



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 110869433 A

(43)申请公布日 2020.03.06

(21)申请号 201880044993.9

(22)申请日 2018.05.23

(30)优先权数据

2017-139988 2017.07.19 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/019780 2018.05.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/017067 JA 2019.01.24

(71)申请人 住友橡胶工业株式会社

地址 日本国兵库县神户市中央区胁浜町3
丁目6番9号

(72)发明人 宫崎达也

(74)专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

代理人 陈剑华

(51)Int.Cl.

C08L 9/00(2006.01)

B60C 1/00(2006.01)

B60C 11/00(2006.01)

C08C 19/25(2006.01)

C08K 3/06(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

C08K 5/36(2006.01)

C08L 93/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书24页

(54)发明名称

胎面用橡胶组合物和充气轮胎

(57)摘要

本发明提供了一种行驶初始阶段的湿抓地性能和拉伸性能优异的胎面用橡胶组合物,以及一种包含该胎面用橡胶组合物的充气轮胎。本发明涉及一种胎面用橡胶组合物,该组合物包含:二烯系橡胶;二氧化硅;以及硫和/或含硫化合物,该胎面用橡胶组合物满足以下关系式(1)至(3): $EB/M300 \geq 50$ (1); $M100 \geq 1.7\text{Mpa}$ (2);以及 $EB \geq 500\%$ (3)。

1. 一种胎面用橡胶组合物，
所述胎面用橡胶组合物包含：
二烯系橡胶；
二氧化硅；以及
硫和含硫化合物中的至少一种，
所述胎面用橡胶组合物满足以下关系式(1)至(3)：
 $EB/M300 \geq 50$ (1)；
 $M100 \geq 1.7\text{Mpa}$ (2)；以及
 $EB \geq 500\%$ (3)。
2. 根据权利要求1所述的胎面用橡胶组合物，其中，所述胎面用橡胶组合物满足以下关系式(1A)至(3A)：
 $EB/M300 \geq 70$ (1A)；
 $M100 \geq 2.0\text{Mpa}$ (2A)；以及
 $EB \geq 550\%$ (3A)。
3. 根据权利要求1或2所述的胎面用橡胶组合物，
其中，所述二烯系橡胶包含改性丁苯橡胶和改性聚丁二烯橡胶中的至少一种。
4. 根据权利要求1或2所述的胎面用橡胶组合物，
其中，所述二烯系橡胶包含烷氧基甲硅烷基改性丁苯橡胶。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的胎面用橡胶组合物，其中，所述胎面用橡胶组合物包含含硫低聚物和松香系树脂中的至少一种。
6. 一种轮胎，具有胎面，其中，
所述胎面的至少一部分满足以下关系式(1)至(3)：
 $EB/M300 \geq 50$ (1)；
 $M100 \geq 1.7\text{Mpa}$ (2)；以及
 $EB \geq 500\%$ (3)。

胎面用橡胶组合物和充气轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及胎面用橡胶组合物和充气轮胎。

背景技术

[0002] 通常将以拉伸强度和断裂伸长率 (elongation at break) 表示的破坏能 ($TB \times EB \times 0.5$) 或断裂伸长率 (EB) 用作轮胎的耐切割掉块性 (cut and chip resistance) 的指标。例如, 使用以下标准: 认为 EB 为 450% 以上会得到良好的耐切割掉块性。

[0003] 还认为抓地性能包括以下三个因素: (1) 迟滞摩擦力 (hysteresis friction force); (2) 牵引力; (3) 与路面的实际接触面积。为了测量最有贡献的迟滞摩擦力, 通常使用利用橡胶的粘弹性 (例如, $\tan\delta$ (特别是在潮湿条件下)) 的技术。测量牵引力的技术利用渗出至轮胎表面的粘附材料的粘附力。已经认识到, 针对干燥条件下的赛车用轮胎, 牵引力做出与迟滞摩擦力可比的贡献。尚未对与路面的实际接触面积进行充分研究。特别地, 推测实际接触面积对行驶初始阶段的抓地性能有很高贡献。在干燥条件和潮湿条件下分别使用 20°C 至 100°C 时的 $\tan\delta$ 值和 -10°C 至 10°C 时的 $\tan\delta$ 值。期望提供在考虑到因素 (1)、(2) 和 (3) 的同时初始湿抓地性能优异的轮胎以及这种轮胎的指标。

发明内容

技术问题

[0004] 本发明旨在解决上述问题, 并提供一种行驶初始阶段的湿抓地性能和拉伸性能优异的胎面用橡胶组合物, 以及一种包括该胎面用橡胶组合物的充气轮胎。

解决技术问题的技术方案

[0005] 本发明涉及一种胎面用橡胶组合物, 该组合物包含:

二烯系橡胶;

二氧化硅; 以及

硫和含硫化合物中的至少一种,

胎面用橡胶组合物满足以下关系式 (1) 至 (3):

$EB/M300 \geq 50$ (1);

$M100 \geq 1.7\text{Mpa}$ (2); 以及

$EB \geq 500\%$ (3)。

[0006] 优选地, 上述橡胶组合物满足以下关系式 (1A) 至 (3A):

$EB/M300 \geq 70$ (1A);

$M100 \geq 2.0\text{Mpa}$ (2A); 以及

$EB \geq 550\%$ (3A)。

[0007] 优选地, 上述二烯系橡胶包含改性丁苯橡胶和改性聚丁二烯橡胶中的至少一种。

优选地, 上述二烯系橡胶包含烷氧基甲硅烷基 (alkoxysilyl) 改性丁苯橡胶。

[0008] 优选地, 上述橡胶组合物包含含硫低聚物和松香系树脂中的至少一种。

本发明还涉及一种充气轮胎,该充气轮胎包括含有上述橡胶组合物的胎面。

优选地,上述橡胶组合物包含含硫低聚物和松香系树脂中的至少一种。

[0009] 本发明还涉及一种轮胎,该轮胎具有胎面,该胎面的至少一部分满足以下关系式(1)至(3):

$$EB/M300 \geq 50 \quad (1);$$

$$M100 \geq 1.7 \text{Mpa} \quad (2); \text{以及}$$

$$EB \geq 500\% \quad (3)。$$

本发明的有益技术效果

[0010] 本发明的胎面用橡胶组合物包含二烯系橡胶、二氧化硅以及硫和/或含硫化合物,并且满足上述关系式(1)至(3)。此种胎面用橡胶组合物可以提供行驶初始阶段的湿抓地性能和拉伸性能优异的充气轮胎。

具体实施方式

[0011] 本发明的胎面用橡胶组合物包含二烯系橡胶、二氧化硅以及硫和/或含硫化合物,并且满足以下关系式(1)至(3):

$$EB/M300 \geq 50 \quad (1);$$

$$M100 \geq 1.7 \text{Mpa} \quad (2); \text{以及}$$

$$EB \geq 500\% \quad (3)。$$

具有这些特征,可以提供优异的行驶初始阶段的湿抓地性能、拉伸性能、耐切割掉块性和操纵稳定性。

[0012] 认为关系式(1)至(3)所表示参数的意义(即,产生这些效果的机理)如下。

如前所述,断裂伸长率(EB)被用作各种性能的指标。然而,尚无技术使用断裂伸长率(EB)与300%模量(M300)的比率。低M300意味着在300%伸长率下的抗力低,即,用较小的力容易变形。因此,认为胎面表面与路面的实际接触面积增加。另一方面,认为高M300导致硬轮胎被放置在剑山(pin frog)(花插座(flower holder))上的形象(image),从而导致实际接触面积减小。例如,在轮胎行驶的初始阶段,轮胎温度低至约环境温度,通常橡胶难以与路面骨料的微小凹凸接触。因此,难以获得来自橡胶与路面之间的粘附力的抓地性能。然而,减少M300被认为增加了实际接触面积和粘附力,从而有助于改善初始抓地。

[0013] 还认为,高EB提供优异的拉伸性能,因此提供耐切割掉块性,并且高100%模量(M100)可得到良好的操纵稳定性。如上所述,认为当橡胶组合物具有满足关系式(2)和(3)的EB和M100并且进一步满足关系式(1)(特别是通过降低M300)时,它具有大的实际接触面积,从而提供了优异的行驶初始阶段的湿抓地性能(基于驾驶员对抓地的感官评价,总体的行驶初始阶段的湿抓地性能,包括直行抓地、转弯抓地、快速转向以避免危险时的抓地以及紧急制动时的减速率)。

[0014] 相反,简单降低Hs(或M100)会使得橡胶容易追随微小变形,但在转弯过程中可能引起大的橡胶的倾斜变形,使橡胶的一部分与表面分开,从而减少了面积增加的效果。因此,它不适合作为行驶初始阶段的湿抓地性能的指标。

[0015] 例如,可以通过以下方法来满足关系式(1)至(3):(a)使用二氧化硅用改性丁苯橡胶和/或二氧化硅用改性聚丁二烯橡胶的方法;(b)使用含硫低聚物作为硫(硫化剂)的方

法；(c) 使用可高度分散的树脂(芳香族改性萘烯树脂, 苯并呋喃-茚树脂等) 作为树脂的方法；(d) 使用可以与硫均匀交联的松香系树脂的方法；或(e) 使用二氧化硅作为主要填料同时增加填料含量的方法(例如, 二氧化硅含量为95质量份以上, 填料含量以橡胶组合物总量为100质量%计为37质量%以上)。这些方法可以单独或组合使用。

[0016] 认为可以通过方法(a)至(e)满足关系式(1)至(3)的原因如下。

(a) 当使用二氧化硅用改性丁苯橡胶和/或二氧化硅用改性聚丁二烯橡胶时, 聚合物在混炼过程中与二氧化硅表面的OH基结合, 改善二氧化硅分散性并使聚合物和二氧化硅一体化。因此, 满足关系式(1)至(3)。

[0017] (b) 当使用含硫低聚物时, 与聚合物高度相容且分子量与聚合物分子量接近的该低聚物被均匀地掺入到聚合物中, 形成元素硫并且进一步形成硫/促进剂/锌/脂肪酸复合体, 其使得能够在聚合物分子之间形成均匀的交联, 从而使得M300降低。因此, 满足关系式(1)至(3)。

[0018] (c) 当使用可高度分散的树脂时, 该树脂并未封闭聚合物中的二烯系结合部位, 并且允许元素硫接近二烯系结合部位, 从而使得M300降低。因此, 满足关系式(1)至(3)。

