点, 优选偶氮二甲酰胺 (ADCA) 和二亚硝基五亚甲基四胺 (DPT), 并且更优选偶氮二甲酰胺 (ADCA)。这些发泡剂可以单独使用或其两种以上组合使用。

[0173] 橡胶组合物中的发泡剂的含量没有特别限定, 并且相对于100质量份的橡胶组分, 优选在0.1~30质量份的范围内, 并且更优选在1~20质量份的范围内。

[0174] 在其中发泡剂用于使硫化橡胶发泡的情况下, 作为发泡助剂, 优选组合使用尿素、硬脂酸锌、苯亚磺酸锌、或氧化锌等。这些可以单独使用或其两种以上组合使用。组合使用发泡助剂促进发泡反应并且提高反应完成度, 并且因此可以抑制经时的不必要的劣化。

[0175] 在将包含发泡剂的橡胶组合物硫化后获得的硫化橡胶的发泡率通常为1~50%, 并且优选5~40%。在其中混合发泡剂的情况下, 当发泡率过高时, 也扩大了橡胶表面上的空隙, 因此产生不具有足够接地面积的可能性。然而, 使发泡率落在上述范围内, 能够在确保产生作为排水沟有效地发挥作用的气泡的同时, 将气泡量维持在适当的水平, 因此耐久性不可能会损失。在该方面, 硫化橡胶的发泡率是指平均发泡率 V_s , 具体指通过以下式(1)计算的值。

[0176] $V_s = (\rho_0 / \rho_1 - 1) \times 100 (\%)$ (1)

[0177] 在式(1)中, ρ_1 表示硫化橡胶(发泡橡胶)的密度(g/cm^3)并且 ρ_0 表示硫化橡胶(发泡橡胶)的固相部的密度(g/cm^3)。

[0178] (亲水性短纤维)

[0179] 本发明的橡胶组合物优选包含亲水性短纤维。

[0180] 当橡胶组合物包含亲水性短纤维和发泡剂时, 在硫化期间由发泡剂产生的气体可以渗透到亲水性短纤维的内部, 并且形成具有与亲水性短纤维的形状对应的形状的气泡。此外, 通过被源自亲水性短纤维的树脂覆盖, 气泡的壁面被亲水化。由于该原因, 当通过在胎面中使用包含亲水性短纤维和发泡剂的橡胶组合物来制造轮胎时, 在使用轮胎时气泡的壁面露出在胎面表面, 因此提高了对水的亲和性并且气泡可以主动地吸收水。因此, 轮胎具有优异的排水性, 由此可以显著提高轮胎的冰上性能。

[0181] 用作亲水性短纤维的原料的亲水性树脂的实例包括乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯醇均聚物、聚(甲基)丙烯酸或其酯、聚乙二醇、羧基乙烯基共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、乙烯吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物和巯基乙醇。其中, 优选乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯醇均聚物和聚(甲基)丙烯酸, 并且特别优选乙烯-乙烯醇共聚物。

[0182] 还可以在亲水性短纤维的表面上形成被覆层, 该被覆层对橡胶组分(A)具有亲和性, 并且优选由熔点低于橡胶组合物的最高硫化温度的低熔点树脂构成。通过形成这样的被覆层, 在有效地维持亲水性短纤维对水的亲和性的同时, 获得被覆层与橡胶组分(A)之间的良好的亲和性, 因此提高短纤维在橡胶组分(A)中的分散性。此外, 由于低熔点树脂在硫化期间熔融而产生具有流动性的被覆层, 因此其有助于橡胶组分(A)和亲水性短纤维之间的粘合, 因此可以容易地实现具有良好的排水性和耐久性的轮胎。此外, 被覆层的厚度可以根据亲水性短纤维的含量或平均直径等来改变, 并且通常为0.001~10 μm , 并且优选0.001

~5 μ m。

[0183] 用于被覆层的低熔点树脂的熔点优选低于橡胶组合物的最高硫化温度。此外,最高硫化温度意指在橡胶组合物硫化期间橡胶组合物可以达到的最高温度。例如,在模具硫化的情况下,最高硫化温度意指橡胶组合物在从进入模具到从模具中排出冷却的期间橡胶组合物达到的最高温度。最高硫化温度可以例如通过在橡胶组合物中埋设热电偶来测量。低熔点树脂的熔点的上限虽然没有特别限定,但优选通过考虑上述来选择。通常,上限优选比橡胶组合物的最高硫化温度低10℃以上,并且更优选低20℃以上。此外,橡胶组合物的工业硫化温度通常为约最高190℃,但是,当将最高硫化温度设定为190℃时,低熔点树脂的熔点通常选在低于190℃的范围。熔点优选180℃以下,并且更优选170℃以下。

[0184] 作为低熔点树脂,优选聚烯烃系树脂,并且其实例包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚苯乙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及其离聚物树脂。

