202506749

(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 202506749 A

(43)公開日： 中華民國 114 (2025) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：113122046 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 06 月 14 日

(51)Int. Cl.： *C08F8/34* *(2006.01)* *C08L21/00* *(2006.01)*
C08L47/00 *(2006.01)* *C08K3/013* *(2018.01)*
B60C1/00 *(2006.01)*

(30)優先權：2023/06/16 日本 2023-099436

(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：高崎友繪 TAKASAKI, TOMOE (JP)；神原浩 KANBARA, HIROSHI (JP)；上原陽介 UEHARA, YOSUKE (JP)；稻富敦 INATOMI, ATSUSHI (JP)；馬昭明 MA, ZHAOMING (CN)

(74)代理人：賴碧宏；蔡淑美

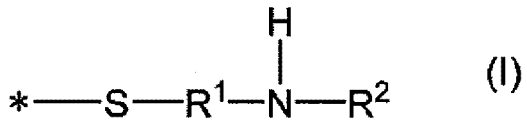
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 58 頁

(54)名稱

橡膠組成物及輪胎橡膠組成物

(57)摘要

本發明係關於一種橡膠組成物，其含有 100 質量份的固體橡膠(A)、5 ～ 30 質量份的具有式(I)所示之改性基之改性液狀二烯系聚合物(B)、及 30 ～ 150 質量份的填料(C)。



(I)

[式中，

R^1 表示碳數 1 ～ 10 的伸烷基或伸苯基，

R^2 表示氫原子或碳數 1 ～ 2 的烷基，

＊表示鍵結鍵]。

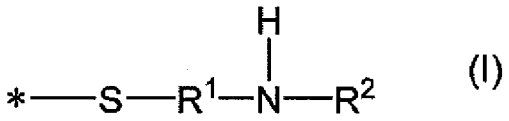
【發明摘要】

【中文發明名稱】

橡膠組成物及輪胎橡膠組成物

【中文】

本發明係關於一種橡膠組成物，其含有100質量份的固體橡膠(A)、5～30質量份的具有式(I)所示之改性基之改性液狀二烯系聚合物(B)、及30～150質量份的填料(C)。



(I)

[式中，

R^1表示碳數1～10的伸烷基或伸苯基，

R^2表示氫原子或碳數1～2的烷基，

＊表示鍵結鍵]。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

橡膠組成物及輪胎橡膠組成物

【技術領域】

【0001】本發明係關於橡膠組成物及輪胎橡膠組成物。

【先前技術】

【0002】以往，藉由對於天然橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠等橡膠成分摻合二氧化矽、碳黑等填料而使機械強度提升之橡膠組成物，被廣泛使用於需要耐磨耗性、機械強度之輪胎用途等。有人指出摻合了該填料而成之橡膠組成物的交聯物中的填料的分散狀態對於該交聯物的物性(例如，耐磨耗性、輪胎橡膠組成物中之濕地抓地力)造成影響之可能性。

【0003】作為提升橡膠組成物中的填料分散性之手段，探討各種使用具有官能基之液狀橡膠之方法(例如，參照專利文獻1～3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開2000-344949號公報

[專利文獻2]日本特開2013-249359號公報

[專利文獻3]國際公開第2019/172185號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

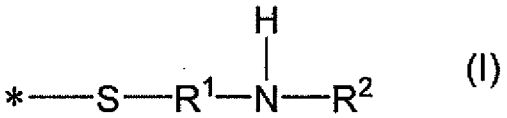
【0005】以往，探討各種藉由使用具有官能基之液狀橡膠，提升填料的分散性之手段，但依填料的種類而有分散性提升的效果並不充分之情況。又，將液狀橡膠與固體橡膠等混合而得到之橡膠組成物中，有無法得到發揮滾動阻力性、與充分的濕地抓地性及冰面抓地性之橡膠組成物之情況。

【0006】從而，本發明係課題在於提供一種提升了滾動阻力性及抓地性(濕地抓地性及/或冰面抓地性)之橡膠組成物。

[用以解決課題之手段]

【0007】本發明人等為了解決前述課題而詳細地重複探討，進而完成本發明。即，本發明包含以下的適合的態樣。

〔1〕一種橡膠組成物，其含有 100 質量份的固體橡膠(A)、5～30 質量份的具有式(I)所示之改性基之改性液狀二烯系聚合物(B)、及 30～150 質量份的填料(C)。



(I)

[式中，

R^1 表示碳數 1～10 的伸烷基或伸苯基，

R^2 表示氫原子或碳數 1～2 的烷基，

＊表示鍵結鍵]。

〔2〕如〔1〕記載之橡膠組成物，其中前述改性液

狀二烯系聚合物(B)的重量平均分子量為 4,000～150,000、及/或前述改性液狀二烯系聚合物(B)的分子量分布為 1.0～20.0。

〔3〕如〔1〕或〔2〕記載之橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系聚合物(B)包含源自丁二烯之結構單元(B-1)，該結構單元(B-1)的量相對於改性液狀二烯系聚合物(B)的總量而言為 20～100 質量%。

〔4〕如〔1〕至〔3〕中任一項記載之橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系聚合物(B)包含源自丁二烯之結構單元(B-1)，具有乙烯基之 1,2-鍵結單元相對於該結構單元(B-1)的總量之量為 0～70 莫耳%。

〔5〕如〔1〕至〔4〕中任一項記載之橡膠組成物，其中前述式(I)所示之改性基的平均含有數係每 1 分子的前述改性液狀二烯系聚合物(B)為 0.5～10。

〔6〕如〔1〕至〔5〕中任一項記載之橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系聚合物(B)係末端不具有羥基。

〔7〕如〔1〕至〔6〕中任一項記載之橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系聚合物(B)包含源自丁二烯之結構單元(B-1)，該結構單元(B-1)中之順-1,4-鍵結單元相對於 1,4-鍵結單元的總量之量為 20～60 莫耳%。

〔8〕如〔1〕至〔7〕中任一項記載之橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系聚合物(B)包含源自丁二烯之結構單元(B-1)，該結構單元(B-1)中之反-1,4-鍵結單元相對於 1,4-鍵結單元的總量之量為 30～80 莫耳%。

〔9〕如〔1〕至〔8〕中任一項記載之橡膠組成物，其中前述固體橡膠(A)為選自由天然橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠及異戊二烯橡膠組成之群組中之至少1種。

〔10〕如〔1〕至〔9〕中任一項記載之橡膠組成物，其中前述固體橡膠(A)包含相對於該固體橡膠(A)的總量而言為0.1～70質量%的源自苯乙烯之結構單元。

〔11〕如〔1〕至〔10〕中任一項記載之橡膠組成物，其中前述固體橡膠(A)係重量平均分子量為100,000～2,500,000的苯乙烯丁二烯橡膠。

〔12〕如〔1〕至〔11〕中任一項記載之橡膠組成物，其中前述填料(C)為碳黑及/或二氧化矽。

〔13〕如〔1〕至〔12〕中任一項記載之橡膠組成物，其中前述填料(C)包含平均粒徑為5～100nm的碳黑及/或平均粒徑為0.5～200nm的二氧化矽。

〔14〕如〔1〕至〔13〕中任一項記載之橡膠組成物，其中前述填料(C)包含二氧化矽，橡膠組成物進一步含有相對於100質量份的該橡膠組成物所含之二氧化矽而言為0.1～30質量份的矽烷偶合劑。

〔15〕一種輪胎橡膠組成物，其包含如〔1〕至〔14〕中任一項記載之橡膠組成物、及/或如〔1〕至〔14〕中任一項記載之橡膠組成物的交聯體。

[發明之效果]

【0008】根據本發明，能夠提供一種提升滾動阻力性，並提升抓地性(濕地抓地性及/或冰面抓地性)之橡膠

組成物。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0009】以下，針對本發明的實施的形態詳細地進行說明。此外，本發明的範圍並未限定於此處說明之實施的形態，能夠在不脫離本發明的主旨之範圍進行各種變更。又，本說明書中，表示數值範圍之「x～y」(x及y分別表示數字)之記載意指「x以上y以下」。

【0010】本發明的橡膠組成物含有100質量份的固體橡膠(A)、5～30質量份的具有後述之式(I)所示之改性基之改性液狀二烯系聚合物(B)、及30～150質量份的填料(C)。

【0011】

(固體橡膠(A))

本發明的橡膠組成物含有至少1種的固體橡膠(A)。

【0012】固體橡膠(A)指在20℃能夠以固體狀操作之橡膠。固體橡膠(A)在100℃之孟納黏度ML(1+4)通常為20～200。就固體橡膠(A)而言，可列舉例如：天然橡膠、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、氯平橡膠、丙烯酸橡膠、氟橡膠、及胺基甲酸酯橡膠等。此等固體橡膠(A)之中，較佳為天然橡膠、SBR、丁二烯橡

膠、及異戊二烯橡膠，進一步較佳為天然橡膠、及SBR。此等固體橡膠(A)可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0013】固體橡膠(A)的數量平均分子量(Mn)，從使得到之橡膠組成物及交聯物中之特性充分地發揮之觀點來看，較佳為80,000以上，更佳為100,000～3,000,000的範圍內。此外，本說明書中所謂之數量平均分子量，為藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定之聚苯乙烯換算的數量平均分子量。

【0014】就天然橡膠而言，可列舉例如：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)等輪胎工業中一般使用之天然橡膠、高純度天然橡膠、環氧化天然橡膠、羥基化天然橡膠、加氫氫化天然橡膠、接枝化天然橡膠等改質天然橡膠。其中，從品質的變異少的點、及取得容易性的點來看，較佳為SMR20、STR20、RSS#3。此等天然橡膠可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0015】就SBR而言，能夠使用輪胎用途所使用之一般者。具體而言，較佳為苯乙烯含量為0.1～70質量%者，更佳為5～50質量%者，進一步較佳為15～35質量%者。又，較佳為乙烯基含量為0.1～60質量%者，更佳為0.1～55質量%者。本說明書中，SBR中之「乙烯基含量」意指丁二烯結構單元所含之1,2-鍵結的比例，能夠藉由^{1}H-NMR的測定求出。

【0016】SBR的重量平均分子量(Mw)較佳為100,000～2,500,000，更佳為150,000～2,000,000，進一步較佳為200,000～1,500,000。為上述的範圍時，能夠兼顧加工性與機械強度。此外，本說明書中所謂之重量平均分子量，為由凝膠滲透層析法(GPC)的測定求出之聚苯乙烯換算的重量平均分子量。

