201538585

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201538585 A

(43)公開日： 中華民國 104 (2015) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：104107847 (22)申請日： 中華民國 104 (2015) 年 03 月 12 日

(51)Int. Cl.： *C08L21/00 (2006.01)* *C08C19/28 (2006.01)*
C08K3/04 (2006.01) *C08K3/36 (2006.01)*
C08J3/24 (2006.01)

(30)優先權：2014/03/14 日本 2014-051807

(71)申請人：可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：香田大輔 KODA, DAISUKE (JP) ；平田惠 HIRATA, KEI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 52 頁

(54)名稱

橡膠組成物

(57)摘要

本發明提供一種填料之分散性優良的橡膠組成物，並且提供一種耐磨損性等優良之交聯物、一種一部分使用滾動阻力性能提升且可兼具操縱安定性之提升及冰抓地性能之提升的該組成物或該交聯物而成的輪胎。

一種橡膠組成物，其相對於 100 質量份的固體橡膠(A)而言，含有 0.1~10 質量份的改性液狀二烯系橡膠(B)及 20~150 質量份的填料(C)的橡膠組成物，該改性液狀二烯系橡膠(B)係利用對未改性之液狀二烯系橡膠(B')加成改性化合物而得到，且具有源自該改性化合物的官能基，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)滿足下述(i)~(iv)：(i)相對於總單體單元，含有 50 質量%以上的異戊二烯單元；(ii)重量平均分子量(Mw)為 25,000~120,000；(iii)相對於未改性之液狀二烯系橡膠(B')100 質量份，改性化合物之加成量為 3~40 質量份；(iv)改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數為 15~80 個。

201538585

發明摘要

※ 申請案號：104107847

※ 申請日：104.3.12

※IPC 分類：C08L 21/00 (2006.01)
C08C 19/25
C08K 3/04
3/36
C08J 3/24

【發明名稱】(中文/英文)

橡膠組成物

【中文】

本發明提供一種填料之分散性優良的橡膠組成物，並且提供一種耐磨損性等優良之交聯物、一種一部分使用滾動阻力性能提升且可兼具操縱安定性之提升及冰抓地性能之提升的該組成物或該交聯物而成的輪胎。

一種橡膠組成物，其相對於 100 質量份的固體橡膠(A)而言，含有 0.1~10 質量份的改性液狀二烯系橡膠(B)及 20~150 質量份的填料(C)的橡膠組成物，該改性液狀二烯系橡膠(B)係利用對未改性之液狀二烯系橡膠(B')加成改性化合物而得到，且具有源自該改性化合物的官能基，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)滿足下述(i)~(iv)：(i)相對於總單體單元，含有 50 質量%以上的異戊二烯單元；(ii)重量平均分子量(Mw)爲 25,000~120,000；(iii)相對於未改性之液狀二烯系橡膠(B')100 質量份，改性化合物之加成量爲 3~40 質量份；(iv)改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數爲 15~80 個。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

橡膠組成物

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種橡膠組成物。

【先前技術】

【0002】以往以來藉由對天然橡膠或苯乙烯丁二烯橡膠等之橡膠成分摻合二氧化矽或碳黑等之填料而提升機械強度的橡膠組成物，係廣泛使用於需要耐磨損性或機械強度的輪胎用途。又，摻合填料的橡膠組成物，由於橡膠之混練時或壓延、擠製時之黏度高，故以加工性或流動性之改良爲目的，加工油等可作爲可塑劑使用。

【0003】但是，在前述的輪胎用途等中，即使於製造時具有適當的機械強度及硬度等之物性，因長時間使用而有橡膠之性能產生變化的問題。其爲可塑劑等從橡膠之內部轉移至外部而產生者。

【0004】作爲抑制如前述的可塑劑等之轉移的一種方法，有在橡膠組成物使用液狀二烯系橡膠代替加工油等之以往的可塑劑之方法。如前述進行而製作的橡膠組成物及交聯物，不僅橡膠組成物之加工性佳，從可在交聯後抑制該成分轉移的觀點亦爲優異(例如，參照專利文獻1及2)。

【0005】然而，在橡膠組成物含有液狀二烯系橡膠時，也有填料之分散性不足夠的情況，而且，自該橡膠

組成物得到的交聯物，有時機械強度、耐磨損性之物性也未必足夠。再者，自橡膠組成物得到的交聯物，特別是在輪胎等中，不僅是拉伸強度等機械強度，亦期望進一步改善滾動阻力性能。此外，也期望一般難以兼具的操縱安定性之提升、冰抓地性能之提升。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】

專利文獻 1　日本特開 2008-120895 號公報

專利文獻 2　日本特開 2010-77233 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0007】本發明爲有鑑於前述實情而成者，其提供一種填料之分散性優良的橡膠組成物，並且提供一種拉伸強度等機械強度、耐磨損性等優異的交聯物、一種一部分使用滾動阻力性能提升且可兼具操縱安定性之提升及冰抓地性能之提升的該組成物或該交聯物而成的輪胎。

[解決課題之手段]

【0008】本發明人進行仔細探討的結果發現：由於在橡膠組成物中含有特定之改性液狀二烯系橡膠等，故填料之分散性佳，且自該橡膠組成物得到的交聯物，其拉伸強度等機械強度、耐磨損性等均優異，且操縱安定性、冰抓地性能、滾動阻力性能提升，進而完成本發明。

【0009】亦即，本發明係關於以下〔1〕~〔7〕。

〔1〕一種橡膠組成物，其相對於100質量份的固體橡膠(A)而言，含有0.1~10質量份的改性液狀二烯系橡膠(B)及20~150質量份的填料(C)的橡膠組成物，

該改性液狀二烯系橡膠(B)係利用對未改性之液狀二烯系橡膠(B')加成改性化合物而得到，且具有源自該改性化合物的官能基，

其中該改性液狀二烯系橡膠(B)滿足下述(i)~(iv)：

(i)相對於總單體單元，含有50質量%以上的異戊二烯單元；

(ii)重量平均分子量(Mw)爲25,000~120,000；

(iii)相對於未改性之液狀二烯系橡膠(B')100質量份，改性化合物之加成量爲3~40質量份；

(iv)改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數爲15~80個。

【0010】〔2〕如〔1〕記載之橡膠組成物，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)具有的官能基爲選自於羧酸酐基、二羧酸單酯基及二羧酸單醯胺基中之至少1種的基。

【0011】〔3〕如〔2〕記載之橡膠組成物，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)具有的官能基爲選自於馬來酸酐基、琥珀酸酐基、馬來酸單酯基、琥珀酸單酯基、馬來酸單醯胺基及馬來酸單醯胺基中之至少1種的基。

【0012】〔4〕如〔1〕至〔3〕中任一項記載之橡膠組成物，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)的官能基之當量爲200~5,500g/eq。

〔5〕如〔1〕至〔4〕中任一項記載之橡膠組成物，其中該填料(C)爲選自於碳黑及二氧化矽中之至少1種。

〔6〕一種交聯物，其係使如〔1〕至〔5〕中任一項記載之橡膠組成物進行交聯。

〔7〕一種輪胎，其係至少一部分使用如〔1〕至〔5〕中任一項記載之橡膠組成物或如〔6〕記載之交聯物。

[發明之效果]

【0013】根據本發明，可得到一種橡膠組成物，其填料之分散性優良，在交聯之際，拉伸強度等機械強度、耐磨損性等均優異，且操縱安定性、冰抓地性能、滾動阻力性能均提升，甚至其交聯物之硬度能夠變高。又，該橡膠組成物或該組成物之交聯物，例如，作爲輪胎之至少一部分爲有用，且使用該組成物等之輪胎，其前述各種性能均優異。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明的形態]

[固體橡膠(A)]

【0014】本發明的橡膠組成物所使用的固體橡膠(A)係指在 20℃中可以固體狀處理的橡膠，固體橡膠(A)在100℃的木尼黏度 ML_{1+4} 通常在20~200的範圍。作爲上述固體橡膠(A)，例如，可舉出天然橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠(以下也稱爲「SBR」。)、丁二烯橡膠、異戊二烯橡膠、丁基橡膠、鹵化丁基橡膠、乙烯丙烯二烯橡膠、丁

二烯丙烯腈共聚物橡膠、氯丁二烯橡膠、丙烯酸橡膠、氟橡膠、及胺基甲酸酯橡膠等。該等固體橡膠(A)中，天然橡膠、SBR、丁二烯橡膠、及異戊二烯橡膠較佳，天然橡膠、及 SBR 更佳。該等固體橡膠(A)，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0015】從可充分發揮得到之橡膠組成物及交聯物的特性之觀點，上述固體橡膠(A)的數量平均分子量(Mn)爲 80,000 以上較佳，100,000~3,000,000 之範圍內更佳。再者，本說明書的數量平均分子量係爲凝膠滲透層析術(GPC)所測定之聚苯乙烯換算的數量平均分子量。

【0016】作爲上述天然橡膠，例如，可舉出 SMR、SIR、STR 等之 TSR 或 RSS 等之一般使用在輪胎工業中的天然橡膠、高純度天然橡膠、環氧化天然橡膠、羥基化天然橡膠、氫化天然橡膠、接枝化天然橡膠等之改質天然橡膠。其中，從品質不均少的觀點、及易取得性的觀點來看，SMR20、STR20 或 RSS#3 較爲理想。該等天然橡膠，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0017】作爲 SBR，可使用在輪胎用途使用之一般者，但具體而言，苯乙烯含量爲 0.1~70 質量%者較佳，5~50 質量%者更佳，15~35 質量%者特佳。又，乙烯基含量爲 0.1~60 質量%者較佳，0.1~55 質量%者更佳。

【0018】SBR 的重量平均分子量(Mw)爲 100,000~2,500,000 較佳，150,000~2,000,000 更佳，200,000~1,500,000 特佳。在上述範圍時，可兼具加工性與機械強度。