[0185] 亲水性短纤维的平均长度优选0.1~50mm、更优选1~7mm,并且平均直径优选1 μ m~2mm、更优选5 μ m~0.5mm。由于平均长度和平均直径在上述范围内,在短纤维当中不会有过多缠结,因此可以确保良好的分散性。

[0186] 相对于总计100质量份的橡胶组分(A),橡胶组合物中的亲水性短纤维的含量优选在0.1~100质量份的范围内、更优选在1~50质量份的范围内、甚至更优选在1~10质量份的范围内。通过将亲水性短纤维的含量设定在上述范围内,可以获得冰上性能和耐摩耗性之间良好的平衡。

[0187] 亲水性短纤维的表面还可以用表面活性剂、矿物油或蓖麻油等来被覆。通过具有这种被覆,在短纤维当中不会有过多缠结,因此可以确保良好的分散性。

[0188] (各种组分)

[0189] 本发明的橡胶组合物,在有上述的橡胶组分(A)、共轭二烯系聚合物(B)、和填料(C),根据需要所含有的硅烷偶联剂、发泡剂、亲水性短纤维的情况下,在不妨碍本发明目的的范围内,还可以适当选择并且包含如软化剂、树脂、加工性改良剂、硬脂酸、防老剂、氧化锌、硫化促进剂、硫化剂等橡胶工业中通常使用的各种组分。

[0190] [软化剂]

[0191] 本发明的橡胶组合物可以包含或不包含软化剂。

[0192] 通常,由于橡胶组合物包含软化剂,因此橡胶组合物的加工性得到提高,并且硫化橡胶具有挠性。然而,因为共轭二烯系聚合物(B)也具有软化剂的功能,可以接受的是,本发明的橡胶组合物不包含软化剂。另一方面,本发明的橡胶组合物还可以包含除了共轭二烯系聚合物(B)以外的软化剂。

[0193] 软化剂的实例包括如加工油、润滑油、环烷油、石蜡、流体石蜡、石油沥青和凡士林等石油系软化剂,如蓖麻油、亚麻籽油、菜籽油和棕榈油等脂肪油系软化剂,如蜂蜡、巴西棕榈蜡和羊毛脂等蜡。这些软化剂可以单独使用或其两种以上组合使用。

[0194] 相对于100质量份的橡胶组分,本发明的橡胶组合物中的软化剂的含量优选20质量份以下,并且更优选15质量份以下。

[0195] [树脂]

[0196] 本发明的橡胶组合物优选包含树脂。

[0197] 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、二环戊二烯树脂、和萘烯-芳香族化合物系树脂,并且这些树脂可以单独使用或其两种以上组合使用。

[0198] 本发明的橡胶组合物优选包含C₅系树脂或萘烯系树脂。当包含C₅系树脂或萘烯系树脂的橡胶组合物用于轮胎时,可以进一步提高轮胎的冰上性能。

[0199] C₅系树脂的实例包括通过从石油化学工业生产的、通过石脑油热降解获得的C₅馏分的(共)聚合而获得的脂肪族石油树脂。

[0200] 在C₅馏分中,包括如1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯和3-甲基-1-丁烯等烯烃系烃,和如2-甲基-1,3-丁二烯、1,2-戊二烯、1,3-戊二烯和3-甲基-1,2-丁二烯等二烯烃系烃等。此外,市售品也可以用作C₅系树脂。

[0201] 此外,相对于总计100质量份橡胶组分(A),C₅系树脂的含量虽然没有特别限定,但优选在5~50质量份的范围内、更优选在13~43质量份的范围内、甚至更优选在15~25质量份。当C₅系树脂的含量为5质量份以上时,充分提高了冰上性能,并且当含量为50质量份以下时,可以确保充分的耐摩耗性。

[0202] 另外,本发明的橡胶组合物还可以包含C₅-C₉系树脂。

[0203] 当包含C₅-C₉系树脂的橡胶组合物用于轮胎时,可以进一步提高轮胎的冰上性能。

[0204] C₅-C₉系树脂表示C₅-C₉系合成石油树脂,作为C₅-C₉系树脂,可以提及通过使用如AlCl₃和BF₃等Friedel-Crafts催化剂使源自石油的C₅-C₁₁馏分聚合而获得的固体聚合物,并且其更具体的实例包括以苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、茚等作为主要组分的共聚物。

[0205] 作为C₅-C₉系树脂,从与橡胶组分(A)的相容性的观点,优选具有少量C₉以上的组分的树脂。此处,描述“具有少量C₉以上的组分”是指C₉以上的组分小于树脂总量的50质量%,优选40质量%以下。作为C₅-C₉系树脂,可以使用市售品,并且其实例包括商品名“Quintone(商标)G100B”(由Zeon Corporation制造)和商品名“ECR213”(由ExxonMobil Chemical Company制造)。

[0206] 相对于总计100质量份的橡胶组分(A),C₅-C₉系树脂的含量虽然没有特别限定,但更优选在13~43质量份的范围内。当C₅-C₉系树脂的含量为13质量份以上时,充分提高了冰上性能,并且当含量为43质量份以下时,可以确保充分的耐摩耗性。