[0019] (d) 当使用松香系树脂时, 松香的COOH部分可以吸附硫, 将元素硫均匀地配送到聚合物中, 从而使得M300降低。因此, 满足关系式(1)至(3)。

[0020] (e) 当使用二氧化硅作为主要填料同时增加填料含量时, 具有破坏聚合物聚集体作用的填料降低了聚合物分子的自聚集, 聚合物和填料的体积比例变得接近彼此, 从而得到更均匀的交联。因此, 满足关系式(1)至(3)。

[0021] 上述橡胶组合物(硫化橡胶组合物)满足以下关系式(1)。

$$EB/M300 \geq 50 \quad (1)$$

当EB[%]/M300[MPa]的比率为50[%/MPa]以上时, 胎面表面与路面的实际接触面积趋于增加, 获得优异的行驶初始阶段的湿抓地性能。EB/M300优选为55以上, 更优选为70以上, 还更优选为75以上。EB/M300的上限没有限定, 但优选为300以下, 更优选为250以下。对于具有花纹的普通轮胎, 还更优选为200以下。

[0022] 上述橡胶组合物(硫化橡胶组合物)满足以下关系式(2)。

$$M100 \geq 1.7 \text{ Mpa} \quad (2)$$

当M100为1.7MPa以上时, 趋于获得良好的操纵稳定性、行驶初始阶段的湿抓地性能以及拉伸性能。M100优选为2.0MPa以上, 更优选为2.2MPa以上。M100的上限没有限定, 但优选为4.0MPa以下, 更优选为3.5MPa以下。

[0023] 上述橡胶组合物(硫化橡胶组合物)满足以下关系式(3)。

$$EB \geq 500\% \quad (3)$$

当EB为500%以上时, 趋于获得良好的耐切割掉块性以及耐裂纹生长性。EB优选为520%以上, 更优选为540%以上, 还更优选为550%以上。EB的上限没有限定, 但优选为1000%以下, 更优选为800%以下, 还更优选为700%以下。

[0024] EB(断裂伸长率)、M300(300%模量)和M100(100%模量)根据实施例中所述的JIS K6251:2010, 在硫化橡胶组合物上测定。

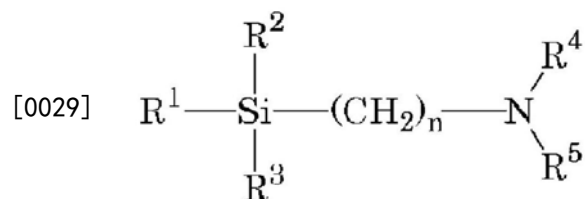
[0025] 上述橡胶组合物中使用的二烯系橡胶没有限定。其示例包括: 异戊二烯系橡胶(例如, 聚异戊二烯橡胶(IR)、环氧化聚异戊二烯橡胶、氢化聚异戊二烯橡胶、接枝化聚异戊二

烯橡胶、天然橡胶 (NR)、脱蛋白天然橡胶 (DPNR)、高纯度天然橡胶 (UPNR)、环氧化天然橡胶 (ENR)、氢化天然橡胶 (HNR) 和接枝化天然橡胶) ; 丁苯橡胶 (SBR) ; 聚丁二烯橡胶 (BR) ; 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶 (SIBR) ; 氯丁橡胶 (CR) ; 以及丙烯腈丁二烯橡胶 (NBR)。这些可以单独使用, 也可以将这些中的两种以上组合使用。考虑到性能 (例如行驶初始阶段的湿抓地性能和拉伸性能), 在这些橡胶中, 优选 SBR、BR 和异戊二烯系橡胶。优选使用 BR 和 SBR 的组合。特别优选为改性 BR 和/或改性 SBR。这些可以单独使用, 也可以将这些中的两种以上组合使用。

[0026] 改性 BR 优选为二氧化硅用改性低顺式 BR。二氧化硅用改性低顺式 BR (用能与二氧化硅相互作用的化合物进行了改性的低顺式 BR) 可为任意的用具有能与二氧化硅相互作用的官能团的化合物进行了改性的低顺式 BR, 优选地, 该官能团含有选自氮、氧和硅中的至少一种原子。其示例包括: 通过用具有上述官能团的化合物 (改性剂) 改性 BR 的至少一个链末端来制备的链末端改性低顺式 BR; 主链上具有上述官能团的主链改性低顺式 BR; 以及在主链和链末端均具有上述官能团的主链和链末端改性低顺式 BR (例如, 其中主链具有上述官能团并且至少一个链末端用上述改性剂进行了改性的主链和链末端改性低顺式 BR)。优选为链末端改性低顺式 BR。

[0027] 上述官能团的示例包括: 氨基、酰胺基、烷氧基甲硅烷基、异氰酸酯基、亚氨基、咪唑基、脲基、醚基、羰基、氧羰基、巯基 (sulfide group)、二巯基 (disulfide group)、磺酰基、亚磺酰基、硫代羰基、铵基、酰亚胺基、联亚氨基 (hydrazo group)、偶氮基、重氮基、羧基、腈基、吡啶基、烷氧基、羟基、氧基和环氧基。这些官能团可被取代。在这些官能团中, 优选伯氨基、仲氨基或叔氨基 (特别是缩水甘油基氨基)、环氧基、羟基、烷氧基 (优选为 C1-C6 烷氧基) 和烷氧基甲硅烷基 (优选为 C1-C6 烷氧基甲硅烷基), 这是因为它们对于改善燃料经济性和湿抓地性能非常有效。

[0028] 链末端改性低顺式 BR 优选为烷氧基甲硅烷基改性 BR (用含烷氧基甲硅烷基的改性剂进行了改性的 BR), 特别优选为用下式表示的化合物进行了改性的低顺式 BR (S 改性低顺式 BR) :



式中, R^1 、 R^2 和 R^3 相同或不同, 各自表示烷基、烷氧基、甲硅烷氧基、缩醛基、羧基 ($-\text{COOH}$)、巯基 ($-\text{SH}$) 或它们的衍生物; R^4 和 R^5 相同或不同, 各自表示氢原子或烷基, 并且 R^4 和 R^5 可彼此键合, 与氮原子形成环结构; n 表示整数。

[0030] 上述 S 改性低顺式 BR 的示例包括: JP 2010-111753 A 中描述的那些。

[0031] R^1 、 R^2 和 R^3 各自合适地为烷氧基, 优选为 C1-C8 烷氧基, 更优选为 C1-C4 烷氧基。 R^4 和 R^5 各自合适地为烷基, 优选为 C1-C3 烷基。符号 n 优选为 1 至 5, 更优选为 2 至 4, 还更优选为 3。在 R^4 和 R^5 彼此键合, 与氮原子形成环结构的情况下, 该环结构优选为 4~8 元环。术语“烷氧基”还包括环烷氧基 (例如, 环己氧基) 和芳氧基 (例如, 苯氧基、苄氧基)。

[0032] 上式表示的化合物的具体示例包括:

2-二甲基氨基乙基三甲氧基硅烷、
 3-二甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、
 2-二甲基氨基乙基三乙氧基硅烷、
 3-二甲基氨基丙基三乙氧基硅烷、
 2-二乙基氨基乙基三甲氧基硅烷、
 3-二乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、
 2-二乙基氨基乙基三乙氧基硅烷,以及
 3-二乙基氨基丙基三乙氧基硅烷。

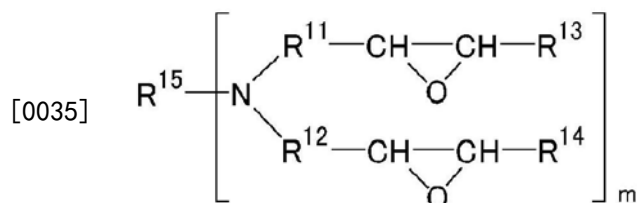
在这些化合物中,优选:

3-二甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、
 3-二甲基氨基丙基三乙氧基硅烷和

3-二乙基氨基丙基三甲氧基硅烷,这是因为它们可以很好地改善上述性能。这些可以单独使用,也可以将这些中的两种以上组合使用。

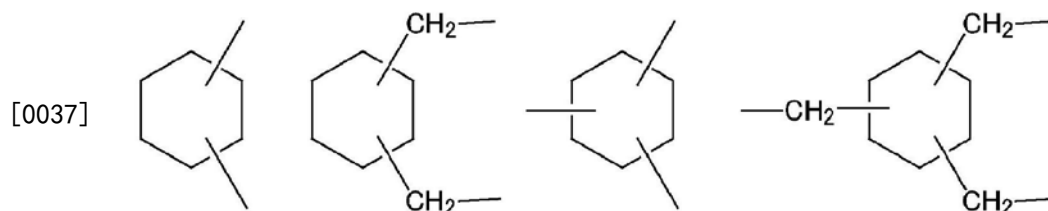
[0033] 可以通过JPH06-53768B、JPH06-57767B等中记载的公知方法,用上式表示的化合物(改性剂)对聚丁二烯橡胶进行改性。例如,可以通过使聚丁二烯橡胶与该化合物接触来完成改性。更具体地,可以通过以下方法进行改性:通过阴离子聚合制备聚丁二烯橡胶,然后将预定量的该化合物添加到橡胶溶液中,使该化合物与聚丁二烯橡胶的聚合末端(活性末端)反应。

[0034] 链末端改性低顺式BR还优选为用分子中具有缩水甘油基氨基的低分子量化合物进行了改性的低顺式聚丁二烯橡胶。例如,它可以合适地为用下式表示的低分子量化合物进行了改性的低顺式聚丁二烯橡胶:



式中, R^{11} 和 R^{12} 相同或不同,各自表示可具有选自醚基和叔胺基中的至少一种基团的C1-C10烷基; R^{13} 和 R^{14} 相同或不同,各自表示氢原子或可具有选自醚基和叔胺基中的至少一种基团的C1-C20烷基; R^{15} 表示可具有选自醚基、叔胺基、环氧基、羰基和卤素基团中的至少一种基团的C1-C20烷基; m 表示1到6的整数。

