(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110540687 B
(45)授权公告日 2023.03.10

(21)申请号 201910447909.4

(22)申请日 2019.05.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110540687 A

(43)申请公布日 2019.12.06

(30)优先权数据
2018-102589 2018.05.29 JP

(73)专利权人 住友橡胶工业株式会社
地址 日本国兵库县神户市中央区胁浜町3丁目6番9号

(72)发明人 吉冈美夏子 横山结香 泽木晴子 马渕贵裕

(74)专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300
专利代理师 陈剑华

(51)Int.Cl.
C08L 15/00(2006.01)
C08L 7/00(2006.01)
C08L 45/00(2006.01)
C08L 97/00(2006.01)
C08K 13/02(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)
C08K 3/04(2006.01)
C08K 3/30(2006.01)
B60C 1/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 103153647 A,2013.06.12
CN 104130461 A,2014.11.05
CN 106167558 A,2016.11.30
CN 106009122 A,2016.10.12
JP 2008274206 A,2008.11.13

审查员 孟熙

权利要求书1页 说明书24页

(54)发明名称

轮胎用橡胶组合物和充气轮胎

(57)摘要

本发明提供一种平衡良好地改善冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的轮胎用橡胶组合物，和使用该组合物的轮胎。本发明为一种胎面用橡胶组合物，其含有：包含异戊二烯系橡胶和丁二烯橡胶的橡胶成分、二氧化硅、炭黑、萜烯系树脂、以及水溶性微粒和/或发泡剂，上述萜烯系树脂的软化点为70～150℃，α-蒎烯单元含有率为65～100质量%，β-蒎烯单元含有率为0～35质量%，上述橡胶成分100质量%中，上述异戊二烯系橡胶的含量为20～80质量%，上述丁二烯橡胶的含量为20～80质量%，上述异戊二烯系橡胶和上述丁二烯橡胶的总含量为90质量%以上，相对于上述橡胶成分100质量份，上述二氧化硅的含量为20～200质量份，上述炭黑的含量为0.1～50质量份，上述萜烯系树脂的含量为0.1～50质量份。

CN 110540687 B

1.一种胎面用橡胶组合物,其特征在于,

含有:包含异戊二烯系橡胶和丁二烯橡胶的橡胶成分,二氧化硅,炭黑,萜烯系树脂,以及水溶性微粒和/或发泡剂,

上述萜烯系树脂的软化点为70～150℃,α-蒎烯单元含有率为65～100质量%,β-蒎烯单元含有率为0～35质量%,

上述橡胶成分100质量%中,上述异戊二烯系橡胶的含量为20～80质量%,上述丁二烯橡胶的含量为20～80质量%,上述异戊二烯系橡胶和上述丁二烯橡胶的总含量为90质量%以上,

相对于上述橡胶成分100质量份,上述二氧化硅的含量为20～200质量份,上述炭黑的含量为0.1～50质量份,上述萜烯系树脂的含量为0.1～50质量份,水溶性微粒的含量为1～100质量份。

2.根据权利要求1所述的胎面用橡胶组合物,其中,萜烯系树脂选自α-蒎烯的均聚物、α-蒎烯单元含有率为99质量%以上的萜烯系树脂以及具有α-蒎烯单元和β-蒎烯单元的共聚物中的至少一种。

3.根据权利要求1或2所述的胎面用橡胶组合物,其中,水溶性微粒的中值粒径为0.1～500μm。

4.根据权利要求1或2所述的胎面用橡胶组合物,其中,水溶性微粒选自硫酸镁、硫酸钾、氯化钠、氯化钙、氯化镁、碳酸钾、碳酸钠、木质素衍生物和糖类中的至少一种。

5.根据权利要求1或2所述的胎面用橡胶组合物,其中,丁二烯橡胶的顺式含量为90质量%以上。

6.根据权利要求1或2所述的胎面用橡胶组合物,其中,丁二烯橡胶为用会与二氧化硅相互作用的极性基团改性了的改性丁二烯橡胶。

7.根据权利要求1或2所述的胎面用橡胶组合物,其中,二氧化硅的氮吸附比表面积为160～300m^2/g。

8.根据权利要求1或2所述的胎面用橡胶组合物,其中,所述橡胶组合物在0℃时的E*为3.0～8.0,在-10℃时的E*和在10℃时的E*的差为7.0以下。

9.根据权利要求1或2所述的胎面用橡胶组合物,其中,所述萜烯系树脂的数均分子量Mn为500～775,z均分子量Mz为1300～1600,重均分子量Mw为800～1100。