【0017】SBR的藉由示差熱分析法求出之玻璃轉移溫度較佳為-95～0℃，更佳為-95～-5℃。藉由將玻璃轉移溫度設為上述範圍，能夠將SBR的黏度設為操作容易的範圍。

【0018】SBR係將苯乙烯與丁二烯共聚合而得。針對SBR之製造方法並無特別限制，能夠使用乳化聚合法、溶液聚合法、氣相聚合法、總體聚合法的任一者，但此等製造方法之中，較佳為乳化聚合法、溶液聚合法。

【0019】乳化聚合苯乙烯丁二烯橡膠(以下，亦稱為E-SBR)能夠藉由周知或依據周知之一般的乳化聚合法進行製造。例如，藉由將規定量的苯乙烯及丁二烯單體在乳化劑的存在下乳化分散，利用自由基聚合起始劑進行乳化聚合而得。

【0020】溶液聚合苯乙烯丁二烯橡膠(以下，亦稱為S-SBR)能夠藉由一般的溶液聚合法進行製造。例如，藉由在溶劑中使用可陰離子聚合的活性金屬，依據期望在極性化合物的存在下將苯乙烯及丁二烯聚合而得。

【0021】就溶劑而言，可列舉例如：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。此等溶劑通常較佳為在單體濃度成為 1～50 質量%之範圍使用。

【0022】就可陰離子聚合的活性金屬而言，可列舉例如：鋰、鈉、鉀等鹼金屬；鈹、鎂、鈣、鍶、鋇等鹼土金屬；鑭、釹等鑭系稀土金屬等。此等活性金屬之中較佳為鹼金屬及鹼土金屬，更佳為鹼金屬。再者，鹼金屬之中，更適宜使用有機鹼金屬化合物。

【0023】就有機鹼金屬化合物而言，可列舉例如：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；二鋰甲烷、1,4-二鋰丁烷、1,4-二鋰-2-乙基環己烷、1,3,5-三鋰苯等多官能性有機鋰化合物；萘鈉、萘鉀等。其中較佳為有機鋰化合物，更佳為有機單鋰化合物。有機鹼金屬化合物的使用量係依要求之 S-SBR 的分子量來適當決定。有機鹼金屬化合物亦能夠與二丁胺、二己胺、二苄胺等二級胺反應，作成有機鹼金屬醯胺來使用。

【0024】就極性化合物而言，只要為在陰離子聚合中用以不使反應失活而調整丁二烯部位的微結構、苯乙烯的共聚物鏈中的分布所一般使用者則並無特別限制。可列舉例如：二丁基醚、四氫呋喃、乙二醇二乙基醚等醚化合物；四甲基乙二胺、三甲胺等三級胺；鹼金屬烷氧化物、膦化合物等。

【0025】聚合反應的溫度通常為 -80～150℃的範

圍，較佳為0～100℃的範圍，進一步較佳為30～90℃的範圍。聚合方式可為批次式或者連續式的任一者。又，為了使苯乙烯及丁二烯的隨機共聚性提升，較佳為以聚合系統中的苯乙烯及丁二烯的組成比成為特定範圍的方式，在反應液中連續地或者間歇地供給苯乙烯及丁二烯。

【0026】聚合反應能夠添加甲醇、異丙醇等醇作為聚合終止劑來終止。聚合反應終止後的聚合溶液能夠藉由直接乾燥、蒸汽汽提等將溶劑分離，回收目標之S-SBR。此外，在將溶劑去除前，亦可事先將聚合溶液與伸展油混合，以油展橡膠的形式回收。

【0027】作為SBR，只要為不損及本發明的效果之範圍，則亦可使用在SBR中導入了官能基而成之改性SBR。就官能基而言，可列舉例如：胺基、烷氧基矽基、羥基、環氧基、羧基等。

【0028】就改性SBR之製造方法而言，可列舉例如：在添加聚合終止劑前，添加可與聚合活性末端進行反應之四氯化錫、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-胺基丙基三乙氧基矽烷、四環氧丙基-1,3-雙胺基甲基環己烷、2,4-甲伸苯基二異氰酸酯等偶合劑、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯基酮、N-乙烯基吡咯啶酮等聚合末端改性劑、或日本特開2011-132298號公報中記載的其他改性劑之方法。該改性SBR中，針對導入官能基之聚合物的位置，可為聚合末端，亦可為聚合物鏈的側鏈。

【0029】就丁二烯橡膠而言，能夠使用例如：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-鎳系等戚格勒系觸媒；三乙基鋁-有機酸釹-路易斯酸系等鑭系稀土金屬觸媒、或與S-SBR相同地使用有機鹼金屬化合物進行聚合而成之市售的丁二烯橡膠。藉由戚格勒系觸媒進行聚合而成之丁二烯橡膠係順式體含量高而較佳。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。

【0030】丁二烯橡膠的乙烯基含量，從滾動阻力性能的提升的觀點來看，較佳為50質量%以下，更佳為40質量%以下，進一步較佳為30質量%以下。乙烯基含量的下限並未特別限定。又，玻璃轉移溫度係依乙烯基含量而變化，但較佳為-40℃以下，更佳為-50℃以下。

【0031】丁二烯橡膠的重量平均分子量(Mw)較佳為90,000～2,000,000，更佳為150,000～1,500,000。Mw為上述範圍時，加工性與機械強度變得良好。

【0032】丁二烯橡膠只要為不損及本發明的效果之範圍，則其一部分亦可藉由使用多官能型改性劑，例如四氯化錫、四氯化矽、分子內具有環氧基之烷氧基矽烷、或含胺基的烷氧基矽烷般的改性劑而具有分支結構或極性官能基。

【0033】就異戊二烯橡膠而言，能夠使用例如：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-鎳系等戚格勒系觸

媒；三乙基鋁-有機酸釹-路易斯酸系等鑭系稀土金屬觸媒、或與S-SBR相同地使用有機鹼金屬化合物進行聚合而成之市售的異戊二烯橡膠。藉由戚格勒系觸媒進行聚合而成之異戊二烯橡膠係順式體含量高而較佳。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。

【0034】異戊二烯橡膠的乙烯基含量，從滾動阻力性能的提升的觀點來看，較佳為50質量%以下，更佳為40質量%以下，進一步較佳為30質量%以下。乙烯基含量的下限並未特別限定。又，玻璃轉移溫度係依乙烯基含量而變化，但較佳為-20℃以下，更佳為-30℃以下。

【0035】異戊二烯橡膠的重量平均分子量(Mw)較佳為90,000～2,000,000，更佳為150,000～1,500,000。Mw為上述範圍時，加工性與機械強度變得良好。

【0036】異戊二烯橡膠只要為不損及本發明的效果之範圍，則其一部分亦可藉由使用多官能型改性劑，例如四氯化錫、四氯化矽、分子內具有環氧基之烷氧基矽烷、或含胺基的烷氧基矽烷般的改性劑而具有分支結構或極性官能基。

【0037】上述般的橡膠組成物中，改性液狀二烯系聚合物(B)相對於100質量份的固體橡膠(A)之含量為5～30質量份。若改性液狀二烯系聚合物(B)的含量為上述範圍內，則認為橡膠組成物中的填料(C)的分散狀態變得理想，得到之組成物及交聯物的剛性提升，例如因輪胎等的抓地性(濕地抓地性及/或冰面抓地性)提升而操

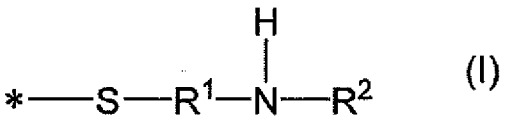
縱穩定性提升。又，在抓地性提升的同時，能夠使滾動阻力變小，滾動阻力性能變得良好。改性液狀二烯系聚合物(B)相對於 100 質量份的固體橡膠(A)之含量較佳為 5～25 質量份，更佳為 5～20 質量份，進一步較佳為 10～20 質量份。

【0038】又，上述般的橡膠組成物中，固體橡膠(A)的含量相對於橡膠組成物的總量而言較佳為 20～90 質量%，更佳為 25～85 質量%，進一步較佳為 30～80 質量%。若固體橡膠(A)的含量為上述範圍內，則成為抓地性與耐磨耗性的平衡良好的橡膠組成物。

【0039】

(改性液狀二烯系聚合物(B))

本發明的橡膠組成物含有至少 1 種的具有式(I)所示之改性基之改性液狀二烯系聚合物(B)。



(I)

[式中，

R^1 表示碳數 1～10 的伸烷基或伸苯基，

R^2 表示氫原子或碳數 1～2 的烷基，

＊表示鍵結鍵]。

以下，亦將改性液狀二烯系聚合物(B)稱為「聚合物(B)」。

【0040】聚合物(B)為包含源自共軛二烯系單體之結構單元之聚合物，且為以式(I)所示之改性基進行改性而

成之在室溫(25℃)為液狀的聚合物。

【0041】就共軛二烯系單體而言，可列舉例如：丁二烯、異戊二烯、β-菌綠烯等。改性液狀二烯系聚合物可為1種的共軛二烯系單體的同元聚合物，亦可為2種以上的共軛二烯系單體的共聚物。共軛二烯系單體較佳為選自由丁二烯、異戊二烯、及β-菌綠烯組成之群組中之至少1種，更佳為選自由丁二烯及異戊二烯組成之群組中之至少1種，進一步較佳為丁二烯。

【0042】聚合物(B)中之源自共軛二烯系單體之結構單元的量，從與固體橡膠(A)的硫化反應性及流動性的觀點來看，相對於聚合物(B)的總量而言較佳為80～100質量%，更佳為90～100質量%，進一步較佳為95～100質量%。

【0043】共軛二烯系單體較佳為包含丁二烯，換言之，聚合物(B)較佳為包含源自丁二烯之結構單元。

【0044】本發明的較佳的一實施形態中，聚合物(B)包含源自丁二烯之結構單元。源自丁二烯之結構單元的量，從與固體橡膠(A)的硫化反應性的觀點來看，相對於聚合物(B)的總量而言較佳為20～100質量%，更佳為30～100質量%，進一步較佳為35～100質量%，進一步更佳為40～100質量%，特佳為50～100質量%。源自丁二烯之結構單元的量為上述的下限以上時，改性點充分，能夠抑制改性液狀二烯系聚合物的生產性的降低。