[0036] R^{11} 和 R^{12} 各自优选为C1-C10亚烷基,更优选为C1-C3亚烷基。 R^{13} 和 R^{14} 各自优选为氢原子。 R^{15} 的示例包括C3-C20烷基,优选为C6-C10烷基,更优选为C8烷基。 R^{15} 优选为下式表示的环烷基或亚环烷基,更优选为下式表示的亚环烷基。



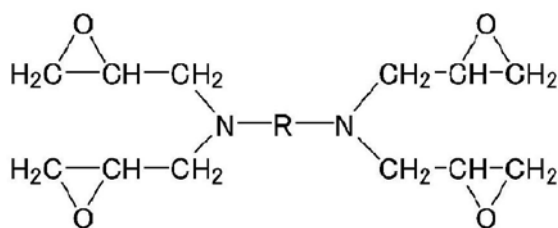
[0038] 符号 m 优选为2至3。上式表示的化合物的合适示例包括:四缩水甘油基间二甲苯二胺、四缩水甘油基氨基二苯甲烷、四缩水甘油基对苯二胺、二缩水甘油基氨基甲基环己烷和

四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷。

[0039] 用分子中具有缩水甘油基氨基的低分子量化合物进行了改性的低顺式聚丁二烯橡胶更优选为：用分子中具有缩水甘油基氨基的低分子量化合物和该低分子量化合物的二聚体或以上的低聚物的混合物进行了改性的低顺式聚丁二烯橡胶(A改性低顺式BR)。A改性低顺式BR的示例包括：JP 2009-275178 A中描述的那些。

[0040] 上述低聚物优选为上述低分子量化合物的二聚体至十聚体。上述低分子量化合物是分子量为1,000以下的有机化合物，它可以合适地为由下式表示的化合物：

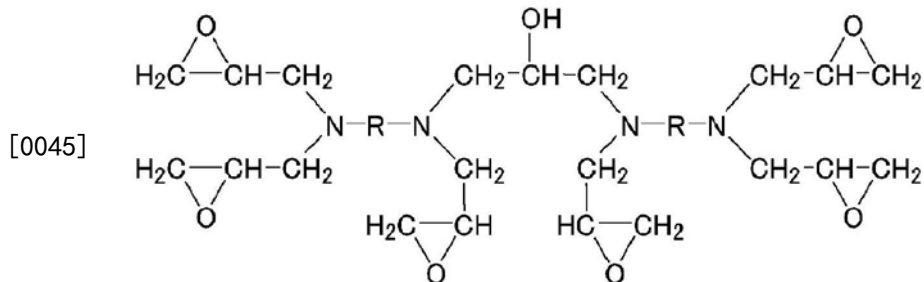
[0041]



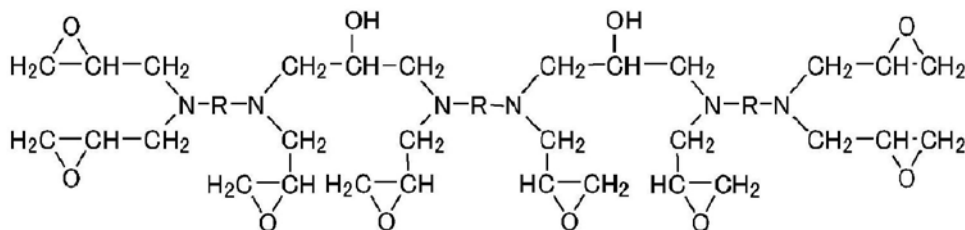
[0042] 式中,R表示二价烃基、或者含有选自由下述极性基团构成的组中的至少一种极性基团的二价有机基团：含氧极性基团,例如醚基、环氧基和酮基；含硫极性基团,例如硫醚基(thioether group)和硫酮基；以及含氮极性基团,例如叔氨基和亚氨基。二价烃基可为饱和或不饱和的直链、支链或环状的基团。二价烃基的示例包括：亚烷基、亚烯基和亚苯基。具体示例包括：亚甲基、亚乙基、亚丁基、亚环己基、1,3-双(亚甲基)-环己烷基、1,3-双(亚乙基)-环己烷基、邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、间二甲苯基、对二甲苯基和双(亚苯基)-甲烷基。

[0043] 上式表示的低分子量化合物的具体示例包括：四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基间二甲苯二胺、4,4'-亚甲基-双(N,N-二缩水甘油基苯胺)、1,4-双(N,N-二缩水甘油基氨基)环己烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基对苯二胺、4,4'-双(二缩水甘油基氨基)二苯甲酮、4-(4-缩水甘油基哌嗪基)-(N,N-二缩水甘油基)苯胺和2-[2-(N,N-二缩水甘油基氨基)乙基]-1-缩水甘油基吡咯烷。在这些化合物中,优选四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷。

[0044] 上述低聚物组分的合适示例包括：由下式表示的二聚体和由下式表示的三聚体。



[0046]



[0047] 在用上述低分子量化合物和上述低聚物的混合物进行改性的情况下,改性剂(混合物)优选包含:以该改性剂(混合物)为100质量%计,75至95质量%的上述低分子量化合物和25至5质量%的上述低聚物。

[0048] 改性剂中低分子量化合物与低聚物组分的比率可以通过GPC测定。

具体地,选择可以分析从低分子量化合物到低聚物组分的样品的色谱柱,使用该色谱柱进行分析。对于测得的峰,从来自低分子量化合物的峰的高分子量侧的第一个拐点绘制一条垂直线,然后确定低分子量侧组分的面积与高分子量侧组分的面积比。该面积比相当于低分子量化合物与低聚物组分的比率。

对低聚物组分的高分子量侧的峰进行积分直至下述点:当相对于聚苯乙烯标准品测定分子量时,对应于达到该低分子量化合物的分子量的10倍以下的分子量的点;或者,如果在对应于达到该低分子量化合物的分子量的10倍以下的分子量的点之前组分峰达到0的话,则为组分峰达到0的点。

[0049] 改性剂与具有活性末端的聚丁二烯之间的反应可以通过使改性剂与聚合物的活性末端反应来进行,其中具有活性末端的聚丁二烯通过使用聚合引发剂(例如锂化合物)的阴离子聚合来合成。可以根据上述改性方法,用分子中具有缩水甘油基氨基的低分子量化合物、或者该化合物与该化合物的低聚物的混合物对聚丁二烯橡胶进行改性。

[0050] 二氧化硅用改性低顺式BR的顺式含量优选为50质量%以下,更优选为45质量%以下,还更优选为40质量%以下。当将该顺式含量调节至50质量%以下时,趋于以更高速率将二氧化硅用改性基团附加于聚合物,从而促进与二氧化硅的相互作用。该顺式含量的下限没有限定,但优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上。当将该顺式含量调节至10质量%以上时,趋于获得良好的断裂伸长率。

[0051] 二氧化硅用改性低顺式BR的乙烯基含量优选为35质量%以下,更优选为30质量%以下。当将乙烯基含量调节至35质量%以下时,趋于获得良好的断裂伸长率EB。该乙烯基含量的下限没有限定,但优选为1质量%以上,更优选为10质量%以上。

[0052] 二氧化硅用改性低顺式BR的重均分子量(Mw)优选为200,000以上,更优选400,000以上。当将Mw调节至200,000以上时,趋于获得良好的断裂伸长率。Mw优选为900,000以下,更优选为700,000以下。当将Mw调节至900,000以下时,趋于获得良好的分散性和充足的断裂伸长率。

[0053] 本文中,聚合物的顺式含量(顺式1,4-丁二烯单元含量)和乙烯基含量(1,2-丁二烯单元含量)可以通过红外吸收光谱法进行测定。重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)可以使用凝胶渗透色谱仪(GPC)(购自东曹株式会社的GPC-8000系列,检测器:差示折光计,色谱柱:购自东曹株式会社的TSKGEL SUPERMULTIPORE HZ-M)进行测定,并用聚苯乙烯标准品进行校准。

[0054] 以二烯系橡胶为100质量%计,二氧化硅用改性低顺式BR的量优选为8质量%以上,更优选为10质量%以上,还更优选为12质量%以上。该量优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,还更优选为25质量%以下。当将该量调节在上述范围内时,趋于获得充足的断裂伸长率。

[0055] 其他BR橡胶的非限制性示例包括轮胎工业中通常使用的那些,例如:高顺式BR,例如购自日本瑞翁株式会社的BR1220和购自宇部兴产株式会社的BR150B;含有1,2-间同立构聚丁二烯晶体 (SPB) 的BR,例如均购自宇部兴产株式会社的VCR412和VCR 617;以及使用稀土催化剂合成的聚丁二烯橡胶(稀土催化的BR)。其他示例包括:改性聚丁二烯橡胶,例如,已用锡化合物进行改性的锡改性聚丁二烯橡胶(锡改性BR(炭黑用改性BR)),例如,使用锂引发剂聚合并且乙烯基键含量为5至50质量%、 M_w/M_n 为2.0以下、锡原子含量为50至3,000ppm的锡改性BR。在这些BR橡胶中,优选稀土催化的BR。

[0056] 术语“稀土催化的BR”指使用稀土催化剂合成的聚丁二烯橡胶,其特征在于高顺式含量和低乙烯基含量。稀土催化的BR可为轮胎生产中常用的一种。

[0057] 所用的稀土催化剂可以为已知的稀土催化剂。其示例包括含有镧系稀土化合物、有机铝化合物、铝氧烷或含卤素化合物的催化剂,该催化剂可选地含有Lewis碱。在这些催化剂中,特别优选使用含Nd化合物作为镧系稀土化合物的钕(Nd)系催化剂。

[0058] 镧系稀土化合物的示例包括原子序数为57至71的稀土金属的卤化物、羧酸盐、醇化物、硫醇化物和酰胺。在这些催化剂中,如上所述,优选Nd系催化剂,这是因为它们可使所得BR具有高顺式含量和低乙烯基含量。

[0059] 有机铝化合物的示例包括由式 $AlR^aR^bR^c$ 表示的化合物,其中, R^a 、 R^b 和 R^c 相同或不同,各自表示氢原子或C1-C8烷基。铝氧烷的示例包括:无环铝氧烷和环状铝氧烷。含卤素化合物的示例包括:由式 $AlX_kR^d_{3-k}$ 表示的卤化铝,其中,X表示卤素原子, R^d 表示C1-C20烷基、芳基或芳烷基,并且k是1、1.5、2或3;卤化锶,例如 Me_3SrCl 、 Me_2SrCl_2 、 $MeSrHCl_2$ 和 $MeSrCl_3$;金属卤化物,例如四氯化硅、四氯化锡和四氯化钛。Lewis碱可用于镧系稀土化合物的络合(complexation),合适的示例包括:乙酰丙酮、酮类和醇类。

