



(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 202511388 A

(43) 公開日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 16 日

(21) 申請案號：113125977

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 11 日

(51) Int. Cl. :

*C08L7/00 (2006.01)**C08L9/00 (2006.01)**C08L9/06 (2006.01)**C08L15/00 (2006.01)**C08L91/00 (2006.01)**C08L91/06 (2006.01)**C08K3/04 (2006.01)**C08K3/06 (2006.01)**C08K3/22 (2006.01)**C08K3/36 (2006.01)**C08K5/09 (2006.01)**C08K5/18 (2006.01)**C08K5/31 (2006.01)**C08K5/46 (2006.01)**C08K5/548 (2006.01)**C08J3/24 (2006.01)**B60C11/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2023/07/14 日本

2023-116220

(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：佐藤亮 SATO, RYO (JP)；神原浩 KANBARA, HIROSHI (JP)；上原陽介 UEHARA, YOSUKE (JP)

(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：9 項 圖式數：0 共 61 頁

(54) 名稱

胎面用橡膠組成物及胎面

(57) 摘要

提供一種能夠在不損及濕地抓地性能的情況下兼顧低燃料性能的提升、及耐磨耗性的提升之胎面用橡膠組成物、將其使用於至少一部分而得之胎面。

一種胎面用橡膠組成物，其含有 100 質量份的特定的固體橡膠(A)、相對於 100 質量份的該固體橡膠(A)而言 0.1 ~ 50 質量份的具有源自特定的矽烷化合物之官能基之改性液狀二烯系橡膠(B)、及 20 ~ 200 質量份的填料(C)。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

胎面用橡膠組成物及胎面

【中文】

提供一種能夠在不損及濕地抓地性能的情況下兼顧低燃料性能的提升、及耐磨耗性的提升之胎面用橡膠組成物、將其使用於至少一部分而得之胎面。

一種胎面用橡膠組成物，其含有 100 質量份的特定的固體橡膠(A)、相對於 100 質量份的該固體橡膠(A)而言 0.1~50 質量份的具有源自特定的矽烷化合物之官能基之改性液狀二烯系橡膠(B)、及 20~200 質量份的填料(C)。

【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】

胎面用橡膠組成物及胎面

【技術領域】

【0001】本發明係關於胎面用橡膠組成物、及將其使用於至少一部分而得之胎面。

【先前技術】

【0002】以往，探討將對於二烯系橡膠等橡膠成分摻合碳黑、二氧化矽等填料而成之橡膠組成物使用於輪胎構件，例如胎面。該胎面中，為了汽車的安全性提升，要求在濕潤路面的煞車性能(濕地抓地性能)優異。

【0003】又，近年來，從環境負荷減少的觀點來看，胎面所使用之橡膠組成物被要求低燃料性能。例如，作為以這樣的低燃料性能提升作為目的之能夠於胎面中適當使用之橡膠組成物，正在探討一種包含固體橡膠、特定的改性液狀二烯系橡膠及填料之橡膠組成物(參照專利文獻 1、2)。

從相同的環境負荷減少的觀點來看，於以客車為代表之汽車方面，正逐漸從僅以內燃機作為動力源之汽車朝向使用電動馬達作為動力源的至少一部分之汽車(電動型汽車)進行探討。此等電動型汽車中，從動力源傳動到輪胎的驅動力的傳動狀態不同。又，為了使電動馬達長時間穩定地驅動而大多為需要在車輛中搭載電池之情況。因此，與僅以內燃機作為動力源之以往的汽車相比，電動型汽車在初期對於輪胎施加之力較大，且汽車

的重量有增加的傾向，因此電動型汽車所使用之胎面中使用之橡膠組成物被要求耐磨耗性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【 0004 】

專利文獻 1：日本特開 2013-249359 號公報

專利文獻 2：國際公開 2019/044892 號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【 0005 】 電動型汽車中，與以往的汽車相比，如上述般，從動力源傳動到輪胎的驅動力的傳動狀態不同，尤其是在初期對於輪胎施加之力相對較大，且電動型汽車與以往的汽車相比重量增加。因此，就電動型汽車所使用之胎面而言，被要求在不損及濕地抓地性能的情況下亦注重低燃料性能的提升，同時亦更為重視耐磨耗性之胎面。

然而，兼顧耐磨耗性的提升與輪胎中之濕地抓地性能是困難的。又，兼顧低燃料性能的提升與濕地抓地性能也是困難的。由於以上的情況，期望在此等 3 個物性全部皆均衡優異的胎面。

本發明係鑑於上述的實情而完成者，其提供一種能夠在不損及濕地抓地性能的情況下兼顧低燃料性能的提升、及耐磨耗性的提升之胎面用橡膠組成物、將其使用於至少一部分而得之胎面。

[用以解決課題之手段]

【0006】本發明人等進行仔細探討，結果發現將包含特定的固體橡膠、特定的改性液狀二烯系橡膠、填料之橡膠組成物使用於至少一部分而得之胎面能夠在不損及濕地抓地性能的情況下兼顧低燃料性能的提升、及耐磨耗性的提升，遂而完成本發明。

【0007】即，本發明係關於以下〔1〕～〔9〕。

〔1〕一種胎面用橡膠組成物，其係含有 100 質量份的包含天然橡膠(A1)、丁二烯橡膠(A2)及苯乙烯丁二烯橡膠(A3)之固體橡膠(A)、相對於 100 質量份的該固體橡膠(A)而言 0.1～50 質量份的具有源自下述式(1)所示之矽烷化合物之官能基之改性液狀二烯系橡膠(B)、及 20～200 質量份的填料(C)之胎面用橡膠組成物，其中

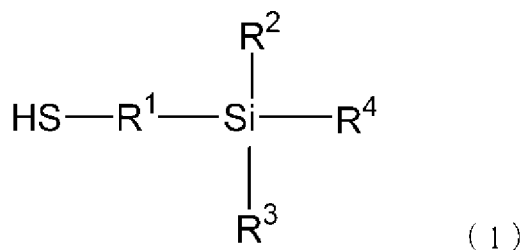
前述改性液狀二烯系橡膠(B)為下述(i)～(iii)，

(i)重量平均分子量(Mw)為 3,000 以上 120,000 以下，

(ii)乙烯基含量為 70 莫耳%以下，

(iii)改性液狀二烯系橡膠(B)的源自前述矽烷化合物之平均官能基數為每一分子 1～20 個。

【0008】



(式(1)中，R¹為碳數 1 至 6 的二價的伸烷基，R²、R³及 R⁴各自獨立地表示甲氧基、乙氧基、苯氧基、甲

基、乙基或苯基。其中， R^2 、 R^3 及 R^4 的至少一者為甲氧基、乙氧基或苯氧基。)

【0009】

〔2〕如〔1〕記載之胎面用橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系橡膠(B)在 38°C 之熔融黏度為 $0.1 \sim 4,000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

〔3〕如〔1〕或〔2〕記載之胎面用橡膠組成物，其中 100 質量%的前述固體橡膠(A)中的天然橡膠(A1)的含量為 40~80 質量%。

〔4〕如〔1〕至〔3〕中任一項記載之胎面用橡膠組成物，其中前述固體橡膠(A)所含之丁二烯橡膠(A2)與苯乙烯丁二烯橡膠(A3)的質量比值(A2)/(A3)為 0.12 以上 3 以下。

〔5〕如〔1〕至〔4〕中任一項記載之胎面用橡膠組成物，其包含二氧化矽作為前述填料(C)。

〔6〕如〔5〕記載之胎面用橡膠組成物，其進一步包含碳黑作為前述填料(C)。

〔7〕一種交聯物，其係使如〔1〕至〔6〕中任一項記載之胎面用橡膠組成物交聯而成。

〔8〕一種胎面，其係於至少一部分使用如〔1〕至〔7〕中任一項記載之胎面用橡膠組成物。

〔9〕一種電動型汽車用充氣輪胎，其包含如〔8〕記載之胎面。

[發明之效果]

【0010】 根據本發明，能夠提供一種能夠在不損及

濕地抓地性能的情況下兼顧低燃料性能的提升、及耐磨耗性的提升之胎面用橡膠組成物、將其使用於至少一部分而得之胎面。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0011】

[固體橡膠(A)]

所謂本發明的胎面用橡膠組成物所使用之固體橡膠(A)，指的是在 20°C 能夠以固體狀操作之橡膠。固體橡膠(A)在 100°C 之孟納黏度 ML_{1+4} 通常為 20~200 的範圍。

本發明的胎面用橡膠組成物所含之固體橡膠(A)包含天然橡膠(A1)、丁二烯橡膠(A2)及苯乙烯丁二烯橡膠(A3)。

【0012】

[天然橡膠(A1)]

就上述天然橡膠(A1)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(技術上指定橡膠(Technically Specified Rubber))、RSS(肋紋煙燻片(Ribbed Smoked Sheet))等輪胎工業中一般使用之天然橡膠、高純度天然橡膠等未改質天然橡膠；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。其中，從加工性

的點來看，較佳為未改質天然橡膠，從品質的變異少的點、及取得容易性的點來看，更佳為 SMR20、STR20、RSS#3。

又，天然橡膠(A1)的玻璃轉移溫度係依環氧化天然橡膠等改質天然橡膠中的改質量而變化，但較佳為-40°C以下，更佳為-50°C以下。

此等天然橡膠(A1)可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0013】

[丁二烯橡膠(A2)]