[0207] [橡胶组合物的制造方法]

[0208] 本发明的橡胶组合物的制造方法没有特别限定,但橡胶组合物可以例如通过将橡胶组分(A)、共轭二烯系聚合物(B)和填料(C)与根据需要适当选择的各种组分混合,然后进行混炼、加热、挤出等来制造。

[0209] <充气轮胎和无钉防滑轮胎>

[0210] 本发明的轮胎通过将本发明的橡胶组合物用于胎面部来获得。

[0211] 如上所述,由本发明的橡胶组合物得到的硫化橡胶具有进一步提高的冰上性能并且同时具有优异的冰上性能和优异的耐摩耗性,因此硫化橡胶适用于充气轮胎的胎面部,特别适用于无钉防滑轮胎。

[0212] 根据施用的轮胎的类型或构件,充气轮胎可以通过将未硫化橡胶组合物成形然后硫化而获得,或者可以通过首先具有经过预硫化步骤等获得的半硫化橡胶,使用半硫化橡胶进行成形,然后另外进行主硫化而获得。此外,关于充气轮胎中填充的气体,除了通常的

空气或具有调节的氧分压的空气以外,可以使用如氮气、氩气和氦气等惰性气体。

[0213] 实施例

[0214] 以下,通过实施例对本发明进行更详细的说明,但实施例是为了举例说明本发明,并不对本发明构成任何限制。

[0215] <橡胶组合物的制备>

[0216] [实施例1、3、6~10及13和比较例2、4及6~8]

[0217] 使用表2~表6中所示的混合配方,实施例和比较例的橡胶组合物通过使用普通的班伯里混合机按照第一混合步骤和最终混合步骤的顺序进行混合来制备。另外,在第一混合步骤完成后,首先从班伯里混合机中挤出混合物,其后将混合物再次加入至班伯里混合机中,并且进行最终混合步骤。另外,将第一混合步骤中的混合物的最高温度设定在170℃,并且将最终混合步骤中的橡胶组合物的最高温度设定在110℃。

[0218] [实施例2、4、5、11及12和比较例1、3及5]

[0219] 使用表2~表6中所示的混合配方,实施例和比较例的橡胶组合物通过使用普通的班伯里混合机按照第一混合步骤和最终混合步骤的顺序进行混合来制备。另外,在第一混合步骤完成后,首先从班伯里混合机中挤出混合物,其后将混合物再次加入至班伯里混合机中,并且进行最终混合步骤。另外,将第一混合步骤中的混合物的最高温度设定在170℃,并且将最终混合步骤中的橡胶组合物的最高温度设定在110℃。

[0220] <橡胶组合物的构成组分>

[0221] 表2~表6中的各组分的详情如下。

[0222] [橡胶组分]

[0223] 聚丁二烯橡胶:高-顺式聚丁二烯橡胶,商品名“UBEPOL 150L”,由Ube Industries,Ltd.制造,共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量:0%)

[0224] 改性聚丁二烯橡胶1:通过以下方法合成的改性聚丁二烯橡胶1

[0225] 改性聚丁二烯橡胶2:通过以下方法合成的改性聚丁二烯橡胶2

[0226] 苯乙烯丁二烯橡胶:通过以下方法合成的苯乙烯丁二烯橡胶(共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量:10%)

[0227] 改性苯乙烯丁二烯橡胶:通过以下方法合成的改性苯乙烯丁二烯橡胶

[0228] [填料、硅烷偶联剂、和油]

[0229] 炭黑:N134,由Asahi Carbon Co.,Ltd.制造,氮吸附比表面积(N_2SA)=146m²/g

[0230] 二氧化硅:由Tosoh Silica Corporation制造的商品名“Nipsil AQ”,CTAB比表面积=150m²/g,氮吸附比表面积(N_2SA)=200m²/g

[0231] 硅烷偶联剂:“Si69”,由Evonic Industries AG制造

[0232] 加工油:环烷系加工油,商品名“Diana process oil NS-24”,由Idemitsu Kosan Co.,Ltd.制造

[0233] [聚合物]

[0234] 聚合物1~7:下述的聚合物1~7

[0235] [各种组分]

[0236] 树脂:商品名“Escorez 1102”,由Tonen Chemical Corporation制造(C₅系树脂)

[0237] 防老剂:N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺

[0238] 亲水性短纤维:通过以下方法制造的亲水性短纤维

[0239] 硫化促进剂1:二硫化二-2-苯并噻唑 (MBTS)

[0240] 硫化促进剂2:N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (CBS)

[0241] 发泡剂:二亚硝基五亚甲基四胺 (DPT)

[0242] [改性聚丁二烯橡胶1]