[0060] 在丁二烯的聚合中,上述稀土催化剂可在有机溶剂(例如,正己烷、环己烷、正庚烷、甲苯、二甲苯或苯)中以溶液形式使用,或者可负载在适当的载体(例如二氧化硅、氧化镁或氯化镁)上。关于聚合条件,聚合可为溶液聚合或本体(bulk)聚合,优选聚合温度为-30℃至150℃,聚合压力可根据其他条件适当地进行选择。

[0061] 上述稀土催化的BR的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)的比率(M_w/M_n)优选为1.2以上,更优选为1.5以上。当将比率调节至下限以上时,趋于获得良好的加工性。 M_w/M_n 优选为5以下,更优选为4以下,还更优选为3以下,特别优选为2以下,最优选为1.9以下。当将 M_w/M_n 调节至上限以下时,趋于获得良好的拉伸性能。

[0062] 上述稀土催化的BR的 M_w 优选为200,000以上,更优选为250,000以上,另优选为900,000以下,更优选为600,000以下。此外,上述稀土催化的BR的 M_n 优选为100,000以上,更优选为150,000以上,另优选为800,000以下,更优选为700,000以下。当将 M_w 和 M_n 各自调节至下限以上时,趋于获得良好的拉伸性能。当将 M_w 和 M_n 各自调节至上限以下时,趋于获得良好的加工性。

[0063] 上述稀土催化的BR的顺式含量优选为90质量%以上,更优选为93质量%以上,还

更优选为95质量%以上。当将该顺式含量调节至下限以上时,趋于获得良好的拉伸性能。

[0064] 上述稀土催化的BR的乙烯基含量优选为1.8质量%以下,更优选为1.0质量%以下,还更优选为0.5质量%以下,特别优选为0.3质量%以下。当将该乙烯基含量调节到上限以下时,趋于获得良好的拉伸性能。

[0065] 在橡胶组合物包含稀土催化的BR的情况下,以二烯系橡胶为100质量%计,稀土催化的BR的量优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,还更优选为12质量%以上。当将该量调节至下限以上时,趋于获得良好的断裂伸长率。该量优选为40质量%以下,更优选为35质量%以下,还更优选为30质量%以下。当将该量调节至上限以下时,趋于获得良好的拉伸性能。

[0066] 以二烯系橡胶为100质量%计,橡胶组合物中BR的量优选为8质量%以上,更优选为10质量%以上,还更优选为15质量%以上。当将该量调节至下限以上时,趋于获得良好的拉伸性能。该量优选为60质量%以下,更优选为40质量%以下,还更优选为30质量%以下。当将该量调节至上限以下时,趋于获得良好的断裂伸长率EB。

[0067] 可以使用任何类型的SBR,其示例包括:乳液聚合的SBR(E-SBR)、溶液聚合的SBR(S-SBR)和已用能够与二氧化硅相互作用的化合物改性的二氧化硅用改性丁苯橡胶(二氧化硅用改性SBR)。在这些SBR中,优选二氧化硅用改性SBR。

[0068] 二氧化硅用改性SBR可为与上述二氧化硅用改性BR相对应的SBR,上述二氧化硅用改性BR的骨架组分即聚丁二烯橡胶被丁苯橡胶代替。特别地,二氧化硅用改性SBR优选为烷氧基甲硅烷基改性SBR(用含烷氧基甲硅烷基的改性剂进行了改性的SBR),特别优选为用与S改性低顺式BR有关的上述式表示的化合物进行了改性的聚丁二烯橡胶(S-改性SBR)。适合使用S改性S-SBR(JP 2010-111753A中描述的改性SBR),其通过用该式表示的化合物对溶液聚合的丁苯橡胶(S-SBR)的聚合末端(活性末端)进行改性来制备。

[0069] 二氧化硅用改性SBR的结合苯乙烯含量优选为40质量%以下,更优选为35质量%以下,还更优选为30质量%以下,另优选为15质量%以上,更优选为23质量%以上。

苯乙烯含量通过 ^1H -NMR测定。

[0070] 在橡胶组合物包含二氧化硅用改性SBR的情况下,以二烯系橡胶为100质量%计,二氧化硅用改性SBR的量优选为8质量%以上,更优选为15质量%以上,还更优选为20质量%以上。该量的上限没有限定,可为100质量%,但优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下,还更优选为72质量%以下,特别优选为70质量%以下。

[0071] 以二烯系橡胶为100质量%计,橡胶组合物中SBR的量为25质量%以上,优选为30质量%以上,更优选为35质量%以上。SBR的量为100质量%以下,优选为90质量%以下,更优选为85质量%以下。

[0072] 可以使用任何类型的二氧化硅,包括例如干法二氧化硅(无水二氧化硅)和湿法二氧化硅(含水二氧化硅)。优选湿法二氧化硅(含水二氧化硅),这是因为它具有大量的硅烷醇基。市售的二氧化硅的示例包括德固赛(Degussa)公司、罗地亚(Rhodia)公司、东曹硅化工株式会社(Tosoh Silica Corporation)、日本索尔维(Solvay Japan)株式会社和株式会社德山(Tokuyama Corporation)的产品。这些可以单独使用,也可以将这些中的两种以上组合使用。

[0073] 二氧化硅的氮吸附比表面积(N_2SA)优选为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $115\text{m}^2/\text{g}$ 以上,还

更优选为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上。当将该 N_2SA 调节至下限以上时,趋于获得良好的抓地性能。该 N_2SA 还优选为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $270\text{m}^2/\text{g}$ 以下,还更优选为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下。 N_2SA 在上限以下的二氧化硅趋于分散良好。

根据ASTM D3037-93,通过BET法对二氧化硅的 N_2SA 进行测定。

[0074] 以二烯系橡胶为100质量份计,橡胶组合物中二氧化硅的量优选为50质量份以上,更优选为80质量份以上,还更优选为90质量份以上。当如上调节该量时,趋于获得充足的补强性和良好的行驶初始阶段的湿抓地性能。该量的上限没有限定,但优选为200质量份以下,更优选为150质量份以下,还更优选为140质量份以下。当将该量调节至上限以下时,二氧化硅趋于更好地分散。

[0075] 含有二氧化硅的橡胶组合物优选还含有硅烷偶联剂。

可以使用橡胶工业中常规与二氧化硅一起使用的任何类型的硅烷偶联剂。其示例包括:

硫化物系硅烷偶联剂,例如,

双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、

双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、

双(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)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、

双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)三硫化物、

双(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)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)二硫化物、

双(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)二硫化物、

双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、

双(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)二硫化物、

双(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)二硫化物、

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、

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,以及

甲基丙烯酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯单硫化物;

巯基系硅烷偶联剂,例如,3-巯基丙基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基三乙氧基硅烷以及均购自迈图(Momentive)公司的NXT和NXT-Z;乙烯基系硅烷偶联剂,例如乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷;氨基系硅烷偶联剂,例如3-氨基丙基三乙氧基硅烷和3-氨基丙基三甲氧基硅烷;环氧丙氧基系硅烷偶联剂,例如 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷和 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷;硝基系硅烷偶联剂,例如3-硝基丙基三甲氧基硅烷和3-硝基丙基三乙氧基硅烷;以及氯系硅烷偶联剂,例如3-氯丙基三甲氧基硅烷和3-氯丙基三乙氧基硅烷。市售的硅烷偶联剂的示例包括德固赛公司、迈图公司、信越有机硅株式会社(Shin-Etsu Silicone)、东京化成工业株式会社、AZmax株式会社和道康宁东丽株式会社(Dow Corning Toray Co., Ltd.)的产品。这些可以单独使用,也可以将这些中的两种以上组合使用。考虑到上述性能的平衡,在这些硅烷偶联剂中,优选硫化物系硅烷偶联剂或巯基系硅烷

偶联剂。

[0076] 在含有硅烷偶联剂的橡胶组合物中,相对于100质量份的二氧化硅,硅烷偶联剂的量优选为2质量份以上,更优选为5质量份以上。当将其量调节至下限以上时,所添加的硅烷偶联剂趋于产生其效果。另外,该量优选为20质量份以下,更优选为15质量份以下。当将该量调节至上限以下时,趋于产生与添加量相当的效果,趋于获得良好的混炼时的加工性。

[0077] 橡胶组合物可包含其他填料,例如炭黑、碳酸钙、滑石、氧化铝、粘土、氢氧化铝和云母。考虑到行驶初始阶段的湿抓地性能和拉伸性能,在这些填料中,橡胶组合物优选包含炭黑。

[0078] 可以使用任何类型的炭黑。其示例包括:N134、N110、N220、N234、N219、N339、N330、N326、N351、N550和N762。例如,所用炭黑可为旭碳株式会社(Asahi Carbon Co.,Ltd.)、卡博特日本株式会社(Cabot Japan K.K.)、东海碳素株式会社(Tokai Carbon Co.,Ltd.)、三菱化学株式会社、狮王株式会社、新日化碳株式会社(NSCC Carbon Co.,Ltd.)或Columbia Carbon公司的商品。这些可以单独使用,也可以将这些中的两种以上组合使用。

[0079] 炭黑的氮吸附比表面积(N_2SA)优选为 $50m^2/g$ 以上,更优选为 $80m^2/g$ 以上,还更优选为 $100m^2/g$ 以上。当该 N_2SA 在下限以上时,趋于获得良好的行驶初始阶段的湿抓地性能。另外,该 N_2SA 优选为 $300m^2/g$ 以下,更优选为 $150m^2/g$ 以下,还更优选为 $130m^2/g$ 以下。 N_2SA 在上限以下的炭黑趋于分散良好。

本文中,根据ASTM D2414-93对炭黑的DBP吸收量进行测量。

[0080] 相对于100质量份的二烯系橡胶,炭黑的量优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上。在此种情况下,趋于防止由紫外线引起的劣化,并且趋于获得良好的行驶初始阶段的湿抓地性能。另外,该量优选为30质量份以下,更优选为25质量份以下,还更优选为20质量份以下。在此种情况下,趋于获得良好的炭黑分散性和良好的湿抓地性能。

