



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110256742 A

(43)申请公布日 2019.09.20

(21)申请号 201910374468.X

C08K 13/02(2006.01)

(22)申请日 2015.03.10

C08K 3/36(2006.01)

(30)优先权数据

2014-051806 2014.03.14 JP

C08K 3/06(2006.01)

(62)分案原申请数据

201580013681.8 2015.03.10

C08K 3/22(2006.01)

C08K 5/09(2006.01)

C08C 19/28(2006.01)

(71)申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72)发明人 香田大辅 平田惠

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 马倩 杨戬

(51)Int.Cl.

C08L 9/06(2006.01)

C08L 15/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书25页

(54)发明名称

橡胶组合物

(57)摘要

提供填料的分散性优异的橡胶组合物；还有耐磨耗性等优异的交联物；滚动阻力性能提高、可以兼顾驾驶稳定性的提高以及冰面抓地性能的提高的部分使用该组合物或该交联物的轮胎。橡胶组合物，相对于100质量份的固体橡胶(A)，含有0.1~10质量份的改性液态二烯系橡胶(B)和20~150质量份的填料(C)，所述改性液态二烯系橡胶(B)通过对未改性的液态二烯系橡胶(B')加成改性化合物而得到并具有源自该改性化合物的官能团，所述改性液态二烯系橡胶(B)满足下述(i)~(iv)：(i)含有相对于全部单体单元为50质量%以上的丁二烯单元；(ii)重均分子量(Mw)为25000~120000；(iii)改性化合物的加成量相对于100质量份的未改性的液态二烯系橡胶(B')为3~40质量份；(iv)改性液态二烯系橡胶(B)每一分子的平均官能团数为5~80个。

A  
CN 110256742

CN

1. 橡胶组合物的制造方法,所述橡胶组合物相对于100质量份的固体橡胶(A)含有0.1~10质量份的改性液态二烯系橡胶(B)和20~150质量份的填料(C),所述改性液态二烯系橡胶(B)通过对未改性的液态二烯系橡胶(B')加成改性化合物而得到并具有源自该改性化合物的官能团,

所述制造方法包括在未改性的液态二烯系橡胶(B')中添加抗老化剂来加成改性化合物,制造改性液态二烯系橡胶(B)的步骤,

以及混合固体橡胶(A)、改性液态二烯系橡胶(B)和填料(C)的步骤,

所述改性液态二烯系橡胶(B)满足下述(i)~(iv):

(i) 含有相对于全部单体单元为50质量%以上的丁二烯单元;

(ii) 重均分子量(Mw)为25000~120000;

(iii) 改性化合物的加成量相对于100质量份的未改性的液态二烯系橡胶(B')为3~40质量份;

(iv) 改性液态二烯系橡胶(B)每一分子的平均官能团数为5~80个,

最大峰位分子量(Mt)为25000~120000。

2. 根据权利要求1所述的橡胶组合物的制造方法,其中,所述改性液态二烯系橡胶(B)所具有的官能团为选自氨基、酰胺基、亚氨基、咪唑基、脲基、烷氧基甲硅烷基、羟基、环氧基、醚基、羧基、羰基、巯基、异氰酸酯基、腈基、羧酸酐基、二羧酸单酯基、和二羧酸单酰胺基中的至少一种基团。

3. 根据权利要求2所述的橡胶组合物的制造方法,其中,所述改性液态二烯系橡胶(B)所具有的官能团为选自马来酸酐基、丁二酸酐基、马来酸单酯基、丁二酸单酯基、马来酸单酰胺基或丁二酸单酰胺基中的至少一种基团。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的橡胶组合物的制造方法,其中,所述改性液态二烯系橡胶(B)的官能团的当量为150~6500g/eq。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的橡胶组合物的制造方法,其中,所述填料(C)为选自炭黑和二氧化硅中的至少一种。

6. 交联物的制造方法,其中,使利用权利要求1所述的制造方法而得到的橡胶组合物交联。

## 橡胶组合物

[0001] 本申请是申请日为2015年3月10日、申请号为201580013681.8、发明名称为“橡胶组合物”的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及橡胶组合物。

### 背景技术

[0003] 一直以来,通过对天然橡胶、丁苯橡胶等橡胶成分配合二氧化硅、炭黑等填料来提高机械强度的橡胶组合物被广泛用于需要耐磨耗性、机械强度的轮胎用途。此外,配合填料得到的橡胶组合物由于橡胶的混炼时、压延、挤出时的粘度高,因此,以改良加工性、流动性为目的,使用操作油等作为增塑剂。

[0004] 但是,在前述轮胎用途等中存在下述问题:即使制造时具有适当的机械强度和硬度等物性,也会因长期使用而导致橡胶的性能发生变化。这是由于增塑剂等由橡胶的内部向外部移动而产生的。

[0005] 作为抑制这样的增塑剂等的移动的一种方法,存在在橡胶组合物中使用液态二烯系橡胶来替代操作油等以往的增塑剂的方法。以这样的方式制作的橡胶组合物和交联物,不仅橡胶组合物的加工性优异,而且抑制交联后的该成分移动方面也优异(例如参照专利文献1及2)。

[0006] 但是,即使在使橡胶组合物含有液态二烯系橡胶的情况下,也存在填料的分散性不充分的情况,此外,对于由该橡胶组合物得到的交联物,也存在机械强度、耐磨耗性的物性未必充分的情况。进一步,对于由橡胶组合物得到的交联物、特别是轮胎等而言,期待不仅拉伸强度等机械强度、还有滚动阻力性能的进一步改善。除此之外,还期待通常难以兼顾的驾驶稳定性的提高、冰面抓地(ice grip)性能的提高。

[0007] 现有技术文献

#### 专利文献

专利文献1:日本特开2008-120895号公报

专利文献2:日本特开2010-77233号公报。

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

本发明鉴于上述实际情况而成,提供填料的分散性优异的橡胶组合物;还有拉伸强度等机械强度、耐磨耗性等优异的交联物;滚动阻力性能提高、可以兼顾驾驶稳定性的提高以及冰面抓地性能的提高的部分使用该组合物或该交联物的轮胎。

[0009] 解决问题的手段

本发明人等进行深入研究的结果是发现,通过使橡胶组合物含有特定的改性液态二烯系橡胶等,填料的分散性优异,由该橡胶组合物得到的交联物的拉伸强度等机械强度、耐磨

耗性等优异,驾驶稳定性、冰面抓地性能、滚动阻力性能提高,从而完成了本发明。

[0010] 即,本发明涉及以下[1]~[7]。

[0011] [1]橡胶组合物,相对于100质量份的固体橡胶(A),含有0.1~10质量份的改性液态二烯系橡胶(B)和20~150质量份的填料(C),所述改性液态二烯系橡胶(B)通过对未改性的液态二烯系橡胶(B')加成改性化合物而得到并具有源自该改性化合物的官能团,

所述改性液态二烯系橡胶(B)满足下述(i)~(iv):

(i) 含有相对于全部单体单元为50质量%以上的丁二烯单元;

(ii) 重均分子量(Mw)为25000~120000;

(iii) 改性化合物的加成量相对于100质量份的未改性的液态二烯系橡胶(B')为3~40质量份;

(iv) 改性液态二烯系橡胶(B)每一分子的平均官能团数为5~80个。

[0012] [2]根据[1]所述的橡胶组合物,其中,前述改性液态二烯系橡胶(B)所具有的官能团为选自羧酸酐基、二羧酸单酯基和二羧酸单酰胺基中的至少一种基团。

[0013] [3]根据[2]所述的橡胶组合物,其中,前述改性液态二烯系橡胶(B)所具有的官能团为选自马来酸酐基、丁二酸酐基、马来酸单酯基、丁二酸单酯基、马来酸单酰胺基和丁二酸单酰胺基中的至少一种基团。

[0014] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的橡胶组合物,其中,前述改性液态二烯系橡胶(B)的官能团的当量为150~6500g/eq。

[0015] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的橡胶组合物,其中,前述填料(C)为选自炭黑和二氧化硅中的至少一种。

[0016] [6]交联物,其为使[1]~[5]中任一项所述的橡胶组合物交联而得到。

[0017] [7]轮胎,其至少部分使用[1]~[5]中任一项所述的橡胶组合物或[6]所述的交联物。

[0018] **发明的效果**

根据本发明,可以得到填料的分散性优异、交联时拉伸强度等机械强度、耐磨耗性等优异、驾驶稳定性、冰面抓地性能、滚动阻力性能提高、还能够提高其交联物的硬度的橡胶组合物。此外,该橡胶组合物或该组合物的交联物例如作为轮胎的至少一部分是有用的,使用该组合物等得到的轮胎的前述的各种性能优异。

## 具体实施方式

[0019] **[固体橡胶(A)]**

本发明的橡胶组合物中使用的固体橡胶(A)是指20℃时可以以固体状进行操作的橡胶,固体橡胶(A)在100℃时的门尼粘度ML<sub>1+4</sub>通常处于20~200的范围。作为上述固体橡胶(A),可以举出例如天然橡胶、丁苯橡胶(以下也称为“SBR”)、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁基橡胶、卤化丁基橡胶、乙烯丙烯二烯橡胶、丁二烯丙烯腈共聚物橡胶、氯丁二烯橡胶、丙烯酸橡胶、氟橡胶、和氨基甲酸酯橡胶等。这些固体橡胶(A)之中,优选天然橡胶、SBR、丁二烯橡胶、和异戊二烯橡胶,进一步优选天然橡胶和SBR。这些固体橡胶(A)可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0020] 对于上述固体橡胶(A)的数均分子量(Mn),从充分发挥所得到的橡胶组合物和交

联物中的特性的观点出发,优选为80000以上,更优选为100000~3000000的范围内。应予说明,本说明书中的数均分子量是指用凝胶渗透色谱(GPC)测定得到的以聚苯乙烯换算计的数均分子量。