【0045】改性液狀二烯系聚合物(B)中之源自共軛二烯系單體之結構單元的量、及源自丁二烯之結構單元的

量，亦能夠由 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 的測定、或製造改性液狀二烯系聚合物時使用之單體混合物中之共軛二烯系單體或丁二烯單體的量算出。

【0046】源自丁二烯之結構單元只要為源自為單體之 1,3-丁二烯之結構單元則並未特別限定。可列舉例如：1,2-鍵結單元、1,4-鍵結單元(順-1,4-鍵結單元及反-1,4-鍵結單元)、以及改性基鍵結於此等而成之結構單元等。此外，1,2-鍵結單元、順-1,4-鍵結單元、反-1,4-鍵結單元各自在源自丁二烯之結構單元中具有乙烯基。又，就改性基鍵結於此等而成之結構單元而言，可列舉例如：改性基鍵結於 1,2-鍵結單元中之源自乙烯基之部分而得到之結構單元，該結構單元不具有乙烯基。

【0047】本發明的較佳的一實施形態中，具有乙烯基之 1,2-鍵結單元相對於源自丁二烯之結構單元(B-1)中之 1,4-鍵結單元及具有乙烯基之 1,2-鍵結單元的總量之量，從處理性(黏度)的觀點來看，較佳為 0～70 莫耳%，更佳為 5～70 莫耳%，進一步較佳為 5～68 莫耳%。具有乙烯基之 1,2-鍵結單元、後述之 1,4-鍵結單元、順-1,4-鍵結單元、及反-1,4-鍵結單元的量分別能夠藉由 ^{1}H-NMR 及紅外吸收光譜進行測定，具體而言，能夠藉由實施例中記載的方法進行測定。

【0048】源自丁二烯之結構單元較佳為包含式(I)所示之改性基鍵結於 1,2-鍵結單元中之源自乙烯基之部分而成之結構單元。該結構單元的量相對於源自丁二烯之結構單元的總量而言較佳為 0.1～15 莫耳%，更佳為 1～

10莫耳%，進一步較佳為2～9莫耳%。該結構單元的量能夠由構成改性液狀二烯系聚合物之各單體的分子量、改性液狀二烯系聚合物的重量平均分子量、構成改性液狀二烯系聚合物之單體數的概算值、及各鍵結單元數的概算值、與如上述般進行而求出之改性基的平均含有數算出。

【0049】1,4-鍵結單元相對於源自丁二烯之結構單元的總量之量，從處理性及具有式(I)所示之改性基之聚合物的製造性的觀點來看，相對於源自丁二烯之結構單元的總量而言較佳為30～100莫耳%，更佳為30～95莫耳%，進一步較佳為32～95莫耳%。

【0050】本發明的較佳的一實施形態中，改性液狀二烯系聚合物(B)包含源自丁二烯之結構單元(B-1)，該結構單元(B-1)中之順-1,4-鍵結單元相對於1,4-鍵結單元的總量之量較佳為20～60莫耳%，更佳為30～50莫耳%。

【0051】本發明的較佳的一實施形態中，改性液狀二烯系聚合物(B)包含源自丁二烯之結構單元(B-1)，該結構單元(B-1)中之反-1,4-鍵結單元相對於1,4-鍵結單元的總量之量較佳為30～80莫耳%，更佳為40～80莫耳%，進一步更佳為50～70莫耳%。

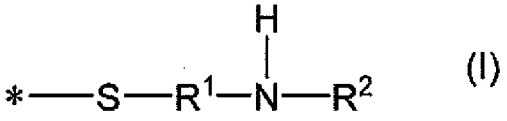
【0052】聚合物(B)的重量平均分子量，從處理性(黏度)的觀點來看，較佳為4,000～150,000，更佳為4,500～135,000，進一步較佳為4,500～125,000，進一步更佳為4,500～100,000，特佳為4,500～50,000。本發

明中，液狀二烯系聚合物的重量平均分子量為由凝膠滲透層析法(GPC)的測定求出之聚苯乙烯換算的重量平均分子量。若液狀二烯系聚合物的重量平均分子量為前述範圍內，則因在室溫下成為液狀的形態而容易操作，製造時的步驟通過性優異，經濟性變得良好。

【0053】改性液狀二烯系聚合物的數量平均分子量，從拉線等操作性的觀點來看，較佳為 200～150,000，更佳為 900～135,000，進一步較佳為 2,000～125,000，進一步更佳為 2,600～100,000，特佳為 2,600～50,000，特更佳為 3,800～50,000。液狀二烯系聚合物的數量平均分子量亦能夠藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定。

【0054】聚合物(B)的分子量分布(Mw/Mn)較佳為 1.0～20.0，更佳為 1.0～15.0，進一步較佳為 1.0～10.0，進一步更佳為 1.0～5.0，特佳為 1.0～2.0，特更佳為 1.0～1.5，極佳為 1.0～1.3。若 Mw/Mn 為前述範圍內，則得到之聚合物(B)的黏度的變異小而更佳。此外，分子量分布(Mw/Mn)意指藉由 GPC 的測定求出之標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量(Mw)/數量平均分子量(Mn)的比。

【0055】改性液狀二烯系聚合物(B)具有式(I)所示之改性基。



(I)

[式中，

R^1表示碳數1～10的伸烷基或伸苯基，

R^2表示氫原子或碳數1～2的烷基，

＊表示鍵結鍵]。

以下亦將該改性基稱為改性基(I)。聚合物(B)可以式(I)所示之1種的改性基進行改性，亦可以式(I)所示之2種以上的改性基進行改性。

【0056】式(I)中的R^1表示碳數1～10的伸烷基或伸苯基。

【0057】就碳數1～10的伸烷基而言，可列舉例如：亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基等。該伸烷基可為直鏈狀亦可為分支狀。伸烷基的碳數較佳為1～10，更佳為2～6。伸苯基為苯基環上具有2個鍵結鍵之2價的基，2個鍵結鍵可互相為鄰位、間位或對位的任一關係。伸苯基亦可為鍵結於苯基環上的碳原子之至少1個氫原子被碳數1～4的烷基取代而成之基。

【0058】式(I)中的R^1，從填料(C)的分散性提升的觀點來看，較佳為碳數2～6的伸烷基。

【0059】式(I)中的R^2表示氫原子或碳數1～2的烷基。碳數1～2的烷基為甲基或乙基。

【0060】式(I)中的R^2，從填料(C)與改性液狀二烯系聚合物的相互作用或反應性的觀點來看，較佳為氫原子。

【0061】式(I)中的＊表示鍵結鍵。認為該鍵結鍵較

佳為鍵結於改性液狀二烯系聚合物(B)的源自共軛二烯系單體之結構單元，更佳為鍵結於源自共軛二烯系單體之結構單元的源自側鏈乙烯基之部分，進一步較佳為鍵結於源自丁二烯之 1,2-鍵結單元的源自側鏈乙烯基之部分。較佳的一態樣中，認為該鍵結鍵係鍵結於源自丁二烯之結構單元，更佳為鍵結於源自 1,4-鍵結單元的乙烯基之部分或源自 1,2-鍵結單元的乙烯基之部分，進一步較佳為鍵結於源自 1,2-鍵結單元的乙烯基之部分，進一步更佳為鍵結於源自 1,2-鍵結單元的側鏈乙烯基之部分。從而，認為式(I)所示之改性基較佳為包含於聚合物(B)的側鏈。＊鍵結於源自側鏈乙烯基之部分時，認為側鏈乙烯基與提供式(I)所示之改性基之化合物會進行反應而鍵結，認為該側鏈乙烯基係藉由改性基的鍵結而成為單鍵(伸烷基)。

【0062】式(I)所示之改性基的結構，例如能夠由得到之聚合物的 NMR 分析所進行之結構分析、合成聚合物時使用之改性化合物的結構等進行分析。

【0063】式(I)所示之改性基的平均含有數，從提升橡膠組成物中之填料(C)的分散性、濕地抓地性及冰面抓地性之觀點、及聚合物(B)等的滲出抑制的觀點來看，每 1 分子的改性液狀二烯系聚合物較佳為 0.5～10，更佳為 0.5～7，進一步較佳為 0.5～5，進一步更佳為 1～5，特佳為 1～4.5。式(I)所示之改性基的平均含有數能夠藉由 ^{1}H-NMR 求出。

【0064】改性液狀二烯系聚合物(B)為包含源自共軛

二烯系單體之結構單元之聚合物，可為1種的共軛二烯系單體的均聚物，亦可為2種以上的共軛二烯系單體的共聚物，亦可為1種或2種以上的共軛二烯系單體與1種或2種以上的其他單體(例如芳香族乙烯基化合物等)的共聚物。從而，聚合物(B)可僅具有1種或2種以上的源自共軛二烯系單體(例如丁二烯)之結構單元，亦可除了源自共軛二烯系單體之結構單元之外，還具有源自芳香族乙烯基化合物之結構單元等。聚合物(B)為共聚物時，可為隨機共聚物，亦可為嵌段共聚物。

【0065】聚合物(B)從與改性基(I)的反應性的觀點來看，較佳為末端不具有羥基。該聚合物在末端是否具有羥基，能夠藉由JIS K 0070-1992的羥值的中和滴定法、紅外吸收光譜(IR)、^{1}H-NMR進行確認。

【0066】上述般的聚合物(B)在本發明的橡膠組成物中具有使填料(C)的分散性提升之效果，因此能夠使橡膠組成物或其交聯體的剛性、滾動阻力性、濕地抓地性及冰面抓地性提升。此外，此等特性亦被橡膠組成物所含之填料的種類、量、聚合物(B)的分子量影響，但有時此等係以橡膠組成所要求之各種目的而調整至期望的範圍。根據本發明的橡膠組成物，與含有具有相同程度的重量平均分子量之不屬於本發明中之改性的液狀二烯系聚合物之液狀二烯系聚合物，並含有相同程度的填料之橡膠組成物相比，能夠提供一種剛性、滾動阻力性、濕地抓地性及冰面抓地性有所提升之橡膠組成物。

【0067】

(改性液狀二烯系聚合物之製造方法)

上述的改性液狀二烯系聚合物之製造方法並未特別限定，但較佳為例如將丁二烯與因應需要所含之可與丁二烯共聚合之其他單體藉由例如溶液聚合法進行聚合來製造未改性的液狀二烯系聚合物，之後，使該未改性的液狀聚合物與改性化合物反應，製造改性液狀二烯系聚合物。

