



(21) 申請案號：107130499

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 31 日

(51) Int. Cl. :

*C08L7/00 (2006.01)**C08L9/00 (2006.01)**C08C19/25 (2006.01)**C08K3/36 (2006.01)**C08K3/04 (2006.01)**C08K3/06 (2006.01)**C08J3/24 (2006.01)**B60C11/00 (2006.01)**B60C13/04 (2006.01)**B60C15/06 (2006.01)**B60C9/00 (2006.01)**B60C1/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2017/09/01 日本

2017-168629

(71) 申請人：日商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)；神原浩 KANBARA, HIROSHI (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：13 項 圖式數：0 共 53 頁

(54) 名稱

重負載輪胎用橡膠組成物及輪胎

(57) 摘要

本發明提供一種濕地抓地力性能、操縱安定性優異的重負載輪胎用橡膠組成物、於一部分使用其之胎面(tire tread)、胎圈填充膠(bead filler)、輪胎用帶束(belt)及重負載輪胎。

一種重負載輪胎用橡膠組成物，其係相對於 100 質量份的固體橡膠(A)，含有 0.1~50 質量份的具有來自下述式(1)所示之矽烷化合物的官能基之改性液狀二烯系橡膠(B)、及 20~200 質量份的填料(C)之重負載輪胎用橡膠組成物，前述改性液狀二烯系橡膠(B)滿足下述(i)~(ii)：(i)重量平均分子量(Mw)為 1,000 以上 120,000 以下；(ii)乙烯基含量為 30 莫耳%以上且小於 70 莫耳%。

# 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)

重負載輪胎用橡膠組成物及輪胎

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於一種重負載輪胎用橡膠組成物、於至少一部分使用其之胎面(tire tread)、胎圈填充膠(bead filler)、輪胎用帶束(belt)及重負載輪胎。

## 【先前技術】

【0002】卡車、大客車等重負載車輛之輪胎(重負載輪胎)追求在乾燥路面之煞車性能(乾地抓地力性能)及在濕潤路面之煞車性能(濕地抓地力性能)優異，亦更進一步追求耐磨耗性優異。爲了提升耐磨耗性，一般而言使用摻合有碳黑、二氧化矽作爲橡膠補強劑之橡膠組成物，但上述橡膠組成物因高黏度而加工性差，使用加工油、液狀聚合物等作爲加工性改良劑。然而，當使用以往的加工性改良劑時，雖然可以改良加工性，但有濕地抓地力性能、操縱安定性、及耐磨耗性未充分改善之問題。

【0003】作爲用以均衡改良前述特性之橡膠組成物，專利文獻 1 記載一種高性能重負載輪胎用橡膠組成物，其含有選自包含天然橡膠及二烯系合成橡膠之群組的至少 1 種、碳黑、與具有酸性及鹼性官能基之兩性化合物；專利文獻 2 記載一種橡膠組成物，其係以特定的方法摻合橡膠成分、軟化劑與碳黑。

【0004】又，專利文獻 3 記載一種橡膠組成物，其係相對於 100 質量份的包含苯乙烯丁二烯橡膠之橡膠成分，包含 10 質量份以上的重量平均分子量為 1000~5000 且氫化率為 40~60%的液狀苯乙烯丁二烯橡膠、及 5 質量份以上的芳香族系石油樹脂；專利文獻 4 記載一種重負載輪胎用橡膠組成物，其係相對於 100 質量份的包含 70 質量%以上之苯乙烯含量為 30 質量%以上的苯乙烯丁二烯橡膠之二烯系橡膠，摻合有 80~150 質量份的特定碳黑、10~50 質量份的特定數量平均分子量之聚異戊二烯、10~50 質量份的具有特定軟化點之芳香族改性萘樹脂。

【0005】再者，專利文獻 5 記載一種重負載輪胎用橡膠組成物，其摻合有特定的苯乙烯丁二烯橡膠及碳黑。

#### 先前技術文獻

#### 專利文獻

##### 【0006】

專利文獻 1 日本特開 2014-024912 號公報

專利文獻 2 日本特開 2001-081239 號公報

專利文獻 3 日本特開 2007-137941 號公報

專利文獻 4 日本特開 2010-126671 號公報

專利文獻 5 日本特開 2013-185090 號公報

#### 【發明內容】

#### 發明所欲解決之課題

【0007】使用專利文獻 1~5 所記載之橡膠組成物的輪胎，雖然可以見到濕地抓地力性能、操縱安定性之改善但不能說是充分，而期望更進一步的改善。

本發明係有鑑於上述實情而完成者，提供一種濕地抓地力性能、操縱安定性優異的重負載輪胎用橡膠組成物、於一部分使用其之胎面、及重負載輪胎。

### 用以解決課題之手段

【0008】本發明者等潛心探討，結果發現：藉由於橡膠組成物含有特定的改性液狀二烯系橡膠等，由該橡膠組成物所得之胎面等係濕地抓地力性能及操縱安定性優異，臻至完成本發明。

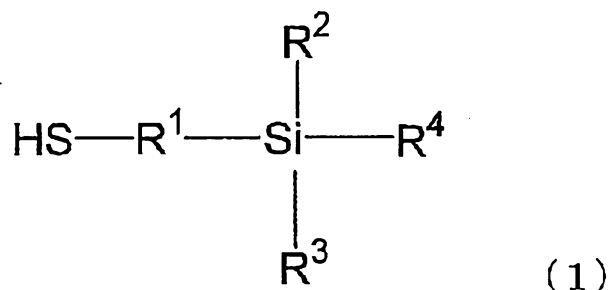
【0009】亦即，本發明係關於以下[1]~[13]。

[1]一種重負載輪胎用橡膠組成物，其係相對於 100 質量份的固體橡膠(A)，含有 0.1~50 質量份的具有來自下述式(1)所示之矽烷化合物的官能基之改性液狀二烯系橡膠(B)、及 20~200 質量份的填料(C)之重負載輪胎用橡膠組成物，

前述改性液狀二烯系橡膠(B)滿足下述(i)~(ii)：

- (i)重量平均分子量(Mw)為 1,000 以上 120,000 以下；
- (ii)乙烯基含量為 30 莫耳%以上且小於 70 莫耳%。

【0010】



(式(1)中，R<sup>1</sup>為碳數 1~6 之 2 價伸烷基，R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及 R<sup>4</sup>各自獨立地表示甲氧基、乙氧基、苯氧基、甲基、

乙基或苯基；惟  $R^2$ 、 $R^3$  及  $R^4$  之至少 1 個為甲氧基、乙氧基或苯氧基)。

[2]如[1]所記載之重負載輪胎用橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系橡膠(B)之  $38^\circ\text{C}$  的熔融黏度為  $0.1 \sim 4,000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[3]如[1]或[2]所記載之重負載輪胎用橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系橡膠(B)為包含異戊二烯及/或丁二烯之單體單元的聚合物。

[4]如[1]~[3]中任一項所記載之重負載輪胎用橡膠組成物，其中前述填料(C)為選自二氧化矽及碳黑之至少 1 種。

[5]如[4]所記載之重負載輪胎用橡膠組成物，其中前述填料(C)為選自平均粒徑  $5 \sim 100\text{nm}$  的碳黑及平均粒徑  $0.5 \sim 200\text{nm}$  的二氧化矽之至少 1 種。

[6]如[4]或[5]所記載之重負載輪胎用橡膠組成物，其中前述填料(C)為二氧化矽，且相對於 100 質量份的二氧化矽，含有  $0.1 \sim 30$  質量份的矽烷偶合劑。

[7]如[1]~[6]中任一項所記載之重負載輪胎用橡膠組成物，其中前述固體橡膠(A)為選自天然橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠及異戊二烯橡膠之 1 種以上。

[8]如[1]~[7]中任一項所記載之重負載輪胎用橡膠組成物，其中前述固體橡膠(A)為含有 60 質量%以上的天然橡膠者。

[9]一種交聯物，其係使如[1]~[8]中任一項所記載之重負載輪胎用橡膠組成物進行交聯。

[10]一種胎面，其係於至少一部分使用如[1]~[8]中任一項所記載之重負載輪胎用橡膠組成物。

[11]一種胎圈填充膠，其係於至少一部分使用如[1]~[8]中任一項所記載之重負載輪胎用橡膠組成物。

[12]一種輪胎用帶束，其係於至少一部分使用如[1]~[8]中任一項所記載之重負載輪胎用橡膠組成物。

[13]一種重負載輪胎，其係於至少一部分使用如[1]~[8]中任一項所記載之重負載輪胎用橡膠組成物。

### 發明之效果

【0011】根據本發明，可提供一種可製造濕地抓地力性能優異、操縱安定性亦良好的重負載輪胎之重負載輪胎用橡膠組成物、於一部分使用其之胎面、胎圈填充膠、輪胎用帶束及重負載輪胎。

### 【圖式簡單說明】

無。

### 【實施方式】

#### 【0012】

#### [固體橡膠(A)]

本發明之重負載輪胎用橡膠組成物所使用之所謂固體橡膠(A)係指在 20℃ 中能以固體狀處理的橡膠，固體橡膠(A)在 100℃ 的慕尼黏度  $ML_{1+4}$  通常在 20~200 的範圍，通常選自合成橡膠及天然橡膠之至少 1 種。

【0013】作為上述固體橡膠(A)，例如可列舉：苯乙烯丁二烯橡膠(以下亦稱為「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合成橡膠；天然橡膠等。此等固體橡膠(A)之中又以天然橡膠、SBR、丁二烯橡膠、及異戊二烯橡膠為較佳，天然橡膠、及SBR為進一步更佳。此等固體橡膠(A)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0014】從可充分發揮所得之橡膠組成物及交聯物之特性的觀點來看，上述固體橡膠(A)之數量平均分子量(Mn)係以80,000以上為較佳，在100,000~3,000,000的範圍內為更佳。此外，本說明書中所謂的數量平均分子量係凝膠滲透層析(GPC)所測定之聚苯乙烯換算的數量平均分子量。

【0015】作為SBR，可使用一般使用於輪胎用途者，但具體而言係以苯乙烯含量為0.1~70質量%者為較佳，5~60質量%者為更佳，5~50質量%者為進一步更佳。又，乙烯基含量為0.1~80質量%者為較佳，5~70質量%者為更佳。