【0019】再者，本說明書的重量平均分子量係爲由凝膠滲透層析(GPC)的測定求得之聚苯乙烯換算的重量平均分子量。

在本發明中利用使用的SBR之示差熱分析法求出的玻璃轉移溫度爲-95~0℃較佳，-95~-5℃更佳。藉由使玻璃轉移溫度成爲上述範圍，可使SBR之黏度成爲容易處理的範圍。

【0020】在本發明中可使用的SBR係將苯乙烯與丁二烯共聚合而得到。關於SBR之製造方法，沒有特別限制，也可使用任何乳化聚合法、溶液聚合法、氣相聚合法、塊狀聚合法，但該等製造方法之中，尤以乳化聚合法、溶液聚合法較爲理想。

【0021】乳化聚合苯乙烯丁二烯橡膠(以下也稱爲E-SBR。)，可利用周知或依據周知之通常的乳化聚合法製造。例如，可藉由在乳化劑之存在下將所定量之苯乙烯及丁二烯單體乳化分散，且利用自由基聚合起始劑乳化聚合而得到。

【0022】溶液聚合苯乙烯丁二烯橡膠(以下也稱爲S-SBR。)，可利用通常之溶液聚合法製造，例如，在溶媒中使用可陰離子聚合的活性金屬，且根據所需在極性化合物之存在下將苯乙烯及丁二烯聚合。

【0023】作爲溶媒，例如，可舉出正丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、正庚烷、異辛烷等之脂肪族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷等之脂環式烴；苯、甲苯等之芳香族烴等。該等之溶媒，通常在單體濃度成爲1~50質量%之範圍使用較佳。

【0024】作爲可陰離子聚合的活性金屬，例如，可舉出鋰、鈉、鉀等之鹼金屬；鈹、鎂、鈣、鍶、鋇等之鹼土金屬；鑭、釹等之鑭系稀土金屬等。該等活性金屬中，以鹼金屬及鹼土金屬較佳，鹼金屬更佳。再者，鹼金屬中，尤能適用有機鹼金屬化合物。

【0025】作爲有機鹼金屬化合物，例如，可舉出正丁基鋰、二級丁基鋰、三級丁基鋰、己基鋰、苯基鋰、二苯乙烯鋰等之有機單鋰化合物；二鋰基甲烷、1,4-二鋰基丁烷、1,4-二鋰基-2-乙基環己烷、1,3,5-三鋰基苯等之多官能性有機鋰化合物；萘鈉(sodium naphthalene)、萘鉀(potassium naphthalene)等。其中尤以有機鋰化合物較佳，有機單鋰化合物更佳。有機鹼金屬化合物之使用量係根據需要的 S-SBR 之分子量而適當決定。

【0026】有機鹼金屬化合物也可與二丁胺、二己胺、二苯甲胺等之第 2 級胺反應，而作爲有機鹼金屬醯胺來使用。

作爲極性化合物，只要在陰離子聚合中，使反應不喪失活性，且爲通常用以調整丁二烯部位之微結構或苯乙烯的共聚物鏈中之分布者，則沒有特別限制，例如，可舉出二丁醚、四氫呋喃、乙二醇二乙醚等之醚化合物；四甲基乙二胺、三甲基胺等之 3 級胺；鹼金屬烷氧化物、膦化合物等。

【0027】聚合反應之溫度，通常爲-80~150℃，較佳爲0~100℃，更佳爲 30~90℃的範圍。聚合模式可爲批次式或連續式任一種。又，爲了提升苯乙烯及丁二烯之無規

共聚合性，使聚合系統中的苯乙烯及丁二烯之組成比成爲特定範圍，在反應液中連續或間斷地供給苯乙烯及丁二烯較佳。

【0028】聚合反應係可添加甲醇、異丙醇等之醇作爲聚合終止劑而終止。聚合反應終止後之聚合溶液可利用直接乾燥或汽提等將溶媒分離，回收目標之 S-SBR。再者，在將溶媒除去前，預先將聚合溶液與伸展油混合，並作爲油展橡膠回收。

【0029】作爲上述 SBR，只要在不損及本發明之效果的範圍，亦可使用在 SBR 導入有官能基的改性 SBR。作爲官能基，例如，可舉出胺基、烷氧基矽烷基、羥基、環氧基、羧基等。

【0030】作爲改性 SBR 之製造方法，例如，可舉出在添加聚合終止劑前，添加可與聚合活性末端反應的四氯化錫、四氯矽烷、二甲基二氯矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、四環氧丙基-1,3-雙胺甲基環己烷、2,4-甲苯二異氰酸酯等之偶合劑、或 4,4'-雙(二乙胺基)二苯甲酮、N-乙烯吡咯啶酮等之聚合末端改性劑、或是在日本特開 2011-132298 號公報記載之其他的改性劑之方法。

【0031】在該改性 SBR 中，關於導入有官能基的聚合物之位置，可爲聚合末端，亦可爲聚合物鏈之側鏈。

作爲上述丁二烯橡膠，例如，可使用四鹵化鈦-三烷基鋁系、二乙基氯化鋁-鈷系、三烷基鋁-三氟化硼-鎳系、二乙基氯化鋁-鎳系等之齊格勒系觸媒；三乙基鋁-有機

酸釹-路易士酸系等之鑭系稀土金屬觸媒、或是使用與S-SBR同樣的有機鹼金屬化合物進行聚合之市售的丁二烯橡膠。藉由齊格勒系觸媒所聚合的丁二烯橡膠，順式體含量高較爲理想。又，亦可使用利用鑭系稀土金屬觸媒而得到之超高順式體含量的丁二烯橡膠。

【0032】丁二烯橡膠的乙烯基含量，較佳爲50質量%以下，更佳爲40質量%以下，特佳爲30質量%以下。當乙烯基含量超過50質量%時，滾動阻力性能有惡化的傾向。乙烯基含量的下限並沒有特別限定。又，玻璃轉移溫度係根據乙烯基含量而產生變化，但-40℃以下較佳，-50℃以下更佳。

【0033】丁二烯橡膠的重量平均分子量(Mw)爲90,000~2,000,000較佳，150,000~1,500,000更佳。Mw在前述範圍時，加工性與機械強度變良好。

【0034】上述丁二烯橡膠，只要在不損及本發明的效果之範圍的話，其一部分亦可藉由使用多官能型改性劑、例如：如四氯化錫、四氯化矽、在分子內具有環氧基的烷氧基矽烷、或是含有胺基的烷氧基矽烷之類的改性劑而具有分支結構或極性官能基。

【0035】作爲上述異戊二烯橡膠，例如，可使用四鹵化鈦-三烷基鋁系、二乙基氯化鋁-鈷系、三烷基鋁-三氟化硼-鎳系、二乙基氯化鋁-鎳系等之齊格勒系觸媒；三乙基鋁-有機酸釹-路易士酸系等之鑭系稀土金屬觸媒、或是使用與S-SBR同樣的有機鹼金屬化合物進行聚合之市售的異戊二烯橡膠。藉由齊格勒系觸媒所聚合的異戊

二烯橡膠，順式體含量高較爲理想。又，亦可使用利用鑭系稀土金屬觸媒而得到之超高順式體含量的異戊二烯橡膠。

【0036】異戊二烯橡膠的乙烯基含量，較佳爲50質量%以下，更佳爲40質量%以下，特佳爲30質量%以下。當乙烯基含量超過50質量%時，滾動阻力性能有惡化的傾向。乙烯基含量的下限並沒有特別限定。又，玻璃轉移溫度係根據乙烯基含量而產生變化，但-20℃以下較佳，-30℃以下更佳。

【0037】異戊二烯橡膠的重量平均分子量(Mw)爲90,000~2,000,000較佳，150,000~1,500,000更佳。Mw在前述範圍時，加工性與機械強度變良好。

【0038】上述異戊二烯橡膠，只要在不損及本發明的效果之範圍的話，其一部分亦可藉由使用多官能型改性劑、例如：如四氯化錫、四氯化矽、在分子內具有環氧基的烷氧基矽烷、或是含有胺基的烷氧基矽烷之類的改性劑而具有分支結構或極性官能基。

[改性液狀二烯系橡膠(B)]

【0039】本發明的橡膠組成物所使用的改性液狀二烯系橡膠(B)係指液狀的聚合物，相對於構成其聚合物之總單體單元，異戊二烯單元爲50質量%以上，重量平均分子量(Mw)爲25,000~120,000的範圍，且利用對未改性之液狀二烯系橡膠(B')加成改性化合物而得到之物，改性化合物之加成量，相對於未改性之液狀二烯系橡膠(B')100質量份爲3~40質量份的範圍，改性液狀二烯系

橡膠(B)中所含之源自改性化合物的官能基之聚合物每一分子的平均官能基數爲 15~80 個之範圍。在本發明的橡膠組成物中，改性液狀二烯系橡膠(B)與後述的填料(C)之親和性高，且橡膠組成物中的填料(C)之分散性優良，而且包含改性二烯系橡膠(B)的橡膠組成物，其交聯性優異。又，自該橡膠組成物得到之交聯物，不僅拉伸斷裂強度及耐磨損性等之機械物性優良，且例如在將該交聯物作爲輪胎等使用時，操縱安定性及冰抓地性能會同時提升，甚至滾動阻力性能也會提升。

【0040】成爲改性液狀二烯系橡膠(B)之原料的上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')，構成其聚合物的總單體單元中，50 質量%以上爲異戊二烯單元。異戊二烯單元之含量，相對於液狀二烯系橡膠(B')之總單體單元爲 60~100 質量%較佳，70~100 質量%更佳。

【0041】作爲在上述液狀二烯系橡膠(B')可包含的異戊二烯單元以外之其他的單體單元，例如，可舉出異戊二烯以外之共軛二烯(b1)單元、芳香族乙烯化合物(b2)單元等。