[0243] (1) 催化剂的制备

[0244] 按照以下顺序将丁二烯的环己烷溶液 (15.2质量%) 7.11g、新癸酸钕的环己烷溶液 (0.56M) 0.59mL、甲基铝氧烷MAO (由Tosoh Akzo Corporation制造,“PMAO”) 的甲苯溶液 (3.23M,以铝浓度计) 10.32mL、和二异丁基氢化铝 (由KANTO CHEMICAL CO., INC. 制造) 的己烷溶液 (0.90M) 7.77mL加入至干燥的且氮气置换过的具有橡胶塞的100-mL玻璃瓶中,并且在室温下熟化2分钟,然后向其中加入二乙基氯化铝 (由KANTO CHEMICAL CO., INC. 制造) 的己烷溶液 (0.95M) 1.45mL并且在室温、间歇搅拌下熟化15分钟。由此获得的催化剂溶液中的钕浓度为0.011M (mol/L)。

[0245] (2) 具有改性活性末端的改性二烯系橡胶的制造

[0246] 将体积为900mL的具有橡胶塞的玻璃瓶干燥并且用氮气置换,并且向其中分别投入干燥和精制过的丁二烯的环己烷溶液和干燥的环己烷,以提供其中在瓶中保持丁二烯的12.5质量%环己烷溶液400g的状态。接下来,将上述制备的催化剂溶液2.28ml (以钕计为0.025mmol) 加入至瓶中,并且在50℃的热水浴中进行聚合1.0小时。

[0247] (3) 第一次改性处理

[0248] 作为第一改性剂的3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的己烷溶液 (1.0M) 以其为23.5 (相对于钕的摩尔当量) 的方式添加,随后在50℃下进行处理60分钟。

[0249] (4) 后续处理

[0250] 随后,将1.2mL脱水山梨醇三油酸酯作为多元醇的羧酸酯单独添加,并且在50℃下进行改性反应1小时之后,添加防老剂2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚) (NS-5) 的5%异丙醇溶液2mL以终止反应。然后,在含有微量NS-5的异丙醇中进行再沉淀,然后在转鼓式干燥器中进行干燥以获得具有改性活性末端的聚丁二烯橡胶 (改性聚丁二烯橡胶1)。获得的改性聚丁二烯橡胶1的玻璃化转变温度为-110℃。

[0251] 改性聚丁二烯橡胶1中的共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量通过红外方法 (Morello方法) 来获得,并且发现其为0%。

[0252] [改性聚丁二烯橡胶2]

[0253] (1) 未改性聚丁二烯的制造

[0254] 在氮气氛围下,将环己烷1.4kg、1,3-丁二烯250g、和2,2-二(4-氢呋喃基)丙烷 (0.285mmol) 以环己烷溶液的形式加入至5L的氮气置换过的高压釜中。向其中添加2.85mmol的正丁基锂 (BuLi),然后在装有搅拌器的50℃的热水浴中进行聚合4.5小时。1,3-丁二烯的反应转化率几乎为100%。将一部分聚合物溶液取出至包含1.3g的2,6-二叔丁基对甲酚的甲醇溶液中以终止聚合,然后通过汽提除去溶剂,并且使用辊在110℃下来干燥所得物,以获得改性前的聚丁二烯。

[0255] (2) 改性聚丁二烯橡胶2的制造

[0256] 将上述 (1) 中获得的聚合物溶液保持在50℃的温度下而不使聚合催化剂失活,向

其中添加具有受保护的伯氨基的N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷1, 129mg (3.364mmol), 以进行改性反应15分钟。

[0257] 随后,向其中添加作为缩合促进剂的四(2-乙基-1,3-己二醇)合钛8.11g,并且进一步搅拌混合物15分钟。

[0258] 最后,向反应后的聚合物溶液中添加作为金属卤素化合物的四氯化硅242mg,并且向其中添加2,6-二叔丁基对甲酚。然后将混合物进行汽提以除去溶剂并将受保护的伯氨基脱保护。用在110℃下调节的热辊来干燥橡胶,得到伯胺改性聚丁二烯(改性聚丁二烯橡胶2)。改性聚丁二烯橡胶2中的共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量通过红外方法(Morello方法)来获得,并且发现其为0%。

[0259] [苯乙烯丁二烯橡胶]

[0260] 将1,3-丁二烯的环己烷溶液和苯乙烯的环己烷溶液以1,3-丁二烯为67.5g和苯乙烯为7.5g这样的方式,加入至体积为800mL的干燥、氮气置换过的耐压密闭玻璃容器中。然后,向其中添加0.6mmol的2,2-二四氢呋喃基丙烷和0.8mmol的正丁基锂,在50℃下进行聚合1.5小时。在该情况下,聚合转化率几乎为100%。其后,向聚合体系中添加2,6-二叔丁基-对甲酚(BHT)(BHT浓度:5质量%)的异丙醇溶液2.0mL以终止反应,并且通过常规方法干燥所得产物以获得苯乙烯丁二烯橡胶。因此,乙烯基结合量为40质量%,结合苯乙烯量为10质量%。

[0261] [改性苯乙烯丁二烯橡胶]