【0016】此外，本說明書中所謂的SBR之乙烯基含量，係表示來自SBR所包含之全部丁二烯的單元之中，具有乙烯基之單體單元的含量。以下同樣地，固體橡膠(A)之乙烯基含量係表示相對於因鍵結形態而可能具有乙烯基之單體單元的總量而言，實際上具有乙烯基之單體單元的含量。

【0017】SBR之重量平均分子量(Mw)較佳為100,000~2,500,000，更佳為150,000~2,000,000，進一步更佳

為 150,000~1,500,000。當 SBR 之重量平均分子量(Mw)在上述範圍時，在重負載輪胎用橡膠組成物之加工性提升的同時，由重負載輪胎用橡膠組成物所得之輪胎的濕地抓地力性能提升，再者，機械強度、耐磨耗性、及操縱安定性亦提升。此外，本說明書中所謂的重量平均分子量係由凝膠滲透層析(GPC)之測定所求出之聚苯乙烯換算的重量平均分子量。

【0018】SBR 之藉由示差熱分析法所求出之玻璃轉移溫度(Tg)較佳為 -95~0℃，更佳為 -95~-5℃，進一步更佳為 -95~-10℃，更進一步較佳為 -95~-15℃，特佳為 -95~-20℃。若玻璃轉移溫度在前述範圍內，則可抑制重負載輪胎用橡膠組成物之黏度變高，變得容易處理。

【0019】本發明中可使用之 SBR，可共聚合苯乙烯與丁二烯來得到。針對 SBR 之製造方法並無特別限制，可使用乳化聚合法、溶液聚合法、氣相聚合法、塊狀聚合法之任一者，但此等製造方法之中，又以乳化聚合法、溶液聚合法為較佳。

【0020】乳化聚合苯乙烯丁二烯橡膠(以下亦稱為 E-SBR)可藉由周知或依據周知之通常的乳化聚合法來製造。例如可藉由在乳化劑的存在下乳化分散規定量的苯乙烯及丁二烯單體，利用自由基聚合起始劑進行乳化聚合來得到。

【0021】作為乳化劑，例如可使用碳數 10 以上之長鏈脂肪酸鹽或松脂酸鹽。作為具體例，可列舉：羊脂酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸等脂肪酸之鉀鹽或鈉鹽。

【0022】通常使用水作為分散媒，亦可在不阻礙聚合時之安定性的範圍，包含甲醇、乙醇等水溶性有機溶媒。

作為自由基聚合起始劑，例如可列舉：過硫酸銨、過硫酸鉀等過硫酸鹽、有機過氧化物、過氧化氫等。

【0023】為了調整所得之 E-SBR 的分子量，亦可使用鏈轉移劑。作為鏈轉移劑，例如可列舉：三級十二硫醇、正十二硫醇等硫醇類；四氯化碳、巯乙酸、二萘、萘品油烯、 $\gamma$ -萘品烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物等。

【0024】乳化聚合之溫度可根據使用的自由基聚合起始劑之種類來適當選擇，但通常係以 0~100℃ 為較佳，0~60℃ 為更佳。聚合模式可為連續聚合、批次聚合之任一者。聚合反應可藉由聚合終止劑的添加來終止。

【0025】作為聚合終止劑，例如可列舉：異丙基羥胺、二乙基羥胺、羥胺等胺化合物；氫醌、苯醌等醌系化合物、亞硝酸鈉等。

【0026】聚合反應終止後，亦可因應需要而添加抗老化劑。聚合反應終止後，因應需要而由所得之乳膠去除未反應單體，接著，添加氯化鈉、氯化鈣、氯化鉀等鹽作為凝固劑，並且因應需要而添加硝酸、硫酸等酸，一邊將凝固系統之 pH 調整為規定的值一邊使聚合物凝固後，可藉由分離分散媒而回收聚合物作為團粒。對團粒進行水洗，接著進行脫水後，藉由利用帶式乾燥機等進行乾燥，可得到 E-SBR。此外，在凝固時，亦可因應需要而預先混合乳膠與作為乳化分散液之填充油 (extender oil)，作為充油橡膠回收。此外，在本說明書的重負載輪

胎用橡膠組成物中之組成中，填充油不包含於固體橡膠 (A)。

【0027】作為 E-SBR 之市售品，可列舉 JSR 股份有限公司製，充油苯乙烯丁二烯橡膠「JSR 1723」等。

溶液聚合苯乙烯丁二烯橡膠(以下亦稱為 S-SBR)可藉由通常的溶液聚合法來製造，例如在溶媒中使用可陰離子聚合的活性金屬，根據所欲而在極性化合物的存在下聚合苯乙烯及丁二烯。

【0028】作為溶媒，例如可列舉正丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、正庚烷、異辛烷等脂肪族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷等脂環式烴；苯、甲苯等芳香族烴等。此等溶媒通常在單體濃度成為 1~50 質量%之範圍使用為較佳。

【0029】作為可陰離子聚合的活性金屬，例如可列舉：鋰、鈉、鉀等鹼金屬；鈹、鎂、鈣、鋇、鋇等鹼土類金屬；鏷、釷等鏷系稀土類金屬等。此等活性金屬之中又以鹼金屬及鹼土類金屬為較佳，鹼金屬為更佳。再者，鹼金屬之中又以使用有機鹼金屬化合物為更佳。

【0030】作為有機鹼金屬化合物，例如可列舉正丁基鋰、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、1,3,5-三鋰基苯等多官能性有機鋰化合物；萘鈉、萘鉀等。其中又以有機鋰化合物為較佳，有機單鋰化合物為更佳。有機鹼金屬化合物之使用量可因應要求的 S-SBR 之分子量來適當決定。有

機鹼金屬化合物亦可與二丁胺、二己胺、二苄胺等二級胺反應，作為有機鹼金屬鹽胺使用。

【0031】作為極性化合物，只要是在陰離子聚合中不使反應失活，且為通常用以調整丁二烯單元之微結構、苯乙烯之共聚物鏈中的分布者則無特別限制，例如可列舉：二丁醚、四氫呋喃、乙二醇二乙醚等醚化合物；四甲基乙二胺、三甲胺等三級胺；鹼金屬烷氧化物、磷化合物等。

【0032】聚合反應之溫度通常為 $-80\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，進一步更佳為 $30\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的範圍。聚合模式可為批次式或連續式之任一者。又，為了提升苯乙烯及丁二烯之無規共聚性，係以聚合系統中的苯乙烯及丁二烯之組成比成為特定範圍的方式，在反應液中連續或間斷地供給苯乙烯及丁二烯為較佳。

【0033】聚合反應可添加甲醇、異丙醇等醇作為聚合終止劑來終止。可藉由直接乾燥、蒸汽汽提等而由聚合反應終止後之聚合溶液分離溶媒，回收目的之 S-SBR。此外，亦可在去除溶媒前，預先混合聚合溶液與填充油，作為充油橡膠回收。

【0034】作為上述 SBR，只要在無損於本發明之效果的範圍，亦可使用於 SBR 導入官能基之改性 SBR。作為官能基，例如可列舉胺基、烷氧矽基、羥基、環氧基、羧基等。

【0035】作為改性 SBR 之製造方法，例如可列舉：在添加聚合終止劑前，添加可與聚合活性末端反應之四氫

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-甲苯二異氰酸酯等偶合劑、4,4'-雙(二乙胺基)二苯基酮、N-乙炔吡咯啉酮等聚合末端改性劑、或日本特開 2011-132298 號公報所記載之其它改性劑之方法。在該改性 SBR 中，關於導入官能基之聚合物的位置，可為聚合末端，亦可為聚合物鏈之側鏈。

【0036】作為上述異戊二烯橡膠，例如可使用：利用四鹵化鈦-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-鎳系等齊格勒系觸媒；三乙鋁-有機酸鈹-路易士酸系等鑰系稀土類金屬觸媒、或與 S-SBR 同樣利用有機鹼金屬化合物而聚合之市售的異戊二烯橡膠。藉由齊格勒系觸媒所聚合之異戊二烯橡膠，其順式體含量高而為較佳。又，亦可使用利用鑰系稀土類金屬觸媒所得之超高順式體含量的異戊二烯橡膠。

【0037】異戊二烯橡膠之乙烯基含量較佳為 50 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，進一步更佳為 30 質量%以下。若乙烯基含量大於 50 質量%則有滾動阻力性能惡化之傾向。乙烯基含量之下限並未特別限定。又，玻璃轉移溫度係因乙烯基含量而變化，但以 -20℃ 以下為較佳，-30℃ 以下為更佳。

【0038】異戊二烯橡膠之重量平均分子量(Mw)係以 90,000~2,000,000 為較佳，150,000~1,500,000 為更佳。當 Mw 在上述範圍時，加工性與機械強度變得良好。

【0039】只要在無損於本發明之效果的範圍，上述異戊二烯橡膠之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之烷氧基矽烷、或含有胺基之烷氧基矽烷的改性劑)而具有分支結構或極性官能基。

【0040】作為上述丁二烯橡膠，例如可使用：利用四鹵化鈦-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-鎳系等齊格勒系觸媒；三乙鋁-有機酸鈹-路易士酸系等鑰系稀土類金屬觸媒、或與 S-SBR 同樣利用有機鹼金屬化合物而聚合之市售的丁二烯橡膠。藉由齊格勒系觸媒所聚合之丁二烯橡膠，其順式體含量高而為較佳。又，亦可使用利用鑰系稀土類金屬觸媒所得之超高順式體含量(例如順式體含量 95% 以上)的丁二烯橡膠。

【0041】丁二烯橡膠之乙烯基含量較佳為 50 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，進一步更佳為 30 質量%以下。若乙烯基含量大於 50 質量%則有滾動阻力性能(低燃料消耗性能)惡化之傾向。乙烯基含量之下限並未特別限定。又，玻璃轉移溫度係因乙烯基含量而變化，但以 -40℃ 以下為較佳，-50℃ 以下為更佳。

【0042】丁二烯橡膠之重量平均分子量(Mw)較佳為 90,000~2,000,000，更佳為 150,000~1,500,000。當 Mw 在上述範圍時，在重負載輪胎用橡膠組成物之加工性提升的同時，於一部分使用重負載輪胎用橡膠組成物之輪胎的冰面抓地力性能及操縱安定性亦提升。