【0042】作爲共軛二烯(b1)，例如，可舉出丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-苯基丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,3-環己二烯、2-甲基-1,3-辛二烯、1,3,7-辛三烯、月桂烯、及氯丁二烯等。該等共軛二烯(b1)中，以丁二烯較佳。該等共軛二烯，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0043】作爲芳香族乙烯化合物(b2)，例如，可舉出苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-三級丁基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、4-十二基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苯甲基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯萘、2-乙烯萘、乙烯蒽、N,N-二乙基-4-胺乙基苯乙烯、乙烯吡啶、4-甲氧基苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、及二乙烯苯等。該等芳香族乙烯化合物中，苯乙烯、α-甲基苯乙烯、及4-甲基苯乙烯較佳。

【0044】上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')的異戊二烯單元以外之其他的單體單元之含量爲50質量%以下較佳，40質量%以下更佳，30質量%以下特佳。例如，乙烯芳香族化合物(b2)單元在上述範圍以下時，有橡膠組成物之加工性提升的傾向。

【0045】作爲上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')，將異戊二烯及視需要包含的異戊二烯以外之其他的單體，利用例如乳化聚合法、或溶液聚合法等進行聚合而得到的聚合物較佳。

【0046】作爲上述乳化聚合法，可應用周知或依據周知的方法。例如，在乳化劑之存在下將包含所定量之共軛二烯的單體乳化分散，且利用自由基聚合起始劑進行乳化聚合。

【0047】作爲乳化劑，例如，可舉出碳數10以上之長鏈脂肪酸鹽及松香酸鹽等。作爲長鏈脂肪酸鹽，例如，

可舉出羊脂酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸等之脂肪酸的鉀鹽或鈉鹽等。

【0048】作爲分散劑，通常使用水，在不阻礙聚合時之安定性的範圍，亦可包含甲醇、乙醇等之水溶性有機溶媒。

作爲自由基聚合起始劑，例如，可舉出如過硫酸銨或過硫酸鉀之類的過硫酸鹽、有機過氧化物、過氧化氫等。

【0049】爲了調整得到之未改性的液狀二烯系橡膠(B')之分子量，亦可使用鏈轉移劑。作爲鏈轉移劑，例如，可舉出三級-十二硫醇、正十二硫醇等之硫醇類；四氯化碳、硫醇乙酸、二萜、萜品油烯、γ-萜品烯、α-甲基苯乙烯二聚物等。

【0050】乳化聚合的溫度，可根據使用的自由基聚合起始劑之種類等適當設定，但通常爲0~100℃的範圍，較佳爲0~60℃的範圍。聚合模式可爲任何連續聚合、批次聚合。

【0051】聚合反應可藉由聚合終止劑之添加而終止。作爲聚合終止劑，例如，可舉出異丙基羥胺、二乙基羥胺、羥胺等之胺化合物、氫醌或苯醌等之醌系化合物、亞硝酸鈉等。

【0052】聚合反應終止後，亦可視需要地添加抗老化劑。聚合反應終止後，視需要自得到的乳膠將未反應單體除去，接著，將氯化鈉、氯化鈣、氯化鉀等之鹽作爲凝固劑，並視需要而添加硝酸、硫酸等之酸，一邊將凝

固系統之 pH 調整爲所定的數值，一邊使上述液狀二烯系橡膠(B')凝固後，藉由將分散溶媒分離而可將聚合物回收。接著水洗、以及脫水後，藉由進行乾燥而得到上述液狀二烯系橡膠(B')。再者，在凝固之際，亦可視需要地預先將乳膠與作爲乳化分散液的伸展油混合，作爲油展的未改性之液狀二烯系橡膠(B')回收。

【0053】作爲上述溶液聚合法，可應用周知或依據周知的方法。例如，在溶媒中使用齊格勒系觸媒、茂金屬系觸媒、可陰離子聚合的活性金屬或活性金屬化合物，並視所需於極性化合物之存在下聚合包含共軛二烯的單體。

【0054】作爲溶媒，例如，可舉出正丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、正庚烷、異辛烷等之脂肪族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷等之脂環式烴；苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴等。

【0055】作爲可陰離子聚合的活性金屬，例如，可舉出鋰、鈉、鉀等之鹼金屬；鈹、鎂、鈣、鍶、鋇等之鹼土金屬；鑭、釹等之鑭系稀土金屬等。

【0056】可陰離子聚合的活性金屬中，鹼金屬以及鹼土金屬較佳，鹼金屬更佳。

作爲可陰離子聚合的活性金屬化合物，有機鹼金屬化合物較佳。作爲有機鹼金屬化合物，例如，可舉出甲基鋰、乙基鋰、正丁基鋰、二級丁基鋰、三級丁基鋰、己基鋰、苯基鋰、二苯乙烯鋰等之有機單鋰化合物；二鋰基甲烷、二鋰基萘、1,4-二鋰基丁烷、1,4-二鋰基-2-

乙基環己烷、1,3,5-三鋰基苯等之多官能性有機鋰化合物；鈉萘、鉀萘等。該等有機鹼金屬化合物中，尤以有機鋰化合物較佳，有機單鋰化合物更佳。

【0057】有機鹼金屬化合物的使用量，可根據未改性之液狀二烯系橡膠(B')及改性液狀二烯系橡膠(B)之熔融黏度、分子量等適當設定，但相對於包含共軛二烯的全單體100質量份，通常使用0.01~3質量份之量。

【0058】上述有機鹼金屬化合物，亦可與二丁胺、二己胺、二苯甲胺等之第2級胺反應，作爲有機鹼金屬醯胺使用。

【0059】極性化合物，在陰離子聚合中，通常爲了使反應不喪失活性，並調整共軛二烯部位之微結構而使用。作爲極性化合物，例如，可舉出二丁醚、四氫呋喃、乙二醇二乙醚等之醚化合物；四甲基乙二胺、三甲基胺等之3級胺；鹼金屬烷氧化物、膦化合物等。極性化合物，相對於有機鹼金屬化合物，通常使用0.01~1000莫耳之量。

【0060】溶液聚合的溫度，通常爲-80~150℃的範圍，較佳爲0~100℃的範圍，更佳爲10~90℃的範圍。聚合模式可爲批次式或連續式任一種。

【0061】聚合反應係可利用聚合終止劑之添加而終止。作爲聚合終止劑，例如，可舉出甲醇、異丙醇等之醇。將得到的聚合反應液注入至甲醇等之不良溶劑，可析出未改性之液狀二烯系橡膠(B')，或者將聚合反應液以水清洗，分離後，藉由進行乾燥而可將上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')單離。

【0062】作爲上述未改性的液狀二烯系橡膠(B')之製造方法，上述方法中尤以溶液聚合法較爲理想。

如前述進行而得到的未改性之液狀二烯系橡膠(B')，可直接進行後述之利用官能基的改性，但亦可在將其液狀二烯系橡膠中所含的不飽和鍵之至少一部分氫化後進行改性。

【0063】上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')係利用種種的官能基改性，且作爲改性液狀二烯系橡膠(B)使用。作爲官能基，例如，可舉出胺基、醯胺基、亞胺基、咪唑基、脲基、烷氧基矽烷基、羥基、環氧基、醚基、羧基、羰基、巰基、異氰酸酯基、腈基、羧酸酐基等之酸酐基、二羧酸單酯基、及二羧酸單醯胺基等。

【0064】作爲改性液狀二烯系橡膠(B)之製造方法，例如，可舉出在添加聚合終止劑之前，添加可與聚合活性末端反應的四氯化錫、二丁基氯化錫、四氯矽烷、二甲基二氯矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、四環氧丙基-1,3-雙胺甲基環己烷、2,4-甲苯二異氰酸酯等之偶合劑的改性化合物、或 4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、N-乙烯吡咯啶酮、N-甲基吡咯啶酮、4-二甲基胺基苯亞甲基苯胺、二甲基咪唑啶酮等之聚合末端改性化合物、或是記載於日本特開 2011-132298 號公報之其他的改性化合物，並加成於未改性之液狀二烯系橡膠(B')的方法。

【0065】其中從可提升與填料之親和性的觀點來看，本發明中，能適用在藉由將不飽和羧酸及/或不飽和羧酸

衍生物作爲改性化合物加成於單離後之未改性的液狀二烯系橡膠(B')之接枝反應而製造的改性液狀二烯系橡膠(B)。

【0066】作爲上述不飽和羧酸，可舉出馬來酸、富馬酸、衣康酸、(甲基)丙烯酸。

又，作爲上述不飽和羧酸衍生物，例如，可舉出馬來酸酐、衣康酸酐等之不飽和二羧酸酐；馬來酸單酯、衣康酸單酯、富馬酸單酯等之不飽和二羧酸單酯；(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯等之(甲基)丙烯酸酯；馬來酸單醯胺、衣康酸單醯胺、富馬酸單醯胺等之不飽和二羧酸單醯胺；馬來酸醯亞胺、衣康酸醯亞胺等之不飽和羧酸醯亞胺等。

【0067】該等之中，從經濟性、以及充分發揮作爲本發明的橡膠組成物及交聯物之特性的觀點來看，將不飽和二羧酸酐、不飽和二羧酸單酯、不飽和二羧酸單醯胺作爲改性化合物並加成於未改性的液狀二烯系橡膠(B')之具有選自於羧酸酐基、二羧酸單酯基及二羧酸單醯胺基中之至少 1 種的基作爲源自改性化合物之官能基的改性液狀二烯系橡膠(B)較佳；將馬來酸酐、馬來酸單酯、馬來酸單醯胺作爲改性化合物並加成於未改性的液狀二烯系橡膠(B')之具有選自於馬來酸酐基、琥珀酸酐基、馬來酸單酯基、琥珀酸單酯基、馬來酸單醯胺基及琥珀酸單醯胺基中之至少 1 種的基作爲源自改性化合物之官能基的改性液狀二烯系橡膠(B)更佳。

【0068】將改性化合物加成於未改性之液狀二烯系橡膠(B')的方法並沒有特別限定，例如，可採用在液狀二烯系橡膠中加入不飽和羧酸或其衍生物，甚至視需要加入自由基觸媒，在有機溶媒之存在下或未存在下進行加熱的方法。