【0068】就溶液聚合法而言，能夠應用周知或依據周知之方法。例如，在溶劑中使用戚格勒系觸媒、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，因應需要在極性化合物的存在下，將包含丁二烯之單體進行聚合。

【0069】就溶劑而言，可列舉例如：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。

【0070】就可陰離子聚合的活性金屬而言，可列舉例如：鋰、鈉、鉀等鹼金屬；鈹、鎂、鈣、鍶、鋇等鹼土金屬；鑭、釹等鑭系稀土金屬等。可陰離子聚合的活性金屬之中較佳為鹼金屬及鹼土金屬，更佳為鹼金屬。

【0071】就可陰離子聚合的活性金屬化合物而言，較佳為有機鹼金屬化合物。就有機鹼金屬化合物而言，可列舉例如：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；二鋰甲烷、二鋰萘、1,4-二鋰丁烷、1,4-

二鋰-2-乙基環己烷、1,3,5-三鋰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較佳為有機鋰化合物，更佳為有機單鋰化合物。

【0072】有機鹼金屬化合物的使用量能夠因應改性液狀二烯系聚合物的目標之熔融黏度、分子量等進行適當設定，但相對於 100 質量份的全部單體而言通常以 0.01～3 質量份的量使用。

【0073】上述有機鹼金屬化合物亦能夠與二丁胺、二己胺、二苄胺等二級胺反應，作成有機鹼金屬醯胺來使用。

【0074】極性化合物係在陰離子聚合中通常用以不使反應失活而調整未改性液狀二烯系聚合物的微結構(例如：乙烯基含量)。就極性化合物而言，可列舉例如：二丁基醚、四氫呋喃、乙二醇二乙基醚等醚化合物；四甲基乙二胺、三甲胺等三級胺；鹼金屬烷氧化物、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 莫耳的量使用。

【0075】溶液聚合的溫度通常為 -80～150℃的範圍，較佳為 0～100℃的範圍，更佳為 10～90℃的範圍。聚合方式可為批次式或者連續式的任一者。

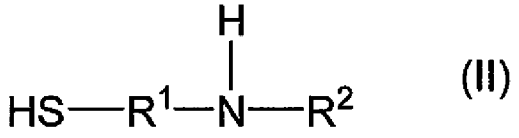
【0076】聚合反應能夠藉由聚合終止劑的添加而終止。就聚合終止劑而言，可列舉例如：甲醇、異丙醇等醇。能夠將得到之聚合反應液注入甲醇等不良溶劑中，使未改性的液狀二烯系聚合物析出、或將聚合反應液利用水清洗，分離後進行乾燥，藉此將未改性的液狀二烯

系聚合物分離。

【0077】可使這樣地進行而得到之未改性的液狀二烯系聚合物直接(在未進行加氫氫化之狀態下)與提供式(I)所示之官能基之化合物反應而進行改性，但亦可將得到之未改性的液狀二烯系聚合物所含之不飽和鍵的至少一部分加氫氫化後，與提供式(I)所示之官能基之化合物反應而進行改性。

【0078】未改性的液狀二烯系聚合物，從使式(I)所示之改性基的特性在更佳的狀態下發揮之點來看，例如較佳為並未以羥基等官能基進行改性。藉由未改性的液狀二烯系聚合物並未被其他官能基進行改性，有得到之改性液狀二烯系聚合物的穩定性更為優異的傾向。又，有改性液狀二烯系聚合物所含之式(I)所示之官能基對於填料(例如二氧化矽)的相互作用(例如反應性)更為優異的傾向。

【0079】藉由使未改性的液狀二烯系聚合物與例如式(II)所示之化合物(以下，亦稱為化合物(II))反應，能夠製造被上述式(I)所示之改性基改性而成之改性液狀二烯系聚合物。



(II)

[式(II)中的 R^1 及 R^2 分別與式(I)中的 R^1 及 R^2 同義]。

此外，亦可使未改性的液狀二烯系聚合物與 1 種的

化合物(II)反應，亦可使2種以上的化合物(II)反應。

【0080】藉由化合物(II)的巰基(-SH)對於未改性的液狀二烯系聚合物所含之碳-碳不飽和鍵進行自由基加成反應，而將上述的式(I)所示之官能基導入至聚合物。該自由基加成反應時，推測在未改性的液狀二烯系聚合物的進行1,2-鍵結之丁二烯單元所含之側鏈的碳-碳不飽和鍵會優先地發生自由基加成反應。

【0081】上述式(II)中的R^1及R^2的定義及具體例等與式(I)中的R^1及R^2的定義及具體例等相同。作為上述式(II)所示之具體的化合物，可列舉：2-胺基乙硫醇、2-甲基胺基乙硫醇、2-乙基胺基乙硫醇、2-二甲基胺基乙硫醇、2-二乙基胺基乙硫醇、對胺基硫酚、對甲基胺基硫酚、對二甲基胺基硫酚。

【0082】使式(II)所示之化合物加成至未改性的液狀二烯系聚合物之方法並未特別限定，能夠採用例如在未改性的液狀二烯系聚合物中添加式(II)所示之化合物、以及因應需要的自由基觸媒，在有機溶劑的存在下或不存在下進行加熱之方法。使用之自由基產生劑並無特別限制，能夠使用一般市售之有機過氧化物、偶氮系化合物、過氧化氫等。

【0083】就上述有機過氧化物而言，可列舉例如：甲基乙基酮過氧化物、環己酮過氧化物、3,3,5-三甲基環己酮過氧化物、甲基環己酮過氧化物、乙醯丙酮過氧化物、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)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、三級丁基氫過氧化物、異丙苯氫過氧化物、二異丙基苯氫過氧化物、對薄荷烷氫過氧化物、2,5-二甲基己烷 2,5-二氫過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧化物、二(三級丁基)過氧化物、三級丁基異丙苯過氧化物、二異丙苯過氧化物、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、2,5-己醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、過氧化琥珀酸、過氧化苯甲醯及其取代物、2,4-二氯苯甲醯基過氧化物、間甲苯醯基過氧化物、過氧化二碳酸二異丙酯、2-乙基己酸三級丁酯、過氧化二碳酸二-2-乙基己酯、過氧化碳酸二甲氧基異丙酯、過氧化二碳酸二(3-甲基-3-甲氧基丁基)酯、過氧化乙酸三級丁酯、過氧化三甲基乙酸三級丁酯、過氧化新癸酸三級丁酯、過氧化辛酸三級丁酯、過氧化 3,3,5-三甲基己酸三級丁酯、過氧化月桂酸三級丁酯、過氧化碳酸三級丁酯、過氧化苯甲酸三級丁酯、過氧化異丁酸三級丁酯、4,4-二(過氧化三級丁基)戊酸正丁酯、過氧化異丙基單碳酸三級己酯等。

【0084】就上述偶氮系化合物而言，可列舉例如：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-羥甲基丙腈)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、二甲基 2,2'-偶

氮雙(2-甲基丙酸酯)、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】就上述方法所使用之有機溶劑而言，一般可列舉：烴系溶劑、鹵化烴系溶劑。此等有機溶劑之中，較佳為正丁烷、正己烷、正庚烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯等烴系溶劑。

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

【0087】就此時使用之較佳的抗老化劑而言，可列舉例如：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'-硫代雙(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]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷(AO-80)、2,4-雙[(辛基硫基)甲基]-6-甲基酚(Irganox1520L)、2,4-雙[(十二基硫基)甲基]-6-甲基酚(Irganox1726)、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(SumilizerGS)、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(SumilizerGM)、6-三級丁基-4-[3-(2,4,8,10-四(三級丁基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜環庚三烯-6-基氧基)丙基]-2-甲基酚(SumilizerGP)、亞磷酸參(2,4-二(三級丁基)苯基)(Irgafos168)、3,3'-二硫代雙丙酸二(十八)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-哌啶基)癸二酸酯(LA-77Y)、N,N-二(十八基)羥胺(IrgastabFS042)、雙(4-三級辛基苯基)胺(Irganox5057)等。上述抗老化劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0088】抗老化劑的添加量相對於100質量份的未改性的液狀二烯系聚合物而言較佳為0～10質量份，更佳為0～5質量份。

【0089】改性液狀二烯系聚合物中，針對導入官能基之位置，可為聚合物鏈的末端，亦可為聚合物鏈的側鏈，但從能夠容易地導入複數個官能基之觀點來看，較佳為聚合物鏈的側鏈。又，上述官能基可單獨含有1種亦可含有2種以上。從而，改性液狀二烯系聚合物可為藉由1種改性化合物進行改性而成者，又，亦可以2種以上的改性化合物進行改性。

【0090】未改性的液狀二烯系聚合物與改性化合物的混合比例係例如以每1分子的改性液狀二烯系聚合物的平均官能基數成為期望的值的方式進行適當設定即可，但較佳為例如以未改性的液狀二烯系聚合物與改性化合物(例如化合物(II))的質量比(未改性的液狀二烯系聚合物/改性化合物)成為0.3～50的方式進行混合。

【0091】就製造具有特定的性狀之改性液狀二烯系聚合物之方法而言，使將改性化合物(例如化合物(II))進行自由基加成之反應在適當的反應溫度以充分的反應時間進行反應是有效的。例如，使改性化合物加成至未

改性的液狀二烯系聚合物之反應中之溫度較佳為 10～200℃，更佳為 50℃～180℃。又，反應時間較佳為 1～200 小時，更佳為 1～100 小時，進一步較佳為 1～50 小時。

【0092】從將液狀二烯系聚合物的熔融黏度、分子量分布(Mw/Mn)等調整至上述的範圍內之觀點來看，較佳為在改性反應時添加自由基觸媒，將反應溫度設為低溫且以短時間進行。

【0093】

(填料(C))

本發明的橡膠組成物含有至少 1 種的填料(C)。就填料(C)而言，可列舉例如：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、玻璃中空球等無機填料；樹脂粒子、木粉、及軟木粉等有機填料等。藉由在橡膠組成物中包含這樣的填料，能夠進行機械強度、耐熱性、或耐候性等物性的改善、硬度的調整、橡膠的增量。從機械強度或剛性的提升等物性的改善、濕地抓地性及冰面抓地性的提升等觀點來看，上述填料(C)之中，較佳為碳黑及二氧化矽。此等填料(C)可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。就填料(C)而言，較佳為選自由碳黑及二氧化矽組成之群組中之至少 1 種。