【0043】只要在無損於本發明之效果的範圍，上述丁二烯橡膠之一部分亦可具有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之烷氧基矽烷、或含有胺基之烷氧基矽烷的改性劑)所形成之分支結構或極性官能基。

【0044】此外，可在使用 SBR、異戊二烯橡膠、及丁二烯橡膠之至少 1 種的同時，使用 1 種或 2 種以上的丁基橡膠、鹵化丁基橡膠、乙烯丙烯二烯橡膠、丁二烯丙烯腈聚合物橡膠、氯丁二烯橡膠等。又，此等之製造方法並未特別限定，可使用市售者。

【0045】作為上述天然橡膠，例如可列舉：SMR(馬來西亞產 TSR)、SIR(印尼產 TSR)、STR(泰國產 TSR)等 TSR(Technically Specified Rubber)、RSS(Ribbed Smoked Sheet)等一般使用於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、接枝化天然橡膠等改質天然橡膠。從品質偏差少的觀點、及易取得性的觀點來看，其中又以 SMR20、STR20、RSS#3 為較佳。此等天然橡膠可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0046】本發明中使用之固體橡膠(A)係以包含 60 質量%以上的天然橡膠為較佳。若固體橡膠(A)含有 60 質量%以上的天然橡膠，則於一部分使用重負載輪胎用橡膠組成物之輪胎的機械強度及耐磨耗性提升。根據前述觀點，固體橡膠(A)中的天然橡膠之含量更佳為 70 質量%以上，進一步更佳為 80 質量%以上，更進一步較佳為 90 質量%以上，特佳為 95 質量%以上。

**【0047】****[改性液狀二烯系橡膠(B)]**

本發明之重負載輪胎用橡膠組成物所使用之所謂改性液狀二烯系橡膠(B)係指液狀的聚合物，其重量平均分子量(Mw)在 1,000 以上 120,000 以下的範圍，乙烯基含量為 30 莫耳%以上且小於 70 莫耳%，並具有來自上述式(1)所示之矽烷化合物的官能基者。在本發明之重負載輪胎用橡膠組成物中，藉由包含改性液狀二烯系橡膠(B)，橡膠組成物中的填料(C)之分散性優異，就提升所欲的物性而言係成為理想狀態。又，例如當使用作為胎面等時，濕地抓地力性能提升，操縱安定性亦提升。

**【0048】** 改性液狀二烯系橡膠(B)之原料的未改性之液狀二烯系橡膠(B')包含共軛二烯單元作為構成其聚合物之單體單元。作為共軛二烯，例如可列舉：丁二烯、異戊二烯；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、月桂油烯、及氯丁二烯等丁二烯及異戊二烯以外的共軛二烯(b1)。作為未改性之液狀二烯系橡膠(B')所包含之共軛二烯單元，係以包含丁二烯及/或異戊二烯之單體單元為較佳。

**【0049】** 改性液狀二烯系橡膠(B)之原料的未改性之液狀二烯系橡膠(B')，係以構成其聚合物之全部單體單元之中，50 質量%以上為丁二烯及/或異戊二烯之單體單元為較佳的一種態樣。丁二烯單元及異戊二烯單元之合計含量係以相對於未改性之液狀二烯系橡膠(B')的全部

單體單元而言為 60~100 質量%為較佳，70~100 質量%為更佳。

【0050】作為上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')可包含之丁二烯單元及異戊二烯單元以外的其它單體單元，可列舉：前述丁二烯及異戊二烯以外的共軛二烯(b1)單元、芳香族乙烯基化合物(b2)單元等。

【0051】作為芳香族乙烯基化合物(b2)，例如可列舉：苯乙烯、 $\alpha$ -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-苄基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙烯基蔥、N,N-二乙基-4-胺乙基苯乙烯、乙烯基吡啶、4-甲氧基苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、及二乙烯基苯等。此等芳香族乙烯基化合物之中又以苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、及 4-甲基苯乙烯為較佳。

【0052】在上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')中，丁二烯單元及異戊二烯單元以外的其它單體單元之含量為 50 質量%以下，而以 40 質量%以下為更佳，30 質量%以下為進一步更佳。例如若乙烯基芳香族化合物(b2)單元在上述範圍以下，則有橡膠組成物之加工性提升之傾向。

【0053】作為上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')，係以藉由例如乳化聚合法、或溶液聚合法等來聚合共軛二烯及因應需要而包含之共軛二烯以外的其它單體所得之聚合物為較佳。

【0054】作為上述乳化聚合法，可應用周知或依據周知之方法。例如在乳化劑的存在下乳化分散包含規定量的共軛二烯之單體，利用自由基聚合起始劑進行乳化聚合。

【0055】作為乳化劑，例如可列舉碳數 10 以上之長鏈脂肪酸鹽及松脂酸鹽等。作為長鏈脂肪酸鹽，例如可列舉：羊脂酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸等脂肪酸之鉀鹽或鈉鹽等。

【0056】通常使用水作為分散媒，亦可在不阻礙聚合時之安定性的範圍，包含甲醇、乙醇等水溶性有機溶媒。

作為自由基聚合起始劑，例如可列舉：如過硫酸銨、過硫酸鉀的過硫酸鹽、有機過氧化物、過氧化氫等。

【0057】為了調整所得之未改性之液狀二烯系橡膠(B')的分子量，亦可使用鏈轉移劑。作為鏈轉移劑，例如可列舉：三級十二硫醇、正十二硫醇等硫醇類；四氯化碳、巯乙酸、二萜、萜品油烯、 $\gamma$ -萜品烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物等。

【0058】乳化聚合之溫度可根據使用的自由基聚合起始劑之種類等來適當設定，但通常為 0~100℃ 的範圍，較佳為 0~60℃ 的範圍。聚合模式可為連續聚合、批次聚合之任一者。

【0059】聚合反應可藉由聚合終止劑的添加來終止。作為聚合終止劑，例如可列舉：異丙基羥胺、二乙基羥胺、羥胺等胺化合物、氫醌、苯醌等醌系化合物、亞硝酸鈉等。

【0060】聚合反應終止後，亦可因應需要而添加抗老化劑。聚合反應終止後，因應需要而由所得之乳膠去除未反應單體，接著，添加氯化鈉、氯化鈣、氯化鉀等鹽作為凝固劑，並且因應需要而添加硝酸、硫酸等酸，一邊將凝固系統之 pH 調整為規定的值一邊使上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')凝固後，藉由分離分散媒來回收聚合物。接著，進行水洗及脫水後，藉由進行乾燥來得到上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')。此外，在凝固時，亦可因應需要而預先混合乳膠與作為乳化分散液之填充油，作為充油之未改性之液狀二烯系橡膠(B')回收。

【0061】作為上述溶液聚合法，可應用周知或依據周知之方法。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，因應需要而在極性化合物的存在下，聚合包含共軛二烯之單體。

【0062】作為溶媒，例如可列舉：正丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、正庚烷、異辛烷等脂肪族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷等脂環式烴；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴等。

【0063】作為可陰離子聚合的活性金屬，例如可列舉：鋰、鈉、鉀等鹼金屬；鈹、鎂、鈣、鋇、鋇等鹼土類金屬；鏷、釷等鏷系稀土類金屬等。可陰離子聚合的活性金屬之中又以鹼金屬及鹼土類金屬為較佳，鹼金屬為更佳。

【0064】作為可陰離子聚合的活性金屬化合物，係以有機鹼金屬化合物為較佳。作為有機鹼金屬化合物，例如可列舉：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、1,3,5-三鋰基苯等多官能性有機鋰化合物；萘鈉、萘鉀等。此等有機鹼金屬化合物之中又以有機鋰化合物為較佳，有機單鋰化合物為更佳。

【0065】有機鹼金屬化合物之使用量可因應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、分子量等而適當設定，但相對於100質量份的包含共軛二烯之全部單體而言，通常以0.01~3質量份的量來使用。

【0066】上述有機鹼金屬化合物亦可與二丁胺、二己胺、二苄胺等二級胺反應，作為有機鹼金屬鹽胺使用。

【0067】極性化合物係在陰離子聚合中通常不使反應失活，且用以調整共軛二烯單元之微結構(例如乙烯基含量)。作為極性化合物，例如可列舉：二丁醚、四氫呋喃、乙二醇二乙醚等醚化合物；N,N,N',N'-四甲基乙二胺、三甲胺等三級胺；鹼金屬烷氧化物、膦化合物等。極性化合物係相對於1莫耳的有機鹼金屬化合物而言，通常以0.01~1000莫耳的量來使用。

【0068】溶液聚合之溫度通常為-80~150℃的範圍，較佳為0~100℃的範圍，更佳為10~90℃的範圍。聚合模式可為批次式或連續式之任一者。

【0069】聚合反應可藉由聚合終止劑的添加來終止。作為聚合終止劑，例如可列舉：甲醇、異丙醇等醇。可將所得之聚合反應液注入甲醇等不良溶媒，使未改性之液狀二烯系橡膠(B')析出；或可將聚合反應液以水洗淨並分離後，藉由進行乾燥來單離上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')。

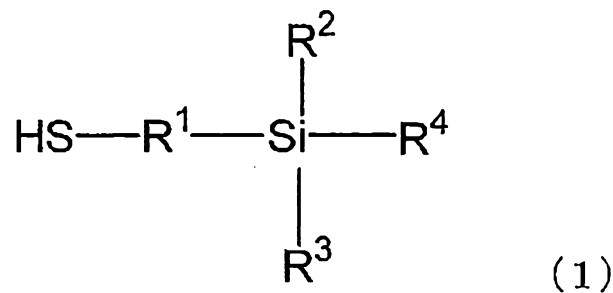
作為上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')之製造方法，上述方法之中又以溶液聚合法為較佳。

【0070】如此所得之未改性之液狀二烯系橡膠(B')，可就此(在未氫化的狀態下)進行利用來自後述的式(1)所示之矽烷化合物的官能基之改性，但亦可在將包含於該液狀二烯系橡膠中之不飽和鍵的至少一部分予以氫化後進行改性。

【0071】又，從可使來自後述的式(1)所示之矽烷化合物的官能基之特性在更佳的狀態下發揮的觀點來看，上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')係以未以官能基(例如羥基等)進行改性為較佳的一種態樣。藉由未改性之液狀二烯系橡膠(B')未以其它官能基進行改性，而有所得之改性液狀二烯系橡膠(B)的安定性更優異之傾向。又，有所得之改性液狀二烯系橡膠(B)之來自式(1)所示之矽烷化合物的官能基對於填料(C)(例如二氧化矽)之交互作用(例如反應性)更優異之傾向。