10.一种充气轮胎,其具有由权利要求1～9中任一项所述的橡胶组合物形成的胎面。

11.根据权利要求10所述的充气轮胎,其中,胎面表面存在空孔,所述空孔的粒径为300μm以下。

12.根据权利要求10或11所述的充气轮胎,其中,充气轮胎为无钉防滑轮胎。

轮胎用橡胶组合物和充气轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及轮胎用橡胶组合物和使用该橡胶组合物制得的充气轮胎。

背景技术

[0002] 以往使用镶钉轮胎和对轮胎安装防滑链用于冰雪路面行驶，但是，由于会产生粉尘问题等环境问题，有人提出了无钉防滑轮胎以代替镶钉轮胎的使用以及防滑链的安装。为了无钉防滑轮胎被使用在与一般路面相比路面凹凸更大的冰雪路面上，而在材料方面和设计方面想办法，开发了低温特性优异的添加有二烯系橡胶的橡胶组合物、为了提高软化效果而添加有大量软化剂的橡胶组合物等(参见专利文献1等)。

[0003] 最近，除了冰雪上性能以外，从环境方面的角度考虑，需要同时赋予良好的耐磨性等，希望平衡良好地改善这些性能。

[0004] 现有技术文献

[0005] 【专利文献】

[0006] 【专利文献1】日本特开2009-091482号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 本发明是鉴于上述现状而完成的发明，目的在于提供平衡良好地改善冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的轮胎用橡胶组合物和使用该橡胶组合物的轮胎。

[0009] 解决课题的手段

[0010] 本发明涉及一种胎面用橡胶组合物，其含有包含异戊二烯系橡胶和丁二烯橡胶的橡胶成分、二氧化硅、炭黑、萜烯系树脂、以及水溶性微粒和/或发泡剂，上述萜烯系树脂的软化点为70～150℃、α-蒎烯单元含有率为65～100质量％、β-蒎烯单元含有率为0～35质量％，上述橡胶成分100质量％中，上述异戊二烯系橡胶的含量为20～80质量％，上述丁二烯橡胶的含量为20～80质量％，上述异戊二烯系橡胶和上述丁二烯橡胶的总含量为90质量％以上，相对于上述橡胶成分100质量份，上述二氧化硅的含量为20～200质量份，上述炭黑的含量为0.1～50质量份，上述萜烯系树脂的含量为0.1～50质量份。

[0011] 萜烯系树脂优选选自α-蒎烯的均聚物、α-蒎烯单元含有率为99质量％以上的萜烯系树脂、以及具有α-蒎烯单元和β-蒎烯单元的共聚物中的至少一种。

[0012] 水溶性微粒的中值粒径优选0.1～500μm。水溶性微粒优选选自硫酸镁、硫酸钾、氯化钠、氯化钙、氯化镁、碳酸钾、碳酸钠、木质素衍生物和糖类中的至少一种。

[0013] 丁二烯橡胶的顺式含量优选为90质量％以上。丁二烯橡胶优选为用会与二氧化硅相互作用的极性基团改性了的改性丁二烯橡胶。二氧化硅的氮吸附比表面积优选为160～300m^2/g。

[0014] 优选地，上述橡胶组合物在0℃时的E*为3.0～8.0，在-10℃时的E*和在10℃时的E*之差7.0以下。

[0015] 本发明还涉及具有由上述橡胶组合物形成的胎面的充气轮胎。优选地，上述充气轮胎的胎面表面存在空孔，该空孔的粒径在300μm以下。上述充气轮胎优选无钉防滑轮胎。

[0016] 发明效果

[0017] 本发明为以规定的配方含有包含异戊二烯系橡胶和丁二烯橡胶的橡胶成分、二氧化硅、炭黑、规定的萜烯系树脂、以及水溶性微粒和/或发泡剂的胎面用橡胶组合物，因此，可以平衡良好地改善冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性。