【0069】作爲上述方法所使用的有機溶媒，一般而言可舉出烴系溶媒、鹵化烴系溶媒。該等有機溶媒中，尤以正丁烷、正己烷、正庚烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯等之烴系溶媒較爲理想。

【0070】又，作爲上述方法所使用的自由基觸媒，可舉出過氧二碳酸二-二級丁酯、過氧異丁酸三級戊酯、過氧-2-乙基己酸三級戊酯、偶氮雙異丁腈等。該等自由基觸媒中，尤以偶氮異丁腈較爲理想。

【0071】再者，在利用上述方法進行加成改性化合物的反應時，從抑制副反應之觀點等來看，亦可進行抗老化劑的添加。

又，如前述，在將不飽和羧酸酐加成於未改性之液狀二烯系橡膠(B')而得到具有羧酸酐基的改性液狀二烯系橡膠後，亦可進一步使該改性液狀二烯系橡膠與醇、氨、或胺等反應，製造具有二羧酸單酯基的改性液狀二烯系橡膠、或具有二羧酸單醯胺基的改性液狀二烯系橡膠，並將其作爲改性液狀二烯系橡膠(B)使用。

【0072】改性液狀二烯系橡膠(B)的改性化合物之加成量，相對於未改性之液狀二烯系橡膠(B')100質量份爲3~40質量份，且3~35質量份的範圍較佳，3~30質量份

的範圍更佳，3~20 質量份的範圍特佳。所加成之改性化合物量較 40 質量份更多時，有得到的交聯物之伸度、拉伸強度下降的傾向，較 3 質量份更低時，不僅提升得到的交聯物之拉伸斷裂強度及耐磨損性的效果不足，且將該交聯物作爲輪胎等使用時，提升操縱安定性、冰抓地性能、滾動阻力性能之效果也不足夠。再者，在改性液狀二烯系橡膠(B)中所加成之改性化合物量，也可基於改性化合物之後述的酸價算出，亦可使用紅外分光法、核磁共振分光法等之各種分析設備求出。

【0073】改性液狀二烯系橡膠(B)之源自改性化合物的官能基之每一分子的平均官能基數爲 15~80 個，且 15~75 個較佳，15~70 個更佳。平均官能基數在前述範圍內時，由於得到的橡膠組成物中之後述的填料(C)之分散性提升，故例如包含該交聯物的輪胎等之操縱安定性、冰抓地性能、滾動阻力性能等變良好。又，自橡膠組成物得到的交聯物中，拉伸斷裂強度及耐磨損性等均提升。特別是在需要冰抓地性能的用途中，平均官能基數爲 15~50 個較佳，15~30 個更佳。

【0074】改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數，可由後述之改性液狀二烯系橡膠(B)的官能基之當量(g/eq)與苯乙烯換算之數量平均分子量 Mn 求得。

(每一分子的平均官能基數)=[(數量平均分子量 Mn)/(苯乙烯單元的分子量)×(異戊二烯及視需要包含的異戊二烯以外之其他的單體單元的平均分子量)]/(官能基的當量)

【0075】又，改性液狀二烯系橡膠(B)之官能基的當量爲 200~5,500g/eq 之範圍較佳，250~4500g/eq 更佳，300~3000g/eq 特佳。根據改性液狀二烯系橡膠(B)之官能基的當量在上述範圍，得到之橡膠組成物中的填料(C)之分散性會提升，因此例如包含該交聯物的輪胎等之操縱安定性、冰抓地性能、滾動阻力性能等變良好。又，自橡膠組成物得到的交聯物中，拉伸斷裂強度及耐磨損性等均提升。再者，本說明書的官能基之當量意指鍵結於每 1 個官能基的異戊二烯及視需要包含的異戊二烯以外之其他的單體之質量。官能基的當量，可使用 ^{1}H-NMR 或 ^{13}C-NMR，根據源自官能基之峰與源自聚合物主鏈之峰的面積比算出，或者利用後述之酸價測定等算出。

【0076】改性液狀二烯系橡膠(B)的改性化合物之加成反應率爲 40~100mol%，且 60~100mol%較佳，80~100mol%更佳，90~100mol%特佳。加成反應率在上述範圍時，在得到的改性液狀二烯系橡膠(B)中，改性化合物或源自改性化合物的低分子化合物殘留變少，因此可進一步抑制源自該等化合物的不良影響，例如，可進一步抑制源自馬來酸酐等之酸性成分的模具污染等之不良影響。改性化合物之加成反應率，例如，將不飽和羧酸或不飽和羧酸衍生物作爲改性化合物使用時，藉由在改性反應後之試料中比較清洗前後之酸價等，可算出且求出未反應的改性化合物之量。

【0077】在該改性液狀二烯系橡膠(B)中，關於導入有官能基的位置，可爲聚合末端，亦可爲聚合物鏈之側鏈，

但從可輕易導入多個官能基的觀點，以聚合物鏈之側鏈爲佳。又，上述官能基，可包含單獨 1 種，亦可包含 2 種以上。因此，改性液狀二烯系橡膠(B)，可爲利用 1 種改性化合物改性者，而且亦可爲以 2 種以上之改性化合物改性者。

【0078】在上述改性液狀二烯系橡膠(B)中所加成的改性化合物爲不飽和二羧酸酐、不飽和二羧酸單酯、不飽和二羧酸單醯胺等之不飽和羧酸及不飽和羧酸衍生物時，換算爲游離的羧酸之改性液狀二烯系橡膠(B)的酸價，通常爲 15~150mgKOH，且 17~140mgKOH 較佳，20~130mgKOH 更佳。

【0079】改性液狀二烯系橡膠(B)之酸價係將試料以甲醇清洗 4 次(相對於試料 1g 爲 5mL)而除去抗氧化劑等之雜質後，將試料於 80℃減壓乾燥 12 小時，在試料 3g 中加入甲苯 180mL、乙醇 20mL 並溶解後，以 0.1N 氫氧化鉀之乙醇溶液進行中和滴定而求得。

【0080】作爲製造如前述的改性化合物之加成量爲特定的範圍且平均官能基數及加成反應率爲特定的範圍之改性液狀二烯系橡膠(B)的手法，使加成改性化合物的反應在適當的反應溫度下以充分的反應時間反應爲有效。例如，在未改性之液狀二烯系橡膠(B')加成改性化合物之反應的溫度爲 100~200℃較佳，120℃~180℃更佳。又，反應時間爲 3~200 小時較佳，4~100 小時更佳，5~50 小時特佳。

【0081】上述改性液狀二烯系橡膠(B)之在 38℃測定的熔融黏度，較佳爲 50~3,000Pa·s 之範圍，更佳爲 50~2,000Pa·s 之範圍，特佳爲 50~1,000Pa·s 之範圍。改性液狀二烯系橡膠(B)之熔融黏度爲前述範圍內的話，製造時之步驟通過性優良，且經濟性變良好。又，得到的橡膠組成物之混練變容易，同時加工性提升。再者，在本發明中，液狀二烯系橡膠(B)之熔融黏度爲在 38℃下利用布氏型黏度計測定的數值。

【0082】改性液狀二烯系橡膠(B)之重量平均分子量(Mw)爲 25,000~120,000，且 25,000~100,000 較佳，25,000~90,000 更佳，25,000~80,000 特佳，30,000~70,000 最佳。在本發明中液狀二烯系橡膠(B)之 Mw 爲根據凝膠滲透層析術(GPC)之測定求出的聚苯乙烯換算之重量平均分子量。上述改性液狀二烯系橡膠(B)之 Mw 爲前述範圍內的話，製造時之步驟通過性優良，且經濟性變良好。又，本發明的橡膠組成物之加工性變良好，而且得到的橡膠組成物中之後述的填料(C)之分散性提升，因此例如包含該交聯物的輪胎等之操縱安定性、冰抓地性能、滾動阻力性能等變良好。又，自橡膠組成物得到的交聯物中，拉伸斷裂強度及耐磨損性等均提升。在本發明中，亦可組合 Mw 不同之 2 種以上的改性液狀二烯系橡膠(B)來使用。

【0083】改性液狀二烯系橡膠(B)之分子量分布(Mw/Mn)爲 1.0~8.0 較佳，1.0~5.0 更佳，1.0~3.0 特佳。Mw/Mn 爲前述範圍內時，得到的改性液狀二烯系橡膠(B)之黏度不均小，更爲理想。

【0084】改性液狀二烯系橡膠(B)之最大峰值分子量(Mt)爲 25,000~120,000，且 25,000~90,000 較佳，25,000~80,000 更佳，30,000~70,000 特佳。上述改性液狀二烯系橡膠(B)之 Mt 爲前述範圍內時，本發明的橡膠組成物之加工性變良好，而且得到的橡膠組成物中之的填料(C)之分散性提升，因此例如包含該交聯物的輪胎之滾動阻力性能等變良好。又，自橡膠組成物得到的交聯物中，低轉移性能係提升。再者，在本發明中液狀二烯系橡膠(B)之 Mt 爲根據凝膠滲透層析術(GPC)之測定求出的聚苯乙烯換算之最大峰值分子量。

【0085】上述改性液狀二烯系橡膠(B)中，將利用其GPC測定得到的GPC層析圖之源自聚合物的總面積定爲100%，分子量在 Mt×1.45 以上之區域的聚合物之比例爲0~20%的範圍較佳。藉由將如前述的改性液狀二烯系橡膠(B)摻合於橡膠組成物，可製造機械強度、耐磨損性等均優異且滾動阻力性能提升的交聯物，而且也可使該交聯物成爲高硬度。其理由之詳情並不明確，但在將未改性的液狀二烯系橡膠(B')改性之際，上述分子量在 Mt×1.45 以上之區域的聚合物，典型而言，源自偶合物等之副生成物的高分子體超過上述之比例而存在時，立體障礙會變大，因此推測是否原因爲在聚合物中所加成的官能基之效果變小。