[0081] 考虑到行驶初始阶段的湿抓地性能和拉伸性能,以全部橡胶组合物为100质量%计,填料的量优选为30质量%以上,更优选为35质量%以上,还更优选为37质量%以上。

[0082] 优选地,从提供良好的行驶初始阶段的湿抓地性能的角度考虑,橡胶组合物包含树脂。

[0083] 树脂的软化点优选为 $-10^{\circ}C$ 至 $170^{\circ}C$ 。软化点在上述范围内的树脂趋于具有良好的与二烯系橡胶的相容性。该软化点更优选为 $0^{\circ}C$ 以上,还更优选为 $10^{\circ}C$ 以上,另更优选为 $160^{\circ}C$ 以下,还更优选为 $150^{\circ}C$ 以下,进一步优选为 $140^{\circ}C$ 以下。

本文中,根据JIS K 6220:2001,使用环球式软化点测定装置对软化点进行测定,软化点定义为球落下处的温度。

[0084] 树脂的玻璃化转变温度(T_g)优选为 $-40^{\circ}C$ 至 $100^{\circ}C$ 。 T_g 在上述范围内的树脂趋于具有良好的与二烯系橡胶的相容性。该玻璃化转变温度更优选为 $-30^{\circ}C$ 以上。

本文中,可以使用差示扫描量热仪,根据JIS K 7121对 T_g 进行测定。

[0085] 树脂的示例包括:芳香族乙烯基聚合物、苯并呋喃-茛树脂、茛树脂、松香系树脂、萜烯系树脂和丙烯酸(酯)系树脂(acrylic resin)。市售树脂的示例包括丸善石油化学株式会社、住友电木株式会社、安原化学株式会社、东曹株式会社、Rutgers Chemicals公司、BASF公司、亚利桑那化学(Arizona Chemical)公司、日涂化学株式会社、株式会社日本触媒、JX能源株式会社、荒川化学工业株式会社、田冈化学工业株式会社和东亚合成株式会社

的产品。这些可以单独使用,也可以将这些中的两种以上组合使用。在这些树脂中,优选芳香族乙烯基聚合物、苯并呋喃-茛树脂、萜烯系树脂和松香系树脂。

[0086] 芳香族乙烯基聚合物指通过聚合 α -甲基苯乙烯和/或苯乙烯而制得的树脂。其示例包括:苯乙烯的均聚物或 α -甲基苯乙烯的均聚物,以及 α -甲基苯乙烯和苯乙烯的共聚物。其中,优选 α -甲基苯乙烯和苯乙烯的共聚物。

[0087] 苯并呋喃-茛树脂指含有苯并呋喃和茛作为形成树脂骨架(主链)的主要单体组分的树脂。除苯并呋喃和茛之外的骨架中可包含的单体组分的示例包括:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基茛和乙基基甲苯。

[0088] 茛树脂指含有茛作为形成树脂骨架(主链)的主要单体组分的树脂。

[0089] 松香系树脂(松香类)可以基于它们是否被改性被分类为非改性松香(未改性松香)和改性松香(松香衍生物)。非改性松香的示例包括:妥尔松香(同义词:妥尔油松香)、树胶松香、木松香、歧化松香、聚合松香、氢化松香和其他化学改性的松香。改性松香指非改性松香的改性产物,其示例包括:松香酯类、不饱和羧酸改性松香类、不饱和羧酸改性松香酯类、松香的酰胺化合物和松香的胺盐。

[0090] 优选羧基含量不过高且具有适当酸值的松香系树脂。具体地,松香系树脂的酸值通常超过0mg KOH/g,但是例如在200mg KOH/g以下,优选在100mg KOH/g以下,更优选在30mg KOH/g以下,还更优选在10mg KOH/g以下。

酸值可以如后述实施例所述进行测定。可以对酸值过高的松香类进行已知的酯化处理,以降低松香类的羧基含量并将松香的酸值调节至上述范围。

[0091] 萜烯系树脂的示例包括:通过聚合萜烯化合物而制备的聚萜烯树脂;通过聚合萜烯化合物和芳香族化合物而制备的芳香族改性萜烯树脂;以及前述树脂的氢化物。

[0092] 聚萜烯树脂指通过聚合萜烯化合物而得到的树脂。该萜烯化合物指具有 $(C_5H_8)_n$ 表示的组成的烃类或它们的含氧衍生物,该萜烯化合物具有萜烯主链,并且被分类为单萜烯($C_{10}H_{16}$)、倍半萜烯($C_{15}H_{24}$)、二萜烯($C_{20}H_{32}$)和其他萜烯。萜烯化合物的示例包括: α -蒎烯、 β -蒎烯、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-桉叶素、1,4-桉叶素、 α -松油醇、 β -松油醇和 γ -松油醇。

[0093] 聚萜烯树脂的示例包括由上述萜烯化合物制成的树脂,例如蒎烯树脂、柠檬烯树脂、二戊烯树脂和蒎烯-柠檬烯树脂。在这些树脂中,优选蒎烯树脂,这是因为它们的聚合反应简单,还因为它们由天然松脂制成,因此可以低成本获得。蒎烯树脂通常含有两种异构体,即 α -蒎烯和 β -蒎烯;根据组分的比例,将蒎烯树脂分类为主要包含 β -蒎烯的 β -蒎烯树脂和主要包含 α -蒎烯的 α -蒎烯树脂。

[0094] 芳香族改性萜烯树脂的示例包括:由上述萜烯化合物和酚类化合物制成的萜烯酚树脂;以及由上述萜烯化合物和苯乙烯类化合物制成的萜烯苯乙烯树脂。也可使用由上述萜烯化合物、酚类化合物和苯乙烯类化合物制成的萜烯酚苯乙烯树脂。酚类化合物的示例包括:苯酚、双酚A、甲酚和二甲苯酚。苯乙烯类化合物的实例包括:苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。

[0095] 考虑到性能(例如行驶初始阶段的湿抓地性能),相对于100质量份的二烯系橡胶,橡胶组合物中树脂的量优选为3质量份以上,更优选为7质量份以上,还更优选为9质量份以上。考虑到性能(例如拉伸性能),该量优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下,还更优选为37质量份以下。

[0096] 橡胶组合物可包含油。添加油可以改善加工性,使轮胎具有柔软性,并提供良好的行驶初始阶段的湿抓地性能。

[0097] 油可为例如操作油(process oil)、植物油脂或它们的混合物。操作油的示例包括:链烷烃系操作油、芳香族系操作油和环烷系操作油。植物油脂的示例包括:蓖麻油、棉籽油、亚麻籽油、菜籽油、大豆油、棕榈油、椰子油、花生油、松香、松油(pine oil)、松焦油(pine tar)、妥尔油(tall oil)、玉米油、米油(rice oil)、红花油、芝麻油、橄榄油、向日葵油、棕榈仁油、山茶油、荷荷巴油(jojoba oil)、澳洲坚果油(macadamia nut oil)和桐油。市售油的示例包括出光兴产株式会社、三共油化工业株式会社、JX能源株式会社、欧丽松(Olisoy)公司、H&R公司、丰国制油株式会社、昭和壳牌石油株式会社和富士兴产株式会社的产品。这些可以单独使用,也可以将这些中的两种以上组合使用。在这些油中,优选芳香族系操作油。

[0098] 相对于100质量份的二烯系橡胶,橡胶组合物中油的量优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,另优选为40质量份以下,更优选为30质量份以下。当将该量调节在上述范围内时,趋于获得良好的行驶初始阶段的湿抓地性能和良好的拉伸性能。

本文中,油的量包括充油橡胶(oil extended rubber)中所含的油的量。

[0099] 相对于100质量份的二烯系橡胶,橡胶组合物中上述树脂和油的总量优选为10质量份以上,更优选为15质量份以上,另优选为60质量份以下,更优选为50质量份以下。当将该量调节在上述范围内时,趋于改善行驶初始阶段的湿抓地性能。

[0100] 橡胶组合物包含硫(硫磺化剂)和/或含硫化合物。

硫的示例包括橡胶工业中通常使用的那些硫,例如粉末硫、沉淀硫、胶体硫、不溶性硫、高分散性硫和可溶性硫。市售的硫的示例包括鹤见化学工业株式会社、轻井泽硫磺株式会社、四国化成工业株式会社、富莱克斯(Flexsys)公司、日本乾溜工业株式会社(Nippon Kanryu Industry Co.,Ltd.)和细井化学工业株式会社的产品。这些可以单独使用,也可以将这些中的两种以上组合使用。

[0101] 相对于100质量份的二烯系橡胶,橡胶组合物中硫(硫磺化剂)的量优选为0.3质量份以上,更优选为0.6质量份以上。该量的上限没有限定,但优选为5.0质量份以下,更优选为3.0质量份以下,还更优选为2.5质量份以下。当将该量调节在上述范围内时,趋于获得良好的行驶初始阶段的湿抓地性能和良好的拉伸性能。

[0102] 含硫化合物可为包含硫的可交联化合物。考虑到湿抓地性能、拉伸性能和老化后的拉伸性能,它优选为含硫低聚物。

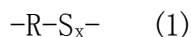
[0103] 含硫低聚物的重均分子量(M_w)优选为4,000以上,该重均分子量通过GPC,在氯仿溶剂中,使用聚苯乙烯标准品测定。由于 M_w 为4,000以上的含硫低聚物为橡胶状(rubbery),因此它与二烯系橡胶(例如SBR、BR)的亲合性和可混性(miscibility)很高,并且在二烯系橡胶中分散得很好。因此,趋于改善湿抓地性能和拉伸性能。 M_w 的下限优选为8,000以上,更优选为10,000以上。 M_w 的上限没有限定,由于基于溶剂的分子剪切(cleavage),因此难以精确地确定分子量,但是它与SBR或NR的分子量相似,特别优选为2,000,000以下,更优选为1,600,000以下,还更优选为1,400,000以下。另外, M_w 的上限可为100,000以下、80,000以下或50,000以下。

M_w 是指,使用聚苯乙烯标准品,在氯仿溶剂中,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的 M_w ,具

体是指通过后述实施例中的方法测定的 M_w 。

[0104] 考虑到湿抓地性能和拉伸性能,含硫低聚物优选包含10-95质量%的元素硫。元素硫的量的下限更优选为30质量%以上,还更优选为40质量%以上,特别优选为45质量%以上。上限更优选为90质量%以下,还更优选为75质量%以下。