具体实施方式

[0018] 上述胎面用橡胶组合物以规定的配方含有：包含异戊二烯系橡胶和丁二烯橡胶的橡胶成分；二氧化硅；炭黑；软化点70～150℃、α-蒎烯单元含有率65～100质量％、β-蒎烯单元含有率0～35质量％的萜烯系树脂；以及水溶性微粒和/或发泡剂。由于在包含规定配方的异戊二烯系橡胶和丁二烯橡胶的特定的橡胶成分中混合特定的萜烯系树脂、水溶性微粒和/或发泡剂(选自水溶性微粒和发泡剂中的至少1种)，因此，可以平衡良好地改善冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性。

[0019] 虽然不能明确得到这样的效果的理由，但是，可以推测为是由于以下的作用机理。推测上述特定的萜烯系树脂与异戊二烯系橡胶的相容性特别优异，因此，例如，即使混合入冬用轮胎之类的柔软的橡胶组合物，也能够不使耐磨性降低地，提高冰雪上性能。此外，推测通过将上述萜烯系树脂的分子量(Mn、Mz、Mw等)控制在规定的范围内时，进一步提高与异戊二烯系橡胶的相容性，也可以防止由喷霜等引起的性能降低，因此，可以长期维持冰雪上性能。

[0020] 此外，推测通过混合水溶性微粒和/或发泡剂，从而得到的橡胶组合物中形成空孔(气泡)，赋予排水功能，同时增加橡胶的凹凸结构，从而提高耐磨性，同时也提高湿抓地性能、冰雪上性能。而且，与未形成气泡(空孔)的橡胶组合物相比较，形成这样的气泡或空孔的橡胶组合物有极度地降低耐磨性的倾向，但是本发明中，通过混合特定的萜烯系树脂，从而能够在保持耐磨性的同时，提高湿抓地性能、冰雪上性能。认为这是因为，以α- 蒎烯单体为主成分的萜烯系树脂使橡胶的柔软性提高的同时，提高了与橡胶的亲和性，并且，也能够共交联，因此提高耐磨性，并且还推测：即使与以往的通用柠檬烯、β蒎烯树脂相比较，以α-蒎烯单体为主成分的树脂的立体特性特别适合于冰雪上性能、耐磨性的提高。

[0021] 因而，通过上述橡胶组合物，能够显著改善冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡，此外，能够赋予良好的这些性能的长期维持性能(耐久性)。

[0022] (橡胶成分)

[0023] 上述橡胶组合物包含含有异戊二烯系橡胶和丁二烯橡胶的橡胶成分。作为异戊二烯系橡胶，可列举天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、改质NR、改性NR、改性IR等。NR可以使用SIR20、RSS#3、TSR20等轮胎工业中的通常的NR，IR可以使用IR2200等轮胎工业中的通常的IR。改质NR可列举脱蛋白质天然橡胶(DPNR)、高纯度天然橡胶(UPNR)等，改性NR可列举环氧化天然橡胶(ENR)、氢化天然橡胶(HNR)、接枝化天然橡胶等，改性IR可列举环氧化异戊二烯橡胶、氢化异戊二烯橡胶、接枝化异戊二烯橡胶等。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

[0024] 从冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的角度考虑，橡胶成

分100质量％中的异戊二烯系橡胶的含量为20质量％以上，优选25质量％以上，更优选30质量％以上。该含量为80质量％以下，优选70质量％以下，更优选60质量％以下。

[0025] 作为丁二烯橡胶(BR)，无特别限定，可列举例如高顺式含量的BR、含有1,2-间同立构聚丁二烯晶体的BR(含SPB的BR)，使用稀土元素系催化剂而合成的丁二烯橡胶(稀土系BR)、用锡化合物改性了的锡改性丁二烯橡胶(锡改性BR)等轮胎工业中通常的丁二烯橡胶。作为BR的市售品，可以使用宇部兴产株式会社、JSR株式会社、旭化成株式会社、日本瑞翁株式会社等制造的产品。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

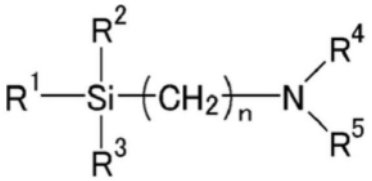
[0026] 从良好的冰雪上性能、耐磨性等角度考虑，BR的顺式含量优选90质量％以上，更优选95质量％以上。另外，本说明书中，顺式含量(顺式-1,4-键合量)为根据红外吸收光谱分析或NMR分析测定的信号强度算出的值。