就上述丁二烯橡膠(A2)而言，可列舉市售的丁二烯橡膠等，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-有機酸鈹-路易斯酸系等鑰系稀土金屬觸媒進行聚合而成、與後述之溶液聚合苯乙烯丁二烯橡膠相同地使用有機鹼金屬化合物(例如：正丁基鋰、二級丁基鋰等)進行聚合而成之市售的丁二烯橡膠等。此等之中，使用戚格勒系觸媒進行聚合而成之丁二烯橡膠，因順式體含量高而較佳。又，作為丁二烯橡膠(A2)，亦可使用利用了鑰系稀土金屬觸媒而得到之超高順式體含量(例如順式體含量 95%以上)的丁二烯橡膠。

【0014】丁二烯橡膠(A2)的乙烯基含量較佳為 50 莫耳%以下，更佳為 40 莫耳%以下，進一步較佳為 30 莫耳%以下。若乙烯基含量超過 50 莫耳%，則有滾動阻力

性能(低燃料性能)惡化之傾向。乙烯基含量的下限並未特別限定。又，丁二烯橡膠(A2)的玻璃轉移溫度係依乙烯基含量而變化，但較佳為 -40°C 以下，更佳為 -50°C 以下。乙烯基含量，意指丁二烯橡膠所含之源自丁二烯的結構單元的合計 100 莫耳%中，1,2-鍵結的結構單元(1,4-鍵結以外的結構單元)的合計的比例(莫耳%)。

【0015】丁二烯橡膠(A2)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，胎面用橡膠組成物的加工性會提升，同時將胎面用橡膠組成物使用於至少一部分而得之胎面的耐磨耗性亦會提升。

【0016】上述丁二烯橡膠(A2)，只要為不損及本發明的效果之範圍，則其一部分亦可具有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)而形成之分枝結構或極性官能基。從加工性的點來看，上述丁二烯橡膠(A2)較佳為不具有極性官能基。

此等丁二烯橡膠(A2)可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0017】

[苯乙烯丁二烯橡膠(A3)]

就上述苯乙烯丁二烯橡膠(A3)(以下，亦將「苯乙烯丁二烯橡膠」稱為「SBR」)而言，能夠使用輪胎用途所使用之一般者。就 SBR(A3)而言，具體而言，較佳為苯乙烯含量為 0.1~70 質量%者，更佳為 5~60 質量%

者，進一步較佳為 5~50 質量%者。又，就 SBR(A3)而言，較佳為乙烯基含量為 0.1~80 莫耳%者，更佳為 5~70 莫耳%者。

【0018】此外，所謂本說明書中之 SBR 的乙烯基含量，意指 SBR 所含之源自全部丁二烯之結構單元的合計 100 莫耳%中，1,2-鍵結的結構單元(1,4-鍵結以外的結構單元)的合計的比例(莫耳%)。

【0019】SBR(A3)的重量平均分子量(M_w)較佳為 100,000~2,500,000，更佳為 150,000~2,000,000，進一步較佳為 150,000~1,500,000。SBR 的重量平均分子量(M_w)為上述範圍時，胎面用橡膠組成物的加工性會提升，同時具有由胎面用橡膠組成物得到之胎面之輪胎的濕地抓地性能會提升，再者，機械強度、耐磨耗性、及操縱穩定性亦會提升。此外，所謂本說明書中之重量平均分子量，就是藉由凝膠滲透層析法(GPC)的測定求出之聚苯乙烯換算的重量平均分子量。

【0020】SBR(A3)的藉由示差熱分析法求出之玻璃轉移溫度(T_g)較佳為 -95~0°C，更佳為 -90~-5°C，進一步較佳為 -85~-10°C，更進一步較佳為 -80~-15°C，特佳為 -70~-20°C。若玻璃轉移溫度為前述範圍內，則能夠抑制胎面用橡膠組成物的黏度變高，操作變得容易，而且濕地抓地性能亦變得良好。

【0021】本發明中能夠使用之 SBR(A3)係將苯乙烯與丁二烯進行共聚合而得。針對 SBR(A3)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。

【0022】 乳化聚合苯乙烯丁二烯橡膠(以下，亦稱為 E-SBR)能夠藉由周知或準據周知之一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進行乳化分散，並利用自由基聚合起始劑進行乳化聚合而得。

【0023】 就乳化劑而言，可使用例如：碳數 10 以上的長鏈脂肪酸鹽及松脂酸鹽。就具體例而言，可列舉：癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸等脂肪酸的鉀鹽或鈉鹽等。

【0024】 就分散介質而言，通常使用水，在不阻礙聚合時的穩定性之範圍，亦可包含甲醇、乙醇等水溶性有機溶劑。

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

【0025】 為了調整得到之 E-SBR 的分子量，亦能夠使用鏈轉移劑。就鏈轉移劑而言，可列舉例如：三級十二基硫醇、正十二基硫醇等硫醇類；四氯化碳、巯乙酸、二萘、萘品油烯、 γ -萘品烯、 α -甲基苯乙烯二聚物等。

【0026】 乳化聚合的溫度能夠依使用之自由基聚合起始劑的種類而適當選擇，但通常較佳為 0~100℃，更佳為 0~60℃。聚合方式可為連續聚合、批次聚合的任

一者。聚合反應能夠藉由聚合終止劑的添加而中止。

【0027】就聚合終止劑而言，可列舉例如：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。

【0028】聚合反應中止後，亦可因應需要而添加抗氧化劑。聚合反應中止後，因應需要而將未反應單體從得到之乳膠去除。接著，能夠以氯化鈉、氯化鈣、氯化鉀等鹽作為凝固劑，因應需要而添加硝酸、硫酸等酸而將凝固系統的 pH 調整至規定的值同時使聚合物凝固後，藉由將分散介質分離而以碎屑的形式回收聚合物。將碎屑進行水洗、接著進行脫水後，利用帶式乾燥機等進行乾燥，藉此得到 E-SBR。此外，凝固時亦可因應需要而事先將乳膠與作成乳化分散液之伸展油混合，以油展橡膠的形式回收。此外，本說明書中之胎面用橡膠組成物中的組成中，伸展油不包含在固體橡膠(A)中。

【0029】就 E-SBR 的市售品而言，可列舉：ENEOS Material 股份有限公司製，油展苯乙烯丁二烯橡膠「ESBR1723」等。

【0030】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，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進行聚合。

【0031】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。

【0032】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、鋇、鋇等鹼土金屬；鏷、釷等鏷系稀土金屬等。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，更佳使用有機鹼金屬化合物。

【0033】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而作成有機鹼金屬鹽胺來使用。

【0034】就極性化合物而言，只要為在陰離子聚合中不會使反應失活且通常用以調整丁二烯單元的微結構、苯乙烯的共聚物鏈中的分布者，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。

【0035】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。

【0036】聚合反應能夠添加甲醇、異丙醇等醇作為聚合終止劑來中止。能夠藉由直接乾燥、蒸氣汽提等將溶劑從聚合反應中止後的聚合溶液分離，而回收目的之S-SBR。此外，亦可在將溶劑去除前，事先將聚合溶液與伸展油混合，以油展橡膠的形式回收。

【0037】就上述SBR(A3)而言，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。

【0038】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-乙基吡咯啉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，關於導入官能基之聚合物的位置，可為聚合末端，亦可為聚合物鏈的側鏈。

【0039】100質量%的前述固體橡膠(A)中，天然橡膠(A1)的含量較佳為40~80質量%，更佳為45~75質

量%，進一步較佳為 50~70 質量%。若固體橡膠(A)中的天然橡膠(A1)的含量為上述範圍，則耐磨耗性會提升。

【0040】100 質量%的前述固體橡膠(A)中，丁二烯橡膠(A2)的含量較佳為 3~45 質量%，更佳為 3~40 質量%，進一步較佳為 5~35 質量%。若固體橡膠(A)中的丁二烯橡膠(A2)的含量為上述範圍，則耐磨耗性會提升。

【0041】100 質量%的前述固體橡膠(A)中，苯乙烯丁二烯橡膠(A3)的含量較佳為 5~50 質量%，更佳為 10~45 質量%，進一步較佳為 10~40 質量%。若固體橡膠(A)中的苯乙烯丁二烯橡膠(A3)的含量為上述範圍，則低燃料性能會提升。

【0042】前述固體橡膠(A)中，丁二烯橡膠(A2)與苯乙烯丁二烯橡膠(A3)的質量比值(A2)/(A3)較佳為 0.12 以上 3 以下，較佳為 0.13 以上 2.5 以下，更佳為 0.14 以上 2.0 以下，進一步較佳為 0.14 以上 1.8 以下，更進一步較佳為 0.2 以上 1.2 以下。若固體橡膠(A)中的質量比值(A2)/(A3)為上述範圍，則濕地抓地性能、低燃料性能與耐磨耗性的平衡會提升。

【0043】從能夠製作低燃料性能更為提升，耐磨耗性亦更為提升之胎面之點來看，100 質量%的上述固體橡膠(A)中的天然橡膠(A1)、丁二烯橡膠(A2)及苯乙烯丁二烯橡膠(A3)的合計含量較佳為 80 質量%以上，更佳為 90 質量%以上。又，從相同的觀點來看，100 質量%

