



(10) 申请公布号 CN 118159601 A

(43) 申请公布日 2024.06.07

(21) 申请号 202280067290.4

(22) 申请日 2022.10.05

(30) 优先权数据

2021-166565 2021.10.11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/037287 2022.10.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/063188 JA 2023.04.20

(71) 申请人 日本弹性体株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 羽山刚司 山崎英树

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 顾营安 李洋

(51) Int.Cl.

C08L 9/00 (2006.01)

C08F 236/10 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书27页 附图1页

(54) 发明名称

交联橡胶组合物和交联橡胶组合物的制造方法

(57) 摘要

一种交联橡胶组合物,其为包含20质量份~50质量份的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、50质量份~80质量份的二烯橡胶和20质量份~50质量份的无机填充剂、且上述苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和上述二烯橡胶的合计为100质量份的组合物的交联橡胶组合物,其中,上述苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的键合苯乙烯量为20质量%~55质量%,苯乙烯嵌段量相对于键合苯乙烯量之比为0.020~0.23,丁二烯部分的1,2-键合量为10质量%~60质量%,依据JIS K6300-1测定的100°C的门尼粘度为50~80,并且折射率为1.5100~1.5900,上述二烯橡胶的折射率为1.5000~1.5400,上述无机填充剂的折射率为1.3700~1.5400。

1. 一种交联橡胶组合物,其为包含20质量份~50质量份的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、50质量份~80质量份的二烯橡胶和20质量份~50质量份的无机填充剂、且所述苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和所述二烯橡胶的合计为100质量份的组合物的交联橡胶组合物,其中,

所述苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的键合苯乙烯量为20质量%~55质量%,苯乙烯嵌段量相对于键合苯乙烯量之比为0.020~0.23,丁二烯部分的1,2-键合量为10质量%~60质量%,依据JIS K6300-1测定的100°C的门尼粘度为50~80,并且折射率为1.5100~1.5900,

所述二烯橡胶的折射率为1.5000~1.5400,

所述无机填充剂的折射率为1.3700~1.5400。

2. 如权利要求1所述的交联橡胶组合物,其中,在通过动态粘弹性测定得到的温度分散曲线中,在温度-60°C~40°C的范围具有1个损耗角正切 $\tan\delta$ 的峰。

3. 如权利要求1或2所述的交联橡胶组合物,其折射率为1.4700~1.5500。

4. 如权利要求1或2所述的交联橡胶组合物,其中,所述无机填充剂为氧化硅。

5. 如权利要求1或2所述的交联橡胶组合物,其中,依据JIS K7136用3.00mm厚的片测定的雾度值为15%~40%。

6. 如权利要求1或2所述的交联橡胶组合物,其中,依据JIS K6253测定的基于A型硬度计的硬度为60~75。

7. 如权利要求1或2所述的交联橡胶组合物,其利用选自过氧化物和自由基交联剂中的一种以上的交联剂进行了交联。

8. 一种交联橡胶组合物的制造方法,其包括下述工序:

混炼工序,将(A)键合苯乙烯量为20质量%~55质量%、苯乙烯嵌段量相对于键合苯乙烯量之比为0.020~0.23、丁二烯部分的1,2-键合量为10质量%~60质量%、依据JIS K6300-1测定的100°C的门尼粘度为50~80且折射率为1.5100~1.5900的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶20质量份~50质量份、(B)折射率为1.5000~1.5400的二烯橡胶50质量份~80质量份、(C)折射率为1.3700~1.5400的无机填充剂20质量份~50质量份、以及(D)相对于所述苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和所述二烯橡胶的合计100质量份为0.10质量份~3.0质量份的过氧化物和/或自由基交联剂进行混炼;和

将所得到的混炼物成型的工序。

9. 如权利要求8所述的交联橡胶组合物的制造方法,其中,在所述苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶中,键合苯乙烯量为41质量%~52质量%,丁二烯部分的1,2-键合量为18质量%~37质量%,苯乙烯嵌段量为0.82质量%~9.00质量%。

10. 如权利要求9所述的交联橡胶组合物的制造方法,其中,在所述苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶中,丁二烯部分的1,2-键合量为24质量%~31质量%。

11. 如权利要求8或9所述的交联橡胶组合物的制造方法,其中,在所述混炼工序中,进一步混炼(E)液态二烯橡胶。

## 交联橡胶组合物和交联橡胶组合物的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及交联橡胶组合物和交联橡胶组合物的制造方法。

### 背景技术

[0002] 对于鞋底材料,不仅要求耐磨耗性等功能,还要求时尚性、例如中底(鞋中间层)的设计和/或用于使颜色透过的透明性等。出于制造这样的鞋底材料等目的,开发了各种橡胶组合物。

[0003] 专利文献1公开了包含具有规定的折射率差的二成分系的橡胶聚合物和湿式氧化硅的透明的组合物。专利文献2公开了将实质上不含氧化硅的低顺式异戊二烯橡胶(以下也称为“IR”)成分与其他橡胶成分组合而成的组合物。专利文献3和4公开了使用嵌段苯乙烯丁二烯橡胶(以下也称为“SBR”)和/或无规SBR的鞋底材料。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2005-2225号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2017-66423号公报

[0008] 专利文献3:国际公开第2018/193555号

[0009] 专利文献4:日本特开昭63-11102号公报

### 发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 但是,专利文献1中记载的组合物有时耐磨耗性和/或强度不充分。

[0012] 另外,专利文献2中记载的组合物使用低顺式异戊二烯橡胶和1,2-聚丁二烯这样的折射率存在差异的橡胶的组合,被认为透明性不充分。需要说明的是,在专利文献2的实施例中,仅使用低顺式异戊二烯橡胶/1,2-聚丁二烯或低顺式异戊二烯橡胶/丁二烯的交联橡胶组合物,没有公开除此以外的低顺式异戊二烯橡胶(IR)与苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)、氢化丁腈橡胶(HNBR)、聚氨酯橡胶(U)、乙丙橡胶(EPM)、三元乙丙橡胶(EPDM)或氯丁橡胶(CR)的组合。另外,专利文献2的任一实施例均不含氧化硅。

[0013] 另外,专利文献3和4中记载的鞋底材料也有可能透明性、强度和/或耐磨耗性不充分。

[0014] 本发明鉴于上述现有技术的问题点,其目的在于提供一种在维持透明性的同时提高了强度和耐磨耗性的交联橡胶组合物及其制造方法。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本发明人为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,包含规定的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、二烯橡胶和氧化硅的交联橡胶组合物的透明性、强度和耐磨耗性全部优异,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明如下所述。

[0018] [1]

[0019] 一种交联橡胶组合物,其为包含20质量份~50质量份的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、50质量份~80质量份的二烯橡胶和20质量份~50质量份的无机填充剂、且上述苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和上述二烯橡胶的合计为100质量份的组合物,其中,

[0020] 上述苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的键合苯乙烯量为20质量%~55质量%,苯乙烯嵌段量相对于键合苯乙烯量之比为0.020~0.23,丁二烯部分的1,2-键合量为10质量%~60质量%,依据JIS K6300-1测定的100°C的门尼粘度为50~80,并且折射率为1.5100~1.5900,

[0021] 上述二烯橡胶的折射率为1.5000~1.5400,

[0022] 上述无机填充剂的折射率为1.3700~1.5400。

[0023] [2]

[0024] 如[1]所述的交联橡胶组合物,其中,在通过动态粘弹性测定得到的温度分散曲线中,在温度-60°C~40°C的范围具有1个损耗角正切( $\tan\delta$ )的峰。

[0025] [3]

[0026] 如[1]或[2]所述的交联橡胶组合物,其折射率为1.4700~1.5500。

[0027] [4]

[0028] 如[1]~[3]中任一项所述的交联橡胶组合物,其中,上述无机填充剂为氧化硅。

[0029] [5]

[0030] 如[1]~[4]中任一项所述的交联橡胶组合物,其中,依据JIS K7136用3.00mm厚的片测定的雾度值为15%~40%。

[0031] [6]

[0032] 如[1]~[5]中任一项所述的交联橡胶组合物,其中,依据JIS K6253测定的基于A型硬度计的硬度为60~75。

[0033] [7]

[0034] 如[1]~[6]中任一项所述的交联橡胶组合物,其利用选自过氧化物和自由基交联剂中的一种以上的交联剂进行了交联。

[0035] [8]

[0036] 一种交联橡胶组合物的制造方法,其包括下述工序:

[0037] 混炼工序,将(A)键合苯乙烯量为20质量%~55质量%、苯乙烯嵌段量相对于键合苯乙烯量之比为0.020~0.23、丁二烯部分的1,2-键合量为10质量%~60质量%、依据JIS K6300-1测定的100°C的门尼粘度为50~80且折射率为1.5100~1.5900的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶20质量份~50质量份、(B)折射率为1.5000~1.5400的二烯橡胶50质量份~80质量份、(C)折射率为1.3700~1.5400的无机填充剂20质量份~50质量份、以及(D)相对于上述苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和上述二烯橡胶的合计100质量份为0.10质量份~3.0质量份的过氧化物和/或自由基交联剂进行混炼;和

[0038] 将所得到的混炼物成型的工序。

[0039] [9]

[0040] 如[8]所述的交联橡胶组合物的制造方法,其中,在上述苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶中,键合苯乙烯量为41质量%~52质量%,丁二烯部分的1,2-键合量为18质量%~37质

量%，苯乙烯嵌段量为0.82质量%~9.00质量%。

[0041] [10]

[0042] 如[9]所述的交联橡胶组合物的制造方法，其中，在上述苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶中，丁二烯部分的1,2-键合量为24质量%~31质量%。

[0043] [11]

[0044] 如[8]~[10]中任一项所述的交联橡胶组合物的制造方法，其中，在上述混炼工序中，进一步混炼(E)液态二烯橡胶。

[0045] 发明的效果

[0046] 根据本发明，可以提供一种在维持透明性的同时提高了强度和耐磨耗性的交联橡胶组合物等。

## 附图说明

[0047] 图1是示出通过交联橡胶组合物的动态粘弹性测定得到的温度分散曲线的示例的图。

## 具体实施方式

[0048] 下面，对本发明的具体实施方式(以下称为“本实施方式”)进行详细说明。以下的本实施方式是用于说明本发明的示例，本发明并不限于以下的实施方式。本发明可以在其要点的范围内适当变形来实施。

[0049] 本说明书中，“交联橡胶组合物”是指具有至少1种橡胶成分交联而成的结构的组合物，即，是指将包含至少1种橡胶成分的组合物交联而得到的组合物。本说明书中，交联橡胶组合物可以是具有来自至少1种橡胶成分的部分和来自至少1种交联剂的部分的组合物，即，可以是利用任意的交联剂将包含至少1种橡胶成分的组合物交联而得到的组合物。

[0050] 本说明书中，交联橡胶组合物的透明性通过雾度值来评价。雾度值越低，表示透明性越高，本说明书中将雾度值为一定以上的交联橡胶组合物称为“不透明”或“半透明”。

[0051] “雾度”(HAZE)值是指依据日本产业标准JIS K7136(或ISO 14782)测定的透明材料的起雾程度。本说明书中，雾度值使用3.00mm厚的片作为测定试样，使用遵循上述标准的试验装置进行测定。

[0052] 本说明书中，交联橡胶组合物的硬度通过A型硬度计硬度来评价。A型硬度计硬度的值越大，表示材料越硬。

[0053] “A型硬度计硬度”(Type A Durometer Hardness、或Hs)或“邵氏A”是指依据日本产业标准JIS K6253-3测定的交联橡胶组合物的硬度。本说明书中，A型硬度计硬度或邵氏A的值是使用6.00mm厚的片作为测定试样，将柱塞以一定的压入按压于试验片后3秒后的沉入深度来测定的。

[0054] 本说明书中，交联橡胶组合物的强度通过拉伸强度和撕裂强度来评价。拉伸强度和撕裂强度越大，表示强度越高。

[0055] “拉伸强度”(tensile strength)是指依据日本产业标准JIS K6251测定的交联橡胶组合物的拉伸强度。本说明书中，拉伸强度的值是使用2.00mm厚的片作为测定试样，将用哑铃状5号形试验片测定的值换算成MPa单位而得到的值。