[0027] 从冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的角度考虑，橡胶成分100质量％中的BR的含量为20质量％以上，优选30质量％以上，更优选40质量％以上，进一步优选50质量％以上。此外，该含量的上限为80质量％以下，优选70质量％以下，更优选65质量％以下。

[0028] BR能够使用非改性BR、改性BR中的任意一种。作为上述改性BR，可以使用具有会与二氧化硅相互作用的极性基团的BR等。可列举例如，用具有上述极性基团的化合物(改性剂)改性BR的至少一个末端而得到的末端改性BR(末端具有上述极性基团的末端改性BR)、主链具有上述极性基团的主链改性BR、主链和末端具有上述极性基团的主链末端改性BR(例如，主链具有上述极性基团且用上述改性剂改性至少一个末端的主链末端改性BR)、或用分子中具有2个以上环氧基的多官能化合物改性(偶联)从而引入羟基或环氧基的末端改性BR等。

[0029] 作为上述极性基团，可列举例如氨基、酰胺基、甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基、异氰酸酯基、亚氨基、咪唑基、脲基、醚基、羰基、氧代羰基、巯基、硫基(sulfide group)、二硫基(disulfide group)、磺酰基、亚磺酰基、硫代羰基、铵基、酰亚胺基、亚肼基、偶氮基、重氮基、羧基、氰基、吡啶基、烷氧基、羟基、氧基、环氧基等。另外，这些极性基团可具有取代基。其中，优选氨基(优选氨基具有的氢原子被碳原子数1～6的烷基取代而得到的氨基)、烷氧基(优选碳原子数1～6的烷氧基)、烷氧基甲硅烷基(优选碳原子数1～6的烷氧基甲硅烷基)。

[0030] 作为上述改性BR，可以适宜地使用例如(1)用下述式表示的化合物(改性剂)改性了的BR等。

[0031] 

[0032] 上述式中，R^1、R^2和R^3相同或不同，表示烷基、烷氧基、甲硅烷氧基、缩醛基、羧基(-COOH)、巯基(-SH)或它们的衍生物。R^4和R^5相同或不同，表示氢原子或烷基。R^4和R^5可结合，与氮原子一起形成环结构。n表示整数。

[0033] 作为用上述式表示的化合物(改性剂)改性了的改性BR，其中，适宜使用溶液聚合的丁二烯橡胶的聚合末端(活性末端)通过上述式表示的化合物改性而得的BR等。

[0034] 作为R^1、R^2和R^3，适宜为烷氧基(优选碳原子数1～8、更优选碳原子数1～4的烷氧基)。作为R^4和R^5，适宜为烷基(优选碳原子数1～3的烷基)。n优选1～5，更优选2～4，进一步优选3。此外，R^4和R^5结合与氮原子一起形成环结构时，优选4～8元环。另外，烷氧基中也包含环烷氧基(环己氧基等)、芳氧基(苯氧基、苄氧基等)。

[0035] 作为上述改性剂的具体例子，可列举2-二甲基氨基乙基三甲氧基硅烷、3-二甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、2-二甲基氨基乙基三乙氧基硅烷、3-二甲基氨基丙基三乙氧基硅烷、2-二乙基氨基乙基三甲氧基硅烷、3-二乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、2-二乙基氨基乙基三乙氧基硅烷、3-二乙基氨基丙基三乙氧基硅烷等。其中，优选3-二甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-二甲基氨基丙基三乙氧基硅烷、3-二乙基氨基丙基三甲氧基硅烷。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