【0086】從機械強度、滾動阻力性能及硬度之觀點，分子量在 Mt×1.45 以上之區域的聚合物之比例爲 0~15%之範圍較佳，0~10%之範圍更佳。再者，在本發明中，

分子量在 Mt×1.45 以上之區域的聚合物之比例爲將在以後述之實施例所記載的條件進行凝膠滲透層析(GPC)測定之際得到的 GPC 層析圖之源自聚合物的總面積(GPC層析圖與基線所包圍的面積)定爲 100%時之作爲在該區域的聚合物之面積比而求出的數值。

【0087】作爲製造具有如前述之特定的分子量分布之改性液狀二烯系橡膠(B)的手法，可舉出將未改性之液狀二烯系橡膠(B')精製，充分除去阻礙加成改性化合物之反應的成分。作爲精製的方法，利用水或溫水、或是甲醇、丙酮等所代表之有機溶媒或超臨界流體二氧化碳的清洗較爲理想。

【0088】又，作爲製造有特定的分子量分布之改性液狀二烯系橡膠(B)的手法，加成改性化合物之反應時的抗老化劑之添加也爲有效。作爲此時使用之較佳的抗老化劑，例如，可舉出 2,6-二-三級丁基-4-甲酚(BHT)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-三級丁酚)、4,4'-硫雙(3-甲基-6-三級丁酚)、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-三級丁酚)(AO-40)、3,9-雙[1,1-二甲基-2-[3-(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基]乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷(AO-80)、2,4-雙[(辛硫基)甲基]-6-甲酚(Irganox1520L)、2,4-雙[(十二硫基)甲基]-6-甲酚(Irganox 1726)、2-[1-(2-羥基-3,5-二-三級戊基苯基)乙基]-4,6-二-三級戊基苯基丙烯酸酯(Sumilizer GS)、2-三級丁基-6-(3-三級丁基-2-羥基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(Sumilizer GM)、6-三級丁基-4-[3-(2,4,8,10-四-三級丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧

雜苯膦-6-基氧基)丙基]-2-甲酚(Sumilizer GP)、亞磷酸參(2,4-二-三級丁苯基)(Irgafos 168)、二-十八基-3,3'-二硫基雙丙酸酯、氫醌、對甲氧基苯酚、N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)對苯二胺(NOCRAC 6C)、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(LA-77Y)、N,N-二十八基羥胺(Irgastab FS 042)、雙(4-三級辛基苯基)胺(Irganox 5057)等。上述抗老化劑，可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0089】抗老化劑之添加量，相對於未改性之液狀二烯系橡膠(B')或改性液狀二烯系橡膠(B)100質量份爲0.01~10質量份較佳，0.1~3質量份更佳。

【0090】改性液狀二烯系橡膠(B)之玻璃轉移溫度(Tg)係根據異戊二烯單元及共軛二烯(b1)單元之乙烯基含量、共軛二烯(b1)之種類、源自共軛二烯以外的單體之單元的含量等而產生變化，但-100~10℃較佳，-100~0℃更佳，-100~-5℃特佳。Tg爲上述範圍時，例如，包含自橡膠組成物得到的交聯物之輪胎的滾動阻力性能會變良好。而且可抑制黏度變高，且處理變容易。改性液狀二烯系橡膠(B)之乙烯基含量爲99質量%以下較佳，90質量%以下更佳。又，上述改性液狀二烯系橡膠(B)，可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0091】上述液狀二烯系橡膠(B)，源自在其製造使用的聚合觸媒之觸媒殘渣量，以金屬換算爲0~200ppm之範圍較佳。例如，使用有機鋰化合物等之有機鹼金屬作爲用以製造液狀二烯系橡膠(B)之聚合觸媒時，成爲觸媒殘渣量之基準的金屬變成鋰等之鹼金屬。藉由觸媒殘渣

量爲上述範圍，在加工等之際黏性不會下降，而且自本發明的橡膠組成物得到之交聯物的耐熱性、輪胎之滾動阻力性能均提升。作爲源自在液狀二烯系橡膠(B)之製造使用之聚合觸媒的觸媒殘渣量，以金屬換算較佳爲0~150ppm，更佳爲 0~100ppm。再者，觸媒殘渣量，例如，可藉由使用偏光季曼原子吸光分光光度計而進行測定。

【0092】作爲使液狀二烯系橡膠之觸媒殘渣量成爲如前述之特定的量之方法，可舉出將聚合後之液狀二烯系橡膠(B)精製，充分除去觸媒殘渣的方法等。作爲精製的方法，利用水或溫水、或是甲醇、丙酮等所代表之有機溶媒或超臨界流體二氧化碳的清洗較爲理想。作爲清洗的次數，從經濟性之觀點來看，1~20 次較佳，1~10 次更佳。又，作爲清洗溫度，20~100℃較佳，40~90℃更佳。又，根據在聚合反應前，利用蒸餾或吸附劑將進行聚合之阻礙之類的雜質除去，且在提高單體之純度後進行聚合，需要的聚合觸媒量也會減少，因此可減低觸媒殘渣量。

【0093】在本發明的橡膠組成物中，相對於 100 質量份的固體橡膠(A)之改性液狀二烯系橡膠(B)的含量爲0.1~10 質量份，且 0.5~10 質量份較佳，1~10 質量份更佳，2~10 質量份特佳。改性液狀二烯系橡膠(B)的含量爲上述範圍內時，橡膠組成物之加工性、橡膠組成物之交聯物的拉伸斷裂強度等之機械強度、耐磨損性、及使用該組成物的輪胎等之操縱安定性、冰抓地性能、滾動阻力性能等均變良好。

[填料(C)]

【0094】作為本發明的橡膠組成物所使用之填料(C)，例如，可舉出碳黑、二氧化矽、黏土、雲母、碳酸鈣、氫氧化鎂、氫氧化鋁、硫酸鋇、氧化鈦、玻璃纖維、纖維狀填料、玻璃氣球等之無機填料；樹脂粒子、木屑、及軟木屑等之有機填料等。藉由使如前述的填料包含於橡膠組成物，可進行機械強度、耐熱性、或耐候性等之物性的改善、硬度之調整、橡膠之增量。

【0095】從機械強度的提升等之物性的改善等之觀點，上述填料(C)中，尤以碳黑及二氧化矽較為理想。

作為上述碳黑，例如，可舉出爐黑、槽黑、熱碳黑、乙炔黑、及科琴黑等。從交聯速度或機械強度提升之觀點，該等碳黑中，尤以爐黑較為理想。該等碳黑，可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0096】前述碳黑之平均粒徑，從提升分散性、機械強度、硬度等之觀點，5~100nm較佳，5~80nm更佳，5~70nm特佳。

【0097】作為上述爐黑之市售品，可舉出三菱化學股份有限公司「DIABLACK」、TOKAI CARBON股份有限公司製「SEAST」等。作為乙炔黑之市售品，例如，可舉出電氣化學工業股份有限公司製「DENKA BLACK」等。作為科琴黑之市售品，例如，可舉出LION股份有限公司製「ECP600JD」。

【0098】上述碳黑，從提升對於固體橡膠(A)的潤濕性、分散性等之觀點，亦可進行利用硝酸、硫酸、鹽酸

或是該等之混合酸等的酸處理、或於空氣存在下之利用熱處理的表面氧化處理。又，從提升本發明的橡膠組成物及自該組成物得到之交聯物的機械強度之觀點，亦可在石墨化觸媒之存在下，於2,000~3,000℃進行熱處理。再者，作爲石墨化觸媒，宜使用硼、硼氧化物(例如，B_2O_2、B_2O_3、B_4O_3、B_4O_5等)、硼含氧酸(例如，原硼酸、偏硼酸、四硼酸等)以及其鹽、硼碳化物(例如，B_4C、B_6C等)、氮化硼(BN)、其他的硼化合物。

【0099】上述碳黑，也可利用粉碎等調整粒度後使用。在碳黑之粉碎中，可使用高速旋轉粉碎機(鎚磨機、針磨機、籠磨機)或各種球磨機(滾磨機、振動磨機、行星式磨機)、攪拌磨機(珠磨機、研磨機、流通管型磨機、環形磨機)等。

【0100】再者，碳黑的平均粒徑係可藉由利用穿透式電子顯微鏡測定粒子的直徑，並算出其平均值而求得。

作爲上述二氧化矽，可舉出濕式二氧化矽(含水矽酸)、乾式二氧化矽(無水矽酸)、矽酸鈣、矽酸鋁等。該等二氧化矽中，從進一步提升加工性、機械強度以及耐磨損性之觀點，濕式二氧化矽較爲理想。該等二氧化矽，可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0101】從提升加工性、滾動阻力性能、機械強度、以及耐磨損性之觀點，二氧化矽的平均粒徑爲0.5~200nm較爲理想，5~150nm更爲理想，10~100nm特爲理想。

【0102】再者，二氧化矽的平均粒徑係可藉由利用穿透式電子顯微鏡測定粒子的直徑，並算出其平均值而求得。

該等碳黑及二氧化矽中，從得到的橡膠組成物及其交聯物之滾動阻力性能提升等之觀點，尤以二氧化矽較爲理想。

【0103】在本發明的橡膠組成物中，相對於 100 質量份的固體橡膠(A)之填料(C)的含量爲 20~150 質量份，且 25~130 質量份較佳，25~110 質量份更佳。填料(C)的含量爲前述範圍內時，加工性、滾動阻力性能、機械強度及耐磨損性均提升。

【0104】又，作爲填料(C)，使用二氧化矽及碳黑以外之填料時，其含量相對於 100 質量份的固體橡膠(A)爲 20~120 質量份較佳，20~90 質量份更佳，20~80 質量份特佳。

該等填料(C)，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

[其他的成分]