【0094】就碳黑而言，可列舉例如：爐黑、槽黑、熱碳黑、乙炔黑、及科琴黑等。從交聯速度、機械強度提升的觀點來看，此等碳黑之中，較佳為爐黑。此等碳

黑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0095】就碳黑的平均粒徑而言，從使分散性、機械強度、硬度等提升之觀點來看較佳為5～100nm，更佳為5～80nm，進一步較佳為5～70nm，進一步更佳為5～25nm。此外，碳黑的平均粒徑能夠藉由利用穿透型電子顯微鏡測定粒子的直徑並算出其平均值而求出。

【0096】就爐黑的市售品而言，可列舉例如：三菱化學股份有限公司「DIABLACK」、Tokai Carbon股份有限公司製「Seast」等。就乙炔黑的市售品而言，可列舉例如：電氣化學工業股份有限公司製「DENKA BLACK」等。就科琴黑的市售品而言，可列舉例如：LION股份有限公司製「ECP600JD」等。

【0097】碳黑從使對於固體橡膠(A)的潤濕性、分散性等提升之觀點來看，亦可進行：利用硝酸、硫酸、鹽酸或此等的混合酸等所進行之酸處理、在空氣存在下的利用熱處理所進行之表面氧化處理。又，從本發明的橡膠組成物及由該組成物得到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在2,000～3,000℃進行熱處理。此外，就石墨化觸媒而言，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：正硼酸、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)、其他硼化合物。

【0098】碳黑亦能夠藉由粉碎等調整粒度後使用。碳黑的粉碎中，能夠使用高速旋轉粉碎機(鎚磨機、針

磨機、籠式磨機)、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。

【0099】就二氧化矽而言，能夠列舉：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。此等二氧化矽之中，從使加工性、機械強度及耐磨耗性進一步提升之觀點來看，較佳為濕式二氧化矽。此等二氧化矽可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0100】二氧化矽的平均粒徑，從提升加工性、滾動阻力性能、機械強度、及耐磨耗性之觀點來看，較佳為0.5～200nm，更佳為5～150nm，進一步較佳為10～100nm，進一步更佳為10～50nm。此外，二氧化矽的平均粒徑能夠藉由利用穿透型電子顯微鏡測定粒子的直徑，並算出其平均值而求出。

【0101】橡膠組成物從橡膠組成物及其交聯物的滾動阻力性能提升等觀點來看，作為填料(C)，較佳為包含碳黑及/或二氧化矽，更佳為包含二氧化矽。又，橡膠組成物亦較佳為包含平均粒徑為5～100nm的碳黑及/或平均粒徑為0.5～200nm的二氧化矽。

【0102】本發明的較佳的一態樣之橡膠組成物中，填料(C)相對於100質量份的固體橡膠(A)之含量為30～150質量份。填料(C)的含量為30質量%以上時，在橡膠組成物的耐磨耗性的觀點為較佳，為150質量%以下時，在橡膠組成物的抓地性的觀點為較佳。填料(C)的

含量較佳為33～140質量份，更佳為35～130質量份，進一步較佳為40～120質量份，進一步更佳為50～110質量份，極佳為60～100質量份。若填料(C)的含量為前述範圍內，則加工性、滾動阻力性能、機械強度及耐磨耗性會提升。

【0103】填料(C)中之二氧化矽及碳黑以外的填料的量並未特別限定，相對於100質量份的固體橡膠(A)而言例如可為0～120質量份，較佳為0～90質量份，更佳為0～80質量份，進一步較佳為0～70質量份。

【0104】橡膠組成物所含之固體橡膠(A)、改性液狀二烯系聚合物(B)、及填料(C)的合計質量，從橡膠組成物的穩定性的觀點來看，相對於橡膠組成物的總量而言較佳為70～100質量%，更佳為80～100質量%，進一步較佳為85～100質量%。

【0105】橡膠組成物除了固體橡膠(A)、改性液狀二烯系聚合物(B)、及填料(C)之外，為了將橡膠交聯，亦可進一步含有交聯劑(D)。就交聯劑(D)而言，可列舉例如：硫、硫化合物、氧、有機過氧化物、酚樹脂、胺基樹脂、醌及醌二肟衍生物、鹵素化合物、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。就硫化合物而言，可列舉例如：味啉二硫化物、及烷基酚二硫化物等。就有機過氧化物而言，可列舉例如：環己酮過氧化物、乙醯乙酸甲酯過氧化物、過氧化異丁酸三級丁酯、過氧化苯甲酸三級丁酯、過氧化苯甲醯、月桂醯基過氧化物、二異丙苯過氧

化物、二(三級丁基)過氧化物、及 1,3-雙(過氧化三級丁基異丙基)苯等。此等交聯劑(D)可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。上述交聯劑(D)從交聯物的力學物性的觀點來看，相對於 100 質量份的固體橡膠(A)而言較佳為以 0.1～10 質量份的量含有，更佳為以 0.5～10 質量份的量含有，進一步較佳為以 0.8～5 質量份的量含有。

【0106】橡膠組成物例如含有硫、硫化合物等作為用以將橡膠交聯(硫化)之交聯劑(D)時，亦可進一步含有硫化促進劑(E)。就硫化促進劑(E)而言，可列舉例如：胍系化合物、次磺醯胺系化合物、噻唑系化合物、秋蘭姆(thiuram)系化合物、硫脲系化合物、二硫代胺甲酸系化合物、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)相對於 100 質量份的固體橡膠(A)而言較佳為以 0.1～15 質量份的量含有，更佳為以 0.1～10 質量份的量含有。

【0107】橡膠組成物中例如含有作為用以將橡膠交聯(硫化)之交聯劑(D)的硫、硫化合物等時，該橡膠組成物亦可進一步含有硫化助劑(F)。就硫化助劑(F)而言，可列舉例如：硬脂酸等脂肪酸、鋅白等金屬氧化物、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)的量相對於 100 質量份的固體橡膠(A)而言較佳為 0.1～15 質量份，更佳為 1～10 質量份。

【0108】橡膠組成物含有二氧化矽作為填料(C)時，該橡膠組成物較佳為進一步含有矽烷偶合劑。就矽烷偶合劑而言，可列舉例如：硫化物系化合物、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。

【0109】就硫化物系化合物而言，可列舉例如：雙(3-三乙氧基矽基丙基)四硫化物、雙(2-三乙氧基矽基乙基)四硫化物、雙(3-三甲氧基矽基丙基)四硫化物、雙(2-三甲氧基矽基乙基)四硫化物、雙(3-三乙氧基矽基丙基)三硫化物、雙(3-三甲氧基矽基丙基)三硫化物、雙(3-三乙氧基矽基丙基)二硫化物、雙(3-三甲氧基矽基丙基)二硫化物、3-三甲氧基矽基丙基-N,N-二甲基硫代胺甲醯基四硫化物、3-三乙氧基矽基丙基-N,N-二甲基硫代胺甲醯基四硫化物、2-三甲氧基矽基乙基-N,N-二甲基硫代胺甲醯基四硫化物、3-三甲氧基矽基丙基苯并噻唑四硫化物、3-三乙氧基矽基丙基苯并噻唑四硫化物、3-三乙氧基矽基丙基甲基丙烯酸酯一硫化物、3-三甲氧基矽基丙基甲基丙烯酸酯一硫化物、3-辛醯基硫基-1-丙基三乙氧基矽烷等。

【0110】就巰基系化合物而言，可列舉例如：3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-硫基丙基三乙氧基矽烷、2-巰基乙基三甲氧基矽烷、及2-硫基乙基三乙氧基矽烷等。

【0111】就乙烯基系化合物而言，可列舉例如：乙烯基三乙氧基矽烷、及乙烯基三甲氧基矽烷等。

【0112】就胺基系化合物而言，可列舉例如：3-胺

基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)胺基丙基三乙氧基矽烷、及3-(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷等。

【0113】就環氧丙氧基系化合物而言，可列舉例如：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。

【0114】就硝基系化合物而言，可列舉例如：3-硝基丙基三甲氧基矽烷、及3-硝基丙基三乙氧基矽烷等。

【0115】就氯系化合物而言，可列舉例如：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。

【0116】就其他化合物而言，可列舉例如：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。

【0117】此等矽烷偶合劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。此等矽烷偶合劑之中，從添加效果大的觀點及成本的觀點來看，較佳為雙(3-三乙氧基矽基丙基)二硫化物、雙(3-三乙氧基矽基丙基)四硫化物、及3-巰基丙基三甲氧基矽烷。

【0118】上述矽烷偶合劑的量相對於100質量份的二氧化矽而言較佳為0.1～30質量份，更佳為0.5～20質量份，進一步較佳為1～15質量份。若矽烷偶合劑的含量為前述範圍內，則分散性、偶合效果、補強性、耐磨耗性會提升。

【0119】本發明的較佳的一態樣之橡膠組成物包含至少 1 種的樹脂。就樹脂而言，能夠使用合成樹脂或天然樹脂。此等樹脂可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0120】就合成樹脂而言，可列舉石油系樹脂，能夠使用藉由將 C5 餾分、C9 餾分、C5 餾分的純化成分、C9 餾分的純化成分、或由此等餾分或者純化成分的混合物構成之原料進行聚合而得到之寡聚物。又，亦能夠使用將這樣地進行而得到之寡聚物進行氫化等改性而成者。就 C5 餾分而言，可列舉：環戊二烯、二環戊二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯及環戊烯等。就 C9 餾分而言，可列舉：苯乙烯、烯丙基苯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、β-甲基苯乙烯及茚等。另外，亦能夠使用烷基酚樹脂、二甲苯樹脂。

【0121】就天然樹脂而言，能夠使用松香系樹脂或萜烯系樹脂。松香系樹脂為由松得到之樹脂，主要成分為松脂酸與其異構物的混合物。又，亦包含此等的進行酯化、聚合、氫化等改性而成者。未改性的松香系樹脂可列舉：妥爾松香(tall rosin)、脂松香(gum rosin)、及木松香等。又，可列舉：聚合松香、不均勻化松香、氫化松香、馬來酸改性松香、富馬酸改性松香及此等的進行酯化、以及加氫氫化等改性而成者。萜烯系樹脂為將包含萜烯系單體之原料進行聚合而得到之寡聚物。亦包含將該寡聚物進行氫化等改性而成之寡聚物。就萜烯系