[0056] “撕裂强度”(tear strength)是指依据日本产业标准JIS K6252-1测定的交联橡胶组合物的撕裂强度。本说明书中,撕裂强度的值是使用2.00mm厚的片作为测定试样,将利用无切口角形试验片测定的值换算成N/mm单位的值。

[0057] 本说明书中,交联橡胶组合物的耐磨耗性通过依据日本产业标准JIS K6264-2(或ISO4649)测定的交联橡胶组合物的耐磨指数来评价。耐磨指数越大,表示耐磨耗性越高。本说明书中,使用遵循上述标准的DIN磨耗试验机,按照上述标准测定耐磨指数的值。

[0058] [交联橡胶组合物]

[0059] 本实施方式的交联橡胶组合物是将包含20质量份~50质量份(包含两端值。本说明书中相同。)的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、50质量份~80质量份的二烯橡胶和20质量份~50质量份的无机填充剂、且苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和二烯橡胶的合计为100质量份的组合物交联而成的橡胶组合物。

[0060] (苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶)

[0061] 本实施方式的交联橡胶组合物中包含的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的键合苯乙烯量为20质量%~55质量%,苯乙烯嵌段量相对于键合苯乙烯量之比为0.020~0.23,丁二烯部分的1,2-键合量为10质量%~60质量%,依据JIS K6300-1测定的100°C的门尼粘度为50~80,并且折射率为1.5100~1.5900。本发明人发现,除了规定的二烯橡胶和无机填充剂以外还以规定的比例包含这样的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的交联橡胶组合物的透明性、耐磨耗性和强度均优异。

[0062] 本说明书中,苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶是指苯乙烯单体和丁二烯单体的共聚物。以下,将苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶中来自苯乙烯单体的部分称为苯乙烯部分,将来自丁二烯单体的部分称为丁二烯部分。

[0063] 若苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的键合苯乙烯量为20质量%~55质量%,则透明性优异。从同样的方面出发,键合苯乙烯量优选为30质量%~54质量%、进一步优选为35质量%~53质量%。键合苯乙烯量也可以为41质量%~52质量%。

[0064] 本说明书中,“键合苯乙烯量”是指苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶中的苯乙烯部分的含量(质量%)。即,键合苯乙烯量是指在苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶中苯乙烯部分相对于苯乙烯部分和丁二烯部分的总质量的质量比例。

[0065] 键合苯乙烯量可以通过测定苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶中的苯乙烯部分的苯基的紫外吸收来算出。更具体而言,可以使用实施例记载的方法。键合苯乙烯量可以通过在合成苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶时控制添加的苯乙烯单体的混配量来调整。

[0066] 需要说明的是,苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶中的丁二烯部分的含量(质量%)是从100质量%减去键合苯乙烯量的值(质量%)而得到的值。

[0067] 苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的苯乙烯嵌段量相对于键合苯乙烯量之比(以下也称为“苯乙烯嵌段量/键合苯乙烯量之比”)为0.020~0.23时,能够均衡地提高透明性、强度和耐磨耗性。从同样的方面出发,苯乙烯嵌段量/键合苯乙烯量之比优选为0.22以下、进一步优选为0.20以下。若苯乙烯嵌段量/键合苯乙烯量之比超过0.23,则具有强度或耐磨耗性降低的倾向。另外,苯乙烯嵌段量/键合苯乙烯量之比优选为0.030以上、进一步优选为0.040以上。若苯乙烯嵌段量/键合苯乙烯量之比小于0.020,则具有透明性降低的倾向。

[0068] 苯乙烯嵌段量只要苯乙烯嵌段量/键合苯乙烯量之比为上述范围内就没有特别限

定,例如可以为0.60质量%~15.0质量%、优选为0.70质量%~12.0质量%。苯乙烯嵌段量可以为0.82质量%~9.00质量%。

[0069] 本说明书中,“苯乙烯嵌段量”是指苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶中的8个以上苯乙烯单体连续键合的部分的含量(质量%),即通过后述的实施例中记载的方法测定的值。因此,苯乙烯嵌段量/键合苯乙烯量之比是指在苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶中作为苯乙烯嵌段存在的苯乙烯部分相对于整个苯乙烯部分的比例。

[0070] 苯乙烯嵌段量可以通过利用Kolthoff的方法(I.M.Kolthoff, et al., J.Polym.Sci.1, 429(1946)中记载的四氧化钨分解法)分解共聚物并对不溶于甲醇的苯乙烯嵌段的量进行分析的公知方法来测定。更具体而言,可以使用实施例中记载的方法。苯乙烯嵌段量可以通过在将苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶聚合时对添加的无规化剂的添加量进行调整来控制来调整。若增加无规化剂的添加量,则具有苯乙烯嵌段量减少的倾向。

[0071] 若丁二烯部分的1,2-键含量为10质量%~60质量%,则能够均衡地提高透明性、强度和耐磨耗性。从同样的方面出发,丁二烯部分的1,2-键含量优选为13质量%~50质量%、进一步优选为15质量%~40质量%。若丁二烯部分的1,2-键含量小于10质量%,则具有透明性差的倾向。若丁二烯部分的1,2-键含量超过60质量%,则具有耐磨耗性和强度差的倾向。丁二烯部分的1,2-键含量可以为18质量%~37质量%、或24质量%~31质量%。

[0072] 通常,在丁二烯单体聚合时,丁二烯单体可以通过1,2加成或1,4加成而加成于聚合物。本说明书中,“丁二烯部分的1,2-键含量”是指通过1,2加成聚合的丁二烯部分相对于整个丁二烯部分的比例(质量%)。需要说明的是,通过1,2加成聚合的丁二烯部分在交联前的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶中以具有乙烯基的部分的形式存在,通过1,4加成聚合的丁二烯部分以在交联前的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的主链具有双键的部分的形式存在。

[0073] 丁二烯部分的1,2-键含量例如可以按照使用红外分光光度计的Hampton的方法(R.R.Hampton, Analytical Chemistry, 21, 923(1949))进行测定。更具体而言,可以使用实施例中记载的方法。丁二烯部分的1,2-键含量可以通过在将苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶聚合时对添加的乙烯基化剂的添加量进行调整来控制来调整。若增加乙烯基化剂的添加量,则具有丁二烯部分的1,2-键含量增加的倾向。

[0074] 苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的依据JIS K6300-1测定的100°C的门尼粘度(以下,有时简称为“门尼粘度”)为50~80。若门尼粘度为50以上,则交联橡胶组合物的耐磨耗性和强度提高,若门尼粘度为80以下,则交联橡胶组合物的加工性提高。从同样的方面出发,门尼粘度优选为55~78、进一步优选为55~76。本说明书中,关于门尼粘度,使用L型转子,测定在100°C预热1分钟、驱动后4分钟后的扭矩即ML1+4(100°C)。更具体而言,可以使用实施例中记载的方法。

[0075] 通过适当控制苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的键合苯乙烯量、丁二烯部分的1,2-键含量、苯乙烯嵌段量、分子量、偶联剂、偶联率和分子量分布等,能够实现50~80的门尼粘度。但是,只要门尼粘度为规定的范围,则并不旨在限定上述的各值。

[0076] 作为参考例,举出两种门尼粘度为68的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶:键合苯乙烯量=45.5质量%、丁二烯部分的1,2-键含量=38.5质量%、苯乙烯嵌段量=1.0质量%(苯乙烯嵌段量/键合苯乙烯量之比=0.022)、峰顶分子量=27.4万、分子量分布=1.29(未使用偶联剂)的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶;和键合苯乙烯量=27.6质量%、丁二烯部分的1,2-

键合量=14.3质量%、苯乙烯嵌段量=0.90质量% (苯乙烯嵌段量/键合苯乙烯量之比=0.033)、使用4官能偶联剂、偶联前峰顶分子量=24.0万、偶联后峰顶分子量=68.3万、分子量分布=1.73的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶。

[0077] 需要说明的是,若增大键合苯乙烯量、丁二烯部分的1,2-键合量、苯乙烯嵌段量、分子量、偶联率、分子量分布中的任一值,则具有门尼粘度上升的倾向,若减小键合苯乙烯量、丁二烯部分的1,2-键合量、苯乙烯嵌段量、分子量、偶联率、分子量分布中的任一值,则具有门尼粘度上升的倾向。

[0078] 若苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的折射率为1.5100~1.5900,则交联橡胶组合物的透明性优异。从同样的方面出发,苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的折射率优选为1.5200~1.5800、进一步优选为1.5300~1.5700。若苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的折射率不在1.5100~1.5900的范围,则具有交联橡胶组合物的透明性差的倾向。

[0079] 本说明书中,橡胶成分(即,苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和二烯橡胶)和无机填充剂的折射率依据日本产业标准JIS K0062进行测定。更具体而言,可以使用实施例中记载的方法。苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的折射率受键合苯乙烯量的影响较大,因此可以通过控制键合苯乙烯量来调整。例如若键合苯乙烯量增加,则具有折射率变高的倾向。

[0080] 通常,已知通过改变交联橡胶组合物中包含的成分的折射率,组合物整体的透明性发生变化。本发明人发现,通过将二烯橡胶的折射率控制为苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的折射率与无机填充剂的折射率之间的值,交联橡胶组合物整体的透明性提高。另外,进一步深入研究的结果发现,即使在二烯橡胶的折射率未成为苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的折射率与无机填充剂的折射率之间的值的情况下,通过使苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、无机填充剂和二烯橡胶的折射率为规定的范围内,交联橡胶组合物整体的透明性也提高。

[0081] 如上所述,或者如后所述,本实施方式的交联橡胶组合物中,苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的折射率为1.5100~1.5900,二烯橡胶的折射率为1.5000~1.5400,无机填充剂的折射率为1.3700~1.5400。

[0082] 从上述方面出发,二烯橡胶的折射率优选被控制为苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的折射率与无机填充剂的折射率之间的值。二烯橡胶的折射率更优选为无机填充剂的折射率以上且苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的折射率以下。二烯橡胶的折射率可以设为无机填充剂的折射率与苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的折射率的质量加权平均值 $\pm 0.0260$ 的范围内。

[0083] 苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的通过GPC测定法测定的峰顶分子量没有特别限定,例如为 $5.00 \times 10^4$ 以上 $90.0 \times 10^4$ 以下。在合成苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶时,使用偶联剂进行偶联的情况下,在GPC测定中,在来自未偶联的共聚物橡胶的峰和来自偶联的共聚物橡胶的峰这两个峰处观测到峰。

[0084] 来自未偶联的共聚物橡胶的峰中的峰顶分子量优选为 $10.0 \times 10^4$ 以上 $50.0 \times 10^4$ 以下、更优选为 $13.0 \times 10^4$ 以上 $50.0 \times 10^4$ 以下、进一步优选为 $15.0 \times 10^4$ 以上 $30.0 \times 10^4$ 以下。该峰顶分子量可以为 $31.0 \times 10^4$ 以下。

[0085] 来自偶联的共聚物橡胶的峰中的峰顶分子量优选为 $30.0 \times 10^4$ 以上 $80.0 \times 10^4$ 以下、更优选为 $40.0 \times 10^4$ 以上 $70.0 \times 10^4$ 以下、进一步优选为 $45.0 \times 10^4$ 以上 $65.0 \times 10^4$ 以下。

[0086] 若峰顶分子量在上述范围,则具有交联橡胶组合物的透明性、强度和耐磨耗性均等地提高的倾向。

[0087] 本说明书中,峰顶分子量是由通过以聚苯乙烯为标准物质的凝胶渗透色谱(GPC)测定法测定的分布的顶点的位置求出的分子量。更具体而言,作为峰顶分子量的测定方法,可以使用实施例中记载的方法。在合成苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶时,通过减少引发剂相对于单体的量、延长聚合时间、或利用偶联剂进行偶联,具有能够增大苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的峰顶分子量的倾向。

[0088] 苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的分子量分布(重均分子量相对于数均分子量之比)没有特别限定,例如为1.03以上2.50以下、优选为1.10以上2.00以下。本说明书中,分子量分布使用通过GPC测定法测定的重均分子量和通过GPC测定法测定的数均分子量而算出。通过适当变更聚合条件,能够调整分子量分布。

[0089] 苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶可以利用偶联剂(聚合偶联)进行偶联。偶联时的偶联率没有特别限定,例如可以为0.10%以上95%以下、5.0%以上90%以下、10%以上88%以下、30%以上85%以下、或50%以上83%以下。偶联率可以由通过GPC测定法检测出的来自未偶联的共聚物橡胶的峰和来自偶联的共聚物橡胶的峰的峰面积求出。作为偶联剂,例如可以使用后述的偶联剂。

[0090] 上述的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶例如通过在适当的溶剂中利用适当的聚合引发剂使苯乙烯单体和丁二烯单体聚合来合成即可。苯乙烯单体和丁二烯单体可以混合一次,也可以分多次混合。

[0091] 聚合引发温度(即,添加聚合引发剂时的温度)、聚合峰温度(即,聚合工序中的最高到达温度)和聚合时间等可以根据所期望的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的性质适当调整。

[0092] 聚合引发温度没有特别限定,例如为40°C以上80°C以下、优选为45°C以上70°C以下、更优选为50°C以上65°C以下。

[0093] 聚合峰温度没有特别限定,例如为50°C以上100°C以下、优选为60°C以上95°C以下、更优选为70°C以上90°C以下。

[0094] 聚合时间没有特别限定,例如为迎来聚合峰温度后30秒以上30分钟以下、优选为迎来聚合峰温度后45秒以上15分钟以下、更优选为迎来聚合峰温度后1.0分钟以上5.0分钟以下。聚合反应通过添加甲醇等聚合终止剂或后述那样的偶联剂而停止。

[0095] 用于聚合的溶剂可以为以往用于苯乙烯-丁二烯共聚物的合成的任意的非活性烃溶剂。作为溶剂的非限定性的示例,可以举出例如:戊烷、己烷、庚烷和辛烷以及它们被烷基取代的衍生物等直链和支链的烃;环戊烷、环己烷和环庚烷以及它们被烷基取代的衍生物等脂环式烃;苯、萘、甲苯和二甲苯以及它们被烷基取代的衍生物等芳香族系烃;四氢化萘和十氢化萘以及它们被烷基取代的衍生物等氢化芳香族系烃。这些溶剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0096] 用于聚合的聚合引发剂可以为以往用于苯乙烯-丁二烯共聚物的合成的任意的聚合引发剂(例如自由基聚合引发剂、活性聚合引发剂等)。由于具有得到残渣少的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、能够有助于高透明性的倾向,优选使用锂聚合引发剂。作为锂聚合引发剂,例如可以使用有机锂化合物,例如可以使用用碳原子数1~20的烃基、优选碳原子数2~8的烃基进行了单取代至四取代的有机锂化合物。从提高透明性的方面出发,不优选乳液聚合。

[0097] 作为有机锂化合物的非限定性的示例,可以举出烷基锂(甲基锂、乙基锂、丙基锂、

正丁基锂、仲丁基锂和叔丁基锂等)、芳基锂(苯基锂和甲苯基锂等)、烯基锂(乙烯基锂和丙烯基锂等)、亚烷基锂(四亚甲基锂和五亚甲基锂等)。其中,作为聚合引发剂,优选使用烷基锂,更优选使用正丁基锂。这些有机锂化合物可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0098] 在苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的聚合工序中,可以在反应体系中添加用于控制苯乙烯嵌段量和/或丁二烯部分的1,2-键含量的值的添加剂。作为这样的添加剂,可以举出乙烯基化剂和无规化剂。在苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的聚合工序中,优选至少添加乙烯基化剂。

[0099] 作为乙烯基化剂的非限定性的示例,可以举出二乙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二正丁醚、乙二醇正丁基叔丁基醚、乙二醇二叔丁基醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四氢呋喃、 $\alpha$ -甲氧基四氢呋喃、2-甲氧基甲基四氢呋喃、二氧六环、1,2-二甲氧基苯、三乙胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺和2,2'-二(四氢呋喃基)丙烷等。这些乙烯基化剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0100] 需要说明的是,乙烯基化剂的添加量增多时,不仅能够发挥使丁二烯部分的1,2-键含量增加的功能,还能够发挥作为使苯乙烯嵌段量减少的无规化剂的功能。

[0101] 作为无规化剂的非限定性的示例,可以举出叔戊醇钾和叔丁醇钾等。这些无规化剂具有不影响丁二烯部分的1,2-键含量而减少苯乙烯嵌段量的效果的倾向。

[0102] 在添加乙烯基化剂的情况下,其添加量没有特别限定,只要调整相对于聚合引发剂的添加量的比例即可。相对于聚合引发剂的添加量1.0摩尔,乙烯基化剂的添加量例如可以为0.050摩尔~1.0摩尔、优选为0.10摩尔~0.80摩尔、更优选为0.12摩尔~0.70摩尔。相对于聚合引发剂的添加量1.0摩尔,乙烯基化剂的添加量可以为0.040摩尔以上。

[0103] 另外,在添加无规化剂的情况下,其添加量没有特别限定,只要调整相对于聚合引发剂的添加量的比例即可。相对于聚合引发剂的添加量1.0摩尔,无规化剂的添加量例如可以为0.010摩尔~0.50摩尔、优选为0.020摩尔~0.30摩尔、更优选为0.030摩尔~0.10摩尔。

[0104] 另外,在停止苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的聚合反应时,也可以使用偶联剂和/或改性剂、而不是甲醇等聚合终止剂,由此使苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶偶联或改性。因此,本实施方式的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶可以为其末端用改性剂改性的改性聚合物橡胶。

[0105] 作为改性剂,可以举出例如具有选自氨基、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、环氧基、羰基、羧基、羟基、腈基和吡啶基组成的组中的1种以上的官能团的化合物。

[0106] 作为偶联剂,可以举出例如具有2个以上异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、异氰脲酸基、乙烯基、环氧基、氨基、(甲基)丙烯酰基、卤素基和巯基等能够与自由基反应的官能团的化合物。其中,优选使用具有2个以上环氧基的偶联剂,更优选使用具有2个以上环氧基且具有氮原子的偶联剂。需要说明的是,偶联剂具有改性基团的情况下,偶联剂也作为改性剂发挥功能。

[0107] 作为也作为改性剂发挥功能的偶联剂的非限定性的示例,可以举出3-(N,N-二甲基氨基)丙基三甲氧基硅烷、3-(N,N-二乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷、3-(N,N-二甲基氨基)丙基三乙氧基硅烷、3-(N,N-二乙基氨基)丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(4-吡啶基乙基)三乙氧基硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑、1,

3-双(N,N'-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷和四氯化硅。

[0108] 上述的偶联剂和/或改性剂可以分别单独使用1种或组合使用2种以上。

[0109] (二烯橡胶)

[0110] 本实施方式的交联橡胶组合物中包含的二烯橡胶只要折射率为1.5000~1.5400就没有特别限定。本说明书中,“二烯橡胶”是指至少具有来自二烯化合物单体的部分的橡胶,即,是至少使二烯化合物单体聚合而得到的橡胶。此处,构成二烯橡胶的二烯化合物单体可以为共轭二烯化合物,也可以为非共轭二烯化合物。

[0111] 二烯橡胶优选为来自共轭二烯化合物单体的二烯橡胶,例如可以为丁二烯橡胶(BR)、异戊二烯橡胶(IR)、丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)和任意等级的天然橡胶(NR)。或者,二烯橡胶可以不包含苯乙烯等具有芳香族环和不饱和键的单体单元,也可以仅由来自脂肪族单体的部分构成。

[0112] 丁二烯橡胶可以为1,2-聚丁二烯橡胶,也可以为1,4-聚丁二烯橡胶。上述二烯橡胶可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0113] 在二烯橡胶中,例如在主链包含双键的情况下等,有时存在顺式和反式的立体异构体部分。在二烯橡胶中,根据顺式和反式含量,物性可能变化。顺式含量例如可以通过依据日本产业标准JIS K6230(或ISO 4650)的红外光谱分析法来测定。

[0114] 顺式含量的程度的高低根据聚合物的种类而变化,例如对于聚丁二烯,通常顺式含量为约20%~40%左右的聚丁二烯被称为“低顺式(低cis、low cis)”,约94%~99%左右的聚丁二烯被称为“高顺式(高cis、high cis)”,它们中间的聚丁二烯被称为“中顺式(中cis)”。另外,例如对于聚异戊二烯的情况,通常,顺式含量为约90%~95%、更典型地为约90%~94%左右、进一步典型地为约90%~92%左右的聚异戊二烯被称为“低顺式”,超过约95%的聚异戊二烯、更典型地为约98%~约99%左右的聚异戊二烯被称为“高顺式”,它们中间的聚异戊二烯被称为“中顺式”。

[0115] 从得到具有更高的透明性或优异的强度和耐磨耗性的交联橡胶组合物的方面出发,优选使用至少1种低顺式、中顺式或高顺式的聚丁二烯。二烯橡胶更优选为1,4-聚丁二烯橡胶,进一步优选为中顺式或高顺式的1,4-聚丁二烯橡胶,进而更优选为高顺式的1,4-聚丁二烯橡胶。

[0116] 二烯橡胶的折射率为1.5000~1.5400的范围。由此,交联橡胶组合物的透明性提高。二烯橡胶的折射率优选为1.5050~1.5350、进一步优选为1.5100~1.5300、也可以为1.5200~1.5250。若二烯橡胶的折射率不在1.5000~1.5400的范围,则交联橡胶组合物具有透明性差的倾向。二烯橡胶的折射率可以基于苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的折射率和无机填充剂的折射率适当调整。

[0117] 二烯橡胶的通过GPC测定法测定的峰顶分子量没有特别限定,例如为 $10.0 \times 10^4$ 以上 $200 \times 10^4$ 以下。二烯橡胶的峰顶分子量优选为 $20.0 \times 10^4$ 以上 $100 \times 10^4$ 以下、更优选为 $30.0 \times 10^4$ 以上 $70.0 \times 10^4$ 以下。若峰顶分子量在上述范围,则具有交联橡胶组合物的透明性、强度和耐磨耗性均衡地提高的倾向。

[0118] 另外,二烯橡胶的分子量分布没有特别限定,例如为1.100以上5.500以下、优选为1.500以上4.000以下。

[0119] 上述的丁二烯橡胶可以通过购买市售品来获得,也可以通过现有公知的方法来制

造。

[0120] (无机填充剂)

[0121] 本实施方式的交联橡胶组合物中包含的无机填充剂只要折射率为1.3700~1.5400就没有特别限定。从提高交联橡胶组合物的透明性的方面出发,无机填充剂的折射率优选为1.3900~1.5200、进一步优选为1.4000~1.5000。若无机填充剂的折射率不在1.3700~1.5400的范围,则具有交联橡胶组合物的透明性降低的倾向。

[0122] 在交联橡胶组合物中,无机填充剂优选充分分散。从分散性提高的方面出发,优选无机填充剂的粒径小。另外,在无机填充剂与橡胶成分的亲和性差的情况下,有时在交联橡胶组合物中产生被称为二次颗粒的无机填充剂(一次颗粒)的凝聚体。若产生这样的二次颗粒、存在可见光波长以上的大小的聚集块,则由于与不存在无机填充剂区域的折射率之差,交联橡胶组合物具有变得不透明的倾向。因此,通过使用一次粒径小的无机填充剂,在适当的混炼条件下进行混炼,具有能够得到透明性优异的交联橡胶组合物的倾向。

[0123] 从上述方面出发,无机填充剂的一次粒径的平均值优选为50nm以下、更优选为40nm、进一步优选为30nm以下。在无机填充剂为氧化硅的情况下特别优选上述一次粒径的平均值。无机填充剂的一次粒径的平均值的下限值没有特别限定,例如可以为1.0nm、5.0nm或10nm。

[0124] 无机填充剂的一次粒径的平均值可以通过在添加到交联橡胶组合物中之前,或者利用扫描型电子显微镜(SEM)观察交联橡胶组合物中的无机填充剂并计算圆当量直径来测定。平均值是观察10个以上的无机填充剂而得到的算术平均值。

[0125] 或者,也可以使用比表面积作为无机填充剂小的指标。无机填充剂的比表面积例如为80.0m<sup>2</sup>/g以上、优选为100m<sup>2</sup>/g以上。

[0126] 无机填充剂的比表面积可以通过现有公知的方法来测定,例如可以通过BET法来测定。

[0127] 从提高无机填充剂与橡胶成分的亲和性的方面出发,优选在交联橡胶组合物中或无机填充剂的表面添加硅烷偶联剂等用于提高无机填充剂与橡胶成分的亲和性的物质。硅烷偶联剂的详细情况如后所述。

[0128] 作为无机填充剂的非限定性的示例,可以举出氧化硅(干式氧化硅、湿式氧化硅、胶体氧化硅)、和合成硅酸盐系白炭黑等。另外,也可以使用将表面疏水化的氧化硅、以及氧化硅与氧化硅以外的无机填充剂的混合物。上述无机填充剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。作为无机填充剂,优选氧化硅,更优选干式氧化硅。

[0129] 上述无机填充剂可以通过购买市售品来获得,也可以通过现有公知的方法来制造。

[0130] (各成分的含量)

[0131] 本实施方式的交联橡胶组合物中,苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和二烯橡胶的合计为100质量份,相对于此,包含无机填充剂20质量份~50质量份。另外,在苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和二烯橡胶的合计100质量份中,苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的含量为20质量份~50质量份,二烯橡胶的含量为50质量份~80质量份。

[0132] 通过以这样的混配比含有各成分,交联橡胶组合物的透明性、耐磨耗性和强度均衡地提高。

[0133] 苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的含量在上述范围中优选为22质量份~45质量份、进一步优选为25质量份~40质量份。若苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的含量低于20质量份,则具有透明性降低的倾向。另外,若苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的含量超过50质量份,则具有耐磨耗性和强度降低的倾向。

[0134] 二烯橡胶的含量在上述范围中优选为55质量份~78质量份、进一步优选为60质量份~75质量份。若二烯橡胶的含量超过80质量份,则具有透明性降低的倾向。另外,若二烯橡胶的含量低于50质量份,则具有耐磨耗性和强度降低的倾向。

[0135] 无机填充剂的含量在上述范围中优选为23质量份~45质量份、进一步优选为25质量份~40质量份。若无机填充剂的含量低于20质量份,则具有透明性降低的倾向。另外,若无机填充剂的含量超过50质量份,则具有耐磨耗性和强度降低的倾向。

[0136] (交联剂)

[0137] 本实施方式的交联橡胶组合物为以上述含量至少包含上述的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、二烯橡胶和无机填充剂的组合物的交联橡胶组合物,即,为通过将包含该成分的组合物交联而得到的交联橡胶组合物。本实施方式的交联橡胶组合物包含苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、二烯橡胶和无机填充剂交联而成的结构。该交联可以为利用交联剂的交联。

[0138] 作为交联剂没有特别限定,可以使用橡胶组合物的交联中使用的现有公知的交联剂。交联剂优选为过氧化物和自由基交联剂中的一种以上。

[0139] 作为过氧化物的非限定性的示例,可以举出例如过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、二叔己基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、过氧化二异丁酰、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,5,5-三甲基环己烷、二(2-叔丁基过氧化异丙基)苯、过氧化新癸酸异丙苯酯、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二仲丁酯、过氧化新癸酸-1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化新癸酸叔己酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新庚酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔己酯、过氧化新戊酸叔丁酯、二(3,5,5-三甲基己酰)过氧化物、过氧化二月桂酰、过氧化-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化二琥珀酸、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧化)己烷、过氧化-2-乙基己酸叔己酯、二(4-甲基苯甲酰)过氧化物、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、二(3-甲基苯甲酰)过氧化物、苯甲酰(3-甲基苯甲酰)过氧化物、过氧化二苯甲酰、1,1-二(叔丁基过氧化)-2-甲基环己烷、1,1-二(叔己基过氧化)-3,5,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔己基过氧化)环己烷、1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷、2,2-二(4,4-二(叔丁基过氧化)环己基)丙烷、过氧化异丙基单碳酸叔己酯、过氧化马来酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化月桂酸叔丁酯、过氧化异丙基单碳酸叔丁酯、过氧化2-乙基己基单碳酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔己酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧化)己烷、过氧化乙酸叔丁酯、2,2-二(叔丁基过氧化)丁烷、过氧化苯甲酸叔丁酯、4,4-二(叔丁基过氧化)戊酸正丁酯、二(2-叔丁基过氧化异丙基)苯、二叔丁基过氧化物、蒎烷过氧化氢、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)-3-己炔、过氧化氢二异丙苯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、氢过氧化枯烯和叔丁基过氧化氢。

[0140] 作为自由基交联剂的非限定性的示例,可以举出例如甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、三烯丙基氰脲酸酯、二丙烯酸二乙二醇酯和新苯二醇二丙烯酸酯。

[0141] 这些交联剂中,从对产物造成的污染少的方面出发,更优选过氧化物。从恶臭和残渣少的方面出发,交联剂进一步优选为过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、二(2-叔丁基过氧化异丙基)苯和1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷。

[0142] 上述交联剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0143] 本实施方式的交联橡胶组合物中的交联剂的含量没有特别限定,相对于苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和二烯橡胶的合计100质量份,例如为0.10质量份~10质量份、优选为0.20质量份~8.0质量份、更优选为0.50质量份~6.0质量份。即,相对于苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和二烯橡胶的合计100质量份添加例如0.10质量份~10质量份、优选0.20质量份~8.0质量份、更优选0.50质量份~6.0质量份的交联剂来制造本实施方式的交联橡胶组合物。

[0144] (其他成分)

[0145] 本实施方式的交联橡胶组合物可以包含苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、二烯橡胶、无机填充剂和交联剂以外的成分。例如,交联橡胶组合物优选包含提高无机填充剂与橡胶成分的亲和性的硅烷偶联剂。根据该方式,具有无机填充剂的分散性以及与橡胶成分的密合性提高、交联橡胶组合物的耐磨耗性、透明性和强度进一步提高的倾向。

[0146] 作为硅烷偶联剂的非限定性的示例,可以举出例如四乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二甲氧基硅烷、双-[3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基]四硫化物、双-[3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基]二硫化物和三乙氧基甲硅烷基丙基-甲基丙烯酸酯-单硫化物等烷氧基硅烷化合物。

[0147] 硅烷偶联剂优选为含有乙烯基和烷氧基的聚硅氧烷,更优选为含有乙烯基和乙氧基或甲氧基的聚硅氧烷,进一步优选为乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷。上述硅烷偶联剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0148] 交联橡胶组合物中的硅烷偶联剂的含量没有特别限定,相对于苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和二烯橡胶的合计100质量份,例如可以为0~20质量份。硅烷偶联剂的含量在上述范围中更优选为0.50质量份~10质量份。

[0149] 为了提高加工性,交联橡胶组合物可以包含液态橡胶。液态橡胶是指低分子量的橡胶状聚合物。交联橡胶组合物可以包含液态苯乙烯丁二烯橡胶(液态SBR)和液态丁二烯橡胶(液态BR)等液态二烯橡胶。

[0150] 作为液态橡胶(特别是液态SBR),优选使用折射率为1.5000~1.5900的液态橡胶。液态橡胶(特别是液态SBR)的折射率更优选为1.5100~1.5700、进一步优选为1.5150~1.5600。通过使液态橡胶的折射率在上述范围内,具有能够较高地维持交联橡胶组合物的透明性的倾向。

[0151] 作为液态橡胶(特别是液态BR),也优选使用折射率为1.5000~1.5400的液态橡胶。液态橡胶(特别是液态BR)的折射率更优选为1.5050~1.5350、进一步优选为1.5100~1.5300。通过使液态橡胶的折射率在上述范围内,具有能够较高地维持交联橡胶组合物的透明性的倾向。

[0152] 液态BR的顺式含量没有特别限定,可以包含高顺式、中顺式 and 低顺式中的任一种液态BR。

[0153] 液态橡胶只要为液态就没有特别限定,优选通过GPC测定法测定的峰顶分子量为1000~50000的范围的液态橡胶。液态橡胶的通过GPC测定法测定的峰顶分子量优选为4000~35000、进一步优选为7000~30000。通过使液态橡胶的峰顶分子量在上述范围内,交联橡胶组合物的加工性和强度进一步提高。需要说明的是,在使用分子量低的液态橡胶的情况下,加工性进一步提高,但具有强度降低的倾向。

[0154] 上述液态橡胶可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0155] 交联橡胶组合物中的液态橡胶的含量没有特别限定,相对于苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和二烯橡胶的合计100质量份,例如可以为0.00~15质量份。液态橡胶的含量优选为0.10质量份~10.0质量份、更优选为0.20质量份~7.0质量份、进一步优选为0.30质量份~4.0质量份。通过使液态橡胶的含量在上述范围内,具有交联橡胶组合物的加工性和强度进一步提高的倾向。

[0156] 只要不显著损害透明性,则交联橡胶组合物也可以进一步包含其他成分。作为这样的成分,可以举出例如抗氧化剂、着色剂、改性剂、加工剂(脂肪酸等)、还原剂、脱氧剂、光稳定剂、pH稳定剂、表面处理剂、热稳定剂、着色剂、填充剂(滑石和碳酸钙等)、表面活性剂、凝胶化剂、UV吸收剂(水杨酸、二苯甲酮、苯并三唑、氰基丙烯酸酯和受阻胺等)、隔离剂(聚乙烯等聚烯烃、滑石和碳酸钙粉末等)和多磷酸。这些成分可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0157] 作为抗氧化剂的非限定性的示例,可以举出单酚系、双酚系、多酚系、硫系和磷系的化合物等,具体而言,可以举出NOCRAC SP(大内新兴化学工业制)、Irganox 1076(BASF制)、Irgafos 168(BASF制)和Irganox 1520(BASF制)等。

[0158] 着色剂例如可以在希望对交联橡胶组合物赋予透明蓝、透明红或透明绿那样的具有透明感的色彩而不是单纯的透明性的情况下使用。

[0159] 作为这样的着色剂,可以使用任意公知的着色剂,可以举出例如着色颜料、体质颜料、防锈颜料和功能性颜料等(例如酞菁绿、钛、普鲁士蓝、氧化铁、一氧化二铅和硫化锌等)。

[0160] 本实施方式的交联橡胶组合物可以相对于苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和二烯橡胶的合计100质量份以合计例如0质量份~15质量份的范围包含抗氧化剂、着色剂、改性剂、加工剂、还原剂、脱氧剂、光稳定剂、pH稳定剂、表面处理剂、热稳定剂、着色剂、填充剂、表面活性剂、凝胶化剂、UV吸收剂、隔离剂和多磷酸等成分中的1种以上。在包含这些成分的情况下,这些成分的含量的合计优选为0.10质量份~10质量份、更优选为0.20质量份~5.0质量份、进一步优选为0.25质量份~2.0质量份。

[0161] (交联橡胶组合物的各物性值)

[0162] 本实施方式的交联橡胶组合物的折射率没有特别限定,例如为1.4700~1.5500。从透明性优异的方面出发,交联橡胶组合物的折射率优选为1.5000~1.5400、更优选为1.5050~1.5350、进一步优选为1.5100~1.5320、进而更优选为1.5150~1.5315。

[0163] 交联橡胶组合物的折射率可以通过控制苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、二烯橡胶、和无机填充剂的折射率和含量来调整。

[0164] 本实施方式的交联橡胶组合物的依据JIS K7136用3.00mm厚的片测定的雾度值没有特别限定,为10%~50%。从透明性优异的方面出发,交联橡胶组合物的雾度值在上述范

围中优选为40%以下、更优选为38%以下、进一步优选为35%以下、进而更优选为30%以下。交联橡胶组合物的雾度值的下限值没有特别限定,例如可以为15%、18%、或20%。

[0165] 交联橡胶组合物的雾度值例如可以通过控制苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、二烯橡胶和无机填充剂的折射率以及它们的大小关系等来调整。

[0166] 本实施方式的交联橡胶组合物的依据JIS K6253测定的基于A型硬度计的硬度没有特别限定,例如可以为50~80。从耐磨耗性和强度优异的方面出发,交联橡胶组合物的基于A型硬度计的硬度在上述范围中优选为60~75、更优选为63~73、进一步优选为65~70。若交联橡胶组合物的基于A型硬度计的硬度为60以上,则耐磨耗性和强度进一步提高,若为75以下,则具有撕裂强度和摩擦力进一步提高的倾向。

[0167] 交联橡胶组合物的基于A型硬度计的硬度例如可以通过控制苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、二烯橡胶和无机填充剂的含量等来调整。

[0168] 本实施方式的交联橡胶组合物的通过动态粘弹性测定得到的温度分散曲线在温度-60°C~40°C的范围中如图1的实线那样具有损耗角正切的1个峰。损耗角正切的峰数为1个是指极大值为1个。即使如图1的实线那样存在肩部,也认为峰数为1个。在峰数为1个的情况下,推测交联橡胶组合物中包含的各成分成为更相容的状态。另外,在存在于-60°C~40°C的峰数为1个的情况下,具有交联橡胶组合物的耐磨耗性进一步提高的倾向。交联橡胶组合物的耐磨耗性根据温度分散曲线的峰的数量、位置而不同的理由尚不明确,但本发明人认为,通过交联橡胶组合物中包含的各成分更相容,容易磨耗的成分更均匀地分散,或者交联更均匀地发生,从而耐磨耗性提高。例如,通过调整苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的键合苯乙烯量和/或丁二烯部分的1,2-键含量,能够控制交联橡胶组合物的通过动态粘弹性测定得到的温度分散曲线的峰的数量和位置。

[0169] 为了将温度分散曲线的温度-60°C~40°C的范围中的损耗角正切( $\tan\delta$ )的峰数控制为1个,例如优选如下控制苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶。即,优选键合苯乙烯量为41质量%~52质量%、丁二烯部分的1,2-键含量为18质量%~37质量%、苯乙烯嵌段量为0.82质量%~9.00质量%的范围。通过使上述3个参数全部进入上述范围,具有能够更确实地使峰数为1个的倾向。此外,在上述范围中,键合苯乙烯量优选为42质量%以上、进一步优选为43质量%以上,另外,优选为50质量%以下、进一步优选为49质量%以下。丁二烯部分的1,2-键含量优选为21质量%以上、进一步优选为24质量%以上,另外,优选为34质量%以下、进一步优选为31质量%以下。苯乙烯嵌段量优选为1.00质量%以上、进一步优选为1.50质量%,另外,优选为8.85质量%以下、进一步优选为8.60质量%以下。

[0170] 若苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的键合苯乙烯量为20质量%~55质量%、苯乙烯嵌段量相对于键合苯乙烯量之比为0.020~0.23、并且丁二烯部分的1,2-键含量为10质量%~60质量%,则具有损耗角正切的峰的位置为-60°C以上的倾向。另外,若键合苯乙烯量为41质量%~52质量%、丁二烯部分的1,2-键含量为18质量%~37质量%、苯乙烯嵌段量为0.82质量%~9.00质量%,则具有损耗角正切的峰的位置为40°C以下的倾向。

[0171] 交联橡胶组合物的温度分散曲线可以通过动态粘弹性测定得到。作为测定条件,可以设为应变1%、频率10Hz。更具体而言,可以通过实施例记载的方法得到温度分散曲线。

[0172] [交联橡胶组合物的制造方法]

[0173] 交联橡胶组合物可以通过以适当的混配比添加苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、二烯橡胶、无机填充剂和交联剂、以及任意选择的其他成分并进行混炼来制造。更具体而言,例如可以使用以下的制造方法。

[0174] 本实施方式的交联橡胶组合物的制造方法包括下述工序:混炼工序,将(A)键合苯乙烯量为20质量%~55质量%、苯乙烯嵌段量相对于键合苯乙烯量之比为0.020~0.23、丁二烯部分的1,2-键含量为10质量%~60质量%、依据JIS K6300-1测定的100°C的门尼粘度为50~80且折射率为1.5100~1.5900的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶20质量份~50质量份、(B)折射率为1.5000~1.5400的二烯橡胶50质量份~80质量份、(C)折射率为1.3700~1.5400的无机填充剂20质量份~50质量份、以及(D)相对于苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和二烯橡胶的合计100质量份为0.10质量份~3.0质量份的过氧化物和/或自由基交联剂进行混炼;和将所得到的混炼物成型的工序。此处,(A)苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶20质量份~50质量份与(B)二烯橡胶50质量份~80质量份的混配量的合计为100质量份。

[0175] 此处,各成分(A)~(D)可以与[交联橡胶组合物]中的对应的各成分相同。在作为成分(A)的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶中,优选键合苯乙烯量为41质量%~52质量%、丁二烯部分的1,2-键含量为18质量%~37质量%、苯乙烯嵌段量为0.82质量%~9.00质量%。另外,进而更优选丁二烯部分的1,2-键含量为24质量%~31质量%。

[0176] 上述混炼工序可以使用例如开炼机、班伯里密炼机、捏合机、双螺杆挤出机、和/或LABO PLASTOMILL等进行。混炼工序可以将上述成分(A)~(D)一次性混炼,但优选将成分(A)~(C)一次性混炼、然后添加成分(D)后进一步混炼的方法。

[0177] 从使各成分均匀混合的方面出发,成分(A)~(C)的混炼例如可以在120°C~160°C的温度下进行。从抑制副反应等方面出发,添加成分(D)后的混炼例如可以在120°C以下的温度下进行。添加成分(D)后的混炼中的温度优选为100°C以下、更优选为80°C以下、进一步优选为0~50°C。

[0178] 上述混炼工序中,可以适当添加成分(A)~(D)以外的成分。作为这样的成分,可以举出作为交联橡胶组合物可包含的成分而在上文中叙述的成分。混炼工序优选进一步混炼(E)液态二烯橡胶。通过混炼成分(E),具有交联橡胶组合物的加工性进一步提高的倾向。另外,混炼工序也优选进一步混炼(F)硅烷偶联剂。通过混炼成分(F),具有交联橡胶组合物的透明性、强度和耐磨耗性进一步提高的倾向。成分(E)和(F)优选在成分(A)~(D)的混炼时一起混炼。

[0179] 需要说明的是,各成分的混配量可以与在交联橡胶组合物的说明中作为各成分的含量说明的值相同。

[0180] 通过将混炼物成型的成型工序,能够得到所期望的形狀的交联橡胶组合物。成型工序例如可以为将混炼工序中得到的混炼物放入适当形状的压制模具内并进行加热的工序。

[0181] 成型工序中的成型温度没有特别限定,优选为140°C~180°C、更优选为150°C~170°C。

[0182] 需要说明的是,在成型工序中,可以将混炼物导入注射成型机进行注射成型,由此得到所期望的形狀的交联橡胶组合物。

[0183] 本实施方式的交联橡胶组合物能够用于有效利用透明性的任意的工业用途。作为

这种用途的示例,可以举出鞋底、雨具、玩具、减振材料、建筑部件、配线用被覆材料、包装材料 and 计算机用保护部件等,但不限定于这些。

[0184] 特别是在鞋底中,通过使用本实施方式的交联橡胶组合物,从能够制作透明性优异、且拉伸强度、撕裂强度、耐磨耗性和加工性的平衡优异的鞋底、芯(チップ)、装饰品和其他零件的方面出发,优选使用。这样的透明鞋底能够提高时尚性,因此在商业上能够具有极高的价值。上述用途仅为示例,本实施方式的交联橡胶组合物的用途并不限定于这些。

[0185] 实施例

[0186] 以下举出实施例和比较例进一步详细说明本实施方式。但是,本实施方式不受下述实施例和比较例的任何限定。

[0187] [材料]

[0188] 以下示出实施例和比较例中使用的材料。需要说明的是,各材料的折射率事先通过下述方法进行测定。

[0189] (苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶)

[0190] • 通过以下的制造例或比较制造例制造的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR1~11

[0191] • Asaprene 303(旭化成株式会社)

[0192] (二烯橡胶)

[0193] • BR1208(LG Chem)(1,4-聚丁二烯橡胶、高顺式、峰顶分子量:435200、折射率:1.5236)

[0194] (无机填充剂)

[0195] • Reolosil(株式会社TOKUYAMA)(氧化硅、一次粒径:12nm、折射率:1.4621)

[0196] (交联剂)

[0197] • PERCUMYL D(日本油脂株式会社)(过氧化二异丙苯)

[0198] • PERHEXA 25B(日本油脂株式会社)(2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷)

[0199] • PERHEXA 25B(日本油脂株式会社)(1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷)

[0200] (硅烷偶联剂)

[0201] • Dynasylan6498(Evonik)(含有乙烯基和乙氧基的聚硅氧烷)

[0202] (抗氧化剂)

[0203] • NOCRAC SP(大内新兴化学工业株式会社)(单(或二、或三)( $\alpha$ -甲基苄基)苯酚)

[0204] (液态二烯橡胶)

[0205] • LBR307(株式会社Kuraray)(液态1,4-丁二烯橡胶、峰顶分子量:8000、折射率:1.5157)

[0206] (无规化剂)

[0207] • 叔戊醇钾

[0208] (乙烯基化剂)

[0209] • 2,2'-二(四氢咪喃基)丙烷

[0210] (偶联剂(聚合偶联剂))

[0211] • 1,3-双(N,N'-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷

[0212] (聚合引发剂)

[0213] • 正丁基锂

[0214] (稳定剂)

[0215] • 正十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯

[0216] [苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的各物性的测定]

[0217] 苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的各物性的测定如下进行。

[0218] (1) 键合苯乙烯量的测定

[0219] 将苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶作为试样,使用紫外分光光度计(UV-2450;岛津制作所制)测定吸光光谱。由来自苯乙烯的苯基的紫外线(254nm附近)的吸光量求出键合苯乙烯量。

[0220] (2) 苯乙烯嵌段量的测定

[0221] 苯乙烯嵌段量根据I.M.Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429(1946)中记载的四氧化锇分解法进行测定。更具体而言,将苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶0.050g溶解于氯仿10ml中,加入叔丁基过氧化氢的69质量%水溶液16ml和四氧化锇的0.050质量%氯仿溶液4.0ml,在90°C浴中回流12分钟,进行氧化分解反应。反应结束后,将反应溶液冷却,在该反应溶液中一边搅拌一边加入甲醇200ml,使苯乙烯嵌段成分沉淀,将其用5 $\mu$ m的玻璃过滤器过滤。将所得到的物质的质量除以苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的总质量,由此求出苯乙烯嵌段量。

[0222] (3) 苯乙烯嵌段量/键合苯乙烯量之比

[0223] 由上述测定的苯乙烯嵌段量与键合苯乙烯量之比算出。

[0224] (4) 丁二烯部分的1,2-键含量

[0225] 将苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶溶解于二硫化碳中作为测定试样。用红外分光光度计(日本分光公司制V-520V)测定各试样的红外线光谱。按照Hampton法(R.R.Hampton, Analytical Chemistry 21, 923(1949)中记载的方法),由规定波数下的吸光度求出丁二烯部分的1,2-键含量。

[0226] (5) 门尼粘度的测定

[0227] 使用依据JIS K6300-1的门尼粘度计(岛津制作所制、SMV-301RT)进行测定。使用L型转子,将试样在试验温度(100°C)下预热1分钟后,使转子以2rpm旋转,测定4分钟后的扭矩,由此测定门尼粘度 $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})$ 。

[0228] (6) 峰顶分子量的测定

[0229] 测定GPC(装置为东曹公司制HLC-8320GPC EcoSEC,柱为3根PLgel Column MiniMix-C。另外,溶剂使用四氢呋喃,测定条件为温度40°C、流速0.4mL/分钟、试样浓度0.1质量%、注入量50 $\mu$ L。)的色谱。使用利用分子量已知的市售的标准单分散聚苯乙烯制成的校正曲线,由所得到的GPC色谱求出各试样的峰顶分子量。需要说明的是,在苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶通过偶联剂偶联的情况下,得到来自未偶联的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的峰和来自自己偶联的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的峰。该情况下,对于各峰,求出峰顶分子量。另外,由来自未偶联的峰和来自自己偶联的峰的比例求出偶联率。

[0230] (7) 折射率的测定

[0231] 折射率的测定使用ATAGO公司制的阿贝折射计(NAR-3T),依据JIS K0062在23°C进行测定。

[0232] 关于无机填充剂的折射率的测定方法,如下述所示地实施。准备折射率不同的两

种液体,在折射率低的液体中加入微量无机填充剂。此时,由于液体与无机填充剂的折射率不同,因此能够目视无机填充剂。此时,一点一点地添加另一种折射率高的液体。混合液的折射率与无机填充剂的折射率相等时,无法通过目视确认无机填充剂。测定该混合液的折射率,将该值作为无机填充剂的折射率。

[0233] 需要说明的是,本实施例中,上述方法不仅用于苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和无机填充剂的折射率的测定,还用于其他材料的折射率的测定。

[0234] [交联橡胶组合物的物性的评价]

[0235] (1)A型硬度计硬度

[0236] 关于A型硬度计硬度,依据日本产业标准JIS K6253-3,使用将2张3.00mm厚的片重叠而成的试样(共计6.00mm厚)作为测定试样进行测定。将柱塞以一定的压入按压于片后,测定3秒后的沉入深度作为A型硬度计硬度。

[0237] (2)雾度值

[0238] 依据日本产业标准JIS K7136(或ISO 14782)测定雾度值。将交联橡胶组合物成型为3.00mm厚的片状,利用雾度计(日本电色工业公司制、NDH 2000)进行测定。

[0239] (3)温度分散曲线(动态粘弹性测定)

[0240] 作为样品,使用将交联橡胶组合物成型为3.00mm厚的片状并切断成长2.5mm、宽12.5mm的样品

[0241] 使用Anton Paar公司制“MCR102”,以应变1%、频率10Hz,在升温速度3°C/分钟的条件对-100°C~70°C的温度范围进行动态粘弹性测定,由此得到温度分散曲线。统计-60°C~40°C的温度范围中的极大值。

[0242] (4)耐磨耗性

[0243] 通过依据JIS K 6264的DIN磨耗试验进行测定。具体而言,在DIN磨耗试验中,测定实施例和比较例的试验片的磨耗体积,由磨耗体积计算出耐磨指数,由此确定耐磨耗性。

[0244] (5)物理强度(拉伸强度和撕裂强度)

[0245] 拉伸强度依据日本产业标准JIS K6251如上测定。

[0246] 撕裂强度依据日本产业标准JIS K6252-1如上测定。

[0247] [苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的制造]

[0248] 按照下述表1-1、1-2、1-3或1-4(以下,作为表1-1、1-2、1-3和1-4的统称,称为“表1”)的配比,使用经氮气置换的带搅拌机的10L高压釜,通过分批聚合来合成苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶。

[0249] 需要说明的是,在以下的各制造例和比较制造例中,总单体量设为1200g。将环己烷溶剂(550phm)中的正丁基锂作为聚合引发剂,将苯乙烯单体和1,3-丁二烯共聚。

[0250] [制造例1(SBR-1)]

[0251] 在高压釜中计量表1中记载的丁二烯单体和苯乙烯单体后,添加作为乙烯基化剂的2,2'-二(四氢呋喃基)丙烷和作为无规化剂的叔戊醇钾。在聚合引发温度50°C下添加正丁基锂,引发聚合。聚合反应峰温度为71°C。从温度峰起2分钟后,添加正丁基锂的1倍摩尔量的甲醇,使反应停止,由此得到苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR-1。键合苯乙烯量为44.4质量%,苯乙烯嵌段量为2.10质量%。

[0252] [制造例2(SBR-2)]

[0253] 计量表1中记载的各单体后,添加乙烯基化剂和无规化剂。在聚合引发温度61°C下添加正丁基锂,引发聚合。聚合反应峰温度为83°C。从温度峰起2分钟后,添加正丁基锂的0.18倍摩尔量的作为偶联剂的1,3-双(N,N'-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷,使反应停止,由此得到苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR-2。键合苯乙烯量为44.7质量%,苯乙烯嵌段量为2.60质量%。偶联率为60.2%。

[0254] [制造例3(SBR-3)]

[0255] 如表1中记载的那样,在高压釜中计量丁二烯单体454g和苯乙烯单体468g后,添加乙烯基化剂。在聚合引发温度52°C下添加正丁基锂,引发聚合。反应温度达到60°C后,如表1中记载的那样添加追加量194g的丁二烯单体,进而反应温度达到64°C后,添加追加量84g的苯乙烯单体,继续反应。聚合反应峰温度为72°C。从温度峰起2分钟后,添加正丁基锂的1倍摩尔量的甲醇,使反应停止,由此得到苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR-3。键合苯乙烯量为45.3质量%,苯乙烯嵌段量为8.50质量%。

[0256] [制造例4(SBR-4)]

[0257] 代替添加甲醇而使反应停止,添加正丁基锂的0.23倍摩尔量的偶联剂使反应停止,除此以外与制造例3同样地得到苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR-4。键合苯乙烯量为45.7质量%,苯乙烯嵌段量为8.80质量%。偶联率为80.5%。

[0258] [制造例5(SBR-5)]

[0259] 如表1中记载的那样,在高压釜中计量丁二烯单体900g和苯乙烯单体300g后,添加乙烯基化剂。在聚合引发温度59°C下添加正丁基锂,引发聚合。反应峰温度为81°C。从温度峰起2分钟后,添加正丁基锂的0.18倍摩尔量的偶联剂,使反应停止,由此得到苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR-5。键合苯乙烯量为24.7质量%,苯乙烯嵌段量为1.20质量%。偶联率为60.4%。

[0260] [制造例6(SBR-6)]

[0261] 变更各成分的添加量,除此以外与制造例2同样地得到苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR-6。键合苯乙烯量为51.1质量%,苯乙烯嵌段量为3.6质量%。偶联率为55.3%。

[0262] [制造例7(SBR-7)]

[0263] 如表1中记载的那样,在高压釜中计量丁二烯单体405g和苯乙烯单体660g后,添加乙烯基化剂和无规化剂。在聚合引发温度53°C下添加正丁基锂,引发聚合。反应温度达到63°C后,如表1中记载的那样,添加追加量135g的丁二烯单体,继续反应。反应峰温度为82°C。从温度峰起2分钟后,添加正丁基锂的0.18倍摩尔量的偶联剂,使反应停止,由此得到苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR-7。键合苯乙烯量为53.3质量%,苯乙烯嵌段量为1.20质量%。偶联率为58.1%。

[0264] [制造例8(SBR-8)]

[0265] 如表1中记载的那样,在高压釜中计量丁二烯单体456g和苯乙烯单体432g后,添加乙烯基化剂。在聚合引发温度53°C下添加正丁基锂,引发聚合。反应温度达到58°C后,如表1中记载的那样添加追加量192g的丁二烯单体,进而反应温度达到63°C后,如表1中记载的那样添加追加量120g的苯乙烯单体,继续反应。反应峰温度为74°C。从温度峰起2分钟后,添加正丁基锂的1倍摩尔量的甲醇,使反应停止,由此得到苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR-8。键合苯乙烯量为48.0质量%,苯乙烯嵌段量为10.4质量%。

[0266] [制造例9(SBR-12)]

[0267] 在高压釜中计量丁二烯单体600g和苯乙烯单体540g后,添加乙烯基化剂和无规化剂。添加量如表1中记载的那样。在聚合引发温度52°C下添加正丁基锂,引发聚合。反应温度达到68°C后,如表1中记载的那样,添加追加量60g的苯乙烯单体,继续反应。反应峰温度为76°C。从温度峰起2分钟后,添加正丁基锂的1倍摩尔量的甲醇,使反应停止,由此得到苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR-12。键合苯乙烯量为50.2质量%,苯乙烯嵌段量为5.3质量%。

[0268] [制造例10(SBR-13、14、15、17、19、21、22)]

[0269] 将各成分的添加量变更为表1中记载的各值,除此以外与制造例1同样地得到苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR-13、14、15、17、19、21和22。键合苯乙烯量和苯乙烯嵌段量如表1中记载的那样。

[0270] [比较制造例1(SBR-9)]

[0271] 如表1中记载的那样,在高压釜中计量丁二烯单体470g和苯乙烯单体406g后,添加乙烯基化剂。在聚合引发温度58°C下添加正丁基锂,引发聚合。反应温度达到63°C后,如表1中记载的那样添加追加量178g的丁二烯单体,进而反应温度达到68°C后,添加表1中记载的追加量146g的苯乙烯单体,继续反应。反应峰温度为80°C。从温度峰起2分钟后,添加正丁基锂的1倍摩尔量的甲醇,使反应停止,由此得到苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR-9。键合苯乙烯量为44.8质量%,苯乙烯嵌段量为14.0质量%。

[0272] [比较制造例2(SBR-10)]

[0273] 计量表1中记载的各单体后,添加乙烯基化剂和无规化剂。在聚合引发温度58°C下添加正丁基锂,引发聚合。反应峰温度为83°C。从温度峰起2分钟后,添加正丁基锂的1倍摩尔量的甲醇,使反应停止,由此得到苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR-10。键合苯乙烯量为60.9质量%,苯乙烯嵌段量为3.20质量%。

[0274] [比较制造例3(SBR-11)]

[0275] 计量表1中记载的各单体后,添加乙烯基化剂和无规化剂。在聚合引发温度55°C下添加正丁基锂,引发聚合。反应峰温度为78°C。从温度峰起2分钟后,添加正丁基锂的0.23倍摩尔量的偶联剂,使反应停止,由此得到苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR-11。键合苯乙烯量为15.5质量%,苯乙烯嵌段量为1.30质量%。偶联率为78.6%。

[0276] [比较制造例4(SBR-16)]

[0277] 在高压釜中计量丁二烯单体486g和苯乙烯单体552g后,添加乙烯基化剂和无规化剂。添加量如表1中记载的那样。在聚合引发温度58°C下添加正丁基锂,引发聚合。反应温度达到78°C后,如表1中记载的那样添加追加量162g的丁二烯单体,继续反应。反应峰温度为87°C。从温度峰起2分钟后,添加正丁基锂的1倍摩尔量的甲醇,使反应停止,由此得到苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR-16。键合苯乙烯量为45.5质量%,苯乙烯嵌段量为0.70质量%。

[0278] [比较制造例5(SBR-18、20)]

[0279] 将各成分的添加量变更为表1中记载的各值,除此以外与比较制造例4同样地得到苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶SBR-18和20。键合苯乙烯量和苯乙烯嵌段量如表1中记载的那样。

[0280] 在以上的制造例和比较制造例中,各聚合批次均是从反应峰温度起经过2分钟后的苯乙烯的转化率为95%以上,1,3-丁二烯的转化率为99.8%以上。上述转化率使用气

相色谱进行测定。

[0281] 反应结束后,在各制造例和比较制造例中得到的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶溶液中,相对于苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶每100质量份添加0.30质量份作为稳定剂的正十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯,用转鼓式干燥机(160°C)进行脱溶剂、干燥、精加工。

[0282] 表1中示出各苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的键合苯乙烯量、苯乙烯嵌段量、苯乙烯嵌段量/键合苯乙烯量之比、丁二烯部分的1,2-键合量、门尼粘度、峰顶分子量、偶联率和折射率。

[0283] [表1-1]

			SBR-1	SBR-2	SBR-3	SBR-4	SBR-5	SBR-6	
[0284]	苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的聚合条件	丁二烯单体初始添加量	[g]	648	648	454	454	900	564
		苯乙烯单体初始添加量	[g]	552	552	468	468	300	636
		丁二烯单体追加量	[g]	0	0	194	194	0	0
		苯乙烯单体追加量	[g]	0	0	84	84	0	0
		乙烯基化剂添加量(相对于聚合引发剂1摩尔的比)	[-]	0.135	0.135	0.150	0.150	0.560	0.600
		无规化剂添加量(相对于聚合引发剂1摩尔的比)	[-]	0.040	0.040	0	0	0	0.040
		聚合引发温度	[°C]	50	61	52	59	59	60
		反应峰温度	[°C]	71	83	72	79	81	85
	有无添加偶联剂	[-]	无	有	无	有	有	有	
[0284]	苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的各物性	键合苯乙烯量	[质量%]	44.4	44.7	45.3	45.7	24.7	51.1
		苯乙烯嵌段量	[质量%]	2.10	2.60	8.50	8.80	1.20	3.60
		苯乙烯嵌段量/键合苯乙烯量之比	[-]	0.047	0.058	0.188	0.193	0.048	0.070
		丁二烯部分的1,2-键合量	[质量%]	30	25	25	25	55	45
		门尼粘度ML <sub>1+4</sub> , 100°C	[-]	68.3	67.0	69.7	66.3	60.0	71.5
		未偶联峰: 峰顶分子量	×10 <sup>4</sup> [-]	28.2	17.9	23.3	15.3	23.0	18.2
		偶联峰: 峰顶分子量	×10 <sup>4</sup> [-]	-	57.5	-	47.9	61.2	58.7
		偶联率	[%]	-	60.2	-	80.5	60.4	55.3
	折射率	[-]	1.5527	1.5530	1.5537	1.5541	1.5347	1.5599	

[0285] [表1-2]

			SBR-7	SBR-8	SBR-9	SBR-10	SBR-11	Asaprene 303	
[0286]	苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的聚合条件	丁二烯单体初始添加量	[g]	405	456	470	468	1008	
		苯乙烯单体初始添加量	[g]	660	432	406	756	192	
		丁二烯单体追加量	[g]	135	192	178	0	0	
		苯乙烯单体追加量	[g]	0	120	146	0	0	
		乙烯基化剂添加量(相对于聚合引发剂1摩尔的比)	[-]	0.150	0.200	0.150	0.680	0.110	
		无规化剂添加量(相对于聚合引发剂1摩尔的比)	[-]	0.040	0	0	0.040	0.040	
		聚合引发温度	[°C]	53	53	58	58	55	
		反应峰温度	[°C]	82	74	80	83	78	
	有无添加偶联剂	[-]	有	无	无	无	有		
[0286]	苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的各物性	键合苯乙烯量	[质量%]	53.3	48.0	44.8	60.9	15.5	45.6
		苯乙烯嵌段量	[质量%]	1.20	10.4	14.0	3.20	1.30	13.7
		苯乙烯嵌段量/键合苯乙烯量之比	[-]	0.023	0.217	0.304	0.053	0.084	0.300
		丁二烯部分的1,2-键合量	[质量%]	26	27	30	38	30	27
		门尼粘度ML <sub>1+4</sub> , 100°C	[-]	60.0	62.0	68.3	70.0	85.0	44.0
		未偶联峰: 峰顶分子量	×10 <sup>4</sup> [-]	18.7	21.3	18.7	20.1	20.0	14.7
		偶联峰: 峰顶分子量	×10 <sup>4</sup> [-]	59.6	-	-	-	77.5	-
		偶联率	[%]	58.1	-	-	-	78.6	-
	折射率	[-]	1.5624	1.5565	1.5531	1.5714	1.5279	1.5540	

[0287] [表1-3]

			SBR-12	SBR-13	SBR-14	SBR-15	SBR-16	SBR-17	
[0288]	苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的聚合条件	丁二烯单体初始添加量	[g]	600	624	624	648	486	696
		苯乙烯单体初始添加量	[g]	540	576	576	552	552	504
		丁二烯单体追加量	[g]	0	0	0	0	162	0
		苯乙烯单体追加量	[g]	60	0	0	0	0	0
		乙烯基化剂添加量(相对于聚合引发剂1摩尔的比)	[-]	0.130	0.120	0.180	0.135	0.135	0.130
		无规化剂添加量(相对于聚合引发剂1摩尔的比)	[-]	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040
		聚合引发温度	[°C]	52	53	51	60	58	59
		反应峰温度	[°C]	76	77	82	92	87	90
		有无添加偶联剂	[-]	无	无	无	无	无	无
		苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的各物性	键合苯乙烯量	[质量%]	50.2	46.8	47.6	45.2	45.5
苯乙烯嵌段量	[质量%]		5.30	2.30	2.10	1.00	0.70	1.10	
苯乙烯嵌段量/键合苯乙烯量之比	[-]		0.106	0.049	0.044	0.022	0.016	0.027	
丁二烯部分的1,2-键合量	[质量%]		26	20	35	28	29	28	
门尼粘度ML <sub>1+4</sub> , 100°C	[-]		62.0	71.2	69.1	67.2	68.1	62.7	
未偶联峰: 峰顶分子量	×10 <sup>4</sup> [-]		24.3	30.3	29.1	28.0	28.1	28.5	
偶联峰: 峰顶分子量	×10 <sup>4</sup> [-]		-	-	-	-	-	-	
偶联率	[%]		-	-	-	-	-	-	
折射率	[-]		1.5594	1.5553	1.5548	1.5530	1.5532	1.5498	

[0289] [表1-4]

			SBR-18	SBR-19	SBR-20	SBR-21	SBR-22	
[0290]	苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的聚合条件	丁二烯单体初始添加量	[g]	696	648	486	720	648
		苯乙烯单体初始添加量	[g]	504	552	552	480	552
		丁二烯单体追加量	[g]	162	0	162	0	0
		苯乙烯单体追加量	[g]	0	0	0	0	0
		乙烯基化剂添加量(相对于聚合引发剂1摩尔的比)	[-]	0.130	0.068	0.068	0.130	0.047
		无规化剂添加量(相对于聚合引发剂1摩尔的比)	[-]	0.040	0.040	0.040	0.040	0.060
		聚合引发温度	[°C]	57	59	59	51	55
		反应峰温度	[°C]	85	82	78	71	72
		有无添加偶联剂	[-]	无	无	无	无	无
		苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的各物性	键合苯乙烯量	[质量%]	41.7	45.6	45.3	39.5
苯乙烯嵌段量	[质量%]		0.60	1.10	0.70	2.30	2.50	
苯乙烯嵌段量/键合苯乙烯量之比	[-]		0.014	0.024	0.015	0.058	0.054	
丁二烯部分的1,2-键合量	[质量%]		28	19	19	28	17	
门尼粘度ML <sub>1+4</sub> , 100°C	[-]		63.1	65.1	66.4	64.2	62.3	
未偶联峰: 峰顶分子量	×10 <sup>4</sup> [-]		28.9	27.1	27.4	28.8	29.3	
偶联峰: 峰顶分子量	×10 <sup>4</sup> [-]		-	-	-	-	-	
偶联率	[%]		-	-	-	-	-	
折射率	[-]	1.5500	1.5540	1.5537	1.5491	1.5530		

[0291] [交联橡胶组合物的制造和评价]

[0292] [实施例1]

[0293] 按照表2所示的组成混配苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、二烯橡胶、无机填充剂、硅烷偶联剂和抗氧化剂,使用6英寸的开炼机(KANSAI ROLL制、辊温度119°C~121°C、旋转比1:1.25),在排出温度120°C~130°C的温度条件下进行混炼。之后,在混炼物中混配交联剂,用6英寸的开炼机在30°C~40°C的温度下进一步混炼。

[0294] 接着,使用热压机,以160°C、压力约15MPa将该混炼物加压约5.5分钟,制作厚度2.00mm的交联橡胶片材和厚度3.00mm的交联橡胶片材。此外,同样地制作直径16.0mm、厚度8.00mm的圆柱状的交联橡胶片。

[0295] 需要说明的是,厚度2.00mm的橡胶片用作拉伸强度和撕裂强度的测定用的试验

片。

[0296] 厚度3.00mm的橡胶片用作雾度值和A型硬度计硬度的测定用的试验片。

[0297] 圆柱状的橡胶片用作耐磨耗试验用的试验片。以下相同。

[0298] [表2]

成分	混配量(质量份)
苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶:SBR-1	30
二烯橡胶:BR1208(LG Chem制)	70
无机填充剂:REOSIL QS20(TOKUYAMA制)	30
硅烷偶联剂:Dynasylan6498(Evonik制)	2.0
抗氧化剂:NOCRAC SP(大内新兴化学工业制)	0.50
交联剂:PERCUMYL D(日油制)	0.60

[0300] [实施例2~8和比较例1、4、7、8]

[0301] 在实施例2~8以及比较例1、4、7和8中,将苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的种类变更为表3-1或3-2(以下,作为表3-1和3-2的统称,称为“表3”)所示的种类,除此以外与实施例1同样地制作各交联橡胶片材和交联橡胶片。

[0302] [比较例2]

[0303] 在比较例2中,将利用压制机的加压时间延长为12分钟,除此以外与比较例1同样地制作各交联橡胶片材和交联橡胶片。

[0304] [比较例3]

[0305] 在比较例3中,将利用压制机的加压时间缩短为2分钟,除此以外与比较例1同样地制作各交联橡胶片材和交联橡胶片。

[0306] [比较例5]

[0307] 在比较例5中,仅混配苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶,不混配二烯橡胶,除此以外与实施例1同样地制作各交联橡胶片材和交联橡胶片。

[0308] [比较例6]

[0309] 在比较例6中,不混配无机填充剂,除此以外与实施例1同样地制作各交联橡胶片材和交联橡胶片。

[0310] 将实施例1~8和比较例1~8的交联橡胶组合物的物性值的测定结果示于表3。A型硬度计硬度、雾度值、温度分散的峰数和折射率为实测值。关于耐磨耗性、拉伸强度和撕裂强度,以将比较例1的物性设为100时的指数表示。指数越高,物性越优异。由表3可知,在各实施例中A型硬度计硬度、雾度值、耐磨耗性、拉伸强度和撕裂强度全部优异,而在各比较例中任一物性均差。

[0311] [表3-1]

交联橡胶组合物		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
组成比	SBR1	30	-	-	-	-	-	-	-
	SBR2	-	30	-	-	-	-	-	-
	SBR3	-	-	30	-	-	-	-	-
	SBR4	-	-	-	30	-	-	-	-
	SBR5	-	-	-	-	30	-	-	-
	SBR6	-	-	-	-	-	30	-	-
	SBR7	-	-	-	-	-	-	30	-
	SBR8	-	-	-	-	-	-	-	30
	SBR9	-	-	-	-	-	-	-	-
	SBR10	-	-	-	-	-	-	-	-
	SBR11	-	-	-	-	-	-	-	-
	Asaprene303	-	-	-	-	-	-	-	-
二烯橡胶	BR1208	70	70	70	70	70	70	70	70
无机填充剂	REOSIL QS20	30	30	30	30	30	30	30	30
硅烷偶联剂	Dynasylan6498	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
抗氧化剂	NOCRAC SP	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
交联剂	PERCUMYL D	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
物性值	A型硬度计硬度	67	66	67	68	68	68	67	66
	雾度值	25	24	20	25	36	37	38	27
	温度分散曲线的-60°C~40°C内的峰数	1	1	1	1	2	2	2	2
	耐磨耗性	118	118	116	113	107	111	112	105
	拉伸强度	110	102	109	102	110	115	112	103
	撕裂强度	108	104	106	106	114	103	104	107
	折射率	1.5261	1.5262	1.5269	1.5269	1.5164	1.5298	1.5313	1.5280

[0312] (混配剂量的单位:质量份)

[0313] [表3-2]

交联橡胶组合物		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8
组成比	SBR1	-	-	-	-	100	30	-	-
	SBR2	-	-	-	-	-	-	-	-
	SBR3	-	-	-	-	-	-	-	-
	SBR4	-	-	-	-	-	-	-	-
	SBR5	-	-	-	-	-	-	-	-
	SBR6	-	-	-	-	-	-	-	-
	SBR7	-	-	-	-	-	-	-	-
	SBR8	-	-	-	-	-	-	-	-
	SBR9	30	30	30	-	-	-	-	-
	SBR10	-	-	-	30	-	-	-	-
	SBR11	-	-	-	-	-	-	30	-
	Asaprene303	-	-	-	-	-	-	-	30
二烯橡胶	BR1208	70	70	70	70	-	70	70	70
无机填充剂	REOSIL QS20	30	30	30	30	30	-	30	30
硅烷偶联剂	Dynasylan6498	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	2.0	2.0
抗氧化剂	NOCRAC SP	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
交联剂	PERCUMYL D	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
物性值	A型硬度计硬度	68	78	55	67	66	61	69	65
	雾度值	24	24	26	55	49	82	63	24
	温度分散曲线的-60°C~40°C内的峰数	2	2	2	2	1	2	2	2
	耐磨耗性	100	104	97	107	77	131	129	97
	拉伸强度	100	78	85	116	141	71	85	96
	撕裂强度	100	98	104	92	106	86	126	96
	折射率	1.5265	1.5260	1.5272	1.5362	1.5304	1.5343	1.5135	1.5268

[0314] (混配剂量的单位:质量份)

[0315] [实施例9]

[0316] 按照表4所示的组成混配苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、二烯橡胶、无机填充剂、硅烷偶联剂和抗氧化剂,使用班伯里密炼机(东洋精机制、LABO PLASTOMILL 10C100、B600)在初始设定温度90°C、排出温度140°C~150°C的温度条件下混炼7分钟。之后,在混炼物中混配

表4中记载的交联剂,用6英寸的开炼机在30°C ~ 40°C的温度下进一步混炼。

[0319] 接着,使用热压机,以160°C、压力约15MPa将该混炼物加压约9分钟,制作厚度2.00mm的交联橡胶片材和厚度3.00mm的交联橡胶片材。此外,同样地制作直径16.0mm、厚度8.00mm的圆柱状的交联橡胶片。

[0320] [表4]

[0321]

成分	混配剂量(质量份)
苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶:SBR-1	30
二烯橡胶:BR1208(LG Chem制)	70
液态丁二烯橡胶:LBR307(Kuraray制)	0
无机填充剂:REOSIL QS20(TOKUYAMA制)	30
硅烷偶联剂:Dynasylan6498(Evonik制)	2.0
抗氧化剂:NOCRAC SP(大内新兴化学工业制)	0.50
交联剂①:PERHEXA C(日油制)	0.60
交联剂②:PERHEXA 25B(日油制)	0

[0322] [实施例10、11和比较例9、10]

[0323] 在实施例10和11以及比较例9和10中,如表5所示改变苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的种类、交联剂的种类和混配量,除此以外与实施例9同样地制作各交联橡胶片材和交联橡胶片。

[0324] [实施例12~14]

[0325] 在实施例12~14中,在班伯里密炼机中的混炼中,以表5所示的混配量添加液态丁二烯橡胶,除此以外与实施例9同样地制作各交联橡胶片材和交联橡胶片。

[0326] 将实施例9~14和比较例9~10的交联橡胶组合物的物性值的测定结果示于表5。A型硬度计硬度、雾度值、温度分散的峰数和折射率为实测值。交联前的门尼粘度、耐磨耗性、拉伸强度和撕裂强度以将比较例9的物性设为100时的指数表示。需要说明的是,交联前的门尼粘度使用与苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的门尼粘度的测定同样的方法进行测定。

[0327] 除了交联前的门尼粘度以外,指数越高则物性越优异,关于交联前的门尼粘度,指数越低则加工性越优异。由表5可知,在变更了交联剂的种类的各实施例中,A型硬度计硬度、雾度值、耐磨耗性、拉伸强度和撕裂强度也全部优异,另一方面,在各比较例中耐磨耗性差。另外,由实施例9和12~14的比较可知,通过添加液态丁二烯橡胶,加工性得到改善。

[0328] [表5]

交联橡胶组合物			实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	比较例 9	比较例 10
组成 比	苯乙烯-丁二烯 共聚物橡胶	SBR1	30	-	-	30	30	30	-	-
		SBR2	-	30	-	-	-	-	-	-
		SBR3	-	-	30	-	-	-	-	-
		SBR9	-	-	-	-	-	-	30	30
	二烯橡胶	BR1208	70	70	70	69	68	66	70	70
	液态丁二烯橡胶	LBR307	-	-	-	1.0	2.0	4.0	-	-
	无机填充剂	REOSIL QS20	30	30	30	30	30	30	30	30
	硅烷偶联剂	Dynasylan6498	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	抗氧化剂	NOCRAC SP	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	交联剂	PERHEXA C	0.60	0.30	0.30	0.60	0.60	0.60	0.60	0.30
	PERHEXA 25B	-	0.30	0.30	-	-	-	-	0.30	
物性 值	交联前的门尼粘度		102	103	101	95	91	80	100	100
	A型硬度计硬度(JIS K6253)		73	72	73	71	70	69	75	74
	雾度值		28	26	23	27	25	26	25	26
	温度分散曲线的-60°C~40°C内的峰数		1	1	1	1	1	1	2	2
	耐磨耗性		120	116	118	119	120	123	100	100
	拉伸强度		108	101	108	106	104	100	100	103
	撕裂强度		108	104	106	109	108	99	100	102
	折射率		1.5261	1.5263	1.5270	1.5255	1.5256	1.5252	1.5267	1.5269

[0330] (混配剂量的单位:质量份)

[0331] [实施例15~17、20~24和比较例11~13]

[0332] 将苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的种类变更为表6-1或6-2所示的种类,除此以外与实施例1同样地制作实施例15~17、20~24和比较例11~13的各交联橡胶片材和交联橡胶片。

[0333] [实施例18、19]

[0334] 将苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的混配量变更为表6-1所示的混配量,除此以外与实施例1同样地制作实施例18、和19的各交联橡胶片材和交联橡胶片。

[0335] 将实施例15~24和比较例11~13的交联橡胶组合物的物性值的测定结果示于表6-1和6-2。A型硬度计硬度、雾度值、温度分散的峰数和折射率为实测值。耐磨耗性、拉伸强度和撕裂强度以将比较例1的物性设为100时的指数表示。指数越高则物性越优异。由表6-1和6-2可知,在各实施例中A型硬度计硬度、雾度值、耐磨耗性、拉伸强度和撕裂强度全部优异,另一方面,在各比较例中任一物性均差。

[0336] [表6-1]

交联橡胶组合物			实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22
组成比	苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶	SBR1	-	-	-	22	47	-	-	-
		SBR12	30	-	-	-	-	-	-	-
		SBR13	-	30	-	-	-	-	-	-
		SBR14	-	-	30	-	-	-	-	-
		SBR15	-	-	-	-	-	30	-	-
		SBR16	-	-	-	-	-	-	-	-
		SBR17	-	-	-	-	-	-	30	-
		SBR18	-	-	-	-	-	-	-	-
		SBR19	-	-	-	-	-	-	-	30
		SBR20	-	-	-	-	-	-	-	-
		SBR21	-	-	-	-	-	-	-	-
		SBR22	-	-	-	-	-	-	-	-
	二烯橡胶	BR1208	70	70	70	78	53	70	70	70
	无机填充剂	REOSIL QS20	30	30	30	30	30	30	30	30
硅烷偶联剂	Dynasylan6498	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
抗氧化剂	NOCRAC SP	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	
交联剂	PERCUMYL D	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	
物性值	A型硬度计硬度		68	66	66	69	67	66	66	66
	雾度值		27	26	25	37	38	33	34	33
	温度分散曲线的-60°C~40°C内的峰数		1	1	1	1	1	1	1	1
	耐磨耗性		113	113	113	116	114	118	118	118
	拉伸强度		109	107	109	104	102	109	108	107
	撕裂强度		108	108	104	107	102	108	108	107
	折射率		1.5291	1.5273	1.5256	1.5193	1.5341	1.5269	1.5233	1.5263

[0337] (混配剂量的单位:质量份) [表6-2]

交联橡胶组合物			实施例23	实施例24	比较例11	比较例12	比较例13
组成比	苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶	SBR1	-	-	-	-	-
		SBR12	-	-	-	-	-
		SBR13	-	-	-	-	-
		SBR14	-	-	-	-	-
		SBR15	-	-	-	-	-
		SBR16	-	-	30	-	-
		SBR17	-	-	-	-	-
		SBR18	-	-	-	30	-
		SBR19	-	-	-	-	-
		SBR20	-	-	-	-	30
		SBR21	30	-	-	-	-
		SBR22	-	30	-	-	-
	二烯橡胶	BR1208	70	70	70	70	70
	无机填充剂	REOSIL QS20	30	30	30	30	30
硅烷偶联剂	Dynasylan6498	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
抗氧化剂	NOCRAC SP	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	
交联剂	PERCUMYL D	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	
物性值	A型硬度计硬度		67	66	67	67	67
	雾度值		27	24	41	42	42
	温度分散曲线的-60°C~40°C内的峰数		2	2	1	1	1
	耐磨耗性		111	111	117	115	115
	拉伸强度		107	105	109	109	108
	撕裂强度		105	106	108	107	106
	折射率		1.5229	1.5255	1.5272	1.5235	1.5260

[0339] (混配剂量的单位:质量份)。

[0340] (混配剂量的单位:质量份)。

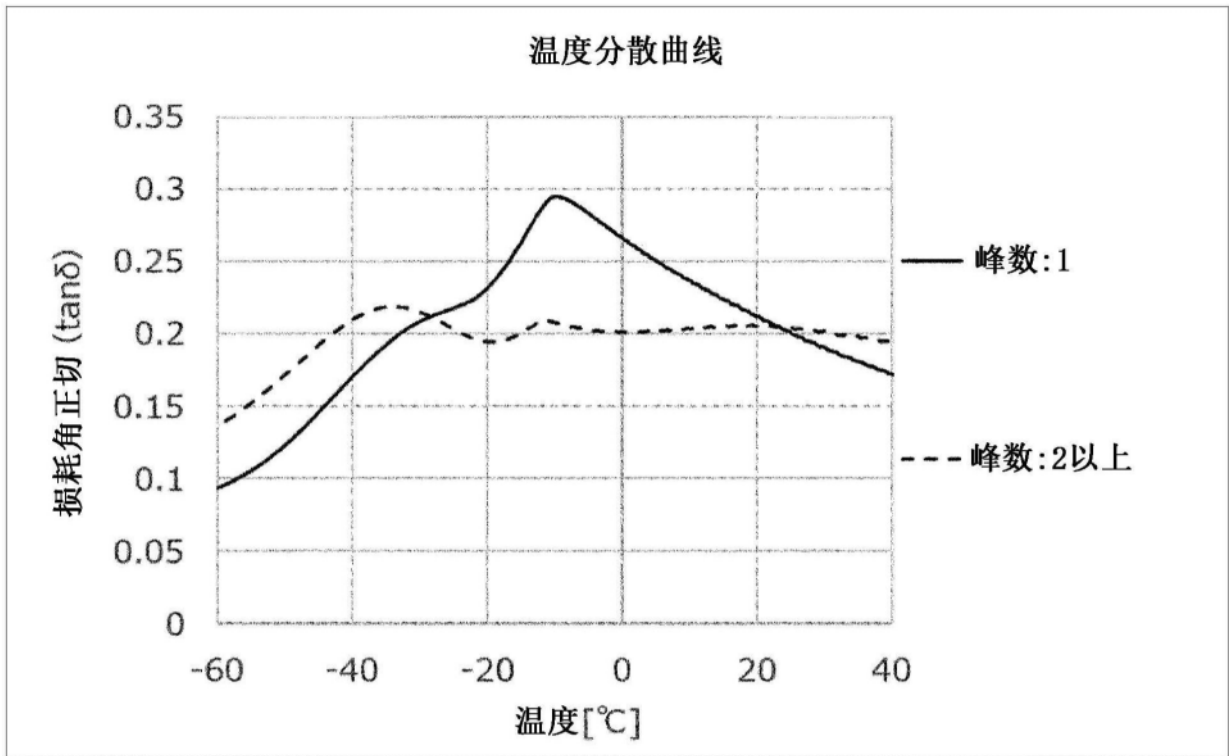


图1