[0036] 作为上述改性BR，也可以适宜使用通过以下的化合物(改性剂)改性了的改性BR。作为改性剂，可列举例如，乙二醇二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚等多元醇的聚缩水甘油醚；二缩水甘油基化双酚A等具有2个以上的酚基的芳香族化合物的聚缩水甘油醚；1,4-二缩水甘油基苯、1,3,5-三缩水甘油基苯、聚环氧化液状聚丁二烯等聚环氧化合物；4,4’-二缩水甘油基-二苯基甲胺、4,4’-二缩水甘油基-二苄基甲胺等含环氧基的叔胺；二缩水甘油基苯胺、N,N’-二缩水甘油基-4-缩水甘油基氧基苯胺、二缩水甘油基邻甲苯胺、四缩水甘油基间二甲苯二胺、四缩水甘油基氨基二苯基甲烷、四缩水甘油基-对苯二胺、二缩水甘油基氨基甲基环己烷、四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷等二缩水甘油基氨基化合物；

[0037] 双-(1-甲基丙基)氨基甲酰氯、4-吗啉碳酰氯、1-吡咯烷碳酰氯、N,N-二甲基氨基甲酰氯、N,N-二乙基氨基甲酰氯等含氨基的酰氯；1,3-双-(缩水甘油基氧基丙基)-四甲基二硅氧烷、(3-缩水甘油基氧基丙基)-五甲基二硅氧烷等含环氧基的硅烷化合物；

[0038] (三甲基甲硅烷基)[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]硫化物、(三甲基甲硅烷基)[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]硫化物、(三甲基甲硅烷基)[3-(三丙氧基甲硅烷基)丙基]硫化物、(三甲基甲硅烷基)[3-(三丁氧基甲硅烷基)丙基]硫化物、(三甲基甲硅烷基)[3-(甲基二甲氧基甲硅烷基)丙基]硫化物、(三甲基甲硅烷基)[3-(甲基二乙氧基甲硅烷基)丙基]硫化物、(三甲基甲硅烷基)[3-(甲基二丙氧基甲硅烷基)丙基]硫化物、(三甲基甲硅烷基)[3-(甲基二丁氧基甲硅烷基)丙基]硫化物等含硫基的硅烷化合物；

[0039] 吖丙啶、2-甲基吖丙啶等N-取代氮丙啶化合物；甲基三乙氧基硅烷等烷氧基硅烷；4-N,N-二甲基氨基二苯甲酮、4-N,N-二-叔丁基氨基二苯甲酮、4-N,N-二苯基氨基二苯甲酮、4,4’-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4’-双(二乙基氨基)二苯甲酮、4,4’-双(二苯基氨基)二苯甲酮、N,N,N’,N’-双-(四乙基氨基)二苯甲酮等具有氨基和/或取代氨基的(硫代)二苯甲酮化合物；4-N,N-二甲基氨基苯甲醛、4-N,N-二苯基氨基苯甲醛、4-N,N-二乙烯基氨基苯甲醛等具有氨基和/或取代氨基的苯甲醛化合物；N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-苯基-2-吡咯烷酮、N-叔丁基-2-吡咯烷酮、N-甲基-5-甲基-2-吡咯烷酮等N-取代吡咯烷酮；N-甲基-2-哌啶酮、N-乙烯基-2-哌啶酮、N-苯基-2-哌啶酮等N-取代哌啶酮；N-甲基-ε-己内酰胺、N-苯基-ε-己内酰胺、N-甲基-ω-十二内酰胺、N-乙烯基-ω-十二内酰胺、N-甲基-β-丙内酰胺、N-苯基-β-丙内酰胺等N-取代内酰胺类；其他，

[0040] N,N-双-(2,3-环氧丙氧基)-苯胺、4,4-亚甲基-双-(N,N-缩水甘油基苯胺)、三-

(2,3-环氧丙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮类、N,N-二乙基乙酰胺、N-甲基马来酰亚胺、N,N-二乙基脲、1,3-二甲基亚乙基脲、1,3-二乙烯基亚乙基脲、1,3-二乙基-2-咪唑啉酮、1-甲基-3-乙基-2-咪唑啉酮、4-N,N-二甲基氨基苯乙酮、4-N,N-二乙基氨基苯乙酮、1,3-双(二苯基氨基)-2-丙酮、1,7-双(甲基乙基氨基)-4-庚酮等。其中,优选用烷氧基硅烷改性了的改性BR。另外,通过上述化合物(改性剂)进行的改性可以用公知方法实施。