[0021] 作为上述天然橡胶,可以举出例如SMR、SIR、STR等的TSR、RSS等轮胎工业中通常使用的天然橡胶、高纯度天然橡胶、环氧化天然橡胶、羟基化天然橡胶、氢化天然橡胶、接枝化天然橡胶等改性天然橡胶。其中,从品质的偏差少的观点、以及获得容易性的观点出发,优选为SMR20、STR20、RSS#3。这些天然橡胶可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0022] 作为SBR,可以使用轮胎用途中使用的通常的SBR,具体而言,优选苯乙烯含量为0.1~70质量%的SBR,更优选为5~50质量%的SBR,进一步优选为15~35质量%的SBR。此外,优选乙烯基含量为0.1~60质量%的SBR,更优选为0.1~55质量%的SBR。

[0023] SBR的重均分子量( $M_w$ )优选为100000~2500000,更优选为150000~2000000,进一步优选为200000~1500000。在上述范围的情况下,可以兼顾加工性和机械强度。

[0024] 应予说明,本说明书中的重均分子量是指由凝胶渗透色谱(GPC)的测定求出的以聚苯乙烯换算计的重均分子量。

[0025] 本发明中使用的SBR的通过差热分析法求出的玻璃化转变温度优选为-95~0℃,更优选为-95~-5℃。通过使玻璃化转变温度为上述范围,可以使得SBR的粘度处于容易操作的范围内。

[0026] 本发明中可以使用的SBR是将苯乙烯和丁二烯共聚而得到。针对SBR的制造方法,没有特别限制,可以使用乳液聚合法、溶液聚合法、气相聚合法、本体聚合法中的任一种,这些制造方法之中,优选乳液聚合法、溶液聚合法。

[0027] 乳液聚合丁苯橡胶(以下也称为E-SBR)可以通过公知或遵照公知的通常的乳液聚合法制造。例如可以通过下述方法得到:将规定量的苯乙烯和丁二烯单体在乳化剂的存在下进行乳化分散,通过自由基聚合引发剂进行乳液聚合。

[0028] 溶液聚合丁苯橡胶(以下也称为S-SBR)可以通过通常的溶液聚合法制造,例如在溶剂中使用能够进行阴离子聚合的活性金属,根据期望在极性化合物的存在下将苯乙烯和丁二烯进行聚合。

[0029] 作为溶剂,可以举出例如正丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷等脂肪族烃;环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环式烃;苯、甲苯等芳族烃等。这些溶剂通常优选以单体浓度达到1~50质量%的范围的方式使用。

[0030] 作为能够进行阴离子聚合的活性金属,可以举出例如锂、钠、钾等碱金属;铍、镁、钙、锶、钡等碱土金属;镧、钕等镧系元素系稀土类金属等。这些活性金属之中,优选为碱金属和碱土金属,更优选为碱金属。进一步,碱金属之中,更优选使用有机碱金属化合物。

[0031] 作为有机碱金属化合物,可以举出例如正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、己基锂、苯基锂、均二苯乙烯锂等有机单锂化合物;二锂代甲烷、1,4-二锂代丁烷、1,4-二锂代-2-乙基环己烷、1,3,5-三锂代苯等多官能性有机锂化合物;萘基钠、萘基钾等。其中,优选为有机锂化合物,更优选为有机单锂化合物。有机碱金属化合物的用量根据所要求的S-SBR的分子量而适当确定。

[0032] 有机碱金属化合物也可以与二丁胺、二己胺、二苯甲基胺等仲胺反应而作为有机碱金属氨基化物使用。

[0033] 作为极性化合物,只要是在阴离子聚合中不会使反应失活且为了调整丁二烯部位的微结构、苯乙烯的共聚物链中的分布而通常使用的极性化合物则没有特别限制,可以举出例如二丁醚、四氢呋喃、乙二醇二乙醚等醚化合物;四甲基乙二胺、三甲胺等叔胺;碱金属醇盐、膦化合物等。

[0034] 聚合反应的温度通常为-80~150℃,优选为0~100℃,进一步优选为30~90℃的范围。聚合方式可以为分批式或连续式中的任一种。此外,为了提高苯乙烯和丁二烯的无规共聚性,优选以聚合体系中的苯乙烯和丁二烯的组成比达到特定范围的方式向反应液中连续地或间断地供给苯乙烯和丁二烯。

[0035] 聚合反应可以添加甲醇、异丙醇等醇作为聚合终止剂来终止。对于聚合反应终止后的聚合溶液,可以通过直接干燥、汽提等分离溶剂从而回收目标的S-SBR。应予说明,在除去溶剂之前,可以预先将聚合溶液和增量油(extender oil)混合并作为充油橡胶进行回收。

[0036] 作为上述SBR,只要在不损害本发明效果的范围内则可以使用在SBR中导入官能团得到的改性SBR。作为官能团,可以举出例如氨基、烷氧基甲硅烷基、羟基、环氧基、羧基等。

[0037] 作为改性SBR的制造方法,可以举出例如下述方法:在添加聚合终止剂之前,添加能够与聚合活性末端反应的四氯化锡、四氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷、2,4-甲苯二异氰酸酯等偶联剂,4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、N-乙烯基吡咯烷酮等聚合末端改性剂、或者日本特开2011-132298号公报中记载的其它的改性剂。

[0038] 该改性SBR中,关于导入有官能团的聚合物的位置,可以为聚合末端,也可以为聚合物链的侧链。

[0039] 作为上述丁二烯橡胶,可以使用例如用四卤化钛-三烷基铝系、二乙基氯化铝-钴系、三烷基铝-三氟化硼-镍系、二乙基氯化铝-镍系等齐格勒系催化剂;三乙基铝-有机酸钕-路易斯酸系等镧系元素系稀土类金属催化剂、或与S-SBR同样地用有机碱金属化合物进行聚合而得到的市售的丁二烯橡胶。通过齐格勒系催化剂聚合得到的丁二烯橡胶顺式体含量高,故而优选。此外,也可以使用采用镧系元素系稀土类金属催化剂而得到的超高顺式体含量的丁二烯橡胶。

[0040] 丁二烯橡胶的乙烯基含量优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下。如果乙烯基含量超过50质量%,则存在滚动阻力性能变差的倾向。对乙烯基含量的下限没有特别限定。此外,玻璃化转变温度会根据乙烯基含量而变化,但优选为-40℃以下,更优选为-50℃以下。

[0041] 丁二烯橡胶的重均分子量( $M_w$ )优选为90000~2000000,更优选为150000~1500000。 $M_w$ 处于上述范围内时,加工性和机械强度变得良好。

[0042] 上述丁二烯橡胶只要在不损害本发明效果的范围内,则其一部分可以通过使用多官能型改性剂、例如四氯化锡、四氯化硅、分子内具有环氧基的烷氧基硅烷、或含氨基的烷氧基硅烷之类的改性剂而具有支链结构或极性官能团。

[0043] 作为上述异戊二烯橡胶,可以使用例如用四卤化钛-三烷基铝系、二乙基氯化铝-钴系、三烷基铝-三氟化硼-镍系、二乙基氯化铝-镍系等齐格勒系催化剂;三乙基铝-有机酸钕-路易斯酸系等镧系元素系稀土类金属催化剂、或与S-SBR同样地用有机碱金属化合物进

行聚合而得到的市售的异戊二烯橡胶。通过齐格勒系催化剂聚合得到的异戊二烯橡胶顺式体含量高,故而优选。此外,也可以使用采用镧系元素系稀土类金属催化剂而得到的超高顺式体含量的异戊二烯橡胶。

[0044] 异戊二烯橡胶的乙烯基含量优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下。如果乙烯基含量超过50质量%,则存在滚动阻力性能变差的倾向。对乙烯基含量的下限没有特别限定。此外,玻璃化转变温度会根据乙烯基含量而变化,但优选为-20℃以下,更优选为-30℃以下。

[0045] 异戊二烯橡胶的重均分子量( $M_w$ )优选为90000~2000000,更优选为150000~1500000。 $M_w$ 处于上述范围内时,加工性和机械强度变得良好。

[0046] 上述异戊二烯橡胶只要在不损害本发明效果的范围内,则其一部分可以通过使用多官能型改性剂、例如四氯化锡、四氯化硅、分子内具有环氧基的烷氧基硅烷、或含氨基的烷氧基硅烷等改性剂而具有支链结构或极性官能团。

[0047] [改性液态二烯系橡胶(B)]

本发明的橡胶组合物中使用的改性液态二烯系橡胶(B)是指下述改性液态二烯系橡胶,其为液态的聚合物,丁二烯单元相对于构成该聚合物的全部单体单元为50质量%以上,重均分子量( $M_w$ )为25000~120000的范围,其通过对未改性的液态二烯系橡胶(B')加成改性化合物而得到,改性化合物的加成量相对于100质量份的未改性的液态二烯系橡胶(B')处于3~40质量份的范围,改性液态二烯系橡胶(B)中所含有的源自改性化合物的官能团的每一分子聚合物的平均官能团数处于5~80个的范围。本发明的橡胶组合物中,改性液态二烯系橡胶(B)与后述的填料(C)的亲和性高、橡胶组合物中的填料(C)的分散性优异,并且含有改性二烯系橡胶(B)的橡胶组合物的交联性优异。此外,该橡胶组合物的交联物不仅拉伸断裂强度和耐磨耗性等机械物性优异,而且例如在使用该交联物作为轮胎等的情况下,驾驶稳定性和冰面抓地性能同时提高,进一步滚动阻力性能也提高。

[0048] 对于成为改性液态二烯系橡胶(B)的原料的上述未改性的液态二烯系橡胶(B'),构成其聚合物的全部单体单元中,50质量%以上为丁二烯单元。丁二烯单元的含量相对于液态二烯系橡胶(B')的全部单体单元优选为60~100质量%,更优选为70~100质量%。

[0049] 作为上述液态二烯系橡胶(B')所能够含有的丁二烯单元以外的其它单体单元,可以举出例如丁二烯以外的共轭二烯(b1)单元、芳族乙烯基化合物(b2)单元等。