【0072】上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')係藉由來自下述式(1)所示之矽烷化合物(以下亦稱為矽烷化合物(1))的官能基而改性，作為改性液狀二烯系橡膠(B)來使用。

【0073】



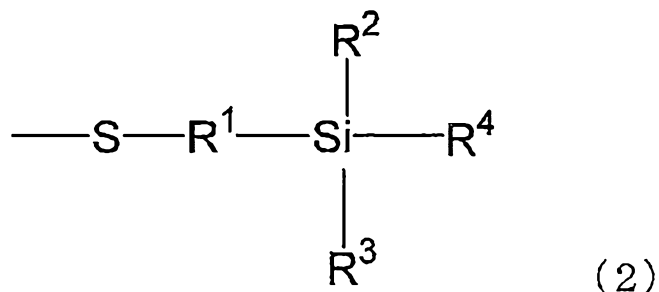
上述式(1)中， $\text{R}^1$  為碳數 1~6 之 2 價伸烷基。作為二價的碳數 1~6 之伸烷基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  各自獨立地表示甲氧基、乙氧基、苯氧基、甲基、乙基或苯基。惟  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  之至少 1 個為甲氧基、乙氧基或苯氧基。

【0074】作為上述矽烷化合物(1)，例如可列舉：巰基亞甲基甲基二乙氧基矽烷、巰基亞甲基三乙氧基矽烷、2-巰基乙基三甲氧基矽烷、2-巰基乙基三乙氧基矽烷、2-巰基乙基甲氧基二甲基矽烷、2-巰基乙基乙氧基二甲基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-巰基丙基二乙氧基甲基矽烷、3-巰基丙基二甲氧基乙基矽烷、3-巰基丙基二乙氧基乙基矽烷、3-巰基丙基甲氧基二甲基矽烷、3-巰基丙基乙氧基二甲基矽烷等。此等矽烷化合物可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0075】藉由矽烷化合物(1)之巰基(-SH)於未改性之液狀二烯系橡膠(B')所包含之碳-碳不飽和鍵進行自由基加成反應，可得到具有來自矽烷化合物(1)的官能基(具體

而言為下述式(2)所示之次結構)作為官能基之改性液狀二烯系橡膠(B)。

【0076】



上述式(2)中的  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  之定義及具體例等，係與式(1)中的  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  之定義及具體例等相同。

【0077】來自矽烷化合物(1)的官能基之改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數係以 1~30 個為較佳，1~25 個為更佳，1~20 個為更佳，1~15 個為進一步更佳，1~9 個為特佳。當平均官能基數小於 1 時，與填料(C)之親和性低，無法改善橡膠組成物中的填料分散性，而有無所欲的物性提升之情形(例如有無法提升濕地抓地力性能、無法提升操縱安定性之情形)。另一方面，當平均官能基數大於 30 時，由該橡膠組成物所得之胎面等亦有無所欲的物性提升且惡化之傾向(例如有濕地抓地力性能或操縱安定性惡化之傾向)。

【0078】改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數可藉由改性液狀二烯系橡膠(B)之官能基的當量(g/eq)與苯乙烯換算的數量平均分子量  $M_n$  來求出。

(每一分子的平均官能基數)=[(數量平均分子量  $M_n$ )/(苯乙烯單元之分子量)×(共軛二烯及因應需要而包

含之共軛二烯以外的其它單體單元之平均分子量)]/(官能基之當量)

【0079】此外，改性液狀二烯系橡膠(B)之官能基的當量，係意指鍵結於每 1 個官能基之丁二烯及因應需要而包含之丁二烯以外的其它單體之質量。官能基之當量可使用  $^1\text{H-NMR}$  或  $^{13}\text{C-NMR}$  而由來自官能基的波峰與來自聚合物主鏈的波峰之面積比來算出。此外，所謂來自官能基的波峰係指來自烷氧基的波峰。

【0080】改性液狀二烯系橡膠(B)中的矽烷化合物(1)之加成量係以相對於 100 質量份的未改性之液狀二烯系橡膠(B')而言為 1~60 質量份為較佳，1~50 質量份為更佳，1~40 質量份為進一步更佳。當經加成之改性化合物量大於 60 質量份時，有填料(C)之分散性效果不足，所得之胎面等的操縱安定性降低之傾向。當小於 1 質量份時，有填料(C)之分散性效果不足，所欲的物性提升(例如濕地抓地力性能、操縱安定性之提升)不充分之傾向。此外，加成於改性液狀二烯系橡膠(B)中的矽烷化合物(1)之加成量，例如可使用核磁共振光譜法等各種分析儀器來求出。

【0081】使矽烷化合物(1)加成於未改性之液狀二烯系橡膠(B')之方法並未特別限定，例如可採用：在液狀二烯系橡膠中添加矽烷化合物(1)，進一步因應需要而添加自由基觸媒，在有機溶媒的存在下或未存在下進行加熱之方法。使用的自由基產生劑並無特別限制，可使用通常市售的有機過氧化物、偶氮系化合物、過氧化氫等。

未使用自由基產生劑而僅藉由加熱進行將矽烷化合物(1)加成於未改性之液狀二烯系橡膠(B')之反應並不理想。例如當加熱溫度過低時，有加成反應未充分發生，每一分子的平均官能基數未成爲所欲的範圍之情形。又，當提高加熱溫度時，雖有加成反應進行之情形，但有因在聚合物主鏈上產生自由基而聚合物之低聚合反應亦同時進行之情形，因此有改性液狀二烯系橡膠之  $M_w$  未成爲所欲的範圍之情形、改性液狀二烯系橡膠之黏度未成爲所欲的範圍之情形。加成反應時之溫度高的此等情形，有改性液狀二烯系橡膠之處理性惡化之情形、對所得之輪胎用橡膠組成物的物性帶來負面影響之情形。另一方面，若使用自由基產生劑來進行加成反應，則即使在較低的溫度下亦可充分抑制低聚合反應等副反應，同時充分進行加成反應。

【0082】將上述改性液狀二烯系橡膠(B)之由 GPC 之測定所求出之聚苯乙烯換算的最大波峰分子量作爲  $M_t$  時，將改性液狀二烯系橡膠(B)之藉由 GPC 測定所得之 GPC 層析圖之來自聚合物的全部面積作爲 100%，分子量在  $M_t \times 1.45$  以上的區域之聚合物之比例係以在 0~30% 的範圍爲較佳，0~20% 的範圍爲更佳，0~18% 的範圍爲進一步更佳，0~15% 的範圍爲更進一步較佳，0~10% 的範圍爲特佳，0~8% 的範圍爲進一步特佳。茲推測藉由將這樣的改性液狀二烯系橡膠(B)摻合於橡膠組成物，橡膠組成物之加工性變得良好，且所得之橡膠組成物中的後述的填料(C)之親和性提升，因此在製作橡膠組成物時，

變得容易存在於填料(C)附近，其結果為：就為了提升所得之交聯物的物性(例如兼具乾地抓地力性能與濕地抓地力性能)而言，橡膠組成物中的填料(C)等之分散狀態成為理想狀態。又，該改性液狀二烯系橡膠(B)變得容易存在於填料(C)附近，結果可得到耐磨耗性優異的交聯物。

【0083】作為上述有機過氧化物，例如可列舉：過氧化甲基乙基酮、過氧化環己酮、過氧化 3,3,5-三甲基環己酮、過氧化甲基環己酮、過氧化乙醯丙酮、1,1-雙(過氧化三級丁基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(過氧化三級丁基)-3,3,5-環己烷、1,1-雙(過氧化三級己基)環己烷、2,2-雙(過氧化三級丁基)丁烷、氫過氧化三級丁基、氫過氧化異丙苯、氫過氧化二異丙基苯、氫過氧化對薄荷烷、2,5-二氫過氧化 2,5-二甲基己烷、氫過氧化 1,1,3,3-四甲基丁基、過氧化二(三級丁基)、過氧化三級丁基異丙苯、過氧化二異丙苯、雙(過氧化三級丁基異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化三級丁基)己烷、過氧化 2,5-己醯、過氧化月桂醯、過氧化琥珀酸、過氧化苯甲醯及其取代物、過氧化 2,4-二氫苯甲醯、過氧化間甲基苯甲醯、過氧二碳酸二異丙酯、2-乙基己酸三級丁酯、過氧二碳酸二-2-乙基己酯、過氧碳酸二甲氧基異丙酯、過氧二碳酸二(3-甲基-3-甲氧基丁基)酯、過氧乙酸三級丁酯、過氧三甲基乙酸三級丁酯、過氧新癸酸三級丁酯、過氧辛酸三級丁酯、過氧 3,3,5-三甲基己酸三級丁酯、過氧月桂酸三級丁酯、過氧碳酸三級丁酯、過氧苯甲酸三級丁酯、過氧異丁酸三級丁酯等。

【0084】作為上述偶氮系化合物，例如可列舉：2,2'-偶氮雙異丁腈、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷)、2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷)、2,2'-偶氮雙(2-羥基甲基丙腈)、4,4'-偶氮雙(4-氰戊酸)、二甲基 2,2'-偶氮雙(2-丙酸甲酯)、2-氰基-2-丙基偶氮甲醯胺、2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈等。

【0085】作為上述方法所使用之有機溶媒，一般而言可列舉烴系溶媒、鹵化烴系溶媒。此等有機溶媒之中又以正丁烷、正己烷、正庚烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯等烴系溶媒為較佳。

【0086】再者，在藉由上述方法來進行加成改性化合物之反應時，從抑制副反應的觀點等來看，亦可添加抗老化劑。

作為此時使用之較佳的抗老化劑，例如可列舉：2,6-二(三級丁基)-4-甲基酚(BHT)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-三級丁基酚)、4,4'-硫基雙(3-甲基-6-三級丁基酚)、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-三級丁基酚)(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]-2,4,8,10-四氧螺[5.5]十一烷(AO-80)、2,4-雙[(辛基硫基)甲基]-6-甲基酚(Irganox 1520L)、2,4-雙[(十二基硫基)甲基]-6-甲基酚(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-甲基苄基)-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]二氧磷雜庚環-6-基氧基)丙基]-2-甲基酚(Sumilizer GP)、亞磷酸參(2,4-二(三級丁基)苯基)酯(Irgafos 168)、3,3'-二硫基雙丙酸二(十八基)酯、氫醌、對甲氧基酚、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)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。