[0262] 将1,3-丁二烯的环己烷溶液和苯乙烯的环己烷溶液以1,3-丁二烯为67.5g和苯乙烯为7.5g这样的方式,加入至体积为800mL的干燥、氮气置换过的耐压密闭玻璃容器中。然后,向其中添加0.6mmol的2,2-二四氢呋喃基丙烷和0.8mmol的正丁基锂,在50℃下进行聚合1.5小时。将0.72mmol的[N,N-双三甲基甲硅烷基]-(3-氨基-1-丙基)](甲基)(二甲氧基)硅烷添加至聚合转化率几乎为100%的聚合体系中,从而在50℃下进行改性反应30分钟。其后,向聚合体系中添加2,6-二叔丁基-对甲酚(BHT)(BHT浓度:5质量%)的异丙醇溶液2.0mL以终止反应,并且通过常规方法干燥所得产物以获得改性苯乙烯丁二烯橡胶。因此,乙烯基结合量为40质量%,结合苯乙烯量为10质量%。

[0263] [聚合物]

[0264] 如下获得聚合物1、3和6。

[0265] 此外,聚合物1、3和6的共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量(在表中,描述为“结合苯乙烯量”)和共轭二烯化合物部分的乙烯基结合量(在表中,描述为“乙烯基结合量”)通过红外方法(Morello方法)来获得。结果示于表1。此外,在以下表1中描述聚合物1、3和6的通过凝胶渗透色谱测量的按聚苯乙烯换算的重均分子量(在表中,描述为“重均分子量”),以及是否使用改性剂。

[0266] 此外,关于是否使用改性剂,“-”意指聚合物是在不使用改性剂的情况下聚合的未改性聚合物。

[0267] 如下获得聚合物2、4、5和7。

[0268] 此外,聚合物2、4、5和7的共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量(在表中,描述为“结合苯乙烯量”)和共轭二烯化合物部分的乙烯基结合量(在表中,描述为“乙烯基结合量”)通过红外方法(Morello方法)来获得。结果示于表1。此外,在以下表1中描述聚合物2、

4、5和7的通过凝胶渗透色谱测量的按聚苯乙烯换算的重均分子量(在表中,描述为“重均分子量”),以及是否使用改性剂。

[0269] 此外,关于是否使用改性剂,“-”意指聚合物是在不使用改性剂的情况下聚合的未改性聚合物。

[0270] (聚合物1)

[0271] 作为聚合物1,使用由CrayValley制造的Ricon134。

[0272] 测量聚合物1的微观结构(乙烯基结合量、结合苯乙烯量)和重均分子量(Mw)。由此,发现乙烯基结合量为24质量%,结合苯乙烯量为0质量%,Mw为15,000。

[0273] (聚合物2)

[0274] 将环己烷(300g)和1,3-丁二烯(40g)添加至体积为800mL的干燥、氮气置换过的耐压密闭玻璃容器中,然后向其中另外加入0.59mmol正丁基锂(n-BuLi)。其后,在50℃下进行聚合1.5小时。此时,聚合转化率几乎为100%。其后,向其中添加2,6-二叔丁基-对甲酚(BHT)(BHT浓度:5质量%)的异丙醇溶液0.5mL以终止聚合,并且通过常规方法干燥所得产物以获得聚合物2。

[0275] 测量聚合物2的微观结构(乙烯基结合量、结合苯乙烯量)和重均分子量(Mw)。由此,发现乙烯基结合量为25质量%,结合苯乙烯量为0质量%,Mw为25,000。

[0276] (聚合物3)

[0277] 作为聚合物3,使用由CrayValley制造的Ricon142。

[0278] 测量聚合物3的微观结构(乙烯基结合量、结合苯乙烯量)和重均分子量(Mw)。由此,发现乙烯基结合量为47质量%,结合苯乙烯量为0质量%,Mw为9,000。

[0279] (聚合物4)

[0280] 将环己烷(300g)、1,3-丁二烯(40g)和二四氢呋喃基丙烷(0.66mmol)添加至体积为800mL的干燥、氮气置换过的耐压密闭玻璃容器中,然后向其中另外加入1.02mmol正丁基锂(n-BuLi)。其后,在50℃下进行聚合1.5小时。此时,聚合转化率几乎为100%。其后,向其中添加2,6-二叔丁基-对甲酚(BHT)(BHT浓度:5质量%)的异丙醇溶液0.5mL以终止聚合,并且通过常规方法干燥所得产物以获得聚合物4。

[0281] 测量聚合物4的微观结构(乙烯基结合量、结合苯乙烯量)和重均分子量(Mw)。由此,发现乙烯基结合量为50质量%,结合苯乙烯量为0质量%,Mw为15,000。

[0282] (聚合物5)

[0283] 将环己烷(300g)、1,3-丁二烯(40g)和二四氢呋喃基丙烷(0.53mmol)添加至体积为800mL的干燥、氮气置换过的耐压密闭玻璃容器中,然后向其中另外加入0.59mmol正丁基锂(n-BuLi)。其后,在50℃下进行聚合1.5小时。此时,聚合转化率几乎为100%。其后,向其中添加2,6-二叔丁基-对甲酚(BHT)(BHT浓度:5质量%)的异丙醇溶液0.5mL以终止聚合,并且通过常规方法干燥所得产物以获得聚合物5。