[0050] 作为共轭二烯(b1),可以举出例如异戊二烯、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-环己二烯、2-甲基-1,3-辛二烯、1,3,7-辛三烯、香叶烯、和氯丁二烯等。这些共轭二烯(b1)之中,优选为异戊二烯。这些共轭二烯可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0051] 作为芳族乙烯基化合物(b2),可以举出例如苯乙烯、 $\alpha$ -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-叔丁基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苯甲基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙烯基蒽、N,N-二乙基-4-氨基乙基苯乙烯、乙烯基吡啶、4-甲氧基苯乙烯、单氯苯乙烯、二氯苯乙烯、和二乙烯基苯等。这些芳族乙烯基化合物之中,优选苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、和4-甲基苯乙烯。

[0052] 上述未改性的液态二烯系橡胶(B')中的丁二烯单元以外的其它单体单元的含量

优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下。例如,如果乙烯基芳族化合物(b2)单元为上述范围以下,则存在橡胶组合物的加工性提高的倾向。

[0053] 作为上述未改性的液态二烯系橡胶(B'),优选为将丁二烯和根据需要而含有的丁二烯以外的其它单体通过例如乳液聚合法或溶液聚合法等进行聚合而得到的聚合物。

[0054] 作为上述乳液聚合法,可以适用公知或遵照公知的方法。例如,通过将含有规定量的共轭二烯的单体在乳化剂的存在下进行乳化分散,通过自由基聚合引发剂进行乳液聚合。

[0055] 作为乳化剂,可以举出例如碳原子数为10以上的长链脂肪酸盐和松香酸盐等。作为长链脂肪酸盐,可以举出例如癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸等脂肪酸的钾盐或钠盐等。

[0056] 作为分散剂,通常使用水,在不阻碍聚合时的稳定性的范围内,也可以含有甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂。

[0057] 作为自由基聚合引发剂,可以举出例如过硫酸铵、过硫酸钾之类的过硫酸盐、有机过氧化物、过氧化氢等。

[0058] 为了调整所得到的未改性的液态二烯系橡胶(B')的分子量,可以使用链转移剂。作为链转移剂,可以举出例如叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇等硫醇类;四氯化碳、巯基乙酸、二萜、萜品油烯、 $\gamma$ -萜品烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物等。

[0059] 乳液聚合的温度可以根据所使用的自由基聚合引发剂的种类等适当设定,但是通常为0~100℃的范围,优选为0~60℃的范围。聚合方式可以为连续聚合、间歇聚合中的任一者。

[0060] 聚合反应可以通过添加聚合终止剂来终止。作为聚合终止剂,可以举出例如异丙基羟胺、二乙基羟胺、羟胺等胺化合物;氢醌、苯醌等醌系化合物;亚硝酸钠等。

[0061] 聚合反应终止后,根据需要可以添加抗老化剂。聚合反应终止后,从所得到的胶乳中根据需要除去未反应单体,接着将氯化钠、氯化钙、氯化钾等盐作为凝固剂,根据需要添加硝酸、硫酸等酸,从而将凝固体系的pH调整到规定值并使上述液态二烯系橡胶(B')凝固后,分离分散溶剂,由此回收聚合物。接着进行水洗和脱水后,进行干燥,由此得到上述液态二烯系橡胶(B')。应予说明,凝固时,根据需要可以预先混合与胶乳形成乳化分散液的增量油,作为充油的未改性的液态二烯系橡胶(B')进行回收。

[0062] 作为上述溶液聚合法,可以适用公知或按照公知的方法。例如,在溶剂中使用齐格勒系催化剂、茂金属系催化剂、能够进行阴离子聚合的活性金属或活性金属化合物,根据需要在极性化合物的存在下,将含有共轭二烯的单体进行聚合。

[0063] 作为溶剂,可以举出例如正丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷等脂肪族烃;环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环式烃;苯、甲苯、二甲苯等芳族烃等。

[0064] 作为能够进行阴离子聚合的活性金属,可以举出例如锂、钠、钾等碱金属;铍、镁、钙、锶、钡等碱土金属;镧、钕等镧系元素系稀土类金属等。

[0065] 在能够进行阴离子聚合的活性金属之中,优选碱金属和碱土金属,更优选碱金属。

[0066] 作为能够进行阴离子聚合的活性金属化合物,优选有机碱金属化合物。作为有机碱金属化合物,可以举出例如甲基锂、乙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、己基锂、苯基锂、均二苯乙烯锂等有机单锂化合物;二锂代甲烷、二锂代萘、1,4-二锂代丁烷、1,4-二锂

代-2-乙基环己烷、1,3,5-三锂代苯等多官能性有机锂化合物；萘基钠、萘基钾等。这些有机碱金属化合物中，优选为有机锂化合物，更优选为有机单锂化合物。

[0067] 有机碱金属化合物的用量，可以根据未改性的液态二烯系橡胶(B')和改性液态二烯系橡胶(B)的熔融粘度、分子量等来适当设定，相对于100质量份的包括共轭二烯的全部单体，通常以0.01~3质量份的量使用。

[0068] 上述有机碱金属化合物也可以与二丁胺、二己胺、二苯甲基胺等仲胺反应而作为有机碱金属氨基化物使用。

[0069] 极性化合物在阴离子聚合中通常不会使反应失活且为了调整共轭二烯部位的微结构而使用。作为极性化合物，可以举出例如二丁醚、四氢呋喃、乙二醇二乙醚等醚化合物；四甲基乙二胺、三甲胺等叔胺；碱金属醇盐、膦化合物等。相对于有机碱金属化合物，极性化合物通常以0.01~1000摩尔的量使用。

[0070] 溶液聚合的温度通常为-80~150℃的范围，优选为0~100℃的范围，更优选为10~90℃的范围。聚合方式可以为间歇式或连续式中的任一者。

[0071] 聚合反应可以通过添加聚合终止剂来终止。作为聚合终止剂，可以举出例如甲醇、异丙醇等醇。通过将所得到的聚合反应液注入甲醇等不良溶剂中从而使未改性的液态二烯系橡胶(B')析出，或者将聚合反应液用水洗涤、分离后进行干燥，由此可以分离上述未改性的液态二烯系橡胶(B')。

[0072] 作为上述未改性的液态二烯系橡胶(B')的制造方法，上述方法之中，优选为溶液聚合法。

[0073] 以这样的方式得到的未改性的液态二烯系橡胶(B')可以直接进行基于后述官能团的改性，也可以在对该液态二烯系橡胶所含有的不饱和键中的至少一部分加氢后进行改性。

[0074] 上述未改性的液态二烯系橡胶(B')通过多种官能团而被改性，作为改性液态二烯系橡胶(B)使用。作为官能团，可以举出例如氨基、酰胺基、亚氨基、咪唑基、脲基、烷氧基甲硅烷基、羟基、环氧基、醚基、羧基、羰基、巯基、异氰酸酯基、腈基、羧酸酐基等酸酐基、二羧酸单酯基、和二羧酸单酰胺基等。

[0075] 作为改性液态二烯系橡胶(B)的制造方法，可以举出例如下述方法：在添加聚合终止剂之前添加能够与聚合活性末端反应的四氯化锡、二丁基氯化锡、四氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷、2,4-甲苯二异氰酸酯等作为偶联剂的改性化合物；4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、N-乙烯基吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、4-二甲基氨基苯甲叉基苯胺、二甲基咪唑啉酮等聚合末端改性化合物、或日本特开2011-132298号公报中记载的其它改性化合物，并对未改性的液态二烯系橡胶(B')进行加成。

[0076] 其中，从可以提高与填料的亲和性的观点出发，本发明中优选使用通过对分离后的未改性的液态二烯系橡胶(B')加成作为改性化合物的不饱和羧酸和/或不饱和羧酸衍生物的接枝反应而制造的改性液态二烯系橡胶(B)。

[0077] 作为上述不饱和羧酸，可以举出马来酸、富马酸、衣康酸、(甲基)丙烯酸。

[0078] 此外，作为上述不饱和羧酸衍生物，可以举出例如马来酸酐、衣康酸酐等不饱和二羧酸酐；马来酸单酯、衣康酸单酯、富马酸单酯等不饱和二羧酸单酯；(甲基)丙烯酸缩水甘

油基酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯等(甲基)丙烯酸酯；马来酸单酰胺、衣康酸单酰胺、富马酸单酰胺等不饱和二羧酸单酰胺；马来酰亚胺、衣康酰亚胺等不饱和羧酸酰亚胺等。

[0079] 这些之中，从经济性、以及充分发挥作为本发明的橡胶组合物和交联物的特性的观点出发，优选为将不饱和二羧酸酐、不饱和二羧酸单酯、不饱和二羧酸单酰胺作为改性化合物加成于未改性的液态二烯系橡胶(B')而得到的具有作为源自改性化合物的官能团的选自羧酸酐基、二羧酸单酯基和二羧酸单酰胺基中的至少一种基团的改性液态二烯系橡胶(B)，更优选为将马来酸酐、马来酸单酯、马来酸单酰胺作为改性化合物加成于未改性的液态二烯系橡胶(B')而得到的具有作为源自改性化合物的官能团的选自马来酸酐基、丁二酸酐基、马来酸单酯基、丁二酸单酯基、马来酸单酰胺基和丁二酸单酰胺基中的至少一种基团的改性液态二烯系橡胶(B)。

[0080] 使改性化合物加成于未改性的液态二烯系橡胶(B')的方法没有特别限定，可以采用例如下述方法：在液态二烯系橡胶中加入不饱和羧酸或其衍生物，进一步根据需要加入自由基催化剂，在有机溶剂的存在下或不存在有机溶剂的情况下进行加热。

[0081] 作为上述方法中使用的有机溶剂，通常可以举出烃系溶剂、卤化烃系溶剂。这些有机溶剂之中，优选为正丁烷、正己烷、正庚烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯等烃系溶剂。

[0082] 此外，作为上述方法中使用的自由基催化剂，可以举出过氧化二碳酸二仲丁酯、过氧化特戊酸叔戊酯、过氧化-2-乙基己酸叔戊酯、偶氮二异丁腈等。这些自由基催化剂之中，优选偶氮异丁腈。