[0105] 含硫低聚物优选包含由下式(I)表示的重复单元:



式中,R表示可选地含有杂原子的取代或未取代的二价烃基,x平均为1.0至10.0。

[0106] 作为R的可选地包含杂原子的取代或未取代的二价烃基可为直链、环状或支链基团,特别优选为直链基团。杂原子的非限制性示例包括氧和氮。二价烃基的碳数优选为1以上,更优选为2以上,另优选为20以下,更优选为18以下,还更优选为12以下,特别优选为8以下。

[0107] 二价烃基的具体示例包括:取代或未取代的、C1-C18亚烷基、C5-C18亚环烷基和C1-C18的含有氧化烯基的亚烷基。其中,优选取代或未取代的C1-C18亚烷基和取代或未取代的C1-C18的含有氧化烯基的亚烷基。可用于作为R的二价烃基的取代基的非限制性示例包括例如羟基、苯基和苄基等官能团。

[0108] 取代或未取代的C1-C18亚烷基的具体示例包括:取代或未取代的、亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、亚辛基、亚壬基、亚癸基和1,2-亚丙基。

[0109] 取代或未取代的C1-C18的含有氧化烯基的亚烷基的示例包括:下述含有氧化烯基的亚烷基,在该基团中,由 $(CH_2CH_2O)_p$ 表示的基团、由 $(CH_2)_q$ 表示的基团和由 $(CH_2O)_r$ 表示的基团(其中,p表示1至5的整数,q表示0至2的整数,r表示0至2的整数)以任何方式互相结合。优选示例包括: $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_3CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_4CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_5CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_2CH_2-$ 和 $-CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2-$ 。

[0110] x的平均值为1.0至10.0,优选为2.0以上,更优选为3.0以上,还更优选为3.5以上,另优选为6.0以下,更优选为5.0以下,还更优选为4.5以下。式(I)表示的重复单元的平均数(n)优选为10以上,更优选为20以上,还更优选为35以上,另优选为1000以下,更优选为400以下,还更优选为110以下。

[0111] 含硫低聚物的极性参数SP优选为12.5以下。此种含硫低聚物在二烯系聚合物中具有更高的分散性,从而改善上述性能平衡。SP值的上限优选为12.0以下,更优选为11.5以下。下限没有限定,但优选为7.0以上,更优选为8.0以上,还更优选为9.0以上,特别优选为10.0以上,最优选为10.5以上。

本文中,极性参数SP指使用所用化合物的结构,通过Hoy法计算得到的溶解度参数(solubility parameter)。Hoy法描述于例如K.L.Hoy,“溶解度参数表(Table of Solubility Parameters)”,溶剂和涂料研究开发部(Solvent and Coatings Materials Research and Development Department),联合碳化物公司(Union Carbide Corp.), (1985)中。

[0112] 含硫低聚物优选通过使下式(I-1)表示的二卤素化合物(dihalogen compound)与由下式(I-2)表示的碱金属多硫化物反应来制备:



式中,各H相同或不同,且各自表示卤素原子;R表示可选地包含杂原子的取代或未取代

的二价烃基，



式中，M表示碱金属，x平均为1.0至10.0。

[0113] 上述式(I-1)中，作为H的卤素原子的示例包括：氟、氯、溴和碘。在这些卤素原子中，优选氯或溴。作为R的可选地包含杂原子的取代或未取代的二价烃基如上所述。上述二卤素化合物优选为2,2'-二氯乙基醚(双(2-氯乙基)醚)。

[0114] 上述式(I-2)中，作为M的碱金属的示例包括：钠、钾和锂。x的平均值如上所述。

[0115] 例如，含硫低聚物可通过以下方法制备：(1) 在使用不溶混溶剂(包括亲水性溶剂和疏水性溶剂)的混合物的两相体系中，使式(I-1)表示的二卤素化合物与式(I-2)表示的碱金属多硫化物反应的方法；或(2) 以能够使得二卤素化合物与碱金属多硫化物在它们之间的界面发生反应的速率，将式(I-1)表示的二卤素化合物添加至式(I-2)表示的碱金属多硫化物的溶液中并使它们反应的方法。

[0116] 在方法(1)和方法(2)或其他方法中，所述二卤素化合物和所述碱金属多硫化物以1:1当量基准(equivalent basis)反应。二卤素化合物和碱金属多硫化物优选以0.95:1.0至1.0:0.95(当量比)的比率(二卤素化合物/碱金属多硫化物)反应。反应温度优选为50至120℃，更优选为70至100℃。

[0117] 亲水性溶剂和疏水性溶剂(亲脂性溶剂)没有限定。可使用能够使用不溶混溶剂形成两相反应体系的任何溶剂。亲水性溶剂的示例包括：水；和醇类，例如甲醇、乙醇、乙二醇和二甘醇。疏水性溶剂的示例包括：芳香族烃类，例如甲苯、二甲苯和苯；脂肪族烃类，例如戊烷和己烷；醚类，例如二恶烷(dioxane)和二丁醚；以及酯类，例如乙酸乙酯。这些亲水性溶剂或疏水性溶剂可以单独使用，也可以将这些中的两种以上组合使用。

[0118] 在方法(1)中，优选使用包括水、乙醇和甲苯的溶剂。在方法(2)中，优选以适当的速率，将式(I-1)表示的二卤素化合物和甲苯的混合物，逐滴地添加至式(I-2)表示的碱金属多硫化物和溶剂(包括水和/乙醇)的混合物中，所用溶剂可根据二卤素化合物的类型适当地改变。

[0119] 二卤素化合物与碱金属多硫化物之间的反应不一定需要催化剂，但是可根据需要添加催化剂。催化剂的示例包括：季铵盐、磷盐和冠醚。具体示例包括： $(CH_3)_4N^+Cl^-$ 、 $(CH_3)_4N^+Br^-$ 、 $(C_4H_9)_4N^+Cl^-$ 、 $(C_4H_9)_4N^+Br^-$ 、 $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3Br^-$ 、 $(C_4H_9)_4P^+Br^-$ 、 $CH_3P^+(C_6H_5)_3I^-$ 、 $C_{16}H_{33}P^+(C_4H_9)_3Br^-$ 、15-冠(醚)-5、18-冠(醚)-6和苯并-18-冠(醚)-6。

[0120] 此外，上述方法可用于制备：(1) 重均分子量为4,000以上的含硫低聚物，该重均分子量通过GPC，在氯仿溶剂中，使用聚苯乙烯标准品测定；或(2) 含有10至95质量%的元素硫的含硫低聚物；或(3) 含有式(I)表示的重复单元的含硫低聚物；或(4) SP值为12.5以下的含硫低聚物。

[0121] 相对于100质量份的二烯系橡胶，橡胶组合物中含硫低聚物的量优选为0.4质量份以上，更优选为0.6质量份以上。该量的上限没有限定，但优选为10.0质量份以下，更优选为8.0质量份以下，还更优选为6.0质量份以下。当将该量调节在上述范围内时，趋于获得良好的行驶初始阶段的湿抓地性能和良好的拉伸性能。

[0122] 相对于100质量份的二烯系橡胶，橡胶组合物中硫(硫硫化剂)和含硫低聚物的总量优选为0.5质量份以上，更优选为0.7质量份以上。该总量的上限没有限定，但优选为10.0

质量份以下,更优选为8.0质量份以下,还更优选为6.0质量份以下。当将该总量调节在上述范围内时,趋于获得良好的行驶初始阶段的湿抓地性能和良好的拉伸性能。

[0123] 橡胶组合物可进一步包含除硫和含硫低聚物之外的其他交联剂,例如杂化交联剂。

[0124] 考虑到行驶初始阶段的湿抓地性能和拉伸性能,橡胶组合物优选包含硫化促进剂。

[0125] 可使用任何类型的硫化促进剂,这是因为上述含硫低聚物会促进硫的均匀分散。硫化促进剂的示例包括:噻唑系硫化促进剂,例如2-巯基苯并噻唑、二-2-苯并噻唑基二硫化物(DM(2,2'-二苯并噻唑基二硫化物))和N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺;秋兰姆系硫化促进剂,例如四甲基秋兰姆二硫化物(TMTD)、四苄基秋兰姆二硫化物(TBzTD)和四(2-乙基己基)秋兰姆二硫化物(TOT-N);次磺酰胺系硫化促进剂,例如N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺、N-氧(化)乙烯基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-氧(化)乙烯基-2-苯并噻唑次磺酰胺和N,N'-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺;以及胍系硫化促进剂,例如二苯基胍、二邻甲苯胍和邻甲苯基双胍。这些可以单独使用,也可以将这些中的两种以上组合使用。在这些硫化促进剂中,优选次磺酰胺系硫化促进剂或胍系硫化促进剂。

[0126] 相对于100质量份的二烯系橡胶,橡胶组合物中硫化促进剂的量优选为0.5质量份以上,更优选为0.7质量份以上,另优选为10质量份以下,更优选为7质量份以下。当该量在上述范围内时,趋于获得良好的行驶初始阶段的湿抓地性能和良好的拉伸性能。

[0127] 橡胶组合物优选包含蜡。可以使用任何类型的蜡。其示例包括:石油系蜡,例如石蜡和微晶蜡;天然蜡,例如植物蜡和动物蜡;合成蜡,例如乙烯、丙烯或其他单体的聚合物。市售的蜡的示例包括大内新兴化学工业株式会社、日本精蜡株式会社、和精工化学株式会社的产品。这些可以单独使用,也可以将这些中的两种以上组合使用。在这些蜡中,优选石油系蜡,更优选石蜡。

[0128] 相对于100质量份的二烯系橡胶,蜡的量优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,另优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下。当将该量调节在上述范围内时,趋于获得良好的行驶初始阶段的湿抓地性能和良好的拉伸性能。