[0041] 作为上述改性BR的其他例子,还可列举(2)通过下述包含改性工序和缩合工序的制造方法制得的改性BR:在改性工序(A)中,使用具有活性末端的BR,进行使具有包括烷氧基甲硅烷基在内的2个以上的反应基团的烷氧基硅烷化合物引入该BR的活性末端中的改性反应;在缩合工序(B)中,在含有选自周期表的第4族、第12族、第13族、第14族和第15族中所含的元素中的至少一种元素的缩合催化剂的存在下,使被引入上述活性末端的烷氧基硅烷化合物的残基进行缩合反应,其中,作为上述BR,使用在以下述(a)～(c)成分的混合物为主成分的催化剂组合物的存在下进行聚合而得的BR。

[0042] (a)成分:含有选自镧系元素中的至少一种元素的含镧系元素的化合物,或由该含镧系元素的化合物与路易斯碱的反应而得的反应生成物;

[0043] (b)成分:选自铝氧烷(aluminoxane),和通式(1):$AlR^aR^bR^c$表示的有机铝化合物(其中,通式(1)中,R^a和R^b相同或不同,表示碳原子数1～10的烃基或氢原子。R^c与R^a和R^b相同或不同,表示碳原子数1～10的烃基。)中的至少一种化合物;

[0044] (c)成分:其分子结构中含有至少1个碘原子的含碘化合物。

[0045] 即,可以通过下述方法制造改性BR(改性BR(I)):进行使烷氧基硅烷化合物引入具有活性末端的BR(BR(I))的活性末端中的改性反应,在含有选自周期表的第4族、第12族、第13族、第14族和第15族中所含的元素中的至少一种元素的缩合催化剂的存在下,使被引入上述活性末端的烷氧基硅烷化合物的烷氧基硅烷化合物残基进行缩合反应

[0046] 上述改性工序(A)为下述工序:使用具有活性末端的BR(BR(I)),进行使具有包括烷氧基甲硅烷基在内的2个以上的反应基团的烷氧基硅烷化合物引入该BR的活性末端中的改性反应。

[0047] 作为上述BR(I),可以使用例如,具有来自于选自1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯和月桂烯中的至少一种单体的重复单元的聚合物。

[0048] 制造BR(I)时,可以使用溶剂进行聚合,也可以在无溶剂的条件下进行聚合。作为聚合所使用的溶剂(聚合溶剂),可以使用不活泼有机溶剂,具体地可列举丁烷、戊烷、己烷、庚烷等碳原子数4～10的饱和脂肪族烃;环戊烷、环己烷等碳原子数6～20的饱和脂环式烃;1-丁烯、2-丁烯等单烯烃类;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃;二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、全氯乙烯、1,2-二氯乙烷、氯苯、溴苯、氯甲苯等卤化烃等。

[0049] 制造上述BR(I)时的聚合反应温度优选-30℃～200℃,更优选0～150℃。作为聚合反应的形式,无特别限定,可以使用间歇式反应器进行,也可以使用多级连续式反应器等装置连续进行。另外,使用聚合溶剂时,该溶剂中的单体浓度优选为5～50质量%,更优选7～35质量%。此外,从BR制造的效率性的角度,和不使具有活性末端的BR失活的角度考虑,优选极力使聚合体系内不混入氧气、水或二氧化碳气体等具有失活作用的化合物。

[0050] 此处,作为上述BR(I),使用在以上述(a)～(c)成分的混合物为主成分的催化剂组

合物(以下,也称为“催化剂”。)的存在下聚合而得的BR(I)。

[0051] 上述(a)成分为含有选自镧系元素中的至少一种元素的含镧系元素的化合物,或通过该含镧系元素的化合物与路易斯碱的反应而得的反应生成物。镧系元素中,优选钕、镨、铈、镧、钆、钐,特别优选钕。另外,作为上述镧系元素,可以单独使用,也可以组合2种以上使用。作为上述含镧系元素的化合物的具体例子,可列举镧系元素的羧酸盐、醇盐、β-二酮络合物、磷酸盐、亚磷酸盐等。其中,优选羧酸盐或磷酸盐,更优选羧酸盐。