[0083] 进一步，通过上述方法加成改性化合物的反应时，从抑制副反应的观点等出发，可以添加抗老化剂。

[0084] 此外，可以在如上所述地将不饱和羧酸酐加成于未改性的液态二烯系橡胶(B')从而得到具有羧酸酐基的改性液态二烯系橡胶之后，进一步使该改性液态二烯系橡胶与醇、氨、或胺等反应，制造具有二羧酸单酯基的改性液态二烯系橡胶、或具有二羧酸单酰胺基的改性液态二烯系橡胶，将其用作改性液态二烯系橡胶(B)。

[0085] 改性液态二烯系橡胶(B)中的改性化合物的加成量相对于100质量份的未改性的液态二烯系橡胶(B')为3~40质量份，优选为3~35质量份的范围，更优选为3~30质量份的范围，进一步优选为3~20质量份的范围。所加成的改性化合物量多于40质量份的情况下，存在所得到的交联物的伸长率、拉伸强度降低的倾向，低于3质量份的情况下，提高所得到的交联物的拉伸断裂强度和耐磨耗性的效果不充分，使用该交联物作为轮胎等时，提高驾驶稳定性、冰面抓地性能、滚动阻力性能的效果也不充分。应予说明，在改性液态二烯系橡胶(B)中加成的改性化合物量可以基于改性化合物的后述酸值算出，也可以使用红外分光法、核磁共振分光法等各种分析仪器求出。

[0086] 改性液态二烯系橡胶(B)中的源自改性化合物的官能团的每一分子的平均官能团数为5~80个，优选为10~80个，更优选为10~70个。如果平均官能团数处于前述范围内，则所得到的橡胶组合物中的后述填料(C)的分散性提高，因此例如包含其交联物的轮胎等的驾驶稳定性、冰面抓地性能、滚动阻力性能等变得良好。此外，对于由橡胶组合物得到的交联物而言，拉伸断裂强度和耐磨耗性等提高。特别是在要求冰面抓地性能的用途中，平均官能团数优选为5~40个。此外，从耐磨耗性和驾驶稳定性观点出发，平均官能团数更进一步优选为10~40个。

[0087] 改性液态二烯系橡胶(B)的每一分子的平均官能团数可以由后述的改性液态二烯系橡胶(B)的官能团的当量(g/eq)和以苯乙烯换算计的数均分子量Mn求出。

[0088] (每一分子的平均官能团数)=[(数均分子量Mn)/(苯乙烯单元的分子量)×(丁二烯和根据需要含有的丁二烯以外的其它单体单元的平均分子量)]/(官能团的当量)。

[0089] 此外,改性液态二烯系橡胶(B)的官能团的当量优选为150~6500g/eq的范围,更优选为200~5000g/eq,进一步优选为300~3000g/eq。通过使改性液态二烯系橡胶(B)的官能团的当量处于上述范围内,所得到的橡胶组合物中的填料(C)的分散性提高,因此例如包含其交联物的轮胎等的驾驶稳定性、冰面抓地性能、滚动阻力性能等变得良好。此外,对于由橡胶组合物得到的交联物而言,拉伸断裂强度和耐磨耗性等提高。应予说明,本说明书中的官能团的当量是指与每一个官能团键合的丁二烯和根据需要含有的丁二烯以外的其它单体的质量。官能团的当量可以使用<sup>1</sup>H-NMR或<sup>13</sup>C-NMR由源自官能团的峰与源自聚合物主链的峰的面积比算出、或者通过后述的酸值测定等算出。

[0090] 改性液态二烯系橡胶(B)的改性化合物的加成反应率为40~100摩尔%,优选为60~100摩尔%,更优选为80~100摩尔%,进一步优选为90~100摩尔%。如果加成反应率处于上述范围,则在所得到的改性液态二烯系橡胶(B)中残留改性化合物或源自改性化合物的低分子化合物的情况变少,因此可以进一步抑制源自这些化合物的不良影响、例如源自马来酸酐等酸性成分的模具污染等不良影响。对于改性化合物的加成反应率,例如在使用不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物作为改性化合物的情况下,可以通过比较改性反应后的试样中洗涤前后的酸值等来算出未反应的改性化合物的量从而求出。

[0091] 该改性液态二烯系橡胶(B)中,关于导入官能团的位置,可以为聚合末端,也可以为聚合物链的侧链,但是从可以容易地导入多个官能团的观点出发,优选为聚合链的侧链。此外,上述官能团可以单独含有一种,也可以含有两种以上。因此,改性液态二烯系橡胶(B)可以被一种改性化合物改性,此外也可以被两种以上的改性化合物改性。

[0092] 加成于上述改性液态二烯系橡胶(B)的改性化合物为不饱和二羧酸酐、不饱和二羧酸单酯、不饱和二羧酸单酰胺等不饱和羧酸和不饱和羧酸衍生物的情况下,换算为游离的羧酸的改性液态二烯系橡胶(B)的酸值通常为15~150mgKOH,优选为17~120,更优选为20~100。如果酸值处于该范围,则滚动阻力性能与冰面抓地性能的平衡变得良好。

[0093] 改性液态二烯系橡胶(B)的酸值如下求出:将试样用甲醇洗涤四次(相对于试样1g为5mL)除去抗氧化剂等杂质后,将试样在80℃下减压干燥12小时,向试样3g加入甲苯180mL、乙醇20mL进行溶解后,用0.1N氢氧化钾的乙醇溶液进行中和滴定,由此求出改性液态二烯系橡胶(B)的酸值。

[0094] 作为制造这样的改性化合物的加成量为特定范围且平均官能团数和加成反应率为特定范围的改性液态二烯系橡胶(B)的手段,有效的是使加成改性化合物的反应在适当的反应温度下反应充分的反应时间。例如,对未改性的液态二烯系橡胶(B')加成改性化合物的反应中的温度优选为100~200℃,更优选为120℃~180℃。此外,反应时间优选为3~200小时,更优选为4~100小时,进一步优选为5~50小时。

[0095] 上述改性液态二烯系橡胶(B)在38℃下测得的熔融粘度优选处于50~3000Pa·s的范围,更优选处于50~2000Pa·s的范围,进一步优选处于50~1000Pa·s的范围。如果改性液态二烯系橡胶(B)的熔融粘度为前述范围,则制造时的步骤通过性优异,经济性变得良好。此

外,所得到的橡胶组合物的混炼变得容易并且加工性提高。应予说明,本发明中,液态二烯系橡胶(B)的熔融粘度为38℃下利用布氏粘度计测定的值。

[0096] 改性液态二烯系橡胶(B)的重均分子量( $M_w$ )为25000~120000,优选为25000~100000,更优选为25000~90000,进一步优选为25000~80000,更进一步优选为30000~70000。本发明中,液态二烯系橡胶(B)的 $M_w$ 为由凝胶渗透色谱(GPC)的测定求出的以聚苯乙烯换算计的重均分子量。如果上述改性液态二烯系橡胶(B)的 $M_w$ 为前述范围内,则制造时的步骤通过性优异,经济性变得良好。此外,本发明的橡胶组合物的加工性变得良好,此外,所得到的橡胶组合物中的后述填料(C)的分散性提高,因此例如包含其交联物的轮胎等的驾驶稳定性、冰面抓地性能、滚动阻力性能等变得良好。此外,对于由橡胶组合物得到的交联物而言,拉伸断裂强度和耐磨耗性等提高。本发明中,可以组合使用 $M_w$ 不同的两种以上的改性液态二烯系橡胶(B)。

[0097] 改性液态二烯系橡胶(B)的分子量分布( $M_w/M_n$ )优选为1.0~8.0,更优选为1.0~5.0,进一步优选为1.0~3.0。如果 $M_w/M_n$ 为前述范围内,则所得到的改性液态二烯系橡胶(B)的粘度的偏差小,故而更优选。

[0098] 改性液态二烯系橡胶(B)的最大峰位分子量( $M_t$ )为25000~120000,优选为25000~90000,更优选为25000~80000,进一步优选为30000~70000。如果上述改性液态二烯系橡胶(B)的 $M_t$ 为前述范围内,则本发明的橡胶组合物的加工性变得良好,此外,所得到的橡胶组合物中的填料(C)的分散性提高,因此例如包含其交联物的轮胎的滚动阻力性能变得良好。此外,对于由橡胶组合物得到的交联物而言,低移动性能提高。应予说明,本发明中,液态二烯系橡胶(B)的 $M_t$ 为由凝胶渗透色谱(GPC)的测定求出的以聚苯乙烯换算计的最大峰位分子量。

[0099] 对于改性液态二烯系橡胶(B),将通过该GPC测定得到的GPC色谱图中源自聚合物的总面积作为100%,优选分子量处于 $M_t \times 1.45$ 以上的区域中的聚合物的比例处于0~20%的范围。通过将这样的改性液态二烯系橡胶(B)配合于橡胶组合物中,可以制造机械强度、耐磨耗性等优异且滚动阻力性能提高的交联物,此外还能够使该交联物达到高硬度。其理由的详情虽不明确,但可以推测其原因在于,将未改性的液态二烯系橡胶(B')进行改性时,如果上述分子量处于 $M_t \times 1.45$ 以上的区域中的聚合物、典型而言为源自偶联体等副产物的高分子体以超过上述比例存在,则位阻变大,因此加成于聚合物中的官能团的效果变小。

[0100] 从机械强度、滚动阻力性能和硬度的观点出发,分子量处于 $M_t \times 1.45$ 以上的区域中的聚合物的比例优选为0~15%的范围,更优选为0~10%的范围。应予说明,本发明中,分子量处于 $M_t \times 1.45$ 以上的区域中的聚合物的比例为在后述实施例中记载的条件下进行凝胶渗透色谱(GPC)测定时、将所得到的GPC色谱图中源自聚合物的总面积(被GPC色谱图和基线所包围的面积)作为100%时以处于该区域中的聚合物的面积比的形式求出的值。