【0087】抗老化劑之添加量係以相對於 100 質量份的未改性之液狀二烯系橡膠(B')而言為 0~10 質量份為較佳，0~5 質量份為更佳。

在該改性液狀二烯系橡膠(B)中，關於導入官能基之位置，可為聚合末端，亦可為聚合物鏈之側鏈，但從易於導入複數的官能基之觀點來看，係以聚合鏈之側鏈為較佳。又，上述官能基可單獨包含 1 種亦可包含 2 種以上。因此，改性液狀二烯系橡膠(B)可為藉由 1 種改性化合物所改性者，又亦可為藉由 2 種以上的改性化合物所改性者。

【0088】未改性之液狀二烯系橡膠(B')與矽烷化合物(1)之混合比例，例如只要以改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數成為所欲的值的的方式適當設定即可，但例如只要以未改性之液狀二烯系橡膠(B')與矽烷化合物(1)之質量比(B')/(1)成為 0.3~300 的方式混合即可。

【0089】作為製造具有特定的性狀之改性液狀二烯系橡膠(B)之手法，係以使對矽烷化合物(1)進行自由基加成之反應在適當的反應溫度下，以充分的反應時間進行反應為有效。例如於未改性之液狀二烯系橡膠(B')加成矽烷化合物(1)之反應中的溫度係以 10~200℃ 為較佳，50℃~180℃ 為更佳，50℃~140℃ 為進一步更佳。又，反應時間係以 1~200 小時為較佳，1~100 小時為更佳，1~50 小時為進一步更佳，1~25 小時為更進一步較佳。

【0090】上述改性液狀二烯系橡膠(B)在 38℃ 下測定之熔融黏度係以 0.1~4,000Pa·s 為較佳，1~3,500Pa·s 為更佳，1~3,000Pa·s 為進一步更佳。若改性液狀二烯系橡膠(B)之熔融黏度在前述範圍內，則所得之橡膠組成物的柔軟性提升，因此加工性提升。此外，在本發明中，液狀二烯系橡膠(B)之熔融黏度係在 38℃ 藉由布氏黏度計所測定之值。

【0091】改性液狀二烯系橡膠(B)之重量平均分子量(Mw)為 1,000 以上 120,000 以下。在本發明中，改性液狀二烯系橡膠(B)之 Mw 係由凝膠滲透層析(GPC)之測定所求出之聚苯乙烯換算的重量平均分子量。若改性液狀二烯系橡膠(B)之 Mw 在前述範圍內，則製造時之步驟通過性優異，經濟性變得良好。又，本發明之橡膠組成物之加工性變得良好，就為了提升所欲的物性(例如濕地抓地力性能提升、操縱安定性提升)而言，填料(C)之分散性亦成為理想狀態。

【0092】從滾動阻力性能、耐磨耗性提升的觀點來看，改性液狀二烯系橡膠(B)之  $M_w$  較佳為 1,000 以上 120,000 以下，更佳為 15,000 以上 100,000 以下，進一步更佳為 15,000 以上 80,000 以下係理想的一種態樣。

【0093】從二氧化矽分散性、濕地抓地力提升的觀點來看，改性液狀二烯系橡膠(B)之  $M_w$  較佳為 1,000 以上且小於 15,000，更佳為 2,000 以上且小於 15,000，進一步更佳為 3,000 以上且小於 15,000 係理想的另一種態樣。

【0094】在本發明中，亦可組合  $M_w$  不同之 2 種以上的改性液狀二烯系橡膠(B)來使用。

改性液狀二烯系橡膠(B)之分子量分布( $M_w/M_n$ )係以 1.0~20.0 為較佳，1.0~15.0 為更佳，1.0~10.0 為進一步更佳。若  $M_w/M_n$  在前述範圍內，則所得之改性液狀二烯系橡膠(B)之黏度的偏差小而為更佳。此外，分子量分布( $M_w/M_n$ )係意指藉由 GPC 之測定所求出之標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量( $M_w$ )/數量平均分子量( $M_n$ )之比。

【0095】改性液狀二烯系橡膠(B)之乙烯基含量為 30 莫耳%以上且小於 70 莫耳%，較佳為 40 莫耳%以上且小於 70 莫耳%，更佳為 50 莫耳%以上且小於 70 莫耳%。在本發明中，所謂「乙烯基含量」係意指：包含於改性液狀二烯系橡膠之異戊二烯單元、丁二烯單元、及異戊二烯單元與丁二烯單元以外的共軛二烯(b1)單元之合計 100 莫耳%中，以 1,2-鍵結或 3,4-鍵結進行鍵結之共軛二烯單元(以 1,4-鍵結以外進行鍵結之共軛二烯單元)的合

計莫耳%。乙烯基含量可使用  $^1\text{H-NMR}$  而由來自以 1,2-鍵結或 3,4-鍵結進行鍵結之共軛二烯單元的波峰與來自以 1,4-鍵結進行鍵結之共軛二烯單元的波峰之面積比來算出。

【0096】若乙烯基含量為 70 莫耳%以上，則有改性液狀二烯系橡膠(B)與固體橡膠(A)之相溶性變差，因此填料(C)在橡膠組成物中的分散性惡化，而所得之胎面等的操縱安定性惡化之傾向，且有濕地抓地力性能亦惡化之傾向。

【0097】此外，改性液狀二烯系橡膠(B)之乙烯基含量，可例如藉由控制在製造未改性之液狀二烯系橡膠(B')時使用的溶媒之種類、因應需要而使用之極性化合物、聚合溫度等，而設為所欲的值。

【0098】改性液狀二烯系橡膠(B)之玻璃轉移溫度( $T_g$ )可因異戊二烯單元、丁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、來自共軛二烯以外的單體之單元的含量等而變化，但以  $-150 \sim 50^\circ\text{C}$  為較佳， $-130 \sim 50^\circ\text{C}$  為更佳， $-130 \sim 30^\circ\text{C}$  為進一步更佳。若  $T_g$  在上述範圍，則例如包含由橡膠組成物所得之交聯物的輪胎之滾動阻力性能變得良好。又，可抑制黏度變高而變得容易處理。

【0099】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。

上述改性液狀二烯系橡膠(B)，來自其製造所使用之聚合觸媒的觸媒殘渣量，係以金屬換算為  $0 \sim 200\text{ppm}$  的

範圍為較佳。例如當使用有機鋰化合物等有機鹼金屬作為用以製造改性液狀二烯系橡膠(B)之原料的未改性之液狀二烯系橡膠(B')的聚合觸媒時，觸媒殘渣量之基準的金屬為鋰等鹼金屬。藉由觸媒殘渣量在上述範圍，在進行加工等時黏性不會降低，且由本發明之橡膠組成物所得之交聯物的耐熱性、輪胎之滾動阻力性能提升。作為來自改性液狀二烯系橡膠(B)之製造所使用之聚合觸媒的觸媒殘渣量，以金屬換算更佳為 0~150ppm，進一步更佳為 0~100ppm。此外，觸媒殘渣量可例如藉由使用偏光季曼原子吸收分光光譜儀來測定。

【0100】作為將液狀二烯系橡膠之觸媒殘渣量設為這樣的特定量之方法，可列舉：精製改性液狀二烯系橡膠(B)或原料的未改性之液狀二烯系橡膠(B')，充分去除觸媒殘渣之方法等。作為精製之方法，係以利用水或溫水、或甲醇、丙酮等所代表之有機溶媒或超臨界流體二氧化碳的洗淨為較佳。作為洗淨次數，從經濟性的觀點來看係以 1~20 次為較佳，1~10 次為更佳。又，作為洗淨溫度，係以 20~100℃ 為較佳，40~90℃ 為更佳。又，藉由在聚合反應前，利用蒸餾、吸附劑來去除如進行聚合之阻礙的雜質，在提高單體之純度後進行聚合，亦由於需要的聚合觸媒量只要少量即可，因此可降低觸媒殘渣量。又，從與上述同樣的觀點來看，含有本發明之固體橡膠(A)、改性液狀二烯系橡膠(B)及填料(C)之重負載輪胎用橡膠組成物中的觸媒殘渣量，係以金屬換算為 0~200ppm 為較佳，0~150ppm 為更佳，0~100ppm 為進

一步更佳。此時的觸媒殘渣量亦可為來自固體橡膠(A)、改性液狀二烯系橡膠(B)及/或該重負載輪胎用橡膠組成物中所包含之其它任意成分之製造所使用之聚合觸媒的觸媒殘渣量。

**【0101】**在本發明之橡膠組成物中，相對於 100 質量份的固體橡膠(A)之改性液狀二烯系橡膠(B)的含量為 0.1~50 質量份，而以 0.1~45 質量份為較佳，0.5~40 質量份為更佳，1~40 質量份為進一步更佳，2~40 質量份為更進一步較佳，2~30 質量份為特佳。若改性液狀二烯系橡膠(B)之含量在上述範圍內，則在橡膠組成物中的填料(C)之分散性、所得之胎面等的濕地抓地力性能優異，操縱安定性等變得良好。

**【0102】**

[填料(C)]

作為本發明之重負載輪胎用橡膠組成物所使用之填料(C)，只要是一般使用於重負載輪胎用橡膠組成物者則無特別限制，從機械強度之提升等物性之改善、提升於一部分使用重負載輪胎用橡膠組成物之輪胎的乾地抓地力性能、濕地抓地力性能、及低燃料消耗性能等的觀點來看，上述填料(C)之中又以選自碳黑及二氧化矽之至少 1 種為較佳。