【0105】本發明的橡膠組成物，爲了將其橡膠交聯，亦可進一步含有交聯劑(D)。作爲交聯劑(D)，例如，可舉出硫、硫化合物、氧、有機過氧化物、酚系樹脂、胺基樹脂、醌及醌二肟衍生物、鹵化合物、醛化合物、醇化合物、環氧化合物、金屬鹵化物及有機金屬鹵化物、及矽烷化合物等。作爲硫化合物，例如，可舉出味啉二硫醚、及烷酚二硫醚等。作爲有機過氧化物，例如，可舉出過氧化環己酮、過氧乙醯乙酸甲酯、過氧異丁酸三

級丁酯、過氧苯甲酸三級丁酯、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過氧化二異丙苯、過氧化二(三級丁基)、及 1,3-雙(三級丁基過氧化異丙基)苯等。該等交聯劑(D)，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。從交聯物的力學物性之觀點，上述交聯劑(D)相對於 100 質量份的固體橡膠(A)，通常含有 0.1~10 質量份，較佳爲 0.5~10 質量份，更佳爲 0.8~5 質量份。

【0106】本發明的橡膠組成物包含硫、硫化合物等作爲例如用以交聯(硫化)橡膠的交聯劑(D)時，亦可進一步含有硫化促進劑(E)。作爲硫化促進劑(E)，例如，可舉出胍系化合物、亞磺醯胺系化合物、噻唑系化合物、硫蘭系化合物、硫脲系化合物、二硫胺甲酸系化合物、醛-胺系化合物或醛-氨系化合物、咪唑啉系化合物、黃原酸酯系化合物等。該等硫化促進劑(E)可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。上述硫化促進劑(E)，相對於 100 質量份的固體橡膠(A)，通常含有 0.1~15 質量份，較佳爲 0.1~10 質量份。

【0107】本發明的橡膠組成物包含硫、硫化合物等作爲例如用以交聯(硫化)橡膠的交聯劑(D)時，亦可進一步含有硫化助劑(F)。作爲硫化助劑(F)，例如，可舉出硬脂酸等之脂肪酸、鋅華等之金屬氧化物、硬脂酸鋅等之脂肪酸金屬鹽。該等硫化助劑(F)，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。上述硫化助劑(F)，相對於 100 質量份的固體橡膠(A)，通常含有 0.1~15 質量份，較佳爲 1~10 質量份。

【0108】本發明的橡膠組成物中，含有二氧化矽作爲填料(C)時，含有矽烷偶合劑爲較佳之一態樣。作爲矽烷偶合劑，例如，可舉出硫醚系化合物、巯基系化合物、乙烯系化合物、胺基系化合物、環氧丙氧基系化合物、硝基系化合物、氯系化合物等。

【0109】作爲硫醚系化合物，例如，可舉出雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚、雙(2-三乙氧基矽烷基乙基)四硫醚、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)四硫醚、雙(2-三甲氧基矽烷基乙基)四硫醚、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)三硫醚、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)三硫醚、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)二硫醚、3-三甲氧基矽烷基丙基-N,N-二甲基硫胺甲醯基四硫醚、3-三乙氧基矽烷基丙基-N,N-二甲基硫胺甲醯基四硫醚、2-三甲氧基矽烷基乙基-N,N-二甲基硫胺甲醯基四硫醚、3-三甲氧基矽烷基丙基苯并噻唑四硫醚、3-三乙氧基矽烷基丙基苯并噻唑四硫醚、3-三乙氧基矽烷基丙基甲基丙烯酸酯單硫醚、3-三甲氧基矽烷基丙基甲基丙烯酸酯單硫醚等。

【0110】作爲巯基系化合物，例如，可舉出3-巯基丙基三甲氧基矽烷、3-巯基丙基三乙氧基矽烷、2-巯基乙基三甲氧基矽烷、及2-巯基乙基三乙氧基矽烷等。

【0111】作爲乙烯系化合物，例如，可舉出乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷等。

作爲胺基系化合物，例如，可舉出3-胺丙基三乙氧基矽烷、3-胺丙基三甲氧基矽烷、3-(2-胺乙基)胺丙基三乙氧基矽烷、及3-(2-胺乙基)胺丙基三甲氧基矽烷等。

【0112】作爲環氧丙氧基系化合物，例如，可舉出γ-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、γ-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、及γ-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷等。

【0113】作爲硝基系化合物，例如，可舉出3-硝基丙基三甲氧基矽烷、及3-硝基丙基三乙氧基矽烷等。

作爲氯系化合物，例如，可舉出3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基三乙氧基矽烷、2-氯乙基三甲氧基矽烷、及2-氯乙基三乙氧基矽烷等。

【0114】該等矽烷偶合劑，可單獨使用1種，亦可併用2種以上。該等矽烷偶合劑中，從添加效果大之觀點以及成本之觀點，尤以雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚、及3-巯基丙基三甲氧基矽烷較爲理想。

【0115】相對於二氧化矽100質量份，上述矽烷偶合劑含有0.1~30質量份較佳，0.5~20質量份更佳，1~15質量份特佳。矽烷偶合劑的含量在前述範圍內時，分散性、偶合效果、補強性、耐磨損性均提升。

【0116】本發明的橡膠組成物，在不阻礙本發明的效果之範圍，以改良加工性、流動性等爲目的，亦可視需要含有矽油、香薰油、TDAE(Treated Distilled Aromatic Extracts)、MES(Mild Extracted Solvates)、RAE(Residual Aromatic Extracts)、石蠟油、環烷油等之加工油、脂肪族烴樹脂、脂環族烴樹脂、C9系樹脂、松香系樹脂、苯并呋喃·茚系樹脂、酚系樹脂等之樹脂成分作爲軟化劑。

本發明的橡膠組成物含有上述加工油作爲軟化劑時，其含量相對於 100 質量份的固體橡膠(A)較 50 質量份更少較爲理想。

【0117】本發明的橡膠組成物，在不阻礙本發明的效果之範圍，以提升耐候性、耐熱性、耐氧化性等爲目的，亦可視需要含有抗老化劑、蠟、抗氧化劑、潤滑劑、光安定劑、抗焦劑、加工助劑、顏料或色素等之著色劑、阻燃劑、抗靜電劑、消光劑、抗黏結劑、紫外線吸收劑、離型劑、發泡劑、抗菌劑、防黴劑、香料等之添加劑。作爲抗氧化劑，例如，可舉出受阻酚系化合物、磷系化合物、內酯系化合物、羥基系化合物等。作爲抗老化劑，例如，可舉出胺-酮系化合物、咪唑系化合物、胺系化合物、酚系化合物、硫系化合物以及磷系化合物等。該等添加劑，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

[橡膠組成物之製造方法]

【0118】本發明的橡膠組成物之製造方法，只要可將上述各成分均勻地混合，則沒有特別限定。作爲在橡膠組成物之製造使用的裝置，例如，可舉出捏揉擠壓機(Kneader-Ruder)、布氏黏度計(Brabender)、班布里混合機、密閉混合機等之切線式或咬合式之密閉式混練機、單軸擠製機、雙軸擠製機、混合輥、滾筒等。可在通常 70~270℃之溫度範圍進行製造上述橡膠組成物。

[交聯物]

【0119】藉由將本發明的橡膠組成物交聯，可得到交聯物。橡膠組成物之交聯條件，可因應其用途等而適當

設定。例如，將硫或硫化合物作爲交聯劑，並利用模具交聯（硫化）橡膠組成物時，交聯溫度通常定爲120~200℃，且加壓條件通常定爲 0.5~2.0MPa 而可進行交聯(硫化)。

【0120】來自交聯物中的改性液狀二烯系橡膠(B)之萃取率爲 20 質量%以下較佳，15 質量%以下更佳，10 質量%以下特佳。

再者，上述萃取率，可將交聯物 2g 浸漬於甲苯 400ml 中，且於 23℃下 48 小時後，根據在甲苯中所萃取的改性液狀二烯系橡膠(B)之量算出。

【0121】本發明的橡膠組成物及該橡膠組成物的交聯物，也可作爲輪胎之至少一部分使用。如前述進行而得到的輪胎，其拉伸斷裂強度等之機械強度及耐磨損性均爲良好，而且具備優異的操縱安定性、冰抓地性能、及滾動阻力性能。再者，使用至少一部分本發明的橡膠組成物而成之輪胎，由於前述改性液狀二烯系橡膠(B)等之轉移性低，故長時間使用時也可維持前述機械強度等之特性。

[實施例]

【0122】以下根據實施例更詳細地說明本發明，但本發明並沒有限定於該等之實施例。

在本實施例以及比較例中使用的各成分係如下所述。

<固體橡膠(A)>

油展苯乙烯丁二烯橡膠：JSR1723(JSR 股份有限公司製)

(橡膠成分：100 質量份、油成分：37.5 質量份)

苯乙烯丁二烯橡膠：JSR1500(JSR 股份有限公司製)

<改性液狀二烯系橡膠(B)>

後述之製造例 1~12 所得到的改性液狀聚異戊二烯

<填料(C)>

二氧化矽：ULTRASIL7000GR(Evonik Degussa Japan 製)

<交聯劑(D)>

硫(微粉硫 200 網目、鶴見化學工業股份有限公司製)

<硫化促進劑(E)>

硫化促進劑(1)：NOCCELER CZ-G (大內新興化學工業股份有限公司製)

硫化促進劑(2)：NOCCELER D (大內新興化學工業股份有限公司製)

硫化促進劑(3)：NOCCELER TBT-N(大內新興化學工業股份有限公司製)

<硫化助劑(F)>

硬脂酸：LUNAC S-20(花王股份有限公司製)

鋅華：氧化鋅(堺化學工業股份有限公司製)

<任意成分>

TDAE：VivaTec500(H&R 公司製)

矽烷偶合劑：Si-69(Evonik Degussa Japan 製)

抗老化劑(1)：NOCRAC 6C(大內新興化學工業股份有限公司製)

蠟：SUNTIGHT S(精工化學股份有限公司製)