[0101] 作为制造这样的具有特定分子量分布的改性液态二烯系橡胶(B)的手段,可以举出将未改性的液态二烯系橡胶(B')进行精制从而充分地除去阻碍加成改性化合物的反应的成分。作为精制的方法,优选通过水或温水、或者以甲醇、丙酮等为代表的有机溶剂、或者超临界流体二氧化碳进行的洗涤。

[0102] 此外,作为制造处于特定分子量分布的改性液态二烯系橡胶(B)的手段,还有效的是,在加成改性化合物的反应时添加抗老化剂。作为此时使用的优选的抗老化剂,可以举出

例如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)、2,2'-甲撑双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-丁叉双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)(AO-40)、3,9-双[1,1-二甲基-2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷(AO-80)、2,4-双[(辛硫基)甲基]-6-甲基苯酚(Irganox 1520L)、2,4-双[(十二烷硫基)甲基]-6-甲基苯酚(Irganox 1726)、丙烯酸2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯酯(Sumilizer GS)、丙烯酸2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯酯(Sumilizer GM)、6-叔丁基-4-[3-(2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂环庚烷-6-基氧基)丙基]-2-甲基苯酚(Sumilizer GP)、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(Irgafos 168)、3,3'-二硫代双丙酸二(十八烷基)酯、氢醌、对甲氧基苯酚、N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺(ノクラック6C)、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯(LA-77Y)、N,N-二(十八烷基)羟胺(Irgastab FS 042)、双(4-叔辛基苯基)胺(Irganox 5057)等。上述抗老化剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0103] 抗老化剂的添加量相对于100质量份的未改性的液态二烯系橡胶(B')或改性液态二烯系橡胶(B)优选为0.01~10质量份,更优选为0.1~3质量份。

[0104] 改性液态二烯系橡胶(B)的玻璃化转变温度(Tg)可以根据丁二烯单元和共轭二烯(b1)单元的乙烯基含量、共轭二烯(b1)的种类、源自共轭二烯以外的单体的单元的含量等而变化,但优选为-100~10℃,更优选为-100~0℃,进一步优选为-100~-5℃。如果Tg为上述范围,则例如包含由橡胶组合物得到的交联物的轮胎的滚动阻力性能变得良好。此外,可以抑制粘度变高,操作变得容易。改性液态二烯系橡胶(B)的乙烯基含量优选为99质量%以下,更优选为90质量%以下。此外,上述改性液态二烯系橡胶(B)可以单独使用一种、也可以并用两种以上。

[0105] 对于上述液态二烯系橡胶(B),优选源自其制造中使用的聚合催化剂的催化剂残渣量以金属换算计处于0~200ppm的范围。例如,作为用于制造液态二烯系橡胶(B)的聚合催化剂而使用有机锂化合物等有机碱金属时,成为催化剂残渣量的基准的金属为锂等碱金属。通过使催化剂残渣量处于上述范围,进行加工等时粘性不会降低,此外由本发明的橡胶组合物得到的交联物的耐热性、轮胎的滚动阻力性能提高。作为源自液态二烯系橡胶(B)的制造中使用的聚合催化剂的催化剂残渣量,以金属换算计更优选为0~150ppm,进一步优选为0~100ppm。应予说明,催化剂残渣量例如可以通过使用偏振塞曼(Zeeman)原子吸光分光光度计来测定。

[0106] 作为使液态二烯系橡胶的催化剂残渣量为这样的特定量的方法,可以举出将聚合后的液态二烯系橡胶(B)进行精制从而充分地除去催化剂残渣的方法等。作为精制的方法,优选通过水或温水、或者以甲醇、丙酮等为代表的有机溶剂、或者超临界流体二氧化碳进行的洗涤。作为洗涤次数,从经济性的观点出发,优选为1~20次,更优选为1~10次。此外,作为洗涤温度,优选为20~100℃,更优选为40~90℃。此外,在聚合反应前,还通过蒸馏、吸附剂除去阻碍聚合的杂质,提高单体的纯度后进行聚合,由此以少的所需聚合催化剂量来实现,因此可以降低催化剂残渣量。

[0107] 本发明的橡胶组合物中,相对于100质量份的固体橡胶(A)的改性液态二烯系橡胶(B)的含量为0.1~10质量份,优选为0.5~10质量份,更优选为1~10质量份,进一步优选为2~10质量份。如果改性液态二烯系橡胶(B)的含量为上述范围,则橡胶组合物的加工性、橡胶

组合物的交联物的拉伸断裂强度等机械强度、耐磨耗性、以及使用该组合物得到的轮胎等的驾驶稳定性、冰面抓地性能、滚动阻力性能等变得良好。

[0108] [填料 (C)]

作为本发明的橡胶组合物中使用的填料 (C) ,可以举出例如炭黑、二氧化硅、粘土、云母、碳酸钙、氢氧化镁、氢氧化铝、硫酸钡、氧化钛、玻璃纤维、纤维状填料、玻璃球 (glass balloon) 等无机填料;树脂颗粒、木粉、和软木粉等有机填料等。通过在橡胶组合物中含有这样的填料,可以进行机械强度、耐热性、或耐候性等物性的改善,硬度的调整,橡胶的增量。

[0109] 从提高机械强度等物性的改善等观点出发,上述填料 (C) 之中,优选为炭黑和二氧化硅。

[0110] 作为上述炭黑,可以举出例如炉黑、槽法炭黑、热炭黑、乙炔黑、和科琴黑等。从提高交联速度、机械强度的观点出发,这些炭黑之中,优选为炉黑。这些炭黑可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0111] 作为前述炭黑的平均粒径,从提高分散性、机械强度、硬度等的观点出发,优选为5~100nm,更优选为5~80nm,进一步优选为5~70nm。

[0112] 作为上述炉黑的市售品,可以举出例如三菱化学株式会社的“ダイヤブラック”、东海カーボン株式会社制的“シースト”等。作为乙炔黑的市售品,可以举出例如电气化学工业株式会社制的“デンカブラック”等。作为科琴黑的市售品,可以举出例如ライオン株式会社制的“ECP600JD”等。

[0113] 上述炭黑从提高对固体橡胶 (A) 的润湿性、分散性等的观点出发,可以进行通过硝酸、硫酸、盐酸或它们的混合酸等进行的酸处理、在空气存在下通过热处理进行的表面氧化处理。此外,从提高本发明的橡胶组合物和由该组合物得到的交联物的机械强度的观点出发,可以在石墨化催化剂的存在下在2000~3000℃下进行热处理。应予说明,作为石墨化催化剂,合适地使用硼、硼氧化物(例如B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>4</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>等)、硼含氧酸(例如正硼酸、偏硼酸、四硼酸等)及其盐、硼碳化物(例如B<sub>4</sub>C、B<sub>6</sub>C等)、氮化硼(BN)、其它硼化合物。

[0114] 上述炭黑也可以在通过粉碎等来调整粒度后使用。对于炭黑的粉碎,可以使用高速旋转粉碎机(锤磨机、针磨机、笼式粉碎机)、各种球磨机(转动磨、振动磨、行星磨)、搅拌磨(珠磨机、磨碎机、流通管型磨、环形磨)等。

[0115] 应予说明,炭黑的平均粒径可以通过透射型电子显微镜测定颗粒的直径并算出其平均值而由此求出。

[0116] 作为上述二氧化硅,可以举出湿式二氧化硅(含水硅酸)、干式二氧化硅(无水硅酸)、硅酸钙、硅酸铝等。这些二氧化硅之中,从进一步提高加工性、机械强度和耐磨耗性的观点出发,优选为湿式二氧化硅。这些二氧化硅可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0117] 二氧化硅的平均粒径从提高加工性、滚动阻力性能、机械强度、和耐磨耗性的观点出发,优选为0.5~200nm,更优选为5~150nm,进一步优选为10~100nm。

[0118] 应予说明,二氧化硅的平均粒径可以通过透射型电子显微镜测定颗粒的直径并算出其平均值而由此求出。

[0119] 这些炭黑和二氧化硅之中,从提高所得到的橡胶组合物及其交联物的滚动阻力性能等观点出发,更优选为二氧化硅。

[0120] 本发明的橡胶组合物中,相对于100质量份的固体橡胶(A)的填料(C)的含量为20~150质量份,优选为25~130质量份,更优选为25~110质量份。如果填料(C)的含量为前述范围内,则加工性、滚动阻力性能、机械强度和耐磨耗性提高。

[0121] 此外,作为填料(C),使用二氧化硅和炭黑以外的填料时,其含量相对于100质量份的固体橡胶(A)优选为20~120质量份,更优选为20~90质量份,进一步优选为20~80质量份。

[0122] 这些填料(C)可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0123] [其它成分]

本发明的橡胶组合物为了将该橡胶交联可以还含有交联剂(D)。作为交联剂(D),可以举出例如硫、硫化合物、氧气、有机过氧化物、酚醛树脂、氨基树脂、醌和醌二肟衍生物、卤化合物、醛化合物、醇化合物、环氧化合物、金属卤化物和有机金属卤化物、以及硅烷化合物等。作为硫化合物,可以举出例如吗啉二硫化物、和烷基苯酚二硫化物等。作为有机过氧化物,可以举出例如过氧化环己酮、过氧化乙酰乙酸甲酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、和1,3-双(叔丁基过氧基异丙基)苯等。这些交联剂(D)可以单独使用一种,也可以并用两种以上。上述交联剂(D)从交联物的力学物性的观点出发,相对于100质量份的固体橡胶(A)通常含有0.1~10质量份、优选0.5~10质量份、更优选0.8~5质量份。

[0124] 本发明的橡胶组合物例如含有硫、硫化合物等作为用于将橡胶进行交联(硫化)的交联剂(D)的情况下,可以还含有硫化促进剂(E)。作为硫化促进剂(E),可以举出例如胍系化合物、次磺酰胺系化合物、噻唑系化合物、秋兰姆系化合物、硫脲系化合物、二硫代氨基甲酸系化合物、醛-胺系化合物、醛-氨系化合物、咪唑啉系化合物、和黄原酸酯系化合物等。这些硫化促进剂(E)可以单独使用一种,也可以并用两种以上。上述硫化促进剂(E)相对于100质量份的固体橡胶(A)通常含有0.1~15质量份、优选0.1~10质量份。