[0284] 测量聚合物5的微观结构(乙烯基结合量、结合苯乙烯量)和重均分子量(Mw)。由此,发现乙烯基结合量为47质量%,结合苯乙烯量为0质量%,Mw为25,000。

[0285] (聚合物6)

[0286] 作为聚合物6,使用由Kuraray Co.,Ltd.制造的LBR305。

[0287] 测量聚合物6的微观结构(乙烯基结合量、结合苯乙烯量)和重均分子量(Mw)。由

此,发现乙烯基结合量为8质量%,结合苯乙烯量为0质量%, M_w 为26,000。

[0288] (聚合物7)

[0289] 将环己烷(300g)、1,3-丁二烯(40g)和二四氢呋喃基丙烷(0.66mmol)添加至体积为800mL的干燥、氮气置换过的耐压密闭玻璃容器中,然后向其中另外加入0.35mmol正丁基锂($n\text{-BuLi}$)。其后,在50℃下进行聚合1.5小时。此时,聚合转化率几乎为100%。其后,向其中添加2,6-二叔丁基-对甲酚(BHT)(BHT浓度:5质量%)的异丙醇溶液0.5mL以终止聚合,并且通过常规方法干燥所得产物以获得聚合物7。

[0290] 测量聚合物7的微观结构(乙烯基结合量、结合苯乙烯量)和重均分子量(M_w)。由此,发现乙烯基结合量为50质量%,结合苯乙烯量为0质量%, M_w 为45,000。

[0291] 表1

		聚合物 1	聚合物 2	聚合物 3	聚合物 4
结合苯乙烯量	%	0	0	0	0
乙烯基结合量	%	24	25	47	50
重均分子量($\times 10^3$)	-	15	25	9	15
改性剂是否存在	-	-	-	-	-
		聚合物 5	聚合物 6	聚合物 7	
结合苯乙烯量	%	0	0	0	
乙烯基结合量	%	47	8	50	
重均分子量($\times 10^3$)	-	25	26	45	
改性剂是否存在	-	-	-	-	

[0293] 聚合物1~5为未改性共轭二烯系共聚物,如上述表1所示,其通过凝胶渗透色谱测量的按聚苯乙烯换算的重均分子量为5,000以上且小于40,000,并且其中共轭二烯化合物部分的结合苯乙烯量小于10%,共轭二烯化合物部分的乙烯基结合量为20%以上,并且这些聚合物为本发明的共轭二烯系聚合物(B)。

[0294] [亲水性短纤维]

[0295] 根据JP 2012-219245A中公开的制备例3,通过使用2台双螺杆挤出机,将40质量份的聚乙烯[由Japan Polyethylene Corporation制造的Novatec HJ360(MFR 5.5,熔点132℃)]和40质量份的乙烯-乙烯醇共聚物[由Kuraray Co.,Ltd.制造的EVAL F104B(MFR 4.4,熔点183℃)]装入料斗中,并且分别同时从模头出口挤出,将根据常规方法获得的纤维切成2mm的长度。因此,制造了形成有由聚乙烯构成的被覆层的亲水性短纤维。

[0296] <橡胶组合物的硫化和硫化橡胶的评价>

[0297] 1. 储能模量(G')和损耗角正切($\tan\delta$)

[0298] [实施例1、3、6~10及13和比较例2、4及6~8]

[0299] 依照橡胶组合物在145℃下硫化33分钟,获得硫化橡胶。通过使用粘弹性测量装置ARES(由TA Instruments, Inc制造)在-20℃的温度、1%应变、15Hz频率的条件下,测量获得的硫化橡胶的储能模量(G')和损耗角正切($\tan\delta$)。结果示于表2~表6。

[0300] [实施例2、4、5、11及12和比较例1、3及5]

[0301] 依照橡胶组合物在145℃下硫化33分钟,获得硫化橡胶。通过使用粘弹性测量装置ARES(由TA Instruments, Inc制造)在-20℃温度、1%应变、15Hz频率的条件下,测量获得的

硫化橡胶的储能模量 (G') 和损耗角正切 ($\tan\delta$)。结果示于表2~表6。

[0302] <轮胎的制造和评价>

[0303] [实施例1、3、8及9和比较例2]

[0304] 通过在胎面中使用各实施例和各比较例的橡胶组合物,以常规方法来制造试验轮胎(轮胎尺寸195/65R15)。根据上述式(1)来计算所制造的轮胎的胎面的发泡率。接下来,对于同一轮胎,根据以下方法评价冰上性能和耐摩耗性,并且从它们两者的结果另外获得综合评价。结果示于表2~表6。

[0305] [实施例2、4~7及10~13和比较例1及3~8]