製造例 1：改性液狀聚異戊二烯(B-1)之製造

【0123】將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入己烷 1200g 及正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)12.6g，並升溫至 50℃後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成爲 50℃，一邊逐次添加異戊二烯 1200g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀聚異戊二烯(B'-1)。

【0124】接著，在進行氮取代之容量 1 公升的高壓釜中，加入得到的未改性液狀聚異戊二烯(B'-1)300g，並添加馬來酸酐 15g 與 NOCRAC 6C 0.3g，於 170℃反應 24 小時，得到經馬來酸酐改性之液狀聚異戊二烯(B-1)。

製造例 2：改性液狀聚異戊二烯(B-2)之製造

【0125】將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入己烷 1200g 及正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)26.2g，並升溫至 50℃後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成爲 50℃，一邊逐次添加異戊二烯 1200g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由

將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀聚異戊二烯(B'-2)。

【0126】接著，在進行氮取代之容量 1 公升的高壓釜中，加入得到的未改性液狀聚異戊二烯(B'-2)300g，並添加馬來酸酐 30g 與 NOCRAC 6C 0.3g，於 170℃反應 24 小時，得到經馬來酸酐改性之液狀聚異戊二烯(B-2)。

製造例 3：改性液狀聚異戊二烯(B-3)之製造

【0127】在進行氮取代之容量 1 公升的高壓釜中，加入採用與製造例 2 同樣的順序得到的未改性液狀聚異戊二烯(B'-2)300g，並添加馬來酸酐 90g 與 NOCRAC 6C 0.3g，於 170℃反應 24 小時，得到經馬來酸酐改性之液狀聚異戊二烯(B-3)。

製造例 4：改性液狀聚異戊二烯(B-4)之製造

【0128】在進行氮取代之容量 1 公升的高壓釜中，加入採用與製造例 1 同樣的順序得到的未改性液狀聚異戊二烯(B'-1)300g，並添加馬來酸酐 60g 與 NOCRAC 6C 0.3g，於 170℃反應 24 小時，得到經馬來酸酐改性之液狀聚異戊二烯(B-4)。

製造例 5：改性液狀聚異戊二烯(B-5)之製造

【0129】將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入己烷 1200g 及正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)12.6g，並升溫至 50℃後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成爲 50℃，一邊逐次添加異戊二烯 1950g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪

拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀聚異戊二烯(B'-5)。

【0130】接著，在進行氮取代之容量 1 公升的高壓釜中，加入得到的未改性液狀聚異戊二烯(B'-5)300g，並添加馬來酸酐 15g 與 NOCRAC 6C 0.3g，於 170℃反應 24 小時，得到經馬來酸酐改性之液狀聚異戊二烯(B-5)。

製造例 6：改性液狀聚異戊二烯(B-6)之製造

【0131】在進行氮取代之容量 1 公升的高壓釜中，加入採用與製造例 2 同樣的順序得到的未改性液狀聚異戊二烯(B'-2)300g，並添加馬來酸酐 15g 與 NOCRAC 6C 0.3g，於 170℃反應 24 小時，得到經馬來酸酐改性之液狀聚異戊二烯(B-6)。

製造例 7：改性液狀聚異戊二烯(B-7)之製造

【0132】在採用與製造例 1 同樣的順序得到的未改性液狀聚異戊二烯 315g 添加甲醇 5.4g，於 80℃反應 6 小時，得到經馬來酸單甲酯改性之液狀聚異戊二烯(B-7)。

製造例 8：改性液狀聚異戊二烯(B-8)之製造

【0133】在採用與製造例 2 同樣的順序得到的未改性液狀聚異戊二烯 330g 添加甲醇 10.8g，於 80℃反應 6 小時，得到經馬來酸單甲酯改性之液狀聚異戊二烯(B-8)。

製造例 9：改性液狀聚異戊二烯(B-9)之製造

【0134】在採用與製造例 2 同樣的順序得到的未改性液狀聚異戊二烯 330g 添加甲醇 32.4g，於 80℃反應 6 小時，得到經馬來酸單甲酯改性之液狀聚異戊二烯(B-9)。

製造例 10：改性液狀聚異戊二烯(B-10)之製造

【0135】在採用與製造例 1 同樣的順序得到的未改性液狀聚異戊二烯 330g 添加甲醇 21.6g，於 80℃反應 6 小時，得到經馬來酸單甲酯改性之液狀聚異戊二烯(B-10)。

製造例 11：改性液狀聚異戊二烯(B-11)之製造

【0136】在採用與製造例 5 同樣的順序得到的未改性液狀聚異戊二烯 330g 添加甲醇 5.4g，於 80℃反應 6 小時，得到經馬來酸單甲酯改性之液狀聚異戊二烯(B-11)。

製造例 12：改性液狀聚異戊二烯(B-12)之製造

【0137】在採用與製造例 6 同樣的順序得到的未改性液狀聚異戊二烯 315g 添加甲醇 5.4g，於 80℃反應 6 小時，得到經馬來酸單甲酯改性之液狀聚異戊二烯(B-12)。

再者，改性液狀二烯系橡膠(B)等之各物性的測定方法及算出方法係如下述。

(重量平均分子量、數量平均分子量及分子量分布之測定方法)

【0138】液狀二烯系橡膠(B)之 Mw、Mn 及 Mw/Mn 係利用 GPC(凝膠滲透層析術)以標準聚苯乙烯換算分子量求得。測定裝置以及條件係如下所述。

·裝置：TOSOH股份有限公司製GPC裝置「GPC8020」

·分離管柱：TOSOH 股份有限公司製「TSKgelG4000HXL」

·檢測器：TOSOH股份有限公司製「RI-8020」

·溶離液：四氫呋喃

·溶離液流量：1.0ml/分

·樣本濃度：5mg/10ml

·管柱溫度：40℃

(熔融黏度之測定方法)

【0139】利用布氏型黏度計(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.製)測定改性液狀二烯系橡膠(B)之38℃的熔融黏度。再者，將黏度過高無法測定的情況作爲「無法測定」。

(酸價)

【0140】將改性反應後之試料以甲醇清洗4次(相對於試料1g爲5mL)除去抗氧化劑等之雜質後，將試料於80℃減壓乾燥12小時。在改性反應後的試料3g中加入甲苯180mL、乙醇20mL並溶解後，以0.1N氫氧化鉀之乙醇溶液進行中和滴定，求得酸價。

酸價(mgKOH/g)=(A-B)×F×5.611/S

A：中和所需的0.1N氫氧化鉀之乙醇溶液滴加量(mL)

B：在未包含試料的空白試樣中之0.1N氫氧化鉀的乙醇溶液滴加量(mL)

F：0.1N氫氧化鉀的乙醇溶液之力價

S：秤量的試料之質量(g)

(官能基之當量)

【0141】根據酸價算出改性液狀二烯系橡膠(B)每1g所含的官能基之質量、每1g所含的官能基以外之質量(聚合物主鏈質量)。根據下述式算出官能基之當量(g/eq)。

〔每 1g 官能基質量〕=〔酸價〕/〔56.11〕×〔官能基分子量〕/1000

〔每 1g 聚合物主鏈質量〕=1-〔每 1g 官能基質量〕

〔官能基之當量〕=〔每 1g 聚合物主鏈質量〕/(〔每 1g 官能基質量〕/〔官能基分子量〕

(經加成的改性化合物量)

【0142】基於下述式，算出相對於未改性之液狀二烯系橡膠 100 質量份之經加成的改性化合物量〔質量份〕。

〔經加成的改性化合物量〕=〔每 1g 官能基質量〕/〔每 1g 之聚合物主鏈質量〕×100

(每一分子的平均官能基數)

【0143】使用改性液狀二烯系橡膠(B)之官能基的當量(g/eq)與苯乙烯換算之數量平均分子量 Mn，由下述式算出每一分子的平均官能基數(個)。

〔每一分子的平均官能基數〕(個)={〔數量平均分子量〕/〔苯乙烯單元之分子量〕×〔異戊二烯及視需要包含的異戊二烯以外之其他的單體單元之平均分子量〕}/〔官能基之當量〕

【0144】表 1

改性液狀二烯系橡膠	重量平均分子量 ($\times 10^3$)	數量平均分子量 ($\times 10^3$)	熔融黏度 (38℃) (Pa・s)	酸價 (mgKOH)	官能基當量 (g/eq)	經加成量的改性化合物量 (質量份)	每一分子的平均官能基數 (個)
改性聚異戊二烯 (B-1)	61	52	2556	27.0	1980	5.0	17.2
改性聚異戊二烯 (B-2)	33	29	618	52.1	979	10.0	19.4
改性聚異戊二烯 (B-3)	35	34	無法測定	122.4	360	27.2	61.7
改性聚異戊二烯 (B-4)	61	52	無法測定	97.8	476	20.6	71.5
改性聚異戊二烯 (B-5)	99	90	無法測定	26.9	1988	4.9	29.6
改性聚異戊二烯 (B-6)	34	30	198	27.3	1957	5.0	10.0
改性聚異戊二烯 (B-7)	61	53	無法測定	26.6	1979	6.6	17.5
改性聚異戊二烯 (B-8)	33	28	1022	50.6	979	13.3	18.7
改性聚異戊二烯 (B-9)	35	33	無法測定	119.8	338	38.4	63.8
改性聚異戊二烯 (B-10)	60	53	無法測定	91.4	484	26.9	71.6
改性聚異戊二烯 (B-11)	99	91	無法測定	26.2	2012	6.5	29.6
改性聚異戊二烯 (B-12)	34	30	312	26.9	1956	6.7	10.0

(實施例 1~5 及比較例 1~2)

【0145】根據表 2 所記載的摻合比例(質量份)，將固體橡膠(A)、改性液狀二烯系橡膠(B)、填料(C)、TDAE、矽烷偶合劑、硫化助劑(F)、蠟及抗老化劑，各別投入密閉式班布里混合機，使起始溫度成爲 60℃、樹脂溫度成爲 160℃而混練 6 分鐘後，取出至混合機外並冷卻至室溫。接著，藉由將該混合物再度放入班布里混合機，並添加交聯劑(D)及硫化促進劑(E)於 100℃混練 75 秒而得到橡膠組成物。