[0129] 橡胶组合物优选包含抗氧化剂。

抗氧化剂的非限制性示例包括:萘胺系抗氧化剂,例如苯基- α -萘胺;二苯胺系抗氧化剂,例如辛基化二苯胺和4,4'-双(α , α' -二甲基苄基)二苯胺;对苯二胺系抗氧化剂,例如N-异丙基-N'-苯基对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺和N,N'-二-2-萘基对苯二胺;喹啉系抗氧化剂,例如2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物;单酚系抗氧化剂,例如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和苯乙烯化苯酚(styrenated phenol);以及双酚系、三酚系或多酚系抗氧化剂,例如四[-亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷。市售的抗氧化剂的示例包括精工化学株式会社、住友化学株式会社、大内新兴化学工业株式会社和富莱克斯(Flexsys)公司的产品。这些可以单独使用,也可以将这些中的两种以上组合使用。在这些抗氧化剂中,优选对苯二胺系抗氧化剂,更优选N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺,这是因为它们会提供良好的耐臭氧性(耐臭氧龟裂性)、行驶初始阶段的湿抓地性能和拉伸性能。

[0130] 相对于100质量份的二烯系橡胶,橡胶组合物中抗氧化剂的量优选为0.3质量份以

上,更优选为1质量份以上,另优选为7质量份以下,更优选为6质量份以下,还更优选为5质量份以下。当将该量调节在上述范围内时,趋于获得良好的行驶初始阶段的湿抓地性能和良好的拉伸性能。

[0131] 橡胶组合物优选包含脂肪酸,特别是硬脂酸。

硬脂酸可为常规的硬脂酸,其示例包括NOF公司、花王株式会社、富士胶片和光纯药株式会社和千叶脂肪酸株式会社的产品。

[0132] 相对于100质量份的二烯系橡胶,橡胶组合物中脂肪酸的量优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,另优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下。当将该量调节在上述范围内时,趋于获得良好的行驶初始阶段的湿抓地性能和良好的拉伸性能。

[0133] 橡胶组合物优选包含氧化锌。

氧化锌可为常规的氧化锌,其示例包括三井金属矿业株式会社、东邦亚铅株式会社(Toho Zinc Co.,Ltd.)、白水科技株式会社(HakusuiTech Co.,Ltd.)、正同化学工业株式会社和堺化学工业株式会社的产品。

[0134] 相对于100质量份的二烯系橡胶,橡胶组合物中氧化锌的量优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,另优选为5质量份以下,更优选为4质量份以下。当将该量调节在上述范围内时,趋于获得良好的行驶初始阶段的湿抓地性能和良好的拉伸性能。

[0135] 除了上述组分之外,橡胶组合物还可包含轮胎工业中通常使用的其他添加剂。这种添加剂的示例包括:加工助剂,例如增塑剂和润滑剂;以及表面活性剂。

[0136] 所述橡胶组合物可以通过已知方法来制备。例如,所述橡胶组合物可以通过下述方法来制备:使用橡胶混炼装置(例如,开放式辊压机、班伯里密炼机或捏合机)混炼上述组分,然后硫化经混炼的混合物。

[0137] 混炼条件如下。在混炼除交联剂(硫化剂)和硫化促进剂之外的添加剂的基础捏合步骤中,混炼温度通常为100至180℃,优选为120至170℃。在混炼硫化剂和硫化促进剂的最终捏合步骤中,混炼温度通常为120℃以下,优选为85至110℃。在混炼硫化剂和硫化促进剂后获得的组合物通常通过例如加压硫化来硫化。硫化温度通常为140至190℃,优选为150至185℃。

[0138] 可以通过常规方法,使用上述橡胶组合物来制造本发明的轮胎(例如,充气轮胎)。具体地,在硫化之前,可将含有所述组分的橡胶组合物挤出成部件(例如胎面(与路面接触的部件,例如单层胎面、或多层胎面的胎面行驶面(cap tread)))的形状,然后在轮胎成型机上按常规方式将该部件与其他轮胎部件组装在一起,制造未硫化轮胎,然后可在硫化机中对该未硫化轮胎进行加热加压,制成轮胎。

[0139] 上述轮胎可用作例如乘用车用轮胎、大型乘用车用轮胎、大型SUV用轮胎、重载车(例如卡车和客车、轻型卡车或两轮车)用轮胎,或者可用作赛车用轮胎(高性能轮胎)。上述轮胎特别适合作为赛车用轮胎。

实施例

[0140] 以下,参考实施例具体说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0141] <制备链末端改性剂>

链末端改性剂通过下述方法制备:在氮气气氛下,将20.8g的3-(N,N-二甲基氨基)丙基三甲氧基硅烷(AZmax公司)放入250mL刻度烧瓶中,然后添加无水己烷(关东化学株式会社)

至250mL的总体积。

[0142] <共聚物制造例1>

将18L环己烷(关东化学株式会社)、2,000g丁二烯(高千穗商事株式会社)和53mmol二乙醚(关东化学株式会社)加入经充分氮气吹扫的30L耐压容器中,然后将其加热到60℃。接下来,加入16.6mL的丁基锂(关东化学株式会社),然后搅拌3小时。随后,加入12mL的0.4mol/L的四氯化硅的己烷溶液,搅拌30分钟。之后,加入13mL的上述链末端改性剂,搅拌30分钟。将2mL的0.2g的2,6-叔丁基对甲酚(大内新兴化学工业株式会社)的甲醇溶液(关东化学株式会社)加入反应溶液中。将所得反应溶液放入装有18L甲醇的不锈钢容器中,然后收集聚集体。将聚集体在减压条件下干燥24小时,得到改性BR。

[0143] <共聚物制造例2>

将18L正己烷、540g苯乙烯(关东化学株式会社)、1,460g丁二烯和17mmol四甲基乙二胺加入经充分氮气吹扫的30L耐压容器中,然后将其加热至40℃。随后,加入3.5mL的0.4mol/L的四氯化硅的己烷溶液,搅拌30分钟。然后,加入10.5mL的丁基锂,将混合物加热至50℃,搅拌3小时。之后,加入30mL上述链末端改性剂,搅拌30分钟。将2mL的0.2g的2,6-叔丁基对甲酚(大内新兴化学工业株式会社)的甲醇溶液(关东化学株式会社)加入反应溶液中。将所得反应溶液放入装有18L甲醇的不锈钢容器中,然后收集聚集体。将聚集体在减压条件下干燥24小时,得到改性SBR。

[0144] (制造例1:含硫低聚物1(橡胶状)的合成)

将104.4g的30%多硫化钠水溶液(0.180mol)、150g离子交换水和150g乙醇加入经惰性气体(例如氮气或氩气)充分吹扫过的烧瓶中,将它们进行搅拌,并加热至90℃。之后,在2小时内将用100g甲苯稀释的25.0g双(2-氯乙基)醚(0.175mol)逐滴加入混合物中,进一步在相同温度下继续反应3小时。然后,分离有机相,随后在90℃下真空浓缩和干燥,得到27.3g目标低聚物。

如此制得的含硫低聚物1(橡胶状)的Mw为21,000,元素硫含量为55质量%,SP值为11.1,且含有式(I)表示的重复单元(其中, $R = (CH_2)_2O(CH_2)_2$,平均 $x = 4.0$)。

[0145] (制造例2:含硫低聚物2(液态)的合成)

将104.4g的30%多硫化钠水溶液(0.180mol)、150g离子交换水和作为反应催化剂的1.25g四丁基氯化铵(TBAB)加入经惰性气体(例如氮气或氩气)充分吹扫过的烧瓶中,将它们进行搅拌,并加热至90℃。之后,在2小时内将用100g甲苯稀释的25.0g双(2-氯乙基)醚(0.175mol)逐滴加入混合物中,进一步在相同温度下继续反应3小时。然后,分离有机相,然后在90℃下真空浓缩和干燥,得到25.5g目标低聚物。

如此制得的含硫低聚物2(液态)的Mw为2,670,元素硫含量为55质量%,SP值为11.1,且含有式(I)表示的重复单元(其中, $R = (CH_2)_2O(CH_2)_2$,平均 $x = 4.0$)。

[0146] (制造例3:含硫低聚物3(液态)的合成)

将104.4g的30%多硫化钠水溶液(0.180mol)和150g离子交换水加入经惰性气体(例如氮气或氩气)充分吹扫过的烧瓶中,将它们进行搅拌,并加热至90℃。之后,在2小时内将用100g甲苯稀释的25.0g双(2-氯乙基)醚(0.175mol)逐滴加入混合物中,进一步在相同温度下继续反应3小时。然后,分离有机相,然后在90℃下真空浓缩和干燥,得到25.0g目标低聚物。

如此制备的含硫低聚物3(液态)的 M_w 为1,250,元素硫含量为55质量%,SP值为11.1,且包含式(I)表示的重复单元(其中, $R = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$,平均 $x = 4.0$)。

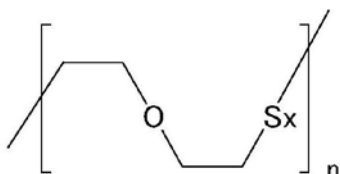
[0147] (制造例3:含硫低聚物4(橡胶状)的合成)

将104.4g的30%多硫化钠水溶液(0.180mol)和150g离子交换水加入经惰性气体(例如氮气或氩气)充分吹扫过的烧瓶中,将它们进行搅拌,并加热至90℃。之后,在2小时内将用100g甲苯稀释的27.13g的1,6-二氯己烷(0.175mol)逐滴加入混合物中,进一步在相同温度下继续反应3小时。然后,分离有机相,然后在90℃下真空浓缩和干燥,得到28.0g目标低聚物。

如此制得的含硫低聚物4(橡胶状)的 M_w 为16,000,元素硫含量为58质量%,SP值为11.1,且含有式(I)表示的重复单元(其中, $R = -(\text{CH}_2)_5-$,平均 $x = 4.0$)。

[0148] 关于实施例中所使用的含硫低聚物1的结构,该低聚物似乎是含有由下式(化学式X)表示的重复单元的化合物:

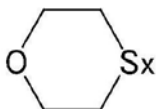
[化学式X]



(x表示1至6的整数)

[0149] 关于含硫低聚物2和3的结构,各低聚物似乎是上式(化学式X)表示的化合物和/或由下式(化学式XI)表示的化合物的混合物(化学式X和/或化学式XI的混合物):

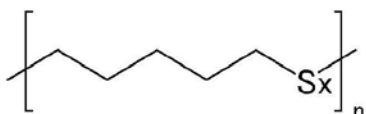
[化学式XI]



(x表示1至6的整数)

[0150] 关于含硫低聚物4的结构,该低聚物似乎是含有由下式(化学式XII)表示的重复单元的化合物:

[化学式XII]



(x表示1至6的整数)

[0151] 如下所述分析聚合物。

(结构鉴定)

使用购自日本电子株式会社的JNM-ECA系列系统鉴定聚合物的结构(苯乙烯含量、乙烯基含量)。将溶有0.1g聚合物的15mL甲苯溶液缓慢倒入30mL甲醇中,进行再沉淀。将沉淀物在减压条件下干燥,然后对其进行分析。

[0152] (重均分子量(M_w)测定)

通过凝胶渗透色谱法(GPC)(购自东曹株式会社的GPC-8000系列,检测器:差示折光计,

色谱柱:购自东曹株式会社的TSKGEL SUPERMALTPORE HZ-M)对聚合物的重均分子量(Mw)进行测定,用聚苯乙烯标准品进行校准。

[0153] 如下所述进行含硫低聚物的Mw测量和结构鉴定。

(重均分子量(Mw)、结构鉴定)

使用以下所示的设备和条件,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定Mw,用聚苯乙烯标准品进行校准。

此外,分离出与通过GPC获得的色谱图中的各峰相对应的各部分,然后通过气相色谱-质谱(GC/MS)对其进行分析,确定各峰部分的分子量。

还对含硫低聚物进行¹³C NMR分析。

然后,基于¹³C NMR分析结果、通过GPC确定的重均分子量和通过GC/MS确定的各峰部分的分子量,鉴定含硫低聚物的结构。

(1) 预处理

将各样品溶解在溶剂中,然后通过0.45μm的膜滤器对其进行过滤,制备用于分析的溶液。

(2) 仪器和测量条件

仪器:购自东曹株式会社的GPC-8000系列

色谱柱:购自东曹株式会社的TSKGel SuperAWM-H×2+SuperAW2500×1(6.0mm(内径)×150mm,3根柱)

溶剂:氯仿

流速:0.6mL/min

检测器:RI检测器

柱温:40℃

进样量:20μL

分子量标准品:聚苯乙烯标准品

[0154] 如下所述测量松香系酯树脂的酸值。

(酸值(mg KOH/g)测量)

根据JIS K 5902(2006年),用分析天平称量0.5至0.7g的样品,将样品置于100mL锥形瓶中。剧烈振摇,使该样品完全溶解于中性溶剂(甲苯:甲醇=2:1)中。向溶液中加入约5滴的1%酚酞,然后用N/5KOH滴定,确定酸值。

滴定的终点设定为测量液体变为浅红色且30秒内没有消失的点。

[0155] 实施例和比较例中使用的化学品列于如下。

二氧化硅用改性SBR 1:在共聚物制造例2中制备的改性SBR(烷氧基甲硅烷基改性,结合苯乙烯含量:27质量%,乙烯基含量:53mol%,Mw:400,000)

二氧化硅用改性SBR 2:购自日本瑞翁公司的NS616(非充油,胺改性,苯乙烯含量:21质量%,乙烯基含量:66质量%,Mw:240,000)

高顺式BR 1:购自朗盛(Lanxess)公司的BUNA-CB25(使用Nd系催化剂合成的BR,顺式含量:96mol%)

二氧化硅用改性低顺式BR 2:在共聚物制造例1中制备的改性BR(乙烯基含量:13质量%,顺式含量:38质量%,反式含量:50质量%,Mw/Mn:1.19,Mw:420,000)

[0156] 炭黑:购自卡博特日本公司的SHOBLACK N220 ($N_2SA:114m^2/g$)。

二氧化硅:购自德固赛公司的Ultrasil VN3 ($N_2SA:175m^2/g$)

硅烷偶联剂:购自赢创 (Evonik) 公司的Si75 (双 (3-三乙氧基甲硅烷基丙基) 二硫化物)

[0157] 蜡:购自日本精蜡株式会社的Ozoace 0355 (石蜡,熔点:70℃,正烷烃含量:85质量%)。

硬脂酸:购自日油株式会社 (NOF Corporation) 的硬脂酸“TSUBAKI”。

操作油:购自出光兴产株式会社的Diana Process AH-24 (芳香族系操作油)。

抗氧化剂:购自住友化学株式会社的Antigene 6C (N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺)。

氧化锌:购自三井金属矿业株式会社的氧化锌#2。

[0158] T0-125:购自安原化学株式会社的YSresin T0-125 (芳香族改性萘烯树脂,软化点:125℃,Tg:64℃)

T160:购自安原化学株式会社的YS polystar T160 (萘烯酚树脂,软化点:160℃,Tg:100℃)

Sylvares 4401:购自亚利桑那化学公司的Sylvares 4401 (α -甲基苯乙烯和苯乙烯的共聚物,软化点:85℃,Tg:43℃)

C10:购自Rutgers Chemicals公司的NOVARES C10 (液态苯并呋喃-茛树脂,软化点:10℃,Tg:-30℃)

松香P:购自哈利玛化成集团株式会社 (Harima Chemicals Group, Inc.) 的HARIESTER P (松香酯树脂,软化点:102℃,酸值:9mg KOH/g)

松香TF:购自哈利玛化成集团株式会社的HARIESTER TF (松香酯树脂,软化点:80℃,酸值:10mg KOH/g)

[0159] 含硫低聚物1:制造例1中的含硫低聚物

含硫低聚物2 (液态):制造例2中的含硫低聚物

含硫低聚物3 (液态):制造例3中的含硫低聚物

含硫低聚物4:制造例4中的含硫低聚物

[0160] 杂化交联剂1:购自富莱克斯公司的PERKALINK 900 (1,3-双 (柠康酰亚胺甲基) 苯)

杂化交联剂2:购自朗盛公司的Vulcuren VP KA9188 (1,6-双 (N,N'-二苄基硫代氨基甲酰基二硫代) 己烷)

硫:购自细井化学工业株式会社的含5%油的粉末硫

硫化促进剂1:购自大内新兴化学工业株式会社的NOCCELER NS (N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺,熔点:103℃)

硫化促进剂2:购自大内新兴化学工业株式会社的NOCCELER D (N,N'-二苄基胍,熔点:145℃)

[0161] (实施例和比较例)

使用1.7L班伯里密炼机 (株式会社神户制钢所),在150℃下,以表1所示的量混炼除硫和硫化促进剂之外的化学品5分钟,得到混炼混合物。将硫和硫化促进剂加入混炼混合物中,使用开放式辊压机在80℃下捏合它们5分钟,得到未硫化橡胶组合物。将未硫化橡胶组合物成形为胎面的形状,将该部件与其他轮胎部件组装在一起,制造未硫化轮胎。将未硫化

轮胎在170℃下加压硫化10分钟,制备试验用轮胎(尺寸:195/65R15)。为了评价橡胶样品,将它们从试验用轮胎的胎面中切下。

[0162] 如下所述评价试验用轮胎和橡胶样品。表1显示了结果。

[0163] (初始湿抓地性能)

将试样用轮胎安装在日本制造的排量为2,000cc的前置发动机、后轮驱动车上。一名试验驾驶员驾车绕潮湿沥青条件下的试验跑道行驶10圈,然后评价第二圈转向过程中的操纵稳定性。将结果表示为指数(初始湿抓地性能指数),其中将比较例1的指数设为100。指数越高表示初始湿抓地性能越高。指数为105以上的轮胎被认为是良好的。

[0164] (EB、M300、M100)

根据JIS K6251:2010,由从试验用轮胎的胎面上切下的橡胶样品制备哑铃状6号试验片,然后在室温(25℃)下对它们进行拉伸试验,确定断裂伸长率(EB,%)、300%伸长率下的应力(M300,MPa)和100%伸长率下的应力(M100,MPa)。

[0165] 【表1】

实施例															比较例									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1	2	3	4	5	6	7			
二氧化硅用改性SBR1 (烧氧基甲硅烧氧基改性)																								
二氧化硅用改性SBR2 (叔改性)																								
高顺式BR1 (Nd催化剂)																								
二氧化硅用改性BR (低顺式)																								
炭黑 (N220)																								
二氧化硅 (VN3)																								
硅烷偶联剂 (S175)																								
蜡																								
硬脂酸																								
操作油																								
抗氧化剂																								
氧化锌																								
TO-125 (软化点: 125°C, Tg: 64°C)																								
T160 (软化点: 160°C, Tg: 100°C)																								
Sylares 4401 (软化点: 85°C, Tg: 43°C)																								
10	10										10	10	10	10	10	10	10		10			10	10	10
C10 (软化点: 10°C, Tg: - 30°C)																								
松香P (松香酯树脂, 酸值: 9)																								
松香TF (松香酯树脂, 酸值: 10)																								
30																								
含硫低聚物1 (液态, 硫含量: 55%, Mwr: 21,000)																								
	30																							
含硫低聚物2 (液态, 硫含量: 55%, Mwr: 2,670)																								
含硫低聚物3 (液态, 硫含量: 55%, Mwr: 1,250)																								
含硫低聚物 4 (液态, 硫含量: 58%, Mwr: 16,000)																								
杂化交联剂1																								
杂化交联剂2																								
硫																								
1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.50	0.50	1.00	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.5	2.7	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
227.9	227.9	226.4	226.4	226.4	268.1	294.8	226.4	226.4	226.4	226.4	237.9	227.3	227.9	227.9	226.4	227.9	228.4	226.4	193.2	210.2	239.4			
总量																								
M100																								
M300																								
EB																								
EB/M300																								
初始湿抓地性能指数																								
113	108	112	109	110	112	113	119	106	109	107	120	123	109	113	100	100	101	94	87	82				

[0166] 如表1所示,包含二烯系橡胶、二氧化硅以及硫和/或含硫化合物并且具有由关系式(1)至(3)所定义的规定的EB/M300、M100和EB的胎面用橡胶组合物具有优异的行驶初始阶段的湿抓地性能。它们还具有良好的拉伸性能、耐切割掉块性以及操纵稳定性。

[0167] 更高的二氧化硅含量趋于得到更高的EB/M300,但伴随更低的M100,导致初始湿抓地性能没有太大改善(实施例6和7)。这是因为聚合物组分的量减少,使得M100更低。含硫低聚物1和2以及T0-125具有降低M300的效果,即促进均匀交联的效果。由于该效果,可以实现EB/M300为约70(实施例1、2、5和6)。