的上述固體橡膠(A)中的天然橡膠(A1)、丁二烯橡膠(A2)及苯乙烯丁二烯橡膠(A3)的合計含量較佳為 100 質量%，即固體橡膠(A)較佳為僅由天然橡膠(A1)、丁二烯橡膠(A2)及苯乙烯丁二烯橡膠(A3)所構成。

【0044】上述固體橡膠(A)中，在不損及本發明的效果之範圍，亦可包含天然橡膠(A1)、丁二烯橡膠(A2)及苯乙烯丁二烯橡膠(A3)以外的固體橡膠。就天然橡膠(A1)、丁二烯橡膠(A2)及苯乙烯丁二烯橡膠(A3)以外的固體橡膠而言，可列舉例如：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。

固體橡膠(A)中包含天然橡膠(A1)、丁二烯橡膠(A2)及苯乙烯丁二烯橡膠(A3)以外的固體橡膠時，100 質量%的固體橡膠(A)中的天然橡膠(A1)、丁二烯橡膠(A2)及苯乙烯丁二烯橡膠(A3)以外的固體橡膠的含量較佳為 20 質量%以下，更佳為 10 質量%以下。

【0045】

[改性液狀二烯系橡膠(B)]

所謂本發明的胎面用橡膠組成物所使用之改性液狀二烯系橡膠(B)，指的就是為液狀的聚合物，且具有後述之源自式(1)所示之矽烷化合物(以下，亦稱為矽烷化合物(1))之官能基，其重量平均分子量(Mw)為 3,000 以上 120,000 以下(要件(i))，乙烯基含量為 70 莫耳%以下(要件(ii))，改性液狀二烯系橡膠(B)的源自矽烷化合物

(1)之官能基的平均官能基數為每一分子 1~20 個(要件(iii))者。本發明的胎面用橡膠組成物中，藉由包含改性液狀二烯系橡膠(B)，橡膠組成物中的填料(C)的分散性、填料(C)與固體橡膠(A)間的相互作用變得良好，將該橡膠組成物使用於至少一部分而得之胎面能夠兼顧低燃料性能的提升、及耐磨耗性的提升。

【0046】成為改性液狀二烯系橡膠(B)的原料之未改性的液狀二烯系橡膠(B')，其包含共軛二烯單元作為構成其聚合物之單體單元。就共軛二烯而言，可列舉例如：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、茵綠烯(α -茵綠烯、 β -茵綠烯)及氯丁二烯等丁二烯及異戊二烯以外的共軛二烯(b1)。就未改性的液狀二烯系橡膠(B')所含之共軛二烯單元而言，較佳為包含選自由丁二烯單元、異戊二烯單元及 β -茵綠烯單元組成之群組中之至少一種，更佳為包含選自由丁二烯單元及異戊二烯單元組成之群組中之至少一種，進一步較佳為僅包含選自由丁二烯單元及異戊二烯單元組成之群組中之至少一種，更進一步較佳為僅包含丁二烯單元。

【0047】成為改性液狀二烯系橡膠(B)的原料之未改性的液狀二烯系橡膠(B')較佳為在 100 質量%的構成其聚合物之全部單體單元之中的共軛二烯單元的含量為 50 質量%以上，更佳為 60~100 質量%，進一步較佳為 70

~ 100 質量%。又，未改性的液狀二烯系橡膠(B')，其單體單元僅包含共軛二烯單元(100 質量%的全部單體單元之中共軛二烯單元為 100 質量%)亦為較佳的一形態。

【0048】成為改性液狀二烯系橡膠(B)的原料之未改性的液狀二烯系橡膠(B')較佳為在 100 質量%的構成其聚合物之全部單體單元之中的 50 質量%以上為選自由丁二烯及異戊二烯組成之群組中之至少一者的共軛二烯(b1)的單體單元。選自由丁二烯及異戊二烯組成之群組中之至少一者的共軛二烯(b1)的單體單元的含量相對於未改性的液狀二烯系橡膠(B')的全部單體單元而言較佳為 60~100 質量%，更佳為 70~100 質量%。

【0049】就上述未改性的液狀二烯系橡膠(B')可包含之共軛二烯單元以外的其他單體單元而言，可列舉：芳香族乙烯基化合物(b2)單元等。

【0050】就芳香族乙烯基化合物(b2)而言，可列舉例如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-三級丁基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、4-十二基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙烯基蒽、N,N-二乙基-4-胺基乙基苯乙烯、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，較佳為選自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、及 4-甲基苯乙烯中之至少一種。

【0051】上述未改性的液狀二烯系橡膠(B')中之芳香族乙烯基化合物(b2)等共軛二烯以外的單體單元的含量相對於100質量%的全部單體單元而言較佳為50質量%以下，更佳為40質量%以下，進一步較佳為30質量%以下。例如，若芳香族乙烯基化合物(b2)單元為上述範圍以下，則有橡膠組成物的加工性提升之傾向。

【0052】上述未改性的液狀二烯系橡膠(B')所含之單體單元為2種以上時，其鍵結方式可為隨機共聚物，亦可為嵌段共聚物。未改性的液狀二烯系橡膠(B')為嵌段共聚物時，該嵌段共聚物較佳為包含僅由丁二烯單元所構成之聚合物嵌段與僅由異戊二烯單元所構成之聚合物嵌段，在此嵌段共聚物的情況下，100質量%的未改性的液狀二烯系橡膠(B')所含之全部單體單元中之丁二烯單元的含量較佳為50質量%以下，更佳為45質量%以下，進一步較佳為40質量%以下。

【0053】就上述未改性的液狀二烯系橡膠(B')而言，較佳為將共軛二烯及因應需要而包含之共軛二烯以外的其他單體藉由例如乳化聚合法、或溶液聚合法等進行聚合而得到之聚合物。

【0054】就上述乳化聚合法而言，能夠應用周知或準據周知之方法。例如，將包含規定量的共軛二烯之單體在乳化劑的存在下進行乳化分散，並利用自由基聚合起始劑進行乳化聚合。

【0055】就乳化劑而言，可列舉例如：碳數10以上的長鏈脂肪酸鹽及松脂酸鹽等。就長鏈脂肪酸鹽而言，

可列舉例如：癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸等脂肪酸的鉀鹽或鈉鹽等。

【0056】就分散介質而言，通常使用水，在不阻礙聚合時的穩定性之範圍，亦可包含甲醇、乙醇等水溶性有機溶劑。

就自由基聚合起始劑而言，可列舉例如：過硫酸銨、過硫酸鉀般的過硫酸鹽、有機過氧化物、過氧化氫等。

【0057】為了調整得到之未改性的液狀二烯系橡膠(B')的分子量，亦可使用鏈轉移劑。就鏈轉移劑而言，可列舉例如：三級十二基硫醇、正十二基硫醇等硫醇類；四氯化碳、巯乙酸、二萘、萘品油烯、 γ -萘品烯、 α -甲基苯乙烯二聚物等。

【0058】乳化聚合的溫度能夠依使用之自由基聚合起始劑的種類等而適當設定，但通常為 0~100°C 的範圍，較佳為 0~60°C 的範圍。聚合方式可為連續聚合、批次聚合的任一者。

【0059】聚合反應能夠藉由聚合終止劑的添加而中止。就聚合終止劑而言，可列舉例如：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】聚合反應中止後，亦可因應需要而添加抗老化劑。聚合反應中止後，因應需要而將未反應單體從得到之乳膠去除，接著，以氯化鈉、氯化鈣、氯化鉀等鹽作為凝固劑，因應需要而添加硝酸、硫酸等酸而將凝

固系統的 pH 調整至規定的值，同時使上述未改性的液狀二烯系橡膠(B')凝固後，藉由將分散介質分離而回收聚合物。接著，在水洗、及脫水後進行乾燥，藉此得到上述未改性的液狀二烯系橡膠(B')。此外，凝固時亦可因應需要而事先將乳膠與作成乳化分散液之伸展油混合，以經油展之未改性的液狀二烯系橡膠(B')的形式回收。

【0061】就上述溶液聚合法而言，能夠應用周知或準據周知之方法。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，並因應需要而在極性化合物的存在下，將包含共軛二烯之單體進行聚合。

【0062】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。

【0063】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、鋇、鋇等鹼土金屬；鐳、釷等鐳系稀土金屬等。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。

【0064】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。

【0065】有機鹼金屬化合物的使用量能夠因應未改性的液狀二烯系橡膠(B')及改性液狀二烯系橡膠(B)的熔融黏度、分子量等而適當設定。例如，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質量份的量使用。

【0066】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而作成有機鹼金屬鹽胺來使用。

【0067】極性化合物係在陰離子聚合中不會使反應失活且通常用以調整共軛二烯單元的微結構(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；N,N,N',N'-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。極性化合物相對於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。

【0068】溶液聚合的溫度通常為-80~150°C的範圍，較佳為0~100°C的範圍，更佳為10~90°C的範圍。聚合方式可為連續聚合、批次聚合的任一者。

【0069】聚合反應能夠藉由聚合終止劑的添加而中止。就聚合終止劑而言，可列舉例如：甲醇、異丙醇等醇。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橡膠(B')析出、或將聚合反應液利用水