[0125] 本发明的橡胶组合物例如含有硫、硫化合物等作为用于将橡胶进行交联(硫化)的交联剂(D)的情况下,可以还含有硫化助剂(F)。作为硫化助剂(F),可以举出例如硬脂酸等脂肪酸、锌白等金属氧化物、硬脂酸锌等脂肪酸金属盐。这些硫化助剂(F)可以单独使用一种,也可以并用两种以上。上述硫化助剂(F)相对于100质量份的固体橡胶(A)通常含有0.1~15质量份、优选1~10质量份。

[0126] 本发明的橡胶组合物中,含有二氧化硅作为填料(C)的情况下,含有硅烷偶联剂是优选的一个方式。作为硅烷偶联剂,可以举出例如硫化物系化合物、巯基系化合物、乙烯基系化合物、氨基系化合物、环氧丙氧基系化合物、硝基系化合物、氯系化合物等。

[0127] 作为硫化物系化合物,可以举出例如双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物、甲基丙烯酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯单硫化物、甲基丙烯酸3-三甲氧基甲硅烷基丙酯单硫化物等。

[0128] 作为巯基系化合物,可以举出例如3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基三甲氧基硅烷、和2-巯基乙基三乙氧基硅烷等。

[0129] 作为乙烯基系化合物,可以举出例如乙烯基三乙氧基硅烷、和乙烯基三甲氧基硅烷等。

[0130] 作为氨基系化合物,可以举出例如3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、和3-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷等。

[0131] 作为环氧丙氧基系化合物,可以举出例如 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、和 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷等。

[0132] 作为硝基系化合物,可以举出例如3-硝基丙基三甲氧基硅烷、和3-硝基丙基三乙氧基硅烷等。

[0133] 作为氯系化合物,可以举出例如3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、2-氯乙基三甲氧基硅烷、和2-氯乙基三乙氧基硅烷等。

[0134] 这些硅烷偶联剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。这些硅烷偶联剂之中,从添加效果大的观点以及成本的观点出发,优选为双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、和3-巯基丙基三甲氧基硅烷。

[0135] 上述硅烷偶联剂相对于二氧化硅100质量份优选含有0.1~30质量份、更优选0.5~20质量份、进一步优选1~15质量份。如果硅烷偶联剂的含量为前述范围内,则分散性、偶联效果、补强性、耐磨耗性提高。

[0136] 本发明的橡胶组合物在不会阻碍本发明效果的范围内,以改良加工性、流动性等为目的,根据需要可以含有硅油、芳香油、TDAE(Treated Distilled Aromatic Extracts,经处理蒸馏的芳族萃取物)、MES(Mild Extracted Solvates,温和萃取溶剂化物)、RAE(Residual Aromatic Extracts,残留芳族萃取物)、石蜡油、环烷烃油等操作油、脂肪族烃树脂、脂环族烃树脂、C9系树脂、松香系树脂、香豆酮·茚系树脂、酚醛系树脂等树脂成分作为软化剂。本发明的橡胶组合物含有上述操作油作为软化剂的情况下,其含量相对于100质量份的固体橡胶(A)优选少于50质量份。

[0137] 本发明的橡胶组合物在不会阻碍本发明效果的范围内,以提高耐候性、耐热性、耐氧化性等为目的,根据需要可以含有抗老化剂、蜡、抗氧化剂、润滑剂、光稳定剂、防焦剂、加工助剂、颜料、色素等着色剂、阻燃剂、抗静电剂、消光剂、防结块剂、紫外线吸收剂、脱模剂、发泡剂、抗菌剂、防霉剂、香料等添加剂。作为抗氧化剂,可以举出例如受阻酚系化合物、磷系化合物、内酯系化合物、羟基系化合物等。作为抗老化剂,可以举出例如胺-酮系化合物、咪唑系化合物、胺系化合物、酚系化合物、硫系化合物和磷系化合物等。这些添加剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0138] [橡胶组合物的制造方法]

本发明的橡胶组合物的制造方法只要可以将上述各成分均匀地混合则没有特别限定。作为用于橡胶组合物的制造的装置,可以举出例如捏合挤出机(Kneader-Ruder)、布拉班德(Brabender)混合机、班伯里混合机、密炼机等切线式或啮合式的密闭式混炼机、单轴挤出机、双轴挤出机、混合辊、和轧辊等。制造上述橡胶组合物通常可以在70~270℃的温度范围

下进行。

[0139] [交联物]

通过将本发明的橡胶组合物进行交联,可以得到交联物。橡胶组合物的交联条件可以根据其用途等适当地设定。例如将硫或硫化合物作为交联剂,通过模具将橡胶组合物进行交联(硫化)的情况下,可以使交联温度通常为120~200℃、加压条件通常为0.5~2.0MPa从而进行交联(硫化)。

[0140] 来自交联物中的改性液态二烯系橡胶(B)的萃取率优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为10质量%以下。

[0141] 应予说明,对于上述萃取率,可以将2g交联物浸渍于400ml甲苯中、由在23℃下48小时后萃取至甲苯中的改性液态二烯系橡胶(B)的量算出。

[0142] 本发明的橡胶组合物和该橡胶组合物的交联物也可以用作轮胎的至少一部分。以这样的方式得到的轮胎的拉伸断裂强度等机械强度和耐磨耗性良好,此外具备优异的驾驶稳定性、冰面抓地性能、和滚动阻力性能。进一步,至少一部分使用本发明的橡胶组合物的轮胎由于前述改性液态二烯系橡胶(B)等的移动性低,因此即使在长期使用的情况下也可以维持前述机械强度等特性。

[0143] [实施例]

以下,通过实施例对本发明进行更详细的说明,但是本发明不受这些实施例的限定。

[0144] 本实施例和比较例中使用的各成分如下所述。

〈固体橡胶(A)〉

充油丁苯橡胶:JSR1723 (JSR株式会社制)

(橡胶成分:100质量份,油成分:37.5质量份)

〈改性液态二烯系橡胶(B)〉

后述的制造例1~20中得到的改性液态聚丁二烯和改性液态聚异戊二烯

〈填料(C)〉

二氧化硅:ULTRASIL7000GR (エボニック デグサ ジャパン制)

〈交联剂(D)〉

硫(微粉硫200目,鹤见化学工业株式会社制)

〈硫化促进剂(E)〉

硫化促进剂(1):ノクセラーザーCZ-G (大内新兴化学工业株式会社制)

硫化促进剂(2):ノクセラーザーD (大内新兴化学工业株式会社制)

硫化促进剂(3):ノクセラーザーTBT-N (大内新兴化学工业株式会社制)

〈硫化助剂(F)〉

硬脂酸:ルナックS-20(花王株式会社制)

锌白:氧化锌(堺化学工业株式会社制)

〈任选成分〉

TDAE:VivaTec500 (H&R公司制)

硅烷偶联剂:Si-69 (エボニック デグサ ジャパン制)

抗老化剂(1):ノクラック6C(大内新兴化学工业株式会社制)

蜡:サンタイトS(精工化学株式会社制)。

**[0145] 制造例1:改性液态聚丁二烯(B-1)的制造**

对经充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,加入己烷1140g和正丁基锂(17质量%己烷溶液)20.9g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制聚合温度从而达到50℃的同时,逐次添加丁二烯1390g,聚合1小时。然后添加甲醇终止聚合反应,得到聚合物溶液。向所得到的聚合物溶液添加水并进行搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相和水相分离后,分离水。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下真空干燥24小时,由此得到未改性液态聚丁二烯(B'-1)。

**[0146] 接着,向进行了氮气置换的容量为1升的压热釜中加入所得到的未改性液态聚丁二烯(B'-1)300g,添加马来酸酐15g和ノクラック6C 0.3g,在170℃下反应24小时,得到马来酸酐改性液态聚丁二烯(B-1)。**

**[0147] 制造例2:改性液态聚丁二烯(B-2)的制造**

向进行了氮气置换的容量为1升的压热釜中加入通过与制造例1相同的流程得到的未改性液态聚丁二烯(B'-1)300g,添加马来酸酐30g和ノクラック6C 0.3g,在170℃下反应24小时,得到马来酸酐改性液态聚丁二烯(B-2)。

**[0148] 制造例3:改性液态聚丁二烯(B-3)的制造**

对经充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,加入己烷1920g和正丁基锂(17质量%己烷溶液)5.6g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制聚合温度以达到50℃的同时,逐次添加丁二烯670g,聚合1小时。然后添加甲醇终止聚合反应,得到聚合物溶液。向所得到的聚合物溶液添加水并进行搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相和水相分离后,分离水。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下真空干燥24小时,由此得到未改性液态聚丁二烯(B'-2)。

**[0149] 接着,向进行了氮气置换的容量为1升的压热釜中加入所得到的未改性液态聚丁二烯(B'-2)300g,添加马来酸酐30g和ノクラック6C 0.3g,在170℃下反应24小时,得到马来酸酐改性液态聚丁二烯(B-3)。**

**[0150] 制造例4:改性液态聚丁二烯(B-4)的制造**

对经充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,加入己烷1260g和正丁基锂(17质量%己烷溶液)36.3g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制聚合温度以达到50℃的同时,逐次添加丁二烯1260g,聚合1小时。然后添加甲醇终止聚合反应,得到聚合物溶液。向所得到的聚合物溶液添加水并进行搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相和水相分离后,分离水。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下真空干燥24小时,由此得到未改性液态聚丁二烯(B'-3)。

**[0151] 接着,向进行了氮气置换的容量为1升的压热釜中加入所得到的未改性液态聚丁二烯(B'-3)300g,添加马来酸酐30g和ノクラック6C 0.3g,在170℃下反应24小时,得到马来酸酐改性液态聚丁二烯(B-4)。**

**[0152] 制造例5:改性液态丁二烯-异戊二烯共聚物(B-5)的制造**

对经充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,加入己烷1265g和正丁基锂(17质量%己烷溶液)20.1g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制聚合温度以达到50℃的同时,逐次添加丁二烯1158g,聚合1小时。向其中进一步逐次添加异戊二烯127g,聚合1小时。然后添加甲醇终止聚合反应,得到聚合物溶液。向所得到的聚合物溶液添加水并进行搅拌,用水洗涤聚合物溶