[0306] 通过在胎面中使用各实施例和各比较例的橡胶组合物,以常规方法来制造试验轮胎(轮胎尺寸195/65R15)。根据上述式(1)来计算所制造的轮胎的胎面的发泡率。接下来,对于同一轮胎,根据以下方法评价冰上性能和耐摩耗性,并且从它们两者的结果另外获得综合评价。结果示于表2~表6。

[0307] 2.冰上性能

[0308] [实施例1、3、8及9和比较例2]

[0309] 将各实施例和各比较例的四个试验轮胎安装在1600cc排气量级别的日本国产乘用车上以评价在-1℃的冰温度下的冰上制动性能。使用比较例4的试验轮胎作为对照,以其中冰上性能=(比较例4的试验轮胎的制动距离/除了比较例4以外的试验轮胎的制动距离) $\times 100$ 的指数值表示。指数值越大表示冰上性能越好。

[0310] [实施例2、4~7及10~13和比较例1及3~8]

[0311] 将各实施例和各比较例的四个试验轮胎安装在1600cc排气量级别的日本国产乘用车上以评价在-1℃的冰温度下的冰上制动性能。使用比较例4的试验轮胎作为对照,以其中冰上性能=(比较例4的试验轮胎的制动距离/除了比较例4以外的试验轮胎的制动距离) $\times 100$ 的指数值表示。指数值越大表示冰上性能越好。

[0312] 3.耐摩耗性

[0313] [实施例1、3、8及9和比较例2]

[0314] 在通过使用各实施例和各比较例的试验轮胎用实际车辆在铺砌路面上行驶10,000km之后,测量剩余的胎面花纹沟。进行摩耗1mm胎面所需的行驶距离的相对比较,并且通过使比较例4的试验轮胎的值为100,结果以指数值的形式示出。指数值越大表示耐摩耗性越好。

[0315] [实施例2、4~7及10~13和比较例1及3~8]

[0316] 在通过使用各实施例和各比较例的试验轮胎用实际车辆在铺砌路面上行驶10,000km之后,测量剩余的胎面花纹沟。进行摩耗1mm胎面所需的行驶距离的相对比较,并且通过使比较例4的试验轮胎的值为100,结果以指数值的形式示出。指数值越大表示耐摩耗性越好。

[0317] 4.综合评价(冰上性能和耐摩耗性之间的平衡)

[0318] [实施例1、3、8及9和比较例2]

[0319] 根据冰上性能的评价结果和耐摩耗性的评价结果,将各实施例和各比较例的试验轮胎的冰上性能和耐摩耗性之间的平衡以由(冰上性能的指数值+耐摩耗性的指数值)/2获得的值来评价。值越大表示对冰上性能和耐摩耗性之间的矛盾破坏越大。综合评价的值

为103以上表明同时获得了优异的冰上性能和优异的耐摩耗性。

[0320] [实施例2、4~7及10~13和比较例1及3~8]

[0321] 根据冰上性能的评价结果和耐摩耗性的评价结果,将各实施例和各比较例的试验轮胎的冰上性能和耐摩耗性之间的平衡以由(冰上性能的指数值+耐摩耗性的指数值)/2获得的值来评价。值越大表示对冰上性能和耐摩耗性之间的矛盾破坏越大。综合评价的值为103以上表明同时获得了优异的冰上性能和优异的耐摩耗性。

[0322] 表2

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
[0323]	配混	天然橡胶	50	50	50	50	50
		改性聚丁二烯橡胶1	50	50	50	50	50
		炭黑	35	35	35	35	35
		二氧化硅	35	35	35	35	35
		硅烷偶联剂	4	4	4	4	4
		聚合物1	20	-	-	-	-
		聚合物2	-	20	-	-	-
		聚合物3	-	-	20	-	-
		聚合物4	-	-	-	20	-
		聚合物5	-	-	-	-	20
		树脂	20	20	20	20	20
		硬脂酸	2	2	2	2	2
		氧化锌	2	2	2	2	2
		防老剂	2	2	2	2	2
	最终混合步骤	硫磺	2	2	2	2	2
		硫化促进剂1	1	1	1	1	1
		硫化促进剂2	1	1	1	1	1
		亲水性短纤维	2	2	2	2	2
		发泡剂	4	4	4	4	4
物性	发泡率	%	20	20	20	20	20
	-20℃下的储能模量	指数值	96	99	99	104	110
	-20℃下的损耗系数(tanδ)	指数值	105	109	111	111	110
评价	冰上性能	指数值	104	105	107	107	105
	耐摩耗性	指数值	106	106	105	105	106
	冰上性能和耐摩耗性之间的平衡	指数值	105	106	106	106	106

[0324] 表3

[0325]