清洗並分離後進行乾燥，藉此能夠將上述未改性的液狀二烯系橡膠(B')分離。

就上述未改性的液狀二烯系橡膠(B')之製造方法而言，上述方法之中，較佳為溶液聚合法。

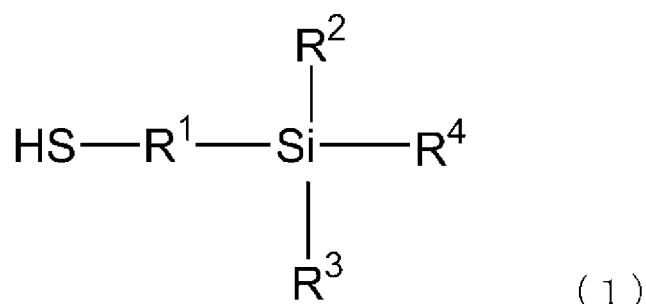
【0070】這樣地進行而得到之未改性的液狀二烯系橡膠(B')，為了使其變得更易於製造在不損及濕地抓地性能的情況下兼顧低燃料性能的提升、及耐磨耗性的提升之胎面，期望的是直接(在未進行氫化之狀態下)進行後述之源自式(1)所示之矽烷化合物之官能基所致之改性。

【0071】又，從使後述之源自式(1)所示之矽烷化合物之官能基的特性在更佳的狀態下發揮之點來看，上述未改性的液狀二烯系橡膠(B')較佳為不以後述之源自式(1)所示之矽烷化合物之官能基以外的官能基(例如羥基等)進行改性。藉由未改性的液狀二烯系橡膠(B')不以其他官能基進行改性，而有得到之改性液狀二烯系橡膠(B)的穩定性更為優異的傾向。又，有得到之改性液狀二烯系橡膠(B)的源自式(1)所示之矽烷化合物之官能基對於填料(C)(例如二氧化矽)的相互作用(例如反應性)更為優異的傾向。

【0072】上述未改性的液狀二烯系橡膠(B')可藉由源自下述式(1)所示之矽烷化合物(以下，亦稱為矽烷化合物(1))之官能基進行改性，作成改性液狀二烯系橡膠(B)而使用。也就是說，改性液狀二烯系橡膠(B)具有源自下述式(1)所示之矽烷化合物(矽烷化合物(1))之官能

基。

【 0073 】



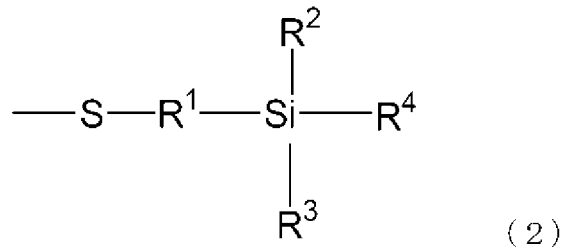
上述式(1)中， R^1 為碳數1至6的二價的伸烷基。就二價的碳數1~6的伸烷基而言，可列舉例如：亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基等。 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示甲氧基、乙氧基、苯氧基、甲基、乙基或苯基。其中， R^2 、 R^3 及 R^4 的至少一者為甲氧基、乙氧基或苯氧基。

【 0074 】就上述矽烷化合物(1)而言，可列舉例如：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 】矽烷化合物(1)的巰基(-SH)藉由對於未改性的液狀二烯系橡膠(B')所含之碳-碳不飽和鍵進行自由基

加成反應，可得到具有源自矽烷化合物(1)之官能基(具體而言為具有下述式(2)所示之部分結構作為官能基)之改性液狀二烯系橡膠(B)。

【0076】



上述式(2)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 的定義及具體例等與式(1)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 的定義及具體例等相同。

【0077】具有源自矽烷化合物(1)之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為 1~20 個(要件(iii))。在前述平均官能基數小於 1 個之情況下，與填料(C)的親和性低，無法改善橡膠組成物中的填料分散性，難以製造兼顧低燃料性能的提升之胎面。另一方面，在前述平均官能基數超過 20 個之情況下，由該橡膠組成物得到之胎面，難以得到耐磨耗性的提升效果。由於會有得到之胎面的低燃料性能更為提升之傾向、耐磨耗性更為提升之傾向，因此源自矽烷化合物(1)之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較佳為 1~15 個，更佳為 1~12 個，進一步較佳為 1~9 個，更進一步較佳為 1~5 個，特佳為 1~4 個，更特佳為 2~4 個。

【0078】改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數能夠使用改性液狀二烯系橡膠(B)的官能基的當

量(g/eq)與苯乙烯換算的數量平均分子量 M_n 並藉由下述式而求出。

(每一分子的平均官能基數)=[(數量平均分子量 M_n)÷(苯乙烯單元的分子量)×(共軛二烯及因應需要而包含之共軛二烯以外的其他單體單元的平均分子量)]/(官能基的當量)

【0079】此外，改性液狀二烯系橡膠(B)的官能基的當量，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他單體的質量。官能基的當量，能夠使用 $^1\text{H-NMR}$ 或 $^{13}\text{C-NMR}$ ，由源自改性液狀二烯系橡膠(B)的官能基的波峰與源自改性液狀二烯系橡膠(B)的主鏈之波峰的面積比算出。此外，所謂源自官能基的波峰，指的是源自烷氧基的波峰，該烷氧基係改性液狀二烯系橡膠(B)所含之源自矽烷化合物(1)之基所含之烷氧基。

【0080】改性液狀二烯系橡膠(B)中之矽烷化合物(1)的加成量相對於 100 質量份的未改性的液狀二烯系橡膠(B')而言較佳為 1~60 質量份，更佳為 1~50 質量份，進一步較佳為 1~40 質量份。加成量比 60 質量份多時，有填料(C)的分散效果不佳，得到之胎面的耐磨耗性亦降低之傾向。比 1 質量份低時，有填料(C)的分散效果不佳，得到之胎面的低燃料性能的提升、耐磨耗性的提升不充分的傾向。此外，改性液狀二烯系橡膠(B)中之矽烷化合物(1)的加成量，例如能夠使用 NMR 等各種分析裝置而求出。

【0081】使矽烷化合物(1)被加成至未改性的液狀二烯系橡膠(B')之方法並未特別限定。例如，能夠採用在未改性的液狀二烯系橡膠(B')中添加矽烷化合物(1)以及因應需要的自由基產生劑，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。不期望不使用自由基產生劑而僅藉由加熱來進行將矽烷化合物(1)加成至未改性的液狀二烯系橡膠(B')之反應。例如，加熱溫度過低時，會有無法使加成之反應充分地發生，每一分子的平均官能基數無法成為期望的範圍之情況。又，使加熱溫度變高時，雖然加成反應會進行，但是因為在聚合物主鏈上會產生自由基而有聚合物的多聚化反應亦同時進行之情況，因此會有改性液狀二烯系橡膠的 M_w 無法成為期望的範圍之情況、改性液狀二烯系橡膠的黏度無法成為期望的範圍之情況。在加成反應時的溫度高的此等情況下，會有改性液狀二烯系橡膠的操作性惡化之情況、對於得到之輪胎用橡膠組成物的物性的不良影響出現之情況。另一方面，若是進行添加自由基產生劑並加熱之加成反應，則即使是在較低的溫度仍會充分地抑制多聚化反應等副反應，同時加成之反應也會充分地進行。

【0082】將上述改性液狀二烯系橡膠(B)的藉由 GPC 測定求出之聚苯乙烯換算的最大波峰分子量設為 M_t 時，改性液狀二烯系橡膠(B)的藉由 GPC 測定而得到之 GPC 層析圖的源自改性液狀二烯系橡膠(B)的全部面積

以 100%計，則位於分子量為 $M_t \times 1.45$ 以上的區域之聚合物的比例較佳為 0~30%的範圍，更佳為 0~20%的範圍，進一步較佳為 0~18%的範圍，更進一步較佳為 0~15%的範圍，特佳為 0~10%的範圍，更特佳為 0~8%的範圍。推測藉由將這樣的改性液狀二烯系橡膠(B)摻合至橡膠組成物，橡膠組成物的加工性會變得良好，且與得到之橡膠組成物中的後述之填料(C)的相互作用會提升，因此製作橡膠組成物時變得容易存在於填料(C)的附近，結果，橡膠組成物中的填料(C)等的分散狀態優異，對於用以使得到之胎面的物性提升(例如：低燃料性能的提升、耐磨耗性的提升)而言會是理想的。

【0083】就上述有機過氧化物而言，可列舉例如：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)-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、三級丁基過氧化氫、異丙苯過氧化氫、二異丙基苯過氧化氫、對薄荷烷過氧化氫、2,5-二甲基己烷過氧化-2,5-二氫過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化氫、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、2,4-二氫過氧化苯甲醯、過氧化偏苯甲醯、過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化

(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矽烷化合物(1)之反應時，從抑制副反應之觀點等來看，亦可添加抗老化劑。

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'-二硫基雙丙酸二(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。

【0087】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橡膠(B')而言較佳為 0~10 質量份，更佳為 0~5 質量份。