單體而言，可列舉：具有單萜、倍半萜、二萜等作為基本骨架之 α-蒎烯、β-蒎烯、二戊烯、蒈烯、月桂油烯、別羅勒萜(allo-ocimene)、羅勒萜、α-水芹烯(α-phellandrene)、α-萜品烯、γ-萜品烯、萜品油烯、1,8-桉樹腦、1,4-桉樹腦、α-萜品醇、β-萜品醇、γ-萜品醇、檜烯、對薄荷二烯類、萜烯類等。又，亦可包含可與萜烯系單體共聚合的苯并呋喃(C_8H_6O)等苯并呋喃系單體、乙烯基芳香族化合物、酚系單體等，亦包含將得到之寡聚物進行氫化等改性而成者。

【0122】上述的橡膠組成物中之樹脂的量相對於 100 質量份的固體橡膠而言較佳為 0～400 質量份，更佳為 0～200 質量份，進一步較佳為 0～150 質量份。橡膠組成物包含樹脂時，變得可對於橡膠組成物賦予黏著性、或使加工性提升而使橡膠的滑動性變得良好。

【0123】橡膠組成物在不阻礙本發明的效果之範圍，亦可以加工性、流動性等的改良作為目的，因應需要含有矽油、芳香油、TDAE(經處理蒸餾芳香萃取物(Treated Distilled Aromatic Extracts))、MES(輕度萃取溶劑化物(Mild Extracted Solvates))、RAE(殘餘芳香萃取物(Residual Aromatic Extracts))、石蠟油、環烷油等加工油、苯并呋喃-茚系樹脂等樹脂成分作為軟化劑。橡膠組成物含有上述加工油作為軟化劑時，其含量相對於 100 質量份的固體橡膠(A)而言較佳為比 50 質量份少。

【0124】橡膠組成物在不阻礙本發明的效果之範

圍，亦可以耐候性、耐熱性、耐氧化性等的提升作為目的，因應需要含有抗老化劑、蠟、抗氧化劑、潤滑劑、光穩定劑、防焦劑、加工助劑、顏料、色素等著色劑、阻燃劑、抗靜電劑、消光劑、抗黏連劑、紫外線吸收劑、脫模劑、發泡劑、抗菌劑、防黴劑、香料等添加劑。就抗氧化劑而言，可列舉例如：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。就抗老化劑而言，可列舉例如：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。

【0125】

(橡膠組成物之製造方法)

橡膠組成物之製造方法只要能夠將上述各成分均勻地混合則並未特別限定。就橡膠組成物的製造所使用之裝置而言，可列舉例如：捏合機、布拉本德機(Brabender)、班布里混合機、密閉混合機等切線式或嚙合式的密閉式混練機、單螺桿擠出機、雙螺桿擠出機、混合輥、及滾筒等。上述橡膠組成物的製造通常能夠在70～270℃的溫度範圍進行。

【0126】

(交聯物)

藉由將上述的橡膠組成物進行交聯，能夠得到交聯物。橡膠組成物的交聯條件能夠因應其用途等進行適當設定。例如，以硫或硫化合物作為交聯劑，將橡膠組成

物放入模具並加熱以進行交聯(硫化)時，能夠將交聯溫度通常設為 120～200℃，將加壓條件通常設為 0.5～2.0MPa，進行交聯(硫化)。

【0127】源自交聯物中的改性液狀二烯系聚合物(B)的萃取率較佳為 20 質量%以下，更佳為 15 質量%以下，進一步較佳為 10 質量%以下。此外，上述萃取率能夠將 2g 的交聯物浸漬於 400mL 的甲苯中，由在 23℃48 小時後萃取至甲苯中之改性液狀二烯系聚合物(B)的量算出。

【0128】上述橡膠組成物及該橡膠組成物的交聯物亦能夠作為輪胎的至少一部分使用。這樣地進行而得到之輪胎係填料(C)的分散狀態成為理想的狀態(例如，潘恩效應(Payne effect)充分地減少)，因此滾動阻力性能優異，耐磨耗性良好，抓地性(濕地抓地性及/或冰面抓地性)優異。又，本發明的較佳的一態樣中，能夠抑制改性液狀二烯系聚合物的滲出，穩定性優異。本發明亦提供包含本發明的橡膠組成物及/或該橡膠組成物的交聯物之輪胎橡膠組成物。

【0129】就能夠使用上述橡膠組成物及該橡膠組成物的交聯物之輪胎的部位而言，可列舉例如：胎面(tread)(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(襯墊等)、輪圈緩衝墊(rim cushion)、胎圈填充膠(bead filler)、胎圈隔離膠(bead insulation)、胎圈三角膠(bead apex)、搭接部三角膠(clinch apex)、帶束(belt)、帶束

緩衝墊、緩衝層(breaker)、緩衝層緩衝墊、胎圈包布(chafer)、胎圈包布墊(chafer pad)、三角膠條(strip apex)等。

【0130】就能夠使用上述橡膠組成物及該橡膠組成物的交聯物之輪胎而言，可列舉例如：充氣輪胎、非充氣輪胎等。其中較佳為充氣輪胎。

例如，能夠合適地作為夏季用輪胎(夏季胎)、冬季用輪胎(無釘胎、雪胎、釘胎等)使用。輪胎可使用於客車用輪胎、大型客車用輪胎、大型SUV用輪胎、卡車、巴士等的高荷重用輪胎、輕型卡車輪胎、摩托車用輪胎、失壓續跑輪胎、競賽用輪胎(高性能輪胎)等。

【0131】上述橡膠組成物及該橡膠組成物的交聯物亦可使用於輪胎以外，例如能夠作為包裝、薄片構件、軟管、帶束、橡膠織物、鞋類、黏接著劑等使用。

[實施例]

【0132】以下，藉由實施例進一步詳細地說明本發明，但本發明並未被此等實施例所限定。

【0133】未改性液狀二烯系聚合物及改性液狀二烯系聚合物的物性值之測定方法係如以下。

【0134】

<重量平均分子量、數量平均分子量、及分子量分布>

改性液狀二烯系聚合物的重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)、及分子量分布(Mw/Mn)係藉由GPC(凝膠滲透層析法)以標準聚苯乙烯換算分子量求出。測定裝置及條件係如以下。

・裝置　　：東曹股份有限公司製 GPC 裝置「HLC-8320GPC」

・分離管柱　　：東曹股份有限公司製「TSKgelSuperHZ4000×2」

・溶析液　　：四氫呋喃

・溶析液流量　　：0.35mL/分鐘

・樣品濃度　　：5mg/10mL

・管柱溫度　　：40℃

【0135】

<順-1,4-鍵結單元的量/反-1,4-鍵結單元的量>

藉由傅立葉轉換紅外分光光度計(FT-IR)測定將30mg的各改性液狀二烯系聚合物利用10mL的二硫化碳溶解而成者。由檢測出之源自1,2-鍵結的吸收峰吸光度(A_V)、源自順-1,4-鍵結的吸收峰吸光度(A_C)、源自反-1,4-鍵結的吸收峰吸光度(A_T)、及Morero的吸光係數，使用計算式(i)求出組成比。

計算式(i)

順-1,4-鍵結(C)・・・$1.7455 * A_C - 0.0151 * A_V$

反-1,4-鍵結(T)・・・$0.4292 * A_T - 0.0129 * A_V - 0.0454 * A_C$

1,2-鍵結(V)・・・$0.3746 * A_V - 0.007 * A_C$

順-1,4-鍵結的比例(%)$= C/(C+V+T) * 100$

反-1,4-鍵結的比例(%)$= T/(C+V+T) * 100$

1,2-鍵結的比例(%)$= V/(C+V+T) * 100$

【0136】

<式(I)所示之改性基的平均含有數>

首先，將 50mg 的各未改性液狀二烯系聚合物溶解於 1mL 的氘代氯仿，使用 Bruker 公司製「AVANCE 400Nanobay」(400MHz)，以累積次數 128 次測定 ^{1}H-NMR(測定 1)。接著，將 50mg 的各改性液狀二烯系聚合物溶解於 1mL 的氘代氯仿，使用 Bruker 公司製「AVANCE 400Nanobay」(400MHz)，以累積次數 128 次測定 ^{1}H-NMR(測定 2)。

在測定 1 所得到之 ^{1}H-NMR 的光譜中，求出源自 1,2-鍵結之波峰、與源自 1,2-鍵結及 1,4-鍵結之波峰的波峰積分值。接著，在測定 2 所得到之 ^{1}H-NMR 的光譜中，利用測定 1 所得到之波峰積分值，由源自 1,2-鍵結的波峰、源自 1,4-鍵結的波峰及源自 2-胺基乙硫醇的波峰積分值的比，計算各自的存在比(X,Y,Z)(莫耳比)。

由重量平均分子量假設構成二烯系聚合物之單體數，藉由下式求出胺改性液狀二烯系聚合物中的官能基量的概算值。

每一分子的平均官能基數(個/聚合物)＝單體數＊(Z/(X+Y))

【0137】

<鍵結有改性基之結構單元的量/具有乙烯基之 1,2-鍵結單元的量>

依據構成各改性液狀二烯系聚合物之單體的分子量及改性液狀二烯系聚合物的重量平均分子量，求出構成各改性液狀二烯系聚合物之單體數的概算值，概算各鍵

結單元的數量。依據此等與改性基的平均含有數，算出包含改性基之結構單元相對於源自丁二烯之結構單元的總量(在本實施例及比較例的情況下，為包含 1,4-鍵結單元、具有乙烯基之 1,2-鍵結單元及改性基之結構單元的總量)之比例(莫耳%)。又，依據未改性液狀二烯系聚合物的 1,2-鍵結單元的量，算出具有乙烯基之 1,2-鍵結單元相對於改性液狀二烯系聚合物中之源自丁二烯之結構單元的總量之比例(莫耳%)。

【0138】

<熔融黏度>

藉由布氏型黏度計(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.製)測定未改性的液狀二烯系聚合物在 38℃之熔融黏度。

【0139】

1.未改性液狀二烯系聚合物的合成

[製造例 1：二烯系聚合物 1 的合成]

將充分地乾燥之 3L 高壓釜進行氮氣取代，進料 955g 的己烷及 21g 的正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)，升溫至 60℃後，在攪拌條件下逐次添加 770g 的丁二烯並進行聚合。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到之聚合物溶液中添加水並攪拌，利用水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後的聚合物溶液在 140℃進行真空乾燥 3 小時，得到由丁二烯均聚物構成之未改性的液狀二烯系聚合物 1。

【0140】

[製造例2：二烯系聚合物2的合成]