**【0103】**作為上述碳黑，例如可列舉：爐黑、槽黑、熱碳黑、乙炔黑、及科琴黑(Ketjen black)等。從交聯速度提升、所得之交聯物的機械強度提升、提升於一部分使用重負載輪胎用橡膠組成物之輪胎的乾地抓地力性

能、濕地抓地力性能、及低燃料消耗性能等的觀點來看，此等碳黑之中又以爐黑為較佳。此等碳黑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0104】從提升於一部分使用重負載輪胎用橡膠組成物之輪胎的乾地抓地力性能、濕地抓地力性能、及低燃料消耗性能的觀點來看，碳黑之平均粒徑較佳為 5nm 以上，更佳為 10nm 以上，進一步更佳為 15nm 以上，且較佳為 100nm 以下，更佳為 80nm 以下，進一步更佳為 70nm 以下，更進一步較佳為 60nm 以下。此外，碳黑之平均粒徑可藉由利用穿透式電子顯微鏡測定粒子之直徑以算出其平均值來求出。

【0105】作為上述爐黑之市售品，例如可列舉：三菱化學股份有限公司「Diablock」、Tokai Carbon 股份有限公司製「Seast」等。作為乙炔黑之市售品，例如可列舉：Denki Kagaku Kogyo 股份有限公司製「Denka Black」等。作為科琴黑之市售品，例如可列舉：Lion 股份有限公司製「ECP 600JD」等。

【0106】從提升對於固體橡膠(A)之潤濕性、分散性等的觀點來看，上述碳黑亦可進行利用硝酸、硫酸、鹽酸或此等之混合酸等的酸處理、利用在空氣存在下之熱處理的表面氧化處理。又，從本發明之重負載輪胎用橡膠組成物及由該組成物所得之交聯物的機械強度提升的觀點來看，亦可在石墨化觸媒的存在下以 2,000~3,000℃ 進行熱處理。此外，作為石墨化觸媒，適合使用：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)及其鹽、硼碳化物(例如  $B_4C$ 、 $B_6C$  等)、氮化硼(BN)、其它硼化合物。

【0107】上述碳黑亦可在藉由粉碎等而調整粒度後使用。碳黑之粉碎可使用：高速旋轉粉碎機(鏈磨機、針磨機、籠磨機)、各種球磨機(滾磨機、振動磨機、行星式磨機)、攪拌磨機(珠磨機、磨碎機、流通管型磨機、環形磨機)等。

【0108】作為上述二氧化矽，可列舉：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。從進一步提升加工性、所得之交聯物的機械強度及耐磨耗性、進一步提升於一部分使用重負載輪胎用橡膠組成物之輪胎的乾地抓地力性能、濕地抓地力性能、及低燃料消耗性能的觀點來看，此等二氧化矽之中又以濕式二氧化矽為較佳。此等二氧化矽可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0109】從提升重負載輪胎用橡膠組成物之加工性、於一部分使用重負載輪胎用橡膠組成物之輪胎的乾地抓地力性能、濕地抓地力性能、及低燃料消耗性能的觀點來看，二氧化矽之平均粒徑較佳為 0.5nm 以上，更佳為 2nm 以上，進一步更佳為 5nm 以上，更進一步較佳為 8nm 以上，特佳為 10nm 以上，且較佳為 200nm 以下，更佳為 150nm 以下，進一步更佳為 100nm 以下，更進一步較佳為 50nm 以下，特佳為 30nm 以下，最佳為 20nm 以下。此外，二氧化矽之平均粒徑可藉由利用穿透式電子顯微鏡測定粒子之直徑以算出其平均值來求出。

【0110】從所得之橡膠組成物及其交聯物的滾動阻力性能提升等的觀點來看，此等碳黑及二氧化矽之中又以包含二氧化矽作為填料(C)為更佳。

在本發明中，以提升於一部分使用重負載輪胎用橡膠組成物之輪胎的機械強度、及利用摻合填料作為增量劑來改善製造成本等作為目的，亦可含有二氧化矽及碳黑以外的填料。

【0111】作為二氧化矽及碳黑以外的填料，例如可使用：有機填充劑、黏土、滑石、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、及玻璃氣球等無機填充劑。此等填料可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0112】相對於 100 質量份的固體橡膠(A)之填料(C)的量為 20~200 質量份，較佳為 20~150 質量份。若填料(C)之量在前述範圍內，則於一部分使用重負載輪胎用橡膠組成物之輪胎的乾地抓地力性能、濕地抓地力性能、及低燃料消耗性能提升。從前述的觀點來看，相對於 100 質量份的固體橡膠(A)之填料(C)的量更佳為 30 質量份以上，進一步更佳為 40 質量份以上，且較佳為 120 質量份以下，更佳為 100 質量份以下，進一步更佳為 90 質量份以下，更進一步較佳為 80 質量份以下。

【0113】又，當使用二氧化矽作為填料(C)時，從提升於一部分使用重負載輪胎用橡膠組成物之輪胎的乾地抓地力性能、濕地抓地力性能、及低燃料消耗性能的觀點來看，相對於 100 質量份的固體橡膠(A)之二氧化矽的量

較佳為 20 質量份以上，更佳為 25 質量份以上，進一步更佳為 30 質量份以上，更進一步較佳為 35 質量份以上，特佳為 40 質量份以上，且較佳為 100 質量份以下，更佳為 90 質量份以下，進一步更佳為 80 質量份以下。

【0114】再者，當使用碳黑作為填料(C)時，從提升於一部分使用重負載輪胎用橡膠組成物之輪胎的乾地抓地力性能、濕地抓地力性能、及低燃料消耗性能的觀點來看，相對於 100 質量份的固體橡膠(A)之碳黑的量較佳為 10 質量份以上，更佳為 20 質量份以上，更進一步較佳為 30 質量份以上，特佳為 40 質量份以上，且較佳為 120 質量份以下，更佳為 100 質量份以下，進一步更佳為 80 質量份以下。

【0115】當併用二氧化矽及碳黑時，二氧化矽與碳黑之比例(質量比=二氧化矽/碳黑)係以 1/99~99/1 為較佳，10/90~90/10 為更佳，30/70~80/20 為更進一步較佳。

#### 【0116】

##### [其它成分]

在本發明之重負載輪胎用橡膠組成物中，當含有二氧化矽等作為填料(C)時，係以含有矽烷偶合劑為較佳的一種態樣。作為矽烷偶合劑，例如可列舉：硫醚系化合物、巰基系化合物、乙烯基系化合物、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。

【0117】作為硫醚系化合物，例如可列舉：雙(3-三乙氧基矽基丙基)四硫醚、雙(2-三乙氧基矽基乙基)四硫

醚、雙(3-三甲氧基矽基丙基)四硫醚、雙(2-三甲氧基矽基乙基)四硫醚、雙(3-三乙氧基矽基丙基)三硫醚、雙(3-三甲氧基矽基丙基)三硫醚、雙(3-三乙氧基矽基丙基)二硫醚、雙(3-三甲氧基矽基丙基)二硫醚、3-三甲氧基矽基丙基-N,N-二甲基硫基胺甲醯基四硫醚、3-三乙氧基矽基丙基-N,N-二甲基硫基胺甲醯基四硫醚、2-三甲氧基矽基乙基-N,N-二甲基硫基胺甲醯基四硫醚、3-三甲氧基矽基丙基苯并噻唑四硫醚、3-三乙氧基矽基丙基苯并噻唑四硫醚、3-三乙氧基矽基丙基甲基丙烯酸酯單硫醚、3-三甲氧基矽基丙基甲基丙烯酸酯單硫醚、3-辛醯基硫基-1-丙基三乙氧基矽烷等。

【0118】作為巰基系化合物，例如可列舉：3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、2-巰基乙基三甲氧基矽烷、2-巰基乙基三乙氧基矽烷等。

【0119】作為乙烯基系化合物，例如可列舉：乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷等。

作為胺基系化合物，例如可列舉：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、3-(2-胺乙基)胺丙基三甲氧基矽烷等。

【0120】作為環氧丙氧基系化合物，例如可列舉： $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 $\gamma$ -環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷等。

【0121】作為硝基系化合物，例如可列舉：3-硝基丙基三甲氧基矽烷、3-硝基丙基三乙氧基矽烷等。

作為氯系化合物，例如可列舉：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、2-氯乙基三乙氧基矽烷等。

【0122】作為其它化合物，例如可列舉：辛基三乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、十六基三甲氧基矽烷等。

【0123】此等矽烷偶合劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。從補強效果大的觀點來看，此等矽烷偶合劑之中又以硫醚系化合物及巰基系化合物等含有硫之矽烷偶合劑為較佳，雙(3-三乙氧基矽基丙基)二硫醚、雙(3-三乙氧基矽基丙基)四硫醚、3-巰基丙基三甲氧基矽烷為更佳。

【0124】上述矽烷偶合劑係相對於 100 質量份的填料 (C)而言，較佳為含有 0.1~30 質量份，更佳為 0.5~20 質量份，進一步更佳為 1~15 質量份。若矽烷偶合劑之含量在前述範圍內，則分散性、偶合效果、補強性、耐磨耗性提升。

【0125】為了使其橡膠進行交聯，本發明之重負載輪胎用橡膠組成物亦可進一步含有硫化劑 (D)。作為硫化劑 (D)，例如可列舉：硫、硫化合物等。作為硫化合物，例如可列舉：味啉二硫醚、及烷基酚二硫醚等。此等硫化劑 (D)可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。從交聯物之力學物性的觀點來看，上述硫化劑 (D)係相對於 100 質量份的固體橡膠 (A)而言，通常為含有 0.1~10 質量份，較佳為 0.5~10 質量份，更佳為 0.8~5 質量份。

【0126】例如當包含用以使橡膠進行交聯(硫化)之硫化劑(D)時，本發明之重負載輪胎用橡膠組成物亦可進一步含有硫化促進劑(E)。作為硫化促進劑(E)，例如可列舉：胍系化合物、𠵼烯醯胺系化合物、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、醛-氨系化合物、咪唑啉系化合物、及黃原酸酯系化合物等。此等硫化促進劑(E)可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。上述硫化促進劑(E)係相對於 100 質量份的固體橡膠(A)而言，通常為含有 0.1~15 質量份，較佳為 0.1~10 質量份。

【0127】例如當包含硫、硫化合物等作為用以使橡膠進行交聯(硫化)之硫化劑(D)時，本發明之重負載輪胎用橡膠組成物亦可進一步含有硫化助劑(F)。作為硫化助劑(F)，例如可列舉：硬脂酸等脂肪酸、鋅華等金屬氧化物、硬脂酸鋅等脂肪酸金屬鹽。此等硫化助劑(F)可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。上述硫化助劑(F)係相對於 100 質量份的固體橡膠(A)而言，通常為含有 0.1~15 質量份，較佳為 1~10 質量份。