[0052] 作为上述镧系元素的羧酸盐的具体例子,可列举通式(2):$(R^d\text{-}COO)_3M$表示的羧酸的盐(其中,通式(2)中,M表示镧系元素。R^d相同或不同,表示碳原子数1～20的烃基。)。另外,上述通式(2)中,R^d优选饱和或不饱和的烷基,优选直链状、支链状或环状的烷基。此外,羧基键合于伯碳原子、仲碳原子或叔碳原子。具体地可列举:辛酸、2-乙基己酸、油酸、硬脂酸、苯甲酸、环烷酸、商品名“VERSATIC ACID”(壳牌化学公司制造,羧基键合于叔碳原子的羧酸)等的盐。它们中,优选VERSATIC ACID、2-乙基己酸、环烷酸的盐。

[0053] 作为上述镧系元素的醇盐的具体例子,可列举通式(3):$(R^eO)_3M$表示的醇盐(其中,通式(3)中,M表示镧系元素。)。另外,上述通式(3)中,作为“R^eO”表示的烷氧基的具体例子,可列举2-乙基-己基烷氧基、油基烷氧基、硬脂基烷氧基、苯氧基、苄基烷氧基等。它们中,优选2-乙基-己基烷氧基、苄基烷氧基。

[0054] 作为上述镧系元素的β-二酮络合物的具体例子,可列举乙酰丙酮络合物、苯甲酰丙酮络合物、丙腈丙酮络合物、戊酰丙酮络合物、乙基乙酰丙酮络合物等。它们中,优选乙酰丙酮络合物、乙基乙酰丙酮络合物。

[0055] 作为上述镧系元素的磷酸盐或亚磷酸盐的具体例子,可列举双(2-乙基己基)磷酸酯、双(1-甲基庚基)磷酸酯、双(对壬基苯基)磷酸酯、双(聚乙二醇-对壬基苯基)磷酸酯、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)磷酸酯、(2-乙基己基)(对壬基苯基)磷酸酯、单-2-乙基己基-2-乙基己基膦酸酯、单-对壬基苯基-2-乙基己基膦酸酯、双(2-乙基己基)次膦酸、双(1-甲基庚基)次膦酸、双(对壬基苯基)次膦酸、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)次膦酸、(2-乙基己基)(对壬基苯基)次膦酸等的盐。它们中,优选双(2-乙基己基)磷酸酯、双(1-甲基庚基)磷酸酯、单-2-乙基己基-2-乙基己基膦酸酯、双(2-乙基己基)次膦酸的盐。

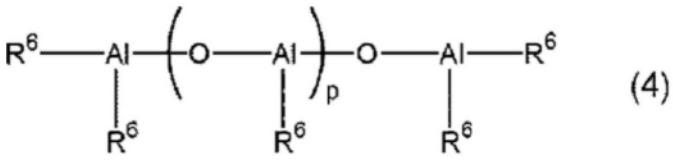
[0056] 作为上述含镧系元素的化合物,它们中,特别优选钕的磷酸盐或钕的羧酸盐,最优选钕的VERSATIC ACID盐或钕的2-乙基己酸盐。

[0057] 为了使上述含镧系元素的化合物可溶于溶剂中,或者为了使其长时间稳定地储存,还优选混合含镧系元素的化合物和路易斯碱,或使含镧系元素的化合物和路易斯碱反应以成为反应生成物。相对于镧系元素1摩尔,路易斯碱的量优选0～30摩尔,,更优选1～10摩尔。作为路易斯碱的具体例子,可列举乙酰丙酮、四氢呋喃、吡啶、N,N-二甲基甲酰胺、噻吩、二苯基醚、三乙胺、有机磷化合物、一元醇或二元醇等。至此所述的(a)成分可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0058] 上述(b)成分为选自铝氧烷和,通式(1):$AlR^aR^bR^c$表示的有机铝化合物(其中,通式(1)中,R^a和R^b相同或不同,表示碳原子数1～10的烃基或氢原子。R^c与R^a和R^b相同或不同,表示碳原子数1～10的烃基。)中的至少一种化合物。

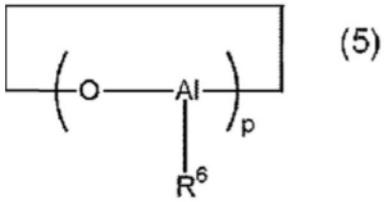
[0059] 上述铝氧烷(aluminoxane)(以下,也称为“铝氧烷(alumoxane)”。)为