將充分地乾燥之容量3L高壓釜進行氮氣取代，進料510g的環己烷及85g的正丁基鋰(17質量%己烷溶液)並升溫至50℃後，添加5g的N,N,N',N'-四甲基乙二胺，一邊以成為50℃的方式控制聚合溫度一邊在攪拌條件下逐次添加1270g的丁二烯並進行聚合。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到之聚合物溶液中添加水並攪拌，利用水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後的聚合物溶液在70℃進行真空乾燥24小時，得到由丁二烯均聚物構成之未改性的液狀二烯系聚合物2。

【0141】依照上述的方法測定如上述般進行而得到之未改性的液狀二烯系聚合物1及2的重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、1,4-鍵結單元中之順-1,4-鍵結單元的比例及反-1,4-鍵結單元的比例、以及熔融黏度。將得到之結果示於表1。又，未改性的聚合物1及2的源自丁二烯之結構單元的量相對於聚合物的總量而言為100質量%。

[表1]

		單體	Mw	Mn	Mw/Mn	1,4-鍵結單元中之比例(莫耳%)		熔融黏度 (Pa・s)
						順-1,4-鍵結單元	反-1,4-鍵結單元	
聚合物	1	丁二烯	28000	25500	1.1	42	58	30～50
	2	丁二烯	4800	4600	1.05	40	60	4～6

【0142】

2.改性液狀二烯系聚合物的合成

[製造例3：改性液狀二烯系聚合物1-1的合成]

將充分地乾燥之容量1L高壓釜進行氮氣取代，進料597g的未改性的液狀二烯系聚合物1，一邊在80℃攪拌3小時一邊進行氮氣脫氣。添加1.5g的1,1-雙(過氧化三級己基)環己烷與5.1g的2-胺基乙硫醇，在110℃反應8小時，得到胺改性液狀二烯系聚合物1-1。

【0143】

[製造例4：改性液狀二烯系聚合物1-2的合成]

將充分地乾燥之容量1L高壓釜進行氮氣取代，進料605g的未改性的液狀二烯系聚合物1，一邊在80℃攪拌3小時一邊進行氮氣脫氣。添加1.9g的1,1-雙(過氧化三級己基)環己烷與12.7g的2-胺基乙硫醇，在110℃反應8小時。之後將反應產物溶解於500g的環己烷，將溶液注入3000g的甲醇中進行再沉澱以得到胺改性液狀二烯系聚合物1-2。

【0144】

[製造例5：改性液狀二烯系聚合物1-3的合成]

將充分地乾燥之容量1L高壓釜進行氮氣取代，進料436g的未改性的液狀二烯系聚合物1與187g的甲苯，在40℃攪拌以作成均勻的聚合物溶液後進行氮氣脫氣3小時。添加1.6g的1,1-雙(過氧化三級己基)環己烷與10.1g的2-胺基乙硫醇，在110℃反應8小時。之後將反應溶液注入2000g的甲醇中進行再沉澱，得到改性

液狀二烯系聚合物 1-3。

【0145】

[製造例 6：改性液狀二烯系聚合物 2-1 的合成]

將充分地乾燥之容量 1L 高壓釜進行氮氣取代，進料 607g 的未改性的液狀二烯系聚合物 2，一邊在 60℃攪拌 3 小時一邊進行氮氣脫氣。添加 0.9g 的 1,1-雙(過氧化三級己基)環己烷與 37.1g 的 2-胺基乙硫醇，在 110℃反應 8 小時。之後將反應產物溶解於 500g 的環己烷，將溶液注入 3000g 的甲醇中進行再沉澱，得到改性液狀二烯系聚合物 2-1。

【0146】

[製造例 7：改性液狀二烯系聚合物 2-2 的合成]

將充分地乾燥之容量 1L 高壓釜進行氮氣取代，進料 376g 的未改性的液狀二烯系聚合物 2 與 254g 的甲苯，在 40℃攪拌以作成均勻的聚合物溶液後進行氮氣脫氣 3 小時。添加 1.4g 的 1,1-雙(過氧化三級己基)環己烷與 47.1g 的 2-胺基乙硫醇，在 110℃反應 8 小時。之後，將反應溶液注入 2000g 的甲醇中進行再沉澱，得到改性液狀二烯系聚合物 2-2。

【0147】

[製造例 8：改性液狀二烯系聚合物 2-3 的合成]

將充分地乾燥之容量 1L 高壓釜進行氮氣取代，進料 125g 的未改性的液狀二烯系聚合物 2 與 500g 的甲苯，在 40℃攪拌以作成均勻的聚合物溶液後進行氮氣脫氣 3 小時。添加 4.2g 的 1,1-雙(過氧化三級己基)環己烷

與 17.7g 的 2-胺基乙硫醇，在 110℃反應 8 小時。之後將反應溶液注入 2500g 的甲醇中進行再沉澱，得到改性液狀二烯系聚合物 2-3。

【0148】依照上述的方法測定如上述般進行而製造之改性液狀二烯系聚合物 1-1～1-3 及 2-1～2-3 的重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、具有乙烯基之 1,2-鍵結單元的比例、順-1,4-鍵結單元的比例、反-1,4-鍵結單元的比例、式(1)所示之改性基的平均含有數、以及包含式(1)所示之改性基之結構單元的比例。將得到之結果示於表 2。此外，表 2 中，比例(a)為各鍵結單元相對於改性液狀二烯系聚合物的源自丁二烯之結構單元的總量之比例(莫耳%)，比例(b)為各鍵結單元相對於改性液狀二烯系聚合物的 1,4-鍵結單元的總量之比例(莫耳%)。又，式(1)所示之改性基的結構係 $R^1 = C_2H_4$、$R^2 = H$。

【0149】

[表 2]

		Mw	Mn	Mw/Mn	比例(a)				比例(b)		改性基的平均含有數
					順-1,4-鍵結單元	反-1,4-鍵結單元	具有乙烯基之 1,2-鍵結單元	包含改性基之結構單元	順-1,4-鍵結單元	反-1,4-鍵結單元	
胺改性二烯系聚合物	1-1	24,000	20,900	1.15	36.5	51.4	9.7	2.4	42	58	0.8
	1-2	22,100	18,900	1.17	36.5	51.4	9.3	2.8	42	58	1.8
	1-3	21,200	17,700	1.20	36.5	51.4	9.0	3.1	42	58	2.4
	2-1	5,500	5,340	1.03	14.0	21.0	61.0	4.0	40	60	1.7
	2-2	5,600	5,280	1.06	14.0	21.0	60.0	5.0	40	60	2.3
	2-3	5,600	5,190	1.08	14.0	21.0	56.0	9.0	40	60	4.1

【0150】

<固體橡膠>

溶液聚合苯乙烯丁二烯橡膠：HPR355(ENEOS

Material 股份有限公司製，在末端導入烷氧基矽基，苯乙烯含量 28 質量%，乙烯基含量 56 質量%)

STR20：泰國產天然橡膠

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

【0151】

<二氧化矽/矽烷偶合劑>

二氧化矽：ULTRASIL7000GR(日本贏創製，濕式二氧化矽，平均粒徑 14nm)

矽烷偶合劑：Si-75(日本贏創製)

【0152】

<碳黑>

N220：DIABLACK I(三菱化學股份有限公司製，平均粒徑 23nm)

【0153】

<塑化劑>

TDAE：VivaTec500(H&R 公司製)

【0154】

<其他成分>

鋅白：ZnO(堺化學工業股份有限公司製)

硬脂酸：Lunac S-20(花王股份有限公司製)

蠟：Suntite S(精工化學股份有限公司製)

抗老化劑：Nocrac 6C(大內新興化學工業股份有限公司製)

硫化劑：不溶性硫 Mucron OT-20(四國化成工業股

份有限公司製)

硫化促進劑1：Nocceler CZ(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)

【0155】

[實施例1～10及比較例1～6：橡膠組成物的製造]

依照表3～表5所記載之摻合比例(質量份)，將固體橡膠、聚合物、填料、塑化劑、矽烷偶合劑、鋅白、硬脂酸、蠟及抗老化劑分別投入密閉式班布里混合機並以起始溫度60℃、樹脂溫度成為145～160℃的方式進行混練6～8分鐘後，取出至混合機外並冷卻至室溫。接著，將該混合物再次放入密閉式班布里混合機，以起始溫度90℃、樹脂溫度成為150℃的方式進行混練4～6分鐘後，取出至混合機外並冷卻至室溫。

將得到之混合物進一步再次放入班布里混合機，添加硫化劑及硫化促進劑並以起始溫度50℃、到達溫度成為75～95℃的方式進行混練75秒，藉此得到橡膠組成物。

又，將得到之橡膠組成物進行加壓成形(150～170℃，30～50分鐘)以製作硫化橡膠片(厚度2mm)，依據下述的方法來評價物性。此外，各評價的測定方法係如以下。將得到之各評價結果示於表3～表5。

【0156】

<剛性>

從實施例及比較例所製作之橡膠組成物的薄片切出縱 40mm×橫 5mm 的試驗片，使用 GABO 公司製動態黏彈性測定裝置，藉由測定溫度 60℃、頻率 10Hz、靜態應變 10%、動態應變 2%的條件測定儲存模數(E')，作為剛性的指標。此外，實施例 1～3、實施例 4、實施例 5～6、實施例 7～8、及實施例 9～10 為分別將比較例 1、比較例 2、比較例 3、比較例 4、及比較例 5 設為 100 時的相對值，示於表 3～表 5。數值越高表示剛性越高。

【0157】

<滾動阻力性能>

從實施例及比較例所製作之橡膠組成物的薄片切出縱 40mm×橫 5mm 的試驗片，使用 GABO 公司製動態黏彈性測定裝置，藉由測定溫度 60℃、頻率 10Hz、靜態應變 10%、動態應變 2%的條件測定 tanδ，將得到之結果的倒數作為滾動阻力性能的指標。此外，為了以包含相同程度的分子量的聚合物(B)，並含有相同程度的量的填料之系統進行比較，實施例 1～3、實施例 4、實施例 5～6、實施例 7～8、及實施例 9、實施例 10 為分別將比較例 1、比較例 2、比較例 3、比較例 4、及比較例 5、比較例 6 的 tanδ 的倒數設為 100 時之 tanδ 的倒數的相對值，示於表 3～表 5 作為滾動阻力性能。數值越高表示橡膠組成物的滾動阻力性能越良好。