此改性液狀二烯系橡膠(B)中，導入之官能基的位置可為聚合末端，亦可為聚合鏈的側鏈。從能夠容易地導入複數個官能基之觀點來看，較佳為聚合鏈的側鏈。

又，上述官能基可單獨包含 1 種亦可包含 2 種以上。從而，改性液狀二烯系橡膠(B)可為藉由 1 種矽烷化合物(1)進行改性而成者，又，亦可以 2 種以上的化合物進行改性。

【0088】未改性的液狀二烯系橡膠(B')與矽烷化合物(1)的混合比例，例如，以改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數成為期望的值的進行適當設定即可，例如，以未改性的液狀二烯系橡膠(B')與矽烷化合物(1)的質量比值(B')/(1)成為 0.3~300 的方式進行混合即可。

【0089】就製造具有特定的性狀之改性液狀二烯系橡膠(B)之方法而言，使將矽烷化合物(1)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，使矽烷化合物(1)加成至未改性的液狀二烯系橡膠(B')之反應中之溫度較佳為 10~200°C，更佳為 50°C~180°C，進一步較佳為 50°C~140°C。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，更進一步較佳為 1~25 小時。

【0090】改性液狀二烯系橡膠(B)的重量平均分子量(Mw)為 3,000 以上 120,000 以下(要件(i))。本發明中，改性液狀二烯系橡膠(B)的 Mw 為藉由凝膠滲透層析法(GPC)的測定求出之聚苯乙烯換算的重量平均分子量。若改性液狀二烯系橡膠(B)的 Mw 為前述範圍內，則製造時的步驟通過性優異，經濟性變得良好。又，本發明的橡膠組成物的加工性變得良好，填料(C)的分散性優

異，使得到之胎面的物性提升(低燃料性能提升、耐磨耗性的提升)成為可能。

【0091】從得到之胎面的低燃料性能提升、耐磨耗性的提升的觀點來看，改性液狀二烯系橡膠(B)的 M_w 較佳為 4,000 以上 80,000 以下，更佳為 4,500 以上 60,000 以下，進一步較佳為 5,000 以上 40,000 以下，更進一步較佳為 5,500 以上 35,000 以下，特佳為 5,500 以上 12,000 以下，更特佳為 5,500 以上 9,000 以下。改性液狀二烯系橡膠(B)的 M_w 係藉由 GPC(凝膠滲透層析法)而以標準聚苯乙烯換算分子量求出。具體而言能夠藉由實施例中記載的方法求出。

【0092】改性液狀二烯系橡膠(B)的分子量分布(M_w/M_n)較佳為 1.0~20.0，更佳為 1.0~15.0，進一步較佳為 1.0~10.0，進一步較佳為 1.0~5.0，進一步較佳為 1.0~2.0。若 M_w/M_n 為前述範圍內，則得到之改性液狀二烯系橡膠(B)的黏度的變異小而更佳。此外，分子量分布(M_w/M_n)，意指藉由 GPC 的測定而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)的比值。

【0093】改性液狀二烯系橡膠(B)的乙烯基含量為 70 莫耳%以下(要件(ii))。若乙烯基含量超過 70 莫耳%，則有低燃料性能惡化之傾向。

從低燃料性能的觀點來看，改性液狀二烯系橡膠(B)的乙烯基含量較佳為 65 莫耳%以下，更佳為 60 莫耳%以下，進一步較佳為 50 莫耳%以下，更進一步較佳為

45 莫耳%以下，特佳為 40 莫耳%以下，更特佳為 30 莫耳%以下。改性液狀二烯系橡膠(B)的乙烯基含量較佳為 3 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進一步較佳為 7 莫耳%以上，更進一步較佳為 10 莫耳%以上。改性液狀二烯系橡膠(B)的乙烯基含量之較佳數值範圍，能夠適當地組合上述的上限與下限而進行設定。

本發明中，所謂「乙烯基含量」，意指改性液狀二烯系橡膠(B)所含之以 1,2-鍵結、3,4-鍵結(當為菌綠烯以外者的情況)進行鍵結、及以 3,13-鍵結(當為菌綠烯的情況)進行鍵結之共軛二烯單元(以 1,4-鍵結(當為菌綠烯以外者的情況)及 1,13-鍵結(當為菌綠烯的情況)以外者進行鍵結之共軛二烯單元)相對於合計 100 莫耳%的共軛二烯單元而言的合計莫耳%。乙烯基含量，其係使用 $^1\text{H-NMR}$ 對改性液狀二烯系橡膠(B)進行分析，由源自以 1,2-鍵結、3,4-鍵結(當為菌綠烯以外者的情況)進行鍵結及以 3,13-鍵結(當為菌綠烯的情況)進行鍵結之共軛二烯單元的波峰與源自以 1,4-鍵結(當為菌綠烯以外者的情況)及 1,13-鍵結(當為菌綠烯的情況)進行鍵結之共軛二烯單元之波峰的面積比，而進行算出。

【0094】此外，改性液狀二烯系橡膠(B)的乙烯基含量，例如，能夠藉由控制製造未改性的液狀二烯系橡膠(B')時使用之溶劑的種類、因應需要而使用之極性化合物、聚合溫度等來設為期望的值。

【0095】上述改性液狀二烯系橡膠(B)在 38°C 測定之熔融黏度較佳為 0.1 ~ 4,000 Pa · s，更佳為 0.1 ~

2,000Pa·s，進一步較佳為 0.1~1,000Pa·s，特佳為 0.1~500Pa·s，進一步較佳為 0.1~200Pa·s。若改性液狀二烯系橡膠(B)的熔融黏度為前述範圍內，則得到之橡膠組成物的柔軟性會提升，因此加工性會提升。此外，本發明中，液狀二烯系橡膠(B)的熔融黏度為在 38°C藉由布氏型黏度計進行測定之值。

【0096】改性液狀二烯系橡膠(B)的玻璃轉移溫度(T_g)可依共軛二烯單元的乙烯基含量、共軛二烯的種類、源自共軛二烯以外的單體之單元的含量等而變化，但較佳為 -150~50°C，更佳為 -120~30°C，進一步較佳為 -100~10°C，進一步更佳為 -100~0°C。若 T_g 為上述範圍，則例如由橡膠組成物得到之胎面的低燃料性能、耐磨耗性容易提升。又，能夠抑制改性液狀二烯系橡膠(B)的黏度變高而操作會變得容易。

【0097】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)，源自其製造所使用之聚合觸媒之觸媒殘渣量，以金屬換算較佳為 0~200ppm 的範圍。例如，使用有機鋰化合物等有機鹼金屬作為用以製造成為改性液狀二烯系橡膠(B)的原料之未改性的液狀二烯系橡膠(B')之聚合觸媒時，成為觸媒殘渣量的基準之金屬就會是鋰等鹼金屬。由於觸媒殘渣量為上述範圍，因此進行加工等時黏度不會降低，且由本發明的橡膠組成物得到之胎面的性能會提升。就源自改性液狀二烯系橡膠(B)的製造所使用之聚合觸媒之觸

媒殘渣量而言，以金屬換算更佳為 0~150ppm，進一步較佳為 0~100ppm。此外，觸媒殘渣量例如能夠藉由使用偏光季曼原子吸光分光光度計(偏光ゼーマン原子吸光分光光度計)來測定。

【0098】就將液狀二烯系橡膠的觸媒殘渣量設為這樣的特定的量之方法而言，可列舉：將改性液狀二烯系橡膠(B)或成為原料之未改性的液狀二烯系橡膠(B')進行純化，將觸媒殘渣充分地去除之方法等。就進行純化之方法而言，較佳為利用水或者溫水進行之清洗、或利用以甲醇、丙酮等為代表之有機溶劑或者超臨界流體二氧化碳進行之清洗。就清洗次數而言，從經濟性的觀點來看較佳為 1~20 次，更佳為 1~10 次。又，就清洗溫度而言，較佳為 20~100℃，更佳為 40~90℃。又，在聚合反應前利用蒸餾、吸附劑以去除會進行聚合的阻礙般的雜質，並在提高單體、溶劑純度後進行聚合，藉此，所需要的聚合觸媒量亦只要少量即可，因此能夠減少觸媒殘渣量。又，從與上述相同的觀點來看，本發明的含有固體橡膠(A)、改性液狀二烯系橡膠(B)及填料(C)之胎面用橡膠組成物中的觸媒殘渣量，以金屬換算較佳為 0~200ppm，更佳為 0~150ppm，進一步較佳為 0~100ppm。此時的觸媒殘渣量，只要為源自製造固體橡膠(A)、改性液狀二烯系橡膠(B)及本發明的胎面用橡膠組成物中所含之其他任意成分之中，任意單獨一種或複數種所使用之聚合觸媒之觸媒殘渣量即可。

【0099】本發明的橡膠組成物中，改性液狀二烯系

橡膠(B)相對於 100 質量份的固體橡膠(A)而言之含量為 0.1~50 質量份，較佳為 1~45 質量份，更佳為 1~40 質量份，進一步較佳為 2~40 質量份，更進一步較佳為 5~40 質量份，特佳為 5~35 質量份，更特佳為 5~30 質量份，更特佳為 5~25 質量份，更特佳為 10~25 質量份。若改性液狀二烯系橡膠(B)的含量為上述範圍內，則橡膠組成物中的填料(C)的分散性會提升，得到之胎面的低燃料性能、耐磨耗性會提升。

【0100】

[填料(C)]