液。结束搅拌，确认聚合物溶液相和水相分离后，分离水。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下真空干燥24小时，由此得到未改性液态丁二烯-异戊二烯共聚物(B'-4)。

[0153] 接着，向进行了氮气置换的容量为1升的压热釜中加入所得到的未改性液态丁二烯-异戊二烯共聚物(B'-4) 300g，添加马来酸酐15g和ノクラック6C 0.3g，在170℃下反应24小时，得到马来酸酐改性液态丁二烯-异戊二烯共聚物(B-5)。

[0154] 制造例6：改性液态聚丁二烯(B-6)的制造

向进行了氮气置换的容量为1升的压热釜中加入通过与制造例4相同的流程得到的未改性液态聚丁二烯(B'-3) 300g，添加马来酸酐15g和ノクラック6C 0.3g，在170℃下反应24小时，得到马来酸酐改性液态聚丁二烯(B-6)。

[0155] 制造例7：改性液态聚丁二烯(B-7)的制造

向进行了氮气置换的容量为1升的压热釜中加入通过与制造例4相同的流程得到的未改性液态聚丁二烯(B'-3) 300g，添加马来酸酐60g和ノクラック6C 0.3g，在170℃下反应24小时，得到马来酸酐改性液态聚丁二烯(B-7)。

[0156] 制造例8：改性液态聚丁二烯(B-8)的制造

向进行了氮气置换的容量为1升的压热釜中加入通过与制造例1相同的流程得到的未改性液态聚丁二烯(B'-1) 300g，添加马来酸酐90g和ノクラック6C 0.3g，在170℃下反应24小时，得到马来酸酐改性液态聚丁二烯(B-8)。

[0157] 制造例9：改性液态聚丁二烯(B-9)的制造

向进行了氮气置换的容量为1升的压热釜中加入通过与制造例1相同的流程得到的未改性液态聚丁二烯(B'-1) 300g，添加马来酸酐4.5g和ノクラック6C 0.3g，在170℃下反应24小时，得到马来酸酐改性液态聚丁二烯(B-9)。

[0158] 制造例10：改性液态聚异戊二烯(B-10)的制造

对经充分干燥的5L压热釜进行氮气置换，加入己烷1200g和正丁基锂(17质量%己烷溶液)26.2g，升温至50℃后，在搅拌条件下，控制聚合温度以达到50℃的同时，逐次添加异戊二烯1200g，聚合1小时。然后添加甲醇终止聚合反应，得到聚合物溶液。向所得到的聚合物溶液添加水并进行搅拌，用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌，确认聚合物溶液相和水相分离后，分离水。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下真空干燥24小时，由此得到未改性液态聚异戊二烯(B'-5)。

[0159] 接着，向进行了氮气置换的容量为1升的压热釜中加入所得到的未改性液态聚异戊二烯(B'-5) 300g，添加马来酸酐15g和ノクラック6C 0.3g，在170℃下反应24小时，得到马来酸酐改性液态聚异戊二烯(B-10)。

[0160] 制造例11：改性液态聚丁二烯(B-11)的制造

向通过与制造例1相同的流程得到的改性液态聚丁二烯315g添加甲醇5.4g，在80℃下反应6小时，得到马来酸单甲酯改性液态聚丁二烯(B-11)。

[0161] 制造例12：改性液态聚丁二烯(B-12)的制造

向通过与制造例2相同的流程得到的改性液态聚丁二烯330g添加甲醇10.8g，在80℃下反应6小时，得到马来酸单甲酯改性液态聚丁二烯(B-12)。

[0162] 制造例13：改性液态聚丁二烯(B-13)的制造

向通过与制造例3相同的流程得到的改性液态聚丁二烯330g添加甲醇10.8g，在80℃下

反应6小时,得到马来酸单甲酯改性液态聚丁二烯(B-13)。

[0163] 制造例14:改性液态聚丁二烯(B-14)的制造

向通过与制造例4相同的流程得到的改性液态聚丁二烯330g添加甲醇10.8g,在80℃下反应6小时,得到马来酸单甲酯改性液态聚丁二烯(B-14)。

[0164] 制造例15:改性液态丁二烯-异戊二烯共聚物(B-15)的制造

向通过与制造例5相同的流程得到的改性液态丁二烯-异戊二烯共聚物315g添加甲醇5.4g,在80℃下反应6小时,得到马来酸单甲酯改性液态丁二烯-异戊二烯共聚物(B-15)。

[0165] 制造例16:改性液态聚丁二烯(B-16)的制造

向通过与制造例9相同的流程得到的改性液态聚丁二烯315g添加甲醇5.4g,在80℃下反应6小时,得到马来酸单甲酯改性液态聚丁二烯(B-16)。

[0166] 制造例17:改性液态聚丁二烯(B-17)的制造

向通过与制造例4相同的流程得到的改性液态聚丁二烯330g添加甲醇21.6g,在80℃下反应6小时,得到马来酸单甲酯改性液态聚丁二烯(B-17)。

[0167] 制造例18:改性液态聚丁二烯(B-18)的制造

向通过与制造例2相同的流程得到的改性液态聚丁二烯330g添加甲醇32.4g,在80℃下反应6小时,得到马来酸单甲酯改性液态聚丁二烯(B-18)。

[0168] 制造例19:改性液态聚丁二烯(B-19)的制造

向通过与制造例6相同的流程得到的改性液态聚丁二烯305g添加甲醇1.8g,在80℃下反应6小时,得到马来酸单甲酯改性液态聚丁二烯(B-19)。

[0169] 制造例20:改性液态聚异戊二烯(B-20)的制造

向通过与制造例10相同的流程得到的改性液态聚异戊二烯315g添加甲醇5.4g,在80℃下反应6小时,得到马来酸单甲酯改性液态聚异戊二烯(B-20)。

[0170] 应予说明,改性液态二烯系橡胶(B)等的各物性的测定方法和算出方法如下所述。

[0171] (重均分子量、数均分子量和分子量分布的测定方法)

液态二烯系橡胶(B)的Mw、Mn和Mw/Mn通过GPC(凝胶渗透色谱)以标准聚苯乙烯换算分子量来求出。测定装置和条件如以下所述。

- 装置:东ソ一株式会社制GPC装置“GPC8020”
- 分离柱:东ソ一株式会社制“TSKgelG4000HXL”
- 检测器:东ソ一株式会社制“RI-8020”
- 洗脱液:四氢呋喃
- 洗脱液流量:1.0ml/分钟
- 样品浓度:5mg/10ml
- 柱温:40℃。

[0172] (熔融粘度的测定方法)

通过布氏粘度计(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.制)测定改性液态二烯系橡胶(B)在38℃时的熔融粘度。应予说明,将粘度过高而不能测定的情况作为“不能测定”。

[0173] (酸值)

将改性反应后的试样用甲醇洗涤4次(相对于试样1g为5mL),除去抗氧化剂等杂质后,将试样在80℃下减压干燥12小时。向改性反应后的试样3g加入甲苯180mL、乙醇20mL进行溶

解后,用0.1N氢氧化钾的乙醇溶液进行中和滴定,求出酸值。

$$\text{酸值 (mgKOH/g)} = (A-B) \times F \times 5.611/S$$

A:中和所需要的0.1N氢氧化钾的乙醇溶液滴加量 (mL)

B:使用不含有试样的空白得到的0.1N氢氧化钾的乙醇溶液滴加量 (mL)

F:0.1N氢氧化钾的乙醇溶液的滴度

S:所称量的试样的质量 (g)。

**[0174] (官能团的当量)**

由酸值算出每1g改性液态二烯系橡胶 (B) 中含有的官能团的质量、每1g中含有的官能团以外的质量(聚合物主链质量)。通过以下式算出官能团的当量 (g/eq)。

$$[\text{每1g官能团质量}] = [\text{酸值}] / [56.11] \times [\text{官能团分子量}] / 1000$$

$$[\text{每1g聚合物主链质量}] = 1 - [\text{每1g官能团质量}]$$

$$[\text{官能团的当量}] = [\text{每1g聚合物主链质量}] / ([\text{每1g官能团质量}] / [\text{官能团分子量}])。$$

**[0175] (加成的改性化合物量)**

基于下述式,算出对100质量份的未改性的液态二烯系橡胶加成的改性化合物量[质量份]。

$$[\text{加成的改性化合物量}] = [\text{每1g官能团质量}] / [\text{每1g的聚合物主链质量}] \times 100。$$

**[0176] (每一分子的平均官能团数)**

使用改性液态二烯系橡胶 (B) 的官能团的当量 (g/eq) 和以苯乙烯换算计的数均分子量  $M_n$ ,通过以下式算出每一分子的平均官能团数(个)。

$[\text{每一分子的平均官能团数}] (\text{个}) = \{ [\text{数均分子量}] / [\text{苯乙烯单元的分子量}] \times [\text{丁二烯和根据需要含有的丁二烯以外的其它单体单元的平均分子量}] \} / [\text{官能团的当量}]。$