【0158】

<濕地抓地性能>

將實施例及比較例所製作之橡膠組成物進行加壓成

形，製作圓柱形的摩擦係數測定用試驗片(寬度 16mm，直徑 80mm)。藉由下述的條件測定濕潤路面摩擦係數，將得到之摩擦係數的最大值作為指標。此外，表 3～表 5 所示之結果，實施例 1～3、實施例 4、實施例 5～6、實施例 7～8、及實施例 9、實施例 10 為分別將比較例 1、比較例 2、比較例 3、比較例 4、及比較例 5、比較例 6 設為 100 時的相對值。數值越高表示橡膠組成物的濕地抓地性能越良好。

〔測定裝置及測定條件〕

・裝置：上島製作所股份有限公司製 RTM 摩擦試驗機

・測定溫度：20℃

・路面：NORITAKE COATED ABRASIVE 股份有限公司製，METABRIT，粒度 120，磨粒 A

・路面供給水量：0.5L/min

・路面供給水溫：20℃

・速度：30km/hrs

・荷重：50N

・滑移比：0～40%

【0159】

<冰面抓地性能>

將實施例及比較例所製作之橡膠組成物進行加壓成形，製作圓柱形的摩擦係數測定用試驗片(寬度 16mm，直徑 80mm)。藉由下述的條件測定冰上摩擦係數，將得到之摩擦係數的最大值作為指標。此外，表 3～表 5 所

示之結果，實施例1～3、實施例4、實施例5～6、實施例7～8、實施例9、及實施例10為分別將比較例1、比較例2、比較例3、比較例4、比較例5、及比較例6設為100時的相對值。數值越高表示橡膠組成物的冰面抓地性能越良好。

〔測定裝置及測定條件〕

・裝置：上島製作所股份有限公司製 RTM 摩擦試驗機

・測定溫度：-10℃

・路面：冰

・速度：30km/hrs

・荷重：50N

・滑移比：0～40%

【0160】

<滲出抑制效果>

從將實施例及比較例所製作之橡膠組成物進行加壓成形而得到之硫化橡膠片衝孔3個Φ32mm的圓形試驗片，測定各自的重量(m1)。準備容積足以使試驗片完全浸漬的甲苯，將試驗片在室溫浸漬48小時。之後，取出試驗片並在真空乾燥機內乾燥12小時，測定乾燥後的試驗片的重量(m2)。將得到之重量測定值(m1、m2)代入計算式(ii)，求出萃取率。

計算式(ii)：

萃取率(%)＝(m1-m2)/m1＊100

為了確認改性液狀二烯系聚合物所致之滲出抑制的

效果，算出實施例及比較例中之萃取率的倒數，實施例1～3、實施例4、實施例5～6、實施例7～8、實施例9、實施例10為分別將比較例1、比較例2、比較例3、比較例4、比較例5、比較例6的萃取率的倒數設為100時之萃取率的倒數的相對值，示於表3～表5作為滲出抑制效果。數值越高萃取物越少，表示滲出抑制效果越高。

【0161】[表 3]

			比較例 1	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 2	實施例 4	比較例 3	實施例 5	實施例 6
固體橡膠(A)		HPR355	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		STR20	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		BR01	30	30	30	30	30	30	30	30	30
填料(B)	二氧化矽	7000GR	90	90	90	90	45	45	45	45	45
	碳黑	N220	0	0	0	0	45	45	45	45	45
塑化劑		TDAE	15	15	15	15	15	15	15	15	15
未改性液狀二烯系聚合物		二烯系聚合物 1					15				
		二烯系聚合物 2	15						15		
改性液狀二烯系聚合物(B)		1-1						15			
		1-2									
		1-3									
		2-1				15					15
		2-2			15						
		2-3		15						15	
矽烷偶合劑		Si75	7.2	7.2	7.2	7.2	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
鋅白		ZnO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬脂酸		St-acid	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
蠟		wax	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
抗老化劑		Nocrac 6C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫化劑		Mucron OT-20	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75
硫化促進劑 1		Nocceler CZ	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
硫化促進劑 2		Nocceler D	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
合計			238.8	238.8	238.8	238.8	235.2	235.2	235.2	235.2	235.2
測定結果		剛性	100	277	179	158	100	104	100	187	145
		滾動阻力	100	118	120	117	100	111	100	135	116
		濕地抓地性能	100	105	105	105	100	100	100	106	103
		冰面抓地性能	100	106	108	116	100	111	100	102	106
		滲出抑制效果	100	153	143	143	100	107	100	153	135

【0162】[表 4]

			比較例 4	實施例 7	實施例 8	比較例 5	實施例 9
固體橡膠(A)		HPR355	40	40	40	40	40
		STR20	30	30	30	30	30
		BR01	30	30	30	30	30
填料(B)	二氧化矽	7000GR	0	0	0	0	0
	碳黑	N220	90	90	90	90	90
塑化劑		TDAE	15	15	15	15	15
未改性液狀二烯系聚合物		二烯系聚合物 1	15				
		二烯系聚合物 2				15	
改性液狀二烯系聚合物(B)		1-1					
		1-2			15		
		1-3		15			
		2-1					
		2-2					
		2-3					15
矽烷偶合劑		Si75	0	0	0	0	0
鋅白		ZnO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬脂酸		St-acid	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
蠟		wax	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
抗老化劑		Nocrac 6C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫化劑		Mucron OT-20	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75
硫化促進劑 1		Nocceler CZ	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
硫化促進劑 2		Nocceler D	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
合計			231.6	231.6	231.6	231.6	231.6
測定結果		剛性	100	102	109	100	139
		滾動阻力	100	112	112	100	149
		濕地抓地性能	100	103	101	100	101
		冰面抓地性能	100	110	104	100	107
		滲出抑制效果	100	112	112	151	151

【0163】[表 5]

			比較例 6	實施例 10
固體橡膠(A)		HPR355	40	40
		STR20	30	30
		BR01	30	30
填料(B)	二氧化矽	7000GR	120	120
	碳黑	N330	10	10
塑化劑		TDAE	45	45
未改性液狀二烯系聚合物		二烯系聚合物 2	15	
改性液狀二烯系聚合物(B)		2-1		15
矽烷偶合劑		Si75	9.6	9.6
鋅白		ZnO	2.0	2.0
硬脂酸		St-acid	2.0	2.0
蠟		wax	1.0	1.0
抗老化劑		6C	2.0	2.0
硫化劑		Mucron OT-20	2.75	2.75
硫化促進劑 1		Nocceler CZ	2.0	2.0
硫化促進劑 2		Nocceler D	0.5	0.5
合計			311.9	311.9
測定結果		剛性	100	169
		滾動阻力	100	103
		濕地抓地性能	100	104
		冰面抓地性能	100	108
		滲出抑制效果	100	119

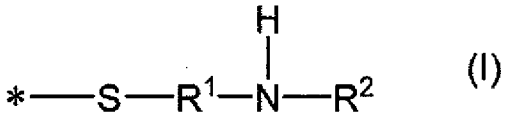
【0164】如表 3、表 4 及表 5 所示，確認了本發明的橡膠組成物，與包含相同程度的分子量的二烯系聚合物，並含有相同程度的量的填料之橡膠組成物相比，滾動阻力性更為提升，且抓地性(濕地抓地性及/或冰面抓地性)更為提升。又，亦可得到剛性的提升及滲出抑制效果。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種橡膠組成物，其含有 100 質量份的固體橡膠(A)、5～30 質量份的具有式(I)所示之改性基之改性液狀二烯系聚合物(B)、及 30～150 質量份的填料(C)，



(I)

[式中，

R^1 表示碳數 1～10 的伸烷基或伸苯基，

R^2 表示氫原子或碳數 1～2 的烷基，

＊表示鍵結鍵]。

【請求項 2】如請求項 1 之橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系聚合物(B)的重量平均分子量為 4,000～150,000、及/或前述改性液狀二烯系聚合物(B)的分子量分布為 1.0～20.0。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系聚合物(B)包含源自丁二烯之結構單元(B-1)，該結構單元(B-1)的量相對於改性液狀二烯系聚合物(B)的總量而言為 20～100 質量%。

【請求項 4】如請求項 1 至 3 中任一項之橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系聚合物(B)包含源自丁二烯之結構單元(B-1)，具有乙烯基之 1,2-鍵結單元相對於該結構單元(B-1)的總量之量為 0～70 莫耳%。

【請求項 5】如請求項 1 至 4 中任一項之橡膠組成物，

其中前述式(I)所示之改性基的平均含有數係每1分子的前述改性液狀二烯系聚合物(B)為0.5～10。

【請求項6】如請求項1至5中任一項之橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系聚合物(B)係末端不具有羥基。

【請求項7】如請求項1至6中任一項之橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系聚合物(B)包含源自丁二烯之結構單元(B-1)，該結構單元(B-1)中之順-1,4-鍵結單元相對於1,4-鍵結單元的總量之量為20～60莫耳%。

【請求項8】如請求項1至7中任一項之橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系聚合物(B)包含源自丁二烯之結構單元(B-1)，該結構單元(B-1)中之反-1,4-鍵結單元相對於1,4-鍵結單元的總量之量為30～80莫耳%。

【請求項9】如請求項1至8中任一項之橡膠組成物，其中前述固體橡膠(A)為選自由天然橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠及異戊二烯橡膠組成之群組中之至少1種。

【請求項10】如請求項1至9中任一項之橡膠組成物，其中前述固體橡膠(A)包含相對於該固體橡膠(A)的總量而言為0.1～70質量%的源自苯乙烯之結構單元。

【請求項11】如請求項1至10中任一項之橡膠組成物，其中前述固體橡膠(A)係重量平均分子量為100,000～2,500,000的苯乙烯丁二烯橡膠。

【請求項12】如請求項1至11中任一項之橡膠組成物，其中前述填料(C)為碳黑及/或二氧化矽。

【請求項13】如請求項1至12中任一項之橡膠組成物，其中前述填料(C)包含平均粒徑為 5～100nm 的碳黑及/或平均粒徑為 0.5～200nm 的二氧化矽。

【請求項14】如請求項1至13中任一項之橡膠組成物，其中前述填料(C)包含二氧化矽，橡膠組成物進一步含有相對於 100 質量份的該橡膠組成物所含之二氧化矽而言為 0.1～30 質量份的矽烷偶合劑。

【請求項 15】一種輪胎橡膠組成物，其包含如請求項 1至 14 中任一項之橡膠組成物、及/或如請求項 1 至 14 中任一項之橡膠組成物的交聯體。