【0146】又，將得到的橡膠組成物壓製成形(160℃、30~45 分)製作交聯物(硫化橡膠)薄片(厚度 2mm)，並依

據下述的方法評價拉伸斷裂強度、耐磨損性、操縱安定性、滾動阻力性能、冰抓地性能。將結果示於表 2。

再者，各評價的測定方法係如下所述。

(1)拉伸斷裂強度

【0147】依據 JIS3，由實施例以及比較例所製作的交聯物薄片沖裁啞鈴狀試驗片，並使用 Instron 公司製拉伸試驗機，依據 JIS K 6251 測定拉伸斷裂強度。各實施例以及比較例的數值爲將比較例 2 的數值定爲 100 時的相對值。再者，數值越大斷裂特性越爲良好。

(2)耐磨損性

【0148】依據 JIS K 6264，測定在 10N 負重下、磨損距離 40m 之 DIN 磨損量。表 2 的各實施例以及比較例的數值爲在 DIN 磨損量之逆數中將比較例 2 的數值定爲 100 時的相對值。再者，數值越大磨損量越少且耐磨損性爲良好。

(3)操縱安定性

【0149】自實施例及比較例所製作的交聯物薄片切出長 40mm×寬 7mm 之試驗片，使用 GABO 公司製動態黏彈性測定裝置，以測定溫度 60℃、頻率 10Hz、靜態應變 10%、動態應變 2%之條件測定|E*|，並作爲操縱安定性之指標。各實施例及比較例的數值爲將比較例 2 的數值定爲 100 時的相對值。再者，數值越大橡膠組成物之操縱安定性越良好。

(4)滾動阻力性能

【0150】自實施例以及比較例所製作的交聯物薄片切出長 40mm×寬 7mm 的試驗片，使用 GABO 公司製動態黏彈性測定裝置，以測定溫度 60℃、頻率 10Hz、靜態應變 10%、動態應變 2%的條件測定 tanδ，並作爲滾動阻力的指標。各實施例以及比較例的數值爲將比較例 2 的數值定爲 100 時的相對值。再者，數值越小橡膠組成物之滾動阻力性能越良好。

(5)冰抓地性能

【0151】自實施例以及比較例所製作的交聯物薄片切出長 40mm×寬 7mm 的試驗片，使用 GABO 公司製動態黏彈性測定裝置，以測定溫度-20℃、頻率 10Hz、靜態應變 10%、動態應變 2%之條件測定|E*|，並作爲冰抓地性能之指標。各實施例以及比較例的數值爲將比較例 2 的數值定爲 100 時的相對值。再者，數值越小橡膠組成物之冰抓地性能越良好。

【0152】表 2

			實施例					比較例	
			1	2	3	4	5	1	2
摻合比例(質量份)	(A)成分	油展苯乙烯丁二烯橡膠	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
	(B)成分	改性聚異戊二烯(B-1)	4						
		改性聚異戊二烯(B-2)		4					
		改性聚異戊二烯(B-3)			4				
		改性聚異戊二烯(B-4)				4			
		改性聚異戊二烯(B-5)					4		
		改性聚異戊二烯(B-6)						4	
	(C)成分	二氧化矽	72	72	72	72	72	72	72
	任意成分	TDAE	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
		矽烷偶合劑	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76
		鋅華	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
		硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1
		蠟	1	1	1	1	1	1	1
		抗老化劑(1)	2	2	2	2	2	2	2
		硫	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		硫化促進劑(1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
		硫化促進劑(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		硫化促進劑(3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	拉伸斷裂強度(相對值)		101	101	100	100	100	99	100
	耐磨損性(相對值)		106	102	101	102	102	97	100
	操縱安定性(60℃|E*|)(相對值)		105	109	106	105	105	105	100
	滾動阻力性能(60℃ tanδ)相對值)		95	94	95	96	95	95	100
	冰抓地性能(-20℃|E*|)(相對值)		94	100	101	101	100	101	100

【0153】根據表 2，可知滿足本發明的構成要件之實施例 1~5 的橡膠組成物與未含有特定之改性液狀二烯系橡膠(B)的比較例 2 之橡膠組成物相比，可得到拉伸斷裂強度、耐磨損性、操縱安定性、滾動阻力性能及冰抓地性能均爲優異的交聯物。又，可知滿足本發明的構成要件之實施例 1~5 的橡膠組成物與使用每一分子的平均官能基數少之改性液狀二烯系橡膠(B)的比較例 1 相比，可得到機械強度、耐磨損性、操縱安定性、滾動阻力性能及冰抓地性能均爲優異的交聯物。

(實施例 6~10 及比較例 3~4)

【0154】根據表 3 所記載的摻合比例(質量份)，將固體橡膠(A)、改性液狀二烯系橡膠(B)、填料(C)、TDAE、矽烷偶合劑、硫化助劑(F)、蠟及抗老化劑，各別投入密閉式班布里混合機，使起始溫度成爲 60℃、樹脂溫度成爲 160℃而混練 6 分鐘後，取出至混合機外並冷卻至室溫。接著，藉由將該混合物再度放入班布里混合機，並添加交聯劑(D)及硫化促進劑(E)於 100℃混練 75 秒而得到橡膠組成物。

【0155】又，將得到的橡膠組成物壓製成形(160℃、30~45 分)製作交聯物(硫化橡膠)薄片(厚度 2mm)。再者，各評價之測定方法與實施例 1~5 及比較例 1~2 相同。而且拉伸斷裂強度、耐磨損性、操縱安定性、滾動阻力性能及冰抓地性能之數值爲將比較例 4 各別定爲 100 時的相對值。將結果示於表 3。

【0156】表 3

			實施例					比較例	
			6	7	8	9	10	3	4
摻合比例(質量份)	(A)成分	油展苯乙烯丁二烯橡膠	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
	(B)成分	改性聚異戊二烯(B-7)	4						
		改性聚異戊二烯(B-8)		4					
		改性聚異戊二烯(B-9)			4				
		改性聚異戊二烯(B-10)				4			
		改性聚異戊二烯(B-11)					4		
		改性聚異戊二烯(B-12)						4	
	(C)成分	二氧化矽	72	72	72	72	72	72	72
	任意成分	TDAE	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
		矽烷偶合劑	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76
		鋅華	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
		硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1
		蠟	1	1	1	1	1	1	1
		抗老化劑(1)	2	2	2	2	2	2	2
		硫	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		硫化促進劑(1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
		硫化促進劑(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		硫化促進劑(3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	拉伸斷裂強度(相對值)		101	100	100	100	100	97	100
	耐磨損性(相對值)		103	101	101	101	101	96	100
	操縱安定性(60℃|E*|)(相對值)		111	115	110	110	111	110	100
	滾動阻力性能(60℃ tanδ)相對值)		93	90	94	94	93	95	100
	冰抓地性能(-20℃|E*|)(相對值)		95	98	99	99	98	100	100

【0157】根據表 3，可知滿足本發明的構成要件之實施例 6~10 的橡膠組成物與未含有特定之改性液狀二烯系橡膠(B)的比較例 4 之橡膠組成物相比，可得到拉伸斷裂強度、耐磨損性、操縱安定性、滾動阻力性能及冰抓地性能均爲優異的交聯物。又，可知滿足本發明的構成要件之實施例 6~10 的橡膠組成物與使用每一分子的平均官能基數少之改性液狀二烯系橡膠(B)的比較例 3 相比，可得到拉伸斷裂強度、耐磨損性、操縱安定性、滾動阻力性能及冰抓地性能均爲優異的交聯物。

[產業上之可利用性]

【0158】本發明的橡膠組成物，不僅加工性、填料分散性優良，且加入交聯劑等而製成交聯性之橡膠組成物時，由於會賦予機械強度、耐磨損性等均優異的交聯物，故可適合用於輪胎用途、工業用皮帶、工業用橡膠軟管等之工業用構件用途等。特別是將交聯物使用在輪胎用途等時，不僅會提升滾動阻力性能，亦可兼具操縱安定性之提升及冰抓地性能之提升，因此爲有用。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1.一種橡膠組成物，其相對於100質量份的固體橡膠(A)而言，含有0.1~10質量份的改性液狀二烯系橡膠(B)及20~150質量份的填料(C)的橡膠組成物，

該改性液狀二烯系橡膠(B)係利用對未改性之液狀二烯系橡膠(B')加成改性化合物而得到，且具有源自該改性化合物的官能基，

其中該改性液狀二烯系橡膠(B)滿足下述(i)~(iv)：

(i)相對於總單體單元，含有50質量%以上的異戊二烯單元；

(ii)重量平均分子量(Mw)爲25,000~120,000；

(iii)相對於未改性之液狀二烯系橡膠(B')100質量份，改性化合物之加成量爲3~40質量份；

(iv)改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數爲15~80個。

2.如請求項1之橡膠組成物，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)具有的官能基爲選自於羧酸酐基、二羧酸單酯基及二羧酸單醯胺基中之至少1種的基。

3.如請求項2之橡膠組成物，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)具有的官能基爲選自於馬來酸酐基、琥珀酸酐基、馬來酸單酯基、琥珀酸單酯基、馬來酸單醯胺基及琥珀酸單醯胺基中之至少1種的基。

4.如請求項1至3中任一項之橡膠組成物，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)的官能基之當量爲200~5,500g/eq。

5.如請求項 1 至 4 中任一項之橡膠組成物，其中該填料(C)爲選自於碳黑及二氧化矽中之至少 1 種。

6.一種交聯物，其係使如請求項 1 至 5 中任一項之橡膠組成物進行交聯。

7.一種輪胎，其係至少一部分使用如請求項 1 至 5 中任一項之橡膠組成物或如請求項 6 之交聯物。