就本發明的胎面用橡膠組成物所使用之填料(C)而言，只要為胎面用橡膠組成物一般所使用者則能夠沒有特別限制地使用，但從胎面的低燃料性能提升的觀點來看，填料(C)較佳為包含二氧化矽(C1)。

【0101】就上述二氧化矽(C1)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、得到之胎面的機械強度、耐磨耗性進一步提升，以及使低燃料性能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(C1)可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0102】從提升胎面用橡膠組成物的加工性、將胎面用橡膠組成物使用於至少一部分而得之胎面的低燃料性能、提升耐磨耗性之觀點來看，二氧化矽(C1)的平均粒徑較佳為 0.5nm 以上，更佳為 2nm 以上，進一步較佳

為 5nm 以上，更進一步較佳為 8nm 以上，特佳為 10nm 以上。而且，前述平均粒徑較佳為 200nm 以下，更佳為 150nm 以下，進一步較佳為 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，二氧化矽的平均粒徑能夠藉由測定利用穿透型電子顯微鏡觀察之視野中之各粒子的直徑並算出其平均值而求出。

【0103】從胎面的機械強度的提升、耐磨耗性的提升等物性的改善之觀點來看，本發明的胎面用橡膠組成物所使用之填料(C)較佳為包含碳黑(C2)。也就是說，本發明的胎面用橡膠組成物所使用之填料(C)較佳為包含二氧化矽(C1)及碳黑(C2)。

【0104】就上述碳黑(C2)而言，可列舉例如：爐黑、槽黑、熱碳黑、乙炔黑、及科琴黑等。從交聯速度提升、得到之胎面的機械強度提升、耐磨耗性的提升、低燃料性能的提升等之觀點來看，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。

【0105】從提升將胎面用橡膠組成物使用於至少一部分而得之胎面的機械強度、提升耐磨耗性、提升低燃料性能等之觀點來看，碳黑(C2)的平均粒徑較佳為 5nm 以上，更佳為 10nm 以上，進一步較佳為 15nm 以上。而且，前述平均粒徑較佳為 100nm 以下，更佳為 80nm 以下，進一步較佳為 60nm 以下，更進一步較佳為 40nm 以下。此外，碳黑的平均粒徑能夠藉由測定利用穿透型電

子顯微鏡觀察之視野中之各粒子的直徑並算出其平均值而求出。

【0106】就上述爐黑的市售品而言，可列舉例如：三菱化學股份有限公司製「DIABLACK」、東海碳股份有限公司製「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「DENKABLACK」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。

【0107】從提升對於固體橡膠(A)的潤濕性、分散性等之觀點來看，上述碳黑(C2)亦可進行利用硝酸、硫酸、鹽酸或此等的混合酸等所為之酸處理、在空氣存在下利用熱處理所為之表面氧化處理。又，從本發明的胎面用橡膠組成物及由該組成物得到之胎面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°C 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。

【0108】上述碳黑(C2)亦能夠在藉由粉碎等來調整粒度後使用。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。

【0109】以得到之胎面的機械強度提升等特性的改

善、將填料作為增量劑而摻合所致之製造成本的改善等作為目的，本發明的胎面用橡膠組成物亦可含有二氧化矽(C1)及碳黑(C2)以外的填料。

【0110】就二氧化矽(C1)及碳黑(C2)以外的填料而言，能夠使用例如：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、及玻璃中空球等無機填充劑。此等填料可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0111】填料(C)相對於100質量份的固體橡膠(A)而言之量為20~200質量份，較佳為20~150質量份。若填料(C)的量為前述範圍內，則能夠兼顧將胎面用橡膠組成物使用於至少一部分而得之胎面的低燃料性能的提升、耐磨耗性的提升。從前述的觀點來看，填料(C)相對於100質量份的固體橡膠(A)而言之量更佳為30質量份以上，進一步較佳為50質量份以上，更進一步較佳為70質量份以上，而且，較佳為140質量份以下，更佳為130質量份以下，進一步較佳為120質量份以下，更進一步較佳為110質量份以下。

【0112】又，包含二氧化矽(C1)作為填料(C)時，二氧化矽(C1)相對於100質量份的固體橡膠(A)而言之量，從提升將胎面用橡膠組成物使用於至少一部分而得之胎面的濕地抓地性能、提升低燃料性能、提升耐磨耗性之觀點來看，較佳為20質量份以上，更佳為30質量份以上，進一步較佳為40質量份以上，更進一步較佳為50質量份以上，特佳為60質量份以上。而且，二氧化矽

(C1)的量較佳為 145 質量份以下，更佳為 135 質量份以下，進一步較佳為 105 質量份以下。

【0113】再者，包含碳黑(C2)作為填料(C)時，碳黑(C2)相對於 100 質量份的固體橡膠(A)而言之量，從提升將胎面用橡膠組成物使用於至少一部分而得之胎面的耐磨耗性、提升低燃料性能之觀點來看，較佳為 5 質量份以上，更佳為 10 質量份以上，更進一步較佳為 20 質量份以上，特佳為 30 質量份以上。而且，碳黑(C2)的量較佳為 80 質量份以下，更佳為 60 質量份以下，進一步較佳為 40 質量份以下。

【0114】包含二氧化矽(C1)及碳黑(C2)作為填料(C)時，二氧化矽(C1)與碳黑(C2)的比例(質量比= $(C1)/(C2)$)，從更為容易提升由本發明的胎面用橡膠組成物得到之胎面的低燃料性能、更為容易提升耐磨耗性之點來看，較佳為 1/99~99/1，更佳為 10/90~95/5，更進一步較佳為 30/70~90/10。又，從相同的觀點來看，較佳為 1/99~99/1，更佳為 10/90~95/5，進一步較佳為 50/50~95/5，更進一步較佳為 70/30~95/5。

【0115】

[其他成分]

本發明的胎面用橡膠組成物中，含有二氧化矽(C1)等作為填料(C)時，含有矽烷偶合劑為較佳的一態樣。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。

【0116】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-二甲基胺硫甲醯基四硫化物、3-三乙氧基矽基丙基-N,N-二甲基胺硫甲醯基四硫化物、2-三甲氧基矽基乙基-N,N-二甲基胺硫甲醯基四硫化物、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。

【0117】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-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。

【0118】就乙烯基系化合物而言，可列舉例如：乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷等。

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、3-(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷等。

【0119】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、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷等。

【0120】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、3-硝基丙基三乙氧基矽烷等。

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、2-氯乙基三乙氧基矽烷等。

【0121】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。

【0122】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，從補強效果大的觀點來看，較佳為硫化物系化合物及巰基系化合物等含有硫之矽烷偶合劑，更佳為雙(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、3-巰基丙基三乙氧基矽烷。

【0123】上述矽烷偶合劑例如相對於 100 質量份的二氧化矽(C1)而言較佳為含有 0.1~30 質量份，更佳為含有 0.5~20 質量份，進一步較佳為含有 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。

【0124】本發明的胎面用橡膠組成物，為了將其橡膠進行交聯，亦可進一步含有硫化劑(D)。就硫化劑(D)而言，可列舉例如：硫、硫化合物等。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。此等硫化劑(D)可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。從交聯物的力學物性的觀點來看，上述硫化劑(D)相對於 100 質量份的固體橡膠(A)而言通常含有 0.1~10 質量份，較佳為含有 0.5~10 質量份，更佳為含有 0.8~5 質量份。

【0125】本發明的胎面用橡膠組成物，例如在包含用以將橡膠進行交聯(硫化)之硫化劑(D)之情況下，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(チウラム)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-氮系化合物、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)而言通常含有 0.1~15 質量份，較佳為含有 0.1~10 質量份。

【0126】本發明的胎面用橡膠組成物，例如在包含硫、硫化合物等作為用以將橡膠進行交聯(硫化)之硫化劑(D)之情況下，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)相對於 100 質量份的固體橡膠(A)而言通常含有 0.1~15 質量份，較佳為含有 1~10 質量份。

【0127】胎面用橡膠組成物除了含有硫化劑(D)之外亦可含有交聯劑。就這樣的交聯劑而言，可列舉例如：

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、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。交聯劑的量相對於 100 質量份的固體橡膠(A)而言較佳為 0.1~10 質量份。

【0128】本發明的胎面用橡膠組成物，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，因應需要而含有矽油、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、脂肪族烴樹脂、脂環族烴樹脂、C9 系樹脂、松香系樹脂、苯并呋喃-茛系樹脂、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。本發明的胎面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，進一步較佳為 15 質量份以下。

【0129】本發明的胎面用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，因應需要而含有抗老化劑、抗氧化

劑、蠟、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。

【0130】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。

【0131】

[胎面用橡膠組成物之製造方法]

本發明的胎面用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。就胎面用橡膠組成物的製造所使用之裝置而言，可列舉例如：捏合機(Kneader-Ruder)、布拉本德機(Brabender)、班布里混合機、密閉混合器等切線式或嚙合式的密閉式混練機、單軸擠出機、雙軸擠出機、混合輥、及滾筒等。上述橡膠組成物的製造通常能夠在 70~270°C 的溫度範圍進行。

【0132】本發明的胎面用橡膠組成物較佳為藉由進行交聯而作成交聯物(硫化橡膠)來使用。硫化的條件及方法並無特別限制，但較佳為使用硫化模具並以硫化溫度 120~200°C 及硫化壓力 0.5~20MPa 的條件來進行。