**[0177] [表1]**

表1

改性液态二烯系橡胶	重均分子量 ( $\times 10^3$ )	数均分子量 ( $\times 10^3$ )	熔融粘度(38℃) (Pa·s)	酸值 (mgKOH)	官能团当量 (g/eq)	改性化物量 (质量份)	每一分子的 平均官能团数 (个)
改性聚丁二烯(B-1)	45	44	832	27.4	1950	5.0	11.7
改性聚丁二烯(B-2)	48	46	不能测定	53.1	959	10.2	24.9
改性聚丁二烯(B-3)	94	91	不能测定	51.4	994	9.9	47.6
改性聚丁二烯(B-4)	29	27	294	52.5	971	10.1	14.4
改性丁二烯 -异戊二烯共聚物(B-5)	50	47	1546	27.1	1972	5.0	12.7
改性聚丁二烯(B-6)	29	27	95	27.3	1957	5.0	7.2
改性聚丁二烯(B-7)	30	28	2500	93.0	505	19.4	28.8
改性聚丁二烯(B-8)	49	48	不能测定	129.9	334	29.4	74.7
改性聚丁二烯(B-9)	49	46	382	8.4	6590	1.5	3.6
改性聚异戊二烯(B-10)	34	30	198	27.3	1957	5.0	10.0
改性聚丁二烯(B-11)	45	43	2016	27.0	1948	6.7	11.5
改性聚丁二烯(B-12)	47	46	不能测定	51.5	959	13.6	24.9
改性聚丁二烯(B-13)	94	90	不能测定	49.9	994	13.1	47.0
改性聚丁二烯(B-14)	30	29	594	51.0	970	13.4	15.5
改性丁二烯 -异戊二烯共聚物(B-15)	51	49	不能测定	26.7	1971	6.6	13.2
改性聚丁二烯(B-16)	29	27	197	26.9	1956	6.7	7.2
改性聚丁二烯(B-17)	30	28	不能测定	87.7	510	25.5	28.5
改性聚丁二烯(B-18)	48	46	不能测定	122.9	327	39.8	73.2
改性聚丁二烯(B-19)	49	46	610	8.4	6590	2.0	3.6
改性聚异戊二烯(B-20)	34	30	312	26.9	1956	6.7	10.0

[0178] (实施例1~8和比较例1~3)

按照表2中记载的配合比例(质量份),将固体橡胶(A)、改性液态二烯系橡胶(B)、填料(C)、TDAE、硅烷偶联剂、硫化助剂(F)、蜡、和抗老化剂分别投入到密闭式班伯里混合机中,以60℃的开始温度、树脂温度达到160℃的方式混炼6分钟后,取出至混合机外,冷却至室

温。接着,将该混合物再次加入到班伯里混合机中,加入交联剂(D)和硫化促进剂(E),在100℃下混炼75秒,由此得到橡胶组合物。

[0179] 此外,将所得到的橡胶组合物压制成型(160℃、30~45分钟)从而制作交联物(硫化橡胶)片材(厚度2mm),基于下述方法,对拉伸断裂强度、耐磨耗性、驾驶稳定性、滚动阻力性能、冰面抓地性能进行评价。结果示于表2。

[0180] 应予说明,各评价的测定方法如以下所述。

[0181] (1) 拉伸断裂强度

依照JIS3,由实施例和比较例中制作的交联物片材冲裁哑铃状试验片,使用インストロン公司制的拉伸试验机,依照JIS K 6251测定拉伸断裂强度。各实施例和比较例的数值为将比较例3的值作为100时的相对值。应予说明,数值越大则断裂特性越良好。

[0182] (2) 耐磨耗性

按照JIS K 6264,测定10N的负荷下、磨耗距离为40m时的DIN磨耗量。表2中的实施例和比较例的数值为对于DIN磨耗量的倒数而言将比较例3的值作为100时的相对值。应予说明,数值越大则磨耗量越小、耐磨耗性越良好。

[0183] (3) 驾驶稳定性

由实施例和比较例中制作的交联物片材切出纵40mm×横7mm的试验片,使用GABO公司制的动态粘弹性测定装置,在测定温度60℃、频率10Hz、静态形变10%、动态形变2%的条件下测定|E\*|,作为驾驶稳定性的指标。各实施例和比较例的数值为将比较例3的值作为100时的相对值。应予说明,数值越大则橡胶组合物的驾驶稳定性越良好。

[0184] (4) 滚动阻力性能

由实施例和比较例中制作的交联物片材切出纵40mm×横7mm的试验片,使用GABO公司制的动态粘弹性测定装置,在测定温度60℃、频率10Hz、静态形变10%、动态形变2%的条件下测定tanδ,作为滚动阻力的指标。各实施例和比较例的数值为将比较例3的值作为100时的相对值。应予说明,数值越小则橡胶组合物的滚动阻力性能越良好。

[0185] (5) 冰面抓地性能

由实施例和比较例中制作的交联物片材切出纵40mm×横7mm的试验片,使用GABO公司制的动态粘弹性测定装置,在测定温度-20℃、频率10Hz、静态形变10%、动态形变2%的条件下测定|E\*|,作为冰面抓地性能的指标。各实施例和比较例的数值为将比较例3的值作为100时的相对值。应予说明,数值越小则橡胶组合物的冰面抓地性能越良好。

[0186] [表2]

配合比例 (质量份)	实施例								比较例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
(A)成分	充油丁苯橡胶	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
	改性聚丁二烯(B-1)	4									
	改性聚丁二烯(B-2)		4								
	改性聚丁二烯(B-3)			4							
	改性聚丁二烯(B-4)				4						
	改性丁二烯-异戊二烯共聚物(B-5)					4					
	改性丁二烯(B-6)						4				
	改性聚丁二烯(B-7)							4			
	改性聚丁二烯(B-8)								4		
	改性聚丁二烯(B-9)									4	
(B)成分	改性聚异戊二烯(B-10)										4
	二氧化硅	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72
	TDAE	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	硅烷偶联剂	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76
	锌白	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	蜡	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	任选成分	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	抗老化剂(1)										
	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(C)成分	硫化促进剂(1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	硫化促进剂(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	硫化促进剂(3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	拉伸断裂强度(相对值)	102	100	101	101	100	101	100	101	100	99
	耐磨耗性(相对值)	108	109	110	101	103	100	102	105	100	97
	驾驶稳定性(60°C E*) (相对值)	101	103	105	103	100	100	102	94	100	100
	滚动阻力性能(60°C tanδ) (相对值)	93	93	91	93	94	94	95	95	98	100
	冰面抓地性能(-20°C E*) (相对值)	92	93	95	92	92	93	95	92	101	100

[0187] 由表2可知,满足本发明的构成条件的实施例1~8的橡胶组合物与不含有特定的改性液态二烯系橡胶(B)的比较例3的橡胶组合物相比,得到拉伸断裂强度、耐磨耗性、驾驶稳定性、滚动阻力性能和冰面抓地性能都优异的交联物。此外,满足本发明的构成条件的实施

例1~8的橡胶组合物与使用每一分子的平均官能团数少的改性液态二烯系橡胶(B)的比较  
例1、使用不具有丁二烯单元的改性液态二烯系橡胶(B)的比较例2相比,得到拉伸断裂强度、耐磨耗性、驾驶稳定性、滚动阻力性能和冰面抓地性能都优异的交联物。

[0188] (实施例9~16和比较例4~6)

根据表3中记载的配合比例(质量份),将固体橡胶(A)、改性液态二烯系橡胶(B)、填料(C)、TDAE、硅烷偶联剂、硫化助剂(F)、蜡和抗老化剂分别投入到密闭式班伯里混合机,以60℃的开始温度、树脂温度达到160℃的方式混炼6分钟后,取出至混合机外,冷却至室温。接着,将该混合物再次加入到班伯里混合机中,加入交联剂(D)和硫化促进剂(E),在100℃下混炼75秒,由此得到橡胶组合物。

[0189] 此外,将所得到的橡胶组合物压制成型(160℃、30~45分钟)从而制作交联物(硫化橡胶)片材(厚度2mm)。应予说明,各评价的测定方法与实施例1~8和比较例1~3相同。应予说明,拉伸断裂强度、耐磨耗性、驾驶稳定性、滚动阻力性能和冰面抓地性能的值为分别将比较例6作为100时的相对值。结果如表3所示。

[0190] [表3]

配合比例 (质量份)	(A)成分	实施例							比较例		
		9	10	11	12	13	14	15	4	5	6
	东油丁苯橡胶	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
	改性聚丁二烯(B-11)	4									
	改性聚丁二烯(B-12)		4								
	改性聚丁二烯(B-13)			4							
	改性聚丁二烯(B-14)				4						
	改性丁二烯-异戊二烯共聚物(B-15)					4					
	改性聚丁二烯(B-16)						4				
	改性聚丁二烯(B-17)							4			
	改性聚丁二烯(B-18)								4		
	改性聚丁二烯(B-19)									4	
	改性聚异戊二烯(B-20)										4
(C)成分	二氧化硅	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72
	TDAE	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	硅烷偶联剂	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76
	锌白	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	蜡	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	抗老化剂(1)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫化促进剂(1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	硫化促进剂(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	硫化促进剂(3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	拉伸断裂强度(相对值)	102	102	101	101	100	100	100	99	99	100
	耐磨耗性(相对值)	108	106	111	102	106	102	105	99	96	100
	驾驶稳定性(60℃ E* )相对值)	108	111	112	112	110	106	111	106	102	107
	滚动阻力性能(60℃ E* )相对值)	90	90	89	89	91	92	92	93	95	100
	冰面抓地性能(-20℃ E* )相对值)	93	95	96	95	95	93	95	97	93	100

[0191] 由表3可知,满足本发明的构成条件的实施例9~16的橡胶组合物与不含有特定的改性液态二烯系橡胶(B)的比较例6的橡胶组合物相比,得到拉伸断裂强度、耐磨耗性、驾驶

稳定性、滚动阻力性能和冰面抓地性能都优异的交联物。此外,满足本发明的构成条件的实施例9~16的橡胶组合物与使用每一分子的平均官能团数少的改性液态二烯系橡胶(B)的比较例4、使用不具有丁二烯单元的改性液态二烯系橡胶(B)的比较例5相比,得到拉伸断裂强度、耐磨耗性、驾驶稳定性、滚动阻力性能和冰面抓地性能都优异的交联物。

#### [0192] 工业实用性

本发明的橡胶组合物不仅加工性、填料分散性优异,而且在加入交联剂等从而形成交联性的橡胶组合物的情况下,由于给出机械强度、耐磨耗性等优异的交联物,因此可以合适地用于轮胎用途、工业用带、工业用橡胶软管等工业用构件用途等。特别地,在将交联物用于轮胎用途等的情况下,不仅滚动阻力性能提高,而且可以兼顾驾驶稳定性提高和冰面抓地性能提高,故而有用。