【0128】重負載輪胎用橡膠組成物除了硫化劑以外亦可含有交聯劑。作為交聯劑，例如可列舉：氧、有機過氧化物、酚樹脂、胺基樹脂、醌及醌二𠵼衍生物、鹵化合物、醛化合物、醇化合物、環氧化合物、金屬鹵化物、有機金屬鹵化物、及矽烷化合物等。此等可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。交聯劑之量係相對於 100 質量份的固體橡膠(A)而言，較佳為 0.1~10 質量份。

【0129】本發明之重負載輪胎用橡膠組成物亦可在不阻礙本發明之效果的範圍，以加工性、流動性等之改良作為目的，因應需要而含有矽油、香薰油、TDAE(Treated Distilled Aromatic Extracts)、MES(Mild Extracted Solvates)、RAE(Residual Aromatic Extracts)、石蠟油、環烷油等加工油、脂肪族烴樹脂、脂環族烴樹脂、C9系樹脂、松脂系樹脂、苯并呋喃·茚系樹脂、酚系樹脂等樹脂成分、低分子量聚丁二烯、低分子量聚異戊二烯、低分子量苯乙烯丁二烯共聚物、及低分子量苯乙烯異戊二烯共聚物等液狀聚合物作為軟化劑。當本發明之重負載輪胎用橡膠組成物含有上述加工油、樹脂、液狀聚合物作為軟化劑時，從耐滲出性的觀點來看，其含量係以相對於100質量份的固體橡膠(A)而言，較佳為50質量份以下，更佳為30質量份以下，進一步更佳為15質量份以下。

【0130】本發明之重負載輪胎用橡膠組成物亦可在不阻礙本發明之效果的範圍，以耐候性、耐熱性、耐氧化性等之提升作為目的，因應需要而含有抗老化劑、抗氧化劑、蠟、潤滑劑、光安定劑、抗焦劑、加工助劑、顏料、色素等著色劑、阻燃劑、抗靜電劑、消光劑、抗黏結劑、紫外線吸收劑、脫模劑、發泡劑、抗菌劑、防黴劑、香料等添加劑。

【0131】作為抗氧化劑，例如可列舉：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。

作為抗老化劑，例如可列舉：胺-酮系化合物、咪唑系化合物、胺系化合物、酚系化合物、硫系化合物及磷系化合物等。此等添加劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

### 【0132】

[重負載輪胎用橡膠組成物之製造方法]

本發明之重負載輪胎用橡膠組成物之製造方法，只要可均勻混合上述各成分則未特別限定。作為重負載輪胎用橡膠組成物之製造所使用之裝置，例如可列舉：捏揉擠壓機、塑譜儀(Brabender)、班布里混合機、密閉混合機等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、及滾筒等。上述橡膠組成物之製造，通常可在 70~270℃之溫度範圍進行。

【0133】本發明之重負載輪胎用橡膠組成物係以藉由進行交聯而作為交聯物(硫化橡膠)使用為較佳。硫化之條件及方法並無特別限制，但以使用硫化模具而在硫化溫度 120~200℃及硫化壓力 0.5~20MPa 之條件下進行為較佳。

【0134】來自交聯物中的改性液狀二烯系橡膠(B)之萃取率係以 20 質量%以下為較佳，15 質量%以下為更佳，10 質量%以下為進一步更佳。

此外，上述萃取率可由將 2g 的交聯物浸漬於 400mL 的甲苯中，在 23℃且 48 小時後甲苯中所萃取之改性液狀二烯系橡膠(B)的量來算出。

### 【0135】

### [胎面及充氣輪胎]

本發明之胎面係於至少一部分使用前述重負載輪胎用橡膠組成物者，其顯示優異的濕地抓地力性能及操縱安定性。本發明之胎面的結構並無特別限制，可為一層結構亦可為多層結構，而當作為多層結構時，係以於與路面接觸之層使用前述重負載輪胎用橡膠組成物為較佳。

**【0136】**本發明之充氣輪胎係於至少一部分使用前述重負載輪胎用橡膠組成物者，尤其以使用前述胎面之充氣輪胎為較佳。本發明之充氣輪胎由於在一部分使用前述重負載輪胎用橡膠組成物，因此顯示優異的濕地抓地力性能，操縱安定性提升。

**【0137】**作為可使用上述橡膠組成物及該橡膠組成物之交聯物的輪胎之部位，例如可列舉：胎面(胎冠(cap tread)、胎面基底(under tread))、胎邊(sidewall)、失壓續跑輪胎(run-flat tire)用橡膠補強層(襯墊(liner)等)、輪圈緩衝墊(rim cushion)、胎圈填充膠、胎圈隔離膠(bead insulation)、胎圈三角膠(bead apex)、搭接部三角膠(clinch apex)、帶束、帶束緩衝墊、緩衝層(breaker)、緩衝層緩衝墊、胎圈包布(chaffer)、胎圈包布墊(chaffer pad)、三角膠條(strip apex)等。

### [實施例]

**【0138】**以下根據實施例來更詳細地說明本發明，惟本發明未限定於此等實施例。

在本實施例及比較例中使用之各成分係如下所述。

## &lt;固體橡膠(A)&gt;

天然橡膠：STR20(泰國產天然橡膠)

丁二烯橡膠：BR01(JSR 股份有限公司製，Mw：55萬，順式體含量 95 質量%)

## &lt;改性液狀二烯系橡膠(B)&gt;

後述的製造例 1 所得之改性液狀聚丁二烯及製造例 2 所得之液狀二烯系橡膠

## &lt;填料(C)&gt;

二氧化矽：Ultrasil 7000 GR(Evonik Degussa Japan 製，濕式二氧化矽，平均粒徑 14nm)

碳黑：Diablock I(三菱化學股份有限公司製，平均粒徑 20nm)

## &lt;硫化劑(D)&gt;

硫(微粉硫 200 網目，鶴見化學工業股份有限公司製)

## &lt;硫化促進劑(E)&gt;

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)

## &lt;硫化助劑(F)&gt;

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)

## &lt;任意成分&gt;

TDAE：VivaTec 500(H&R 公司製)

矽烷偶合劑：Si-75(Evonik Degussa Japan 製)

抗老化劑(1)：Antage RD(川口化學工業股份有限公司)

抗老化劑(2)：Nocrac 6C(大內新興化學工業股份有限公司製)

### 【0139】

製造例 1：改性液狀二烯系橡膠(B-1)之製造

對充分乾燥之 5L 高壓釜進行氮氣取代，進料 1150g 的己烷及 154g 的正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)，升溫至 50℃ 後，在攪拌條件下，一邊以成爲 50℃ 的方式控制聚合溫度，一邊逐次添加 10g 的 N,N,N',N'-四甲基乙二胺、與 1250g 的丁二烯，進行聚合 1 小時。此後添加甲醇以終止聚合反應，得到聚合物溶液。於所得之聚合物溶液添加水並攪拌，以水洗淨聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，分離水。藉由將洗淨結束後的聚合物溶液以 70℃ 真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠(B'-1)。

【0140】接著，於容量 1L 的高壓釜中，進料 700g 的所得之未改性液狀二烯系橡膠(B'-1)，一邊以 60℃ 攪拌 3 小時一邊進行氮氣排氣。添加 0.2g 的 1,1-雙(過氧化三級己基)環己烷與 130g 的(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷，以 105℃ 反應 8 小時，得到改性液狀二烯系橡膠(B-1)。

### 【0141】

製造例 2：液狀二烯系橡膠(B'-2)之製造

對充分乾燥之 5L 高壓釜進行氮氣取代，進料 1150g 的己烷及 154g 的正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)，升溫至

50°C 後，在攪拌條件下，一邊以成爲 50°C 的方式控制聚合溫度，一邊逐次添加 10g 的 N,N,N',N'-四甲基乙二胺、與 1250g 的丁二烯，進行聚合 1 小時。此後添加甲醇以終止聚合反應，得到聚合物溶液。於所得之聚合物溶液添加水並攪拌，以水洗淨聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，分離水。藉由將洗淨結束後的聚合物溶液以 70°C 真空乾燥 24 小時，得到液狀二烯系橡膠(B'-2)。

此外，製造例所得之改性液狀二烯系橡膠等之各物性的測定方法及算出方法係如下所述。

#### 【0142】

(重量平均分子量之測定方法)

改性液狀二烯系橡膠(B)之  $M_w$  係藉由 GPC(凝膠滲透層析)而以標準聚苯乙烯換算分子量求出。測定裝置及條件係如下所述。

- 裝置：東曹股份有限公司製 GPC 裝置「GPC-8020」
- 分離管柱：東曹股份有限公司製「TSKgel G4000 HXL」
- 偵測器：東曹股份有限公司製「RI-8020」
- 洗滌液：四氫呋喃
- 洗滌液流量：1.0mL/分鐘
- 樣本濃度：5mg/10mL
- 管柱溫度：40°C

#### 【0143】

(乙烯基含量)

使用日本電子股份有限公司製  $^1\text{H-NMR}$ (500MHz)，以樣本/氘代氯仿 = 50mg/1mL 之濃度、累積次數 1024 次來測定改性液狀二烯系橡膠(B)之乙烯基含量。由所得之光譜的來自經乙烯基化之二烯化合物的雙鍵之波峰、與來自未乙烯基化之二烯化合物的雙鍵之波峰之面積比，算出乙烯基含量。

**【0144】**

(玻璃轉移溫度)

將 10mg 的改性液狀二烯系橡膠(B)採集至鋁鍋，藉由示差掃描熱量測定(DSC)而在  $10^\circ\text{C}$ /分鐘之升溫速度條件下測定熱影像，將 DDSC 之峰頂的值作為玻璃轉移溫度(Tg)。

**【0145】**

( $38^\circ\text{C}$  的熔融黏度之測定方法)

藉由布氏黏度計(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.製)來測定改性液狀二烯系橡膠(B)之  $38^\circ\text{C}$  的熔融黏度。

**【0146】**

(改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數)

改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數可藉由改性液狀二烯系橡膠(B)之官能基的當量(g/eq)與苯乙烯換算的數量平均分子量 Mn 來求出。

(每一分子的平均官能基數)=[(數量平均分子量 Mn)/(苯乙烯單元之分子量)×(共軛二烯及因應需要而包含之共軛二烯以外的其它單體單元之平均分子量)]/(官能基之當量)