【0133】交聯物中的改性液狀二烯系橡膠(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，上述萃取率能夠由改性液狀二烯系橡膠(B)的量算出，該量係將 2g 的交聯物浸漬於 400mL 的甲苯中，並於 23°C 在 48 小時後萃取至甲苯中之改性液狀二烯系橡膠(B)的量。

【0134】

[胎面]

本發明的胎面係將前述胎面用橡膠組成物使用於至少一部分而得者，其能夠在不損及濕地抓地性能的情況下兼顧低燃料性能的提升、及耐磨耗性的提升。尤其，適合作為汽車重量較重，且電動馬達驅動的特性(例如初期扭矩大)為特徵的電動型汽車的輪胎所含之胎面。此外，所謂電動型汽車，指的就是使用電動馬達作為動力源的至少一部分之汽車(例如：電動車、混合動力車、燃料電池車)。

能夠由如上述般進行而得到之胎面用橡膠組成物，使用擠出機等將規定剖面形狀的胎面橡膠予以成形，使用該胎面橡膠利用一般的方法(一般而言包含交聯步驟)來製造客車用輪胎等各種用途的輪胎(例如：充氣輪胎、實心輪胎、無氣輪胎)，藉此作成包含本發明的胎面之輪胎(例如：電動型汽車用充氣輪胎)，而得到本發明的胎面。

[實施例]

【0135】以下，藉由實施例進一步詳細地說明本發明，但本發明並未限定於此等實施例。

本實施例及比較例中使用之各成分如下。

<固體橡膠(A)>

天然橡膠(A1)：STR20(泰國產天然橡膠)

丁二烯橡膠(A2)：BR01(ENEOS Material 股份有限公司製，Mw：55萬，順式體含量95質量%)

苯乙烯丁二烯橡膠(A3)：溶液聚合苯乙烯-丁二烯共聚物 HPR850(ENEOS Material 股份有限公司製，苯乙烯含量27.5質量%，乙烯基含量59質量%)

<改性液狀二烯系橡膠(B)>

後述的製造例1~3所得到之改性液狀二烯系橡膠

<填料(C)>

二氧化矽：ULTRASIL9100GR(日本贏創德固賽製，濕式二氧化矽)

碳黑：DIABLACK I(三菱化學股份有限公司製，平均粒徑23nm)

<硫化劑(D)>

硫：Mucron OT-20(四國化成工業股份有限公司製，不溶性硫，油分18~22%)

<硫化促進劑(E)>

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

硫化促進劑(2)：Nocceler D(大內新興化學工業股份有限公司製)

<硫化助劑(F)>

硬脂酸：Lunac S-20(花王股份有限公司製)

鋅白：氧化鋅(堺化學工業股份有限公司製)

<任意成分>

TDAE：VivaTec500(H&R 公司製)

矽烷偶合劑：Si-75(日本贏創德固賽製)

抗老化劑：Nocrac 6C(大內新興化學工業股份有限公司製)

蠟：Suntite S(精工化學股份有限公司製)

【0136】

製造例 1：改性液狀二烯系橡膠(B-1)的製造

將充分地乾燥之 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，在攪拌條件下添加 10g 的 N,N,N',N'-四甲基乙二胺後，一邊以成為 50°C 的方式控制聚合溫度一邊逐次添加 1250g 的丁二烯並進行聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應中止，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°C 進行真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠(B'1)。

接著，在容量 1L 的高壓釜中，進料 700g 的得到之未改性液狀二烯系橡膠(B'1)，一邊在 60°C 攪拌 3 小時一邊進行氮氣脫氣。添加 0.1g 的 1,1-雙(過氧化三級丁基)環己烷與 119g 的(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷，在 120°C

反應 3 小時，得到改性液狀二烯系橡膠(B-1)。

【 0137】

製造例 2：改性液狀二烯系橡膠(B-2)的製造

將充分地乾燥之 5L 高壓釜進行氮氣取代，進料 1100g 的己烷及 204g 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為 50°C 的方式控制聚合溫度一邊逐次添加 1300g 的丁二烯並進行聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應中止，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°C 進行真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠(B'2)。

接著，在容量 1L 的高壓釜中，進料 700g 的得到之未改性液狀二烯系橡膠(B'2)，一邊在 60°C 攪拌 3 小時一邊進行氮氣脫氣。添加 2.0g 的 1,1-雙(過氧化三級丁基)環己烷與 119g 的(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷，在 120°C 反應 3 小時，得到改性液狀二烯系橡膠(B-2)。

【 0138】

製造例 3：改性液狀二烯系橡膠(B-3)的製造

將充分地乾燥之 5L 高壓釜進行氮氣取代，進料 1280g 的環己烷及 66g 的二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)，升溫至 50°C 後，在攪拌條件下一邊以成為 50°C 的方式控制聚合溫度一邊逐次添加 1350g 的丁二烯並進行聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應中止，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°C 進行真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠 (B'3)。

接著，在容量 1L 的高壓釜中，進料 700g 的得到之未改性液狀二烯系橡膠 (B'3)，一邊在 60°C 攪拌 3 小時一邊進行氮氣脫氣。添加 1.0g 的 1,1-雙(過氧化三級己基)環己烷與 50g 的 (3-巰基丙基)三乙氧基矽烷，在 105°C 反應 8 小時，得到改性液狀二烯系橡膠 (B-3)。

【 0139】此外，製造例所得到之改性液狀二烯系橡膠等的各物性的測定方法及計算方法如下。

【 0140】

(重量平均分子量的測定方法)

改性液狀二烯系橡膠 (B) 的 M_w 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。測定裝置及條件如下。

- 裝置 : 東曹股份有限公司製 GPC 裝置「GPC8020」
- 分離管柱 : 東曹股份有限公司製「TSKgelG4000HXL」
- 檢測器 : 東曹股份有限公司製「RI-8020」
- 溶析液 : 四氫呋喃
- 溶析液流量 : 1.0mL/分鐘

- 樣品濃度 : 5mg/10mL
- 管柱溫度 : 40°C

【 0141 】

(乙 烯 基 含 量)

使用日本 Bruker 股份有限公司製 AVANCEIII 400 Nanobay 作為 NMR 裝置，以改性液狀二烯系橡膠(B)/氘代氯仿=50mg/1mL 的濃度、累積次數 1024 次測定改性液狀二烯系橡膠(B)的乙 烯 基 含 量。由得到之光譜的源自以 1,2-鍵結、3,4-鍵結進行鍵結之共軛二烯單元的波峰與源自以 1,4-鍵結進行鍵結之共軛二烯單元之波峰的面積比算出乙 烯 基 含 量。

【 0142 】

(玻 璃 轉 移 溫 度)

將 10mg 的改性液狀二烯系橡膠(B)採取至鋁盤，藉由示差掃描熱量測定(DSC)在 10°C/分鐘的升溫速度條件下測定溫度記錄圖，將 DDSC(DSC 曲線的一次微分曲線)的波峰的值設為玻璃轉移溫度(Tg)。

【 0143 】

(在 38°C之熔融黏度的測定方法)

藉由布氏型黏度計(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.製)測定改性液狀二烯系橡膠(B)在 38°C之熔融黏度。

【 0144 】

(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

係藉由改性液狀二烯系橡膠(B)的官能基的當量(g/eq)與苯乙烯換算的數量平均分子量 M_n 而求出。

(每一分子的平均官能基數)=[(數量平均分子量 M_n)÷(苯乙烯單元的分子量)×(共軛二烯及因應需要而包含之共軛二烯以外的其他單體單元的平均分子量)]/(官能基的當量)

【0145】此外，改性液狀二烯系橡膠(B)的官能基的當量，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他單體的質量。官能基的當量係使用改性液狀二烯系橡膠(B)的 $^1\text{H-NMR}$ 或 $^{13}\text{C-NMR}$ 而由得到之源自官能基的波峰與源自聚合物主鏈之波峰的面積比算出。此外，所謂源自官能基的波峰，指源自烷氧基的波峰。

【0146】以下，將製造例 1~3 所得到之改性液狀二烯系橡膠(B-1)~(B-3)的物性彙整於表 1。

【 0147】 [表 1]

	改性液狀二烯系橡膠	重量平均 分子量 ($\times 10^3$)	丁二烯含量 (質量%)	乙烯基含量 (莫耳%)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	熔融黏度 (38°C) (Pa · s)	每一分子的 平均官能基數 (個)
製造例 1	改性液狀二烯系橡膠(B-1)	6	100	65	-46	6	2
製造例 2	改性液狀二烯系橡膠(B-2)	7	100	27	-84	1	2
製造例 3	改性液狀二烯系橡膠(B-3)	38	100	10	-88	90	4

【 0148 】

實施例 1~10 及比較例 1~6

依照表 2、表 3 中記載之摻合比例(質量份)，將硫化劑(硫)及硫化促進劑以外的成分分別投入密閉式班布里混合機並以起始溫度 60°C、樹脂溫度成為 155~160°C 的方式進行控制並進行混練 4 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班布里混合機，以起始溫度 60°C、樹脂溫度成為 155~160°C 的方式進行控制並混練 3 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班布里混合機，添加硫化劑(硫)及硫化促進劑，以起始溫度 50°C、到達溫度 100°C 進行混練 75 秒，藉此得到橡膠組成物。