			实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
配混	第一混合步骤	天然橡胶	45	60	60	60	60
		聚丁二烯橡胶	-	-	-	-	20
		改性聚丁二烯橡胶1	55	40	-	-	-
		改性聚丁二烯橡胶2	-	-	20	20	-
		改性苯乙烯聚丁二烯橡胶	-	-	20	20	20
		炭黑	35	35	35	35	35
		二氧化硅	35	35	35	35	35
		硅烷偶联剂	4	4	4	4	4
		聚合物1	20	20	20	-	-
		聚合物3	-	-	-	20	20
		树脂	20	20	20	20	20
		硬脂酸	2	2	2	2	2
		氧化锌	2	2	2	2	2
		防老剂	2	2	2	2	2
	最终混合步骤	硫磺	2	2	2	2	2
		硫化促进剂1	1	1	1	1	1
		硫化促进剂2	1	1	1	1	1
		亲水性短纤维	2	2	2	2	2
		发泡剂	4	4	4	4	4
物性	发泡率	%	20	20	20	20	20
	-20℃下的储能模量	指数值	95	102	101	103	109
	-20℃下的损耗系数(tanδ)	指数值	104	108	118	120	115
评价	冰上性能	指数值	104	105	113	115	111
	耐摩耗性	指数值	106	105	99	98	95
	冰上性能和耐摩耗性之间的平衡	指数值	105	105	106	107	103

[0326] 表4

[0327]

				实施 例11	实施 例12	实施 例13	比较 例1	比较 例2	比较 例3
配混	第一 混合 步骤	天然橡胶	质量份	50	50	50	50	50	50
		聚丁二烯橡胶		-	-	-	50	-	-
		改性聚丁二烯橡胶1		50	50	50	-	50	50
		炭黑		35	35	35	35	35	35
		二氧化硅		35	35	35	35	35	35
		硅烷偶联剂		4	4	4	4	4	4
		加工油		-	-	10	20	20	30
		聚合物3		-	-	10	-	-	-
		聚合物4		20	20	-	-	-	-
		树脂		20	20	20	20	20	20
		硬脂酸		2	2	2	2	2	2
		氧化锌		2	2	2	2	2	2
		防老剂		2	2	2	2	2	2
	最终 混合 步骤	硫磺		2	2	2	2	2	2
		硫化促进剂1		1	1	1	1	1	1
		硫化促进剂2		1	1	1	1	1	1
		亲水性短纤维		2	2	2	2	2	2
		发泡剂		2.5	5	4	4	4	4
物性	发泡率		%	10	30	20	20	20	20
	-20℃下的储能模量		指数值	110	98	96	101	97	92
	-20℃下的损耗系数(tanδ)		指数值	111	111	106	97	97	99
评价	冰上性能		指数值	101	118	105	93	97	99
	耐摩耗性		指数值	110	97	102	95	99	93
	冰上性能和耐摩耗性之间的平衡		指数值	106	108	104	94	99	97

[0328] 表5

[0329]

				比较例4	比较例5
配混	第一混合 步骤	天然橡胶	质量份	50	50
		改性聚丁二烯橡胶1		50	50
		炭黑		35	35
		二氧化硅		35	35
		硅烷偶联剂		4	4
		聚合物6		20	-
		聚合物7		-	20
		树脂		20	20
		硬脂酸		2	2
		氧化锌		2	2
		防老剂		2	2
	最终混合 步骤	硫磺		2	2
		硫化促进剂1		1	1
		硫化促进剂2		1	1
		亲水性短纤维		2	2
		发泡剂		4	4
物性		发泡率	%	20	20
		-20℃下的储能模量	指数值	106	115
		-20℃下的损耗系数(tanδ)	指数值	100	96
评价		冰上性能	指数值	100	89
		耐摩耗性	指数值	100	102
		冰上性能和耐摩耗性之间的平衡	指数值	100	96

[0330] 表6

[0331]

			比较例 6	比较例 7	比较例 8
配混	第一混合步骤	天然橡胶	60	60	40
		聚丁二烯橡胶	20	20	-
		改性聚丁二烯橡胶1	-	-	60
		苯乙烯丁二烯橡胶	20	20	-
		炭黑	35	35	35
		二氧化硅	35	35	35
		硅烷偶联剂	4	4	4
		聚合物1	20	-	20
		聚合物3	-	20	-
		树脂	20	20	20
		硬脂酸	2	2	2
		氧化锌	2	2	2
		防老剂	2	2	2
	最终混合步骤	硫磺	2	2	2
		硫化促进剂1	1	1	1
		硫化促进剂2	1	1	1
		亲水性短纤维	2	2	2
		发泡剂	4	4	4
物性	发泡率	%	20	20	20
	-20℃下的储能模量	指数值	122	123	96
	-20℃下的损耗系数(tanδ)	指数值	101	102	102
评价	冰上性能	指数值	99	100	98
	耐摩耗性	指数值	87	86	105
	冰上性能和耐摩耗性之间的平衡	指数值	93	93	102

[0332] 从表2～表6所示的实施例的结果可以看出,通过使用根据本发明的橡胶组合物,轮胎可以具有优异的冰上性能,并且还具有良好的冰上性能和耐摩耗性之间的平衡。

[0333] 产业上的可利用性

[0334] 本发明的橡胶组合物可以用作轮胎,特别是无钉防滑轮胎的胎面橡胶。此外,本发明的轮胎作为无钉防滑轮胎是有用的。