【0147】此外，改性液狀二烯系橡膠(B)之官能基的當量，係意指鍵結於每 1 個官能基之丁二烯及因應需要而包含之丁二烯以外的其它單體之質量。官能基之當量可使用  $^1\text{H-NMR}$  或  $^{13}\text{C-NMR}$  而由來自官能基的波峰與來自聚合物主鏈的波峰之面積比來算出。此外，所謂來自官能基的波峰係指來自烷氧基的波峰。

以下將製造例 1 所得之改性液狀二烯系橡膠(B-1)及製造例 2 所得之液狀二烯系橡膠(B'-2)的物性總結於表 1。

【0148】表 1

	重量平均分子量 ( $\times 10^3$ )	乙烯基含量 (莫耳%)	Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )	熔融黏度(38 $^{\circ}\text{C}$ ) (Pa·s)	每一分子的 平均官能基數 (個)
改性液狀二烯系橡膠(B-1)	6	65	-46	5	2
液狀二烯系橡膠(B'-2)	6	65	-49	5	0

【0149】

實施例 1 及比較例 1~3

根據表 2 所記載之摻合比例(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、鋅華、硬脂酸、蠟、及抗老化劑分別投入密閉式班布里混合機，以起始溫度 60 $^{\circ}\text{C}$ 、樹脂溫度成爲 150 $^{\circ}\text{C}$  的方式混練 6 分鐘後，取出至混合機外並冷卻至室溫。接著，將該混合物再度投入班布里混合機，添加硫化劑(硫)及硫化促進劑，藉由以 100 $^{\circ}\text{C}$  混練 75 秒，得到橡膠組成物。

【0150】又，對所得之橡膠組成物進行加壓成形(145 $^{\circ}\text{C}$ ，20~30 分)以製作硫化橡膠薄片(厚度 2mm)，根據下

述方法，評價滾動阻力性能(低燃料消耗性)、濕地抓地力性能、操縱安定性、硬度。將其結果示於表 2。

此外，各評價之測定方法係如下所述。

#### 【0151】

(滾動阻力性能)

由實施例及比較例所製作之橡膠組成物的薄片切出長 40mm×寬 5mm 的試驗片，使用 GABO 公司製動態黏彈性測定裝置，在測定溫度 60℃、頻率 10Hz、靜態歪斜 10%、動態歪斜 2%之條件下，測定  $\tan\delta$ ，作為滾動阻力性能之指標。各實施例及比較例之數值係將表 2 之比較例 1 的值作為 100 時之相對值。此外，數值愈小橡膠組成物之滾動阻力性能愈良好。

#### 【0152】

(濕地抓地力性能)

由實施例及比較例所製作之橡膠組成物的薄片切出長 40mm×寬 5mm 的試驗片，使用 GABO 公司製動態黏彈性測定裝置，在測定溫度 0℃、頻率 10Hz、靜態歪斜 10%、動態歪斜 2%之條件下，測定  $\tan\delta$ ，作為濕地抓地力性能之指標。各實施例及比較例之數值係將表 2 之比較例 1 的值作為 100 時之相對值。此外，數值愈大橡膠組成物之濕地抓地力性能愈良好。

#### 【0153】

(操縱安定性)

由實施例及比較例所製作之橡膠組成物的薄片切出長 40mm×寬 5mm 的試驗片，使用 GABO 公司製動態黏

彈性測定裝置，在測定溫度 25°C 或 70°C、頻率 10Hz、靜態歪斜 10%、動態歪斜 2%之條件下，測定 E'，作為操縱安定性之指標。各實施例及比較例之數值係將表 2 之比較例 1 的值分別作為 100 時之相對值。此外，數值愈大使用於輪胎時之操縱安定性愈良好。

## 【0154】

(硬度)

由實施例及比較例所製作之橡膠組成物的薄片切出長 40mm×寬 5mm 的試驗片，根據 JIS K 6253，藉由 A 型硬度計測定硬度。各實施例及比較例之數值係將表 2 之比較例 1 的值作為 100 時之相對值。此外，數值愈大橡膠組成物之硬度愈大且愈良好。

【0155】表 2

		實施例	比較例			
			1	1	2	3
摻合比例(質量份)	(A)成分	天然橡膠	70	70	70	70
		丁二烯橡膠	30	30	30	30
	(B)成分	改性液狀二烯系橡膠(B-1)	6			
		液狀二烯系橡膠(B'-2)				6
	(C)成分	二氧化矽	60	60	60	60
		碳黑	10	10	10	10
	任意成分	TDAE	4	4	10	4
		矽烷偶合劑	4.8	4.8	4.8	4.8
		鋅華	3.5	3.5	3.5	3.5
		硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0
		抗老化劑(1)	1.0	1.0	1.0	1.0
		抗老化劑(2)	1.5	1.5	1.5	1.5
		硫	2.0	2.0	2.0	2.0
		硫化促進劑(1)	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫化促進劑(2)	1.0	1.0	1.0	1.0	
滾動阻力性能(60°C tanδ)(相對值)		102	100	100	107	
濕地抓地力性能(0°C tanδ)(相對值)		110	100	102	103	
操縱安定性(25°C E')(相對值)		110	100	89	88	
操縱安定性(70°C E')(相對值)		107	100	90	87	
硬度(相對值)		103	100	97	95	

## 產業上之可利用性

【0156】本發明之橡膠組成物不僅加工性、填料分散性優異，當添加交聯劑等而作為交聯性之橡膠組成物時，亦可提供優異特性的交聯物，因此可適合使用於輪胎用途等。尤其當於胎面等使用交聯物等時，不僅濕地抓地力性能提升，亦可達成操縱安定性之提升而為有用。又，由於可提升硬度且抑制橡膠之變形，因此亦可適合使用於胎圈填充膠、輪胎用帶束。

## 【符號說明】

無。

# 發明摘要

## 【發明名稱】(中文/英文)

重負載輪胎用橡膠組成物及輪胎

## 【中文】

本發明提供一種濕地抓地力性能、操縱安定性優異的重負載輪胎用橡膠組成物、於一部分使用其之胎面(tire tread)、胎圈填充膠(bead filler)、輪胎用帶束(belt)及重負載輪胎。

一種重負載輪胎用橡膠組成物，其係相對於 100 質量份的固體橡膠(A)，含有 0.1~50 質量份的具有來自下述式(1)所示之矽烷化合物的官能基之改性液狀二烯系橡膠(B)、及 20~200 質量份的填料(C)之重負載輪胎用橡膠組成物，前述改性液狀二烯系橡膠(B)滿足下述(i)~(ii)：(i)重量平均分子量(Mw)為 1,000 以上 120,000 以下；(ii)乙烯基含量為 30 莫耳%以上且小於 70 莫耳%。

## 【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。

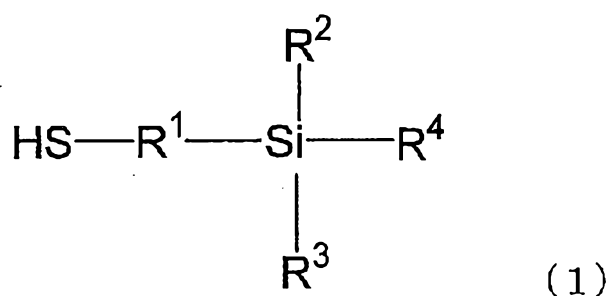
## 申請專利範圍

1. 一種重負載輪胎用橡膠組成物，其係相對於 100 質量份的固體橡膠(A)，含有 0.1~50 質量份的具有來自下述式(1)所示之矽烷化合物的官能基之改性液狀二烯系橡膠(B)、及 20~200 質量份的填料(C)之重負載輪胎用橡膠組成物，

該改性液狀二烯系橡膠(B)滿足下述(i)~(ii)：

(i)重量平均分子量(Mw)為 1,000 以上 120,000 以下；

(ii)乙烯基含量為 30 莫耳%以上且小於 70 莫耳%；



(式(1)中，R<sup>1</sup>為碳數 1~6 之 2 價伸烷基，R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及 R<sup>4</sup>各自獨立地表示甲氧基、乙氧基、苯氧基、甲基、乙基或苯基；惟 R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及 R<sup>4</sup>之至少 1 個為甲氧基、乙氧基或苯氧基)。

2. 如請求項 1 之重負載輪胎用橡膠組成物，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)之 38°C 的熔融黏度為 0.1~4,000 Pa · s。

3. 如請求項 1 或 2 之重負載輪胎用橡膠組成物，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)為包含異戊二烯及/或丁二烯之單體單元的聚合物。

- 4.如請求項 1 至 3 中任一項之重負載輪胎用橡膠組成物，其中該填料(C)為選自二氧化矽及碳黑之至少 1 種。
- 5.如請求項 4 之重負載輪胎用橡膠組成物，其中該填料(C)為選自平均粒徑 5~100nm 的碳黑及平均粒徑 0.5~200nm 的二氧化矽之至少 1 種。
- 6.如請求項 4 或 5 之重負載輪胎用橡膠組成物，其中該填料(C)為二氧化矽，且相對於 100 質量份的二氧化矽，含有 0.1~30 質量份的矽烷偶合劑。
- 7.如請求項 1 至 6 中任一項之重負載輪胎用橡膠組成物，其中該固體橡膠(A)為選自天然橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠及異戊二烯橡膠之 1 種以上。
- 8.如請求項 1 至 7 中任一項之重負載輪胎用橡膠組成物，其中該固體橡膠(A)為含有 60 質量%以上的天然橡膠者。
- 9.一種交聯物，其係使如請求項 1 至 8 中任一項之重負載輪胎用橡膠組成物進行交聯。
- 10.一種胎面(tire tread)，其係於至少一部分使用如請求項 1 至 8 中任一項之重負載輪胎用橡膠組成物。
- 11.一種胎圈填充膠(bead filler)，其係於至少一部分使用如請求項 1 至 8 中任一項之重負載輪胎用橡膠組成物。
- 12.一種輪胎用帶束(belt)，其係於至少一部分使用如請求項 1 至 8 中任一項之重負載輪胎用橡膠組成物。
- 13.一種重負載輪胎，其係於至少一部分使用如請求項 1 至 8 中任一項之重負載輪胎用橡膠組成物。