【 0149 】 將得到之橡膠組成物進行加壓成形(160°C，20~30 分鐘)以製作硫化橡膠片(厚度 2mm)，依據下述的方法來評價低燃料性能、耐磨耗性、濕地抓地性能。將其結果示於表 2、3。

此外，各評價的測定方法如下。

【 0150 】

(低燃料性能)

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°C、頻率 10Hz、靜態應變 10%、動態應變 2%的條件測定 $\tan\delta$ ，作為低燃料性能的指標。

表 2 中之各實施例及比較例的數值為將比較例 1 的

值設為 100 時的相對值。此外，相對於比較例 1 之相對值為 100 ± 5 (95 ~ 105) 時與比較例 1 為同等，相對值小於 95 時，橡膠組成物的低燃料性能比比較例 1 更為良好，相對值超過 105 時，橡膠組成物的低燃料性能比比較例 1 更為不良。

又，表 3 中，探討包含樹脂之橡膠組成物。表 3 中之各實施例及比較例的數值為將比較例 2 的值設為 100 時的相對值。其性能的評價係以比較例 2 作為基準，藉由與表 2 的情況相同的判斷基準來進行。

【 0151 】

(耐磨耗性、FPS 磨耗試驗機)

由實施例及比較例所製作之橡膠組成物製作開了直徑 50mm、厚度 10mm 的專用芯金屬大小的孔之試驗片，使用上島製作所製 FPS 磨耗試驗機，藉由作為磨耗路面的 NORITAKE COATED ABRASIVE 股份有限公司製的 METABRIT(粒度 240，磨粒 A)、試樣速度 80m/分鐘、荷重 40N、滑石進料器 0.4rpm、設定溫度 35°C、滑移率 15% 的條件來測定磨耗量。

表 2 中之各實施例及比較例的數值為將比較例 1 的值設為 100 時的相對值。相對於比較例 1 之相對值為 100 ± 5 (95 ~ 105) 時與比較例 1 為同等，相對值小於 95 時，表示磨耗量較少而耐磨耗性比比較例 1 更為良好，相對值超過 105 時，磨耗量較多而耐磨耗性比比較例 1 更為不良。

又，表 3 中，探討包含樹脂之橡膠組成物。表 3 中

之各實施例及比較例的數值為將比較例 2 的值設為 100 時的相對值。其性能的評價係以比較例 2 作為基準，藉由與表 2 的情況相同的判斷基準來進行。

【 0152 】

(濕地抓地性能)

進行濕潤路面摩擦係數(μ)的評價作為橡膠組成物的濕地抓地性能的指標。

使用實施例及比較例所製作之圓柱形的摩擦係數測定用試驗片來測定濕潤路面摩擦係數。測定裝置及條件如下。

將輪胎與路面的滑移比(Slip ratio)在 0 至 40%的範圍測定摩擦係數，將得到之摩擦係數的最大值設為濕潤路面摩擦係數(μ)。

表 2 中之各實施例及比較例的數值為將比較例 1 的值設為 100 時的相對值。相對於比較例 1 之相對值為 $100\pm 5(95\sim 105)$ 時與比較例 1 為同等，相對值超過 105 時，表示濕地抓地性能比比較例 1 更為良好，相對值小於 95 時，濕地抓地性能比比較例 1 更為不良。

又，表 3 中，探討包含樹脂之橡膠組成物。表 3 中之各實施例及比較例的數值為將比較例 2 的值設為 100 時的相對值。其性能的評價係以比較例 2 作為基準，藉由與表 2 的情況相同的判斷基準來進行。

〔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：1.0L/min
- 路面供給水溫：20℃
- 速度：30km/hrs
- 荷重：50N
- 滑移比：0～40%

【 0153 】 [表 2]

	實施例 1	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	比較例 1	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
天然橡膠(A1)	60	60	60	60	75	45	60	60	60	60	60		45
丁二烯橡膠(A2)	15	10	10	5	5	30	10	10	15		40	40	5
苯乙烯丁二烯橡膠(A3)	25	30	30	35	20	25	30	30	25	40		60	50
二氧化矽(C1)	90	90	90	90	90	90	90	110	90	90	90	90	90
矽烷偶合劑	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
碳黑(C2)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
油	30	20	10	20	20	20	20	40	40	20	20	20	20
樹脂													
改性液狀二烯系橡膠(B-1)	20												
改性液狀二烯系橡膠(B-2)		20	30	20	20	20		20		20	20	20	20
改性液狀二烯系橡膠(B-3)							20						
氧化鋅	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
蠟	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
抗老化劑	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75
硫化促進劑(1)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
硫化促進劑(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
低燃料性能	93	83	77	84	84	85	78	99	100	84	87	82	83
耐磨耗性	86	87	90	93	64	85	69	58	100	99	73	110	113
濕地抓地性能	111	103	100	104	102	97	99	110	100	105	89	97	104

【 0154 】 [表 3]

	實施例 2	實施例 6	比較例 2
天然橡膠(A1)	60	60	60
丁二烯橡膠(A2)	25	15	20
苯乙烯丁二烯橡膠(A3)	15	25	20
二氧化矽(C1)	90	90	90
矽烷偶合劑	9	9	9
碳黑(C2)	10	10	10
油	10		20
樹脂	20	20	20
改性液狀二烯系橡膠(B-1)	20		
改性液狀二烯系橡膠(B-2)		20	
改性液狀二烯系橡膠(B-3)			
氧化鋅	2	2	2
硬脂酸	2	2	2
蠟	1	1	1
抗老化劑	2	2	2
硫	2.75	2.75	2.75
硫化促進劑(1)	1.8	1.8	1.8
硫化促進劑(2)	0.5	0.5	0.5
低燃料性能	89	80	100
耐磨耗性	82	90	100
濕地抓地性能	100	102	100

[產業上利用之可能性]

【 0155 】 若與由以往的橡膠組成物得到之胎面進行比較，則由本發明的胎面用橡膠組成物得到之胎面低燃料性能會提升，同時濕地抓地性能為同等或能夠提升。又，耐磨耗性會提升，同時濕地抓地性能為同等或能夠提升。從而，能夠達成以往為困難之均衡地提升低燃料性能、耐磨耗性、濕地抓地性能三個性能。因此，作為胎面是有用的，尤其作為重量比以往增加之汽車例如電動型汽車(電動車、混合動力車、燃料電池車)等的胎面

是有用的。

【符號說明】

無。

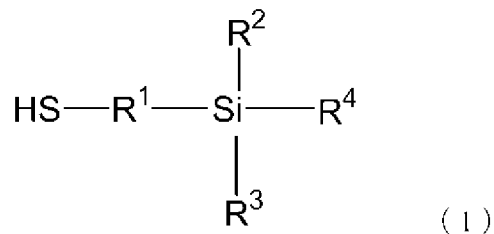
【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種胎面用橡膠組成物，其係含有 100 質量份的包含天然橡膠 (A1)、丁二烯橡膠 (A2) 及苯乙烯丁二烯橡膠 (A3) 之固體橡膠 (A)、相對於 100 質量份的該固體橡膠 (A) 而言 0.1~50 質量份的具有源自下述式 (1) 所示之矽烷化合物之官能基之改性液狀二烯系橡膠 (B)、及 20~200 質量份的填料 (C) 之胎面用橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系橡膠 (B) 為下述 (i)~(iii)，

(i) 重量平均分子量 (Mw) 為 3,000 以上 120,000 以下，

(ii) 乙烯基含量為 70 莫耳% 以下，

(iii) 改性液狀二烯系橡膠 (B) 的源自前述矽烷化合物之平均官能基數為每一分子 1~20 個；



(式 (1) 中，R¹ 為碳數 1 至 6 的二價的伸烷基，R²、R³ 及 R⁴ 各自獨立地表示甲氧基、乙氧基、苯氧基、甲基、乙基或苯基；其中，R²、R³ 及 R⁴ 的至少一者為甲氧基、乙氧基或苯氧基)。

【請求項 2】如請求項 1 之胎面用橡膠組成物，其中前述改性液狀二烯系橡膠 (B) 在 38°C 之熔融黏度為 0.1~4,000 Pa·s。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之胎面用橡膠組成物，其

中 100 質量%的前述固體橡膠(A)中的天然橡膠(A1)的含量為 40~80 質量%。

【請求項 4】如請求項 1 至 3 中任一項之胎面用橡膠組成物，其中前述固體橡膠(A)所含之丁二烯橡膠(A2)與苯乙烯丁二烯橡膠(A3)的質量比值(A2)/(A3)為 0.12 以上 3 以下。

【請求項 5】如請求項 1 至 4 中任一項之胎面用橡膠組成物，其包含二氧化矽作為前述填料(C)。

【請求項 6】如請求項 5 之胎面用橡膠組成物，其進一步包含碳黑作為前述填料(C)。

【請求項 7】一種交聯物，其係使如請求項 1 至 6 中任一項之胎面用橡膠組成物交聯而成。

【請求項 8】一種胎面，其係於至少一部分使用如請求項 1 至 7 中任一項之胎面用橡膠組成物。

【請求項 9】一種電動型汽車用充氣輪胎，其包含如請求項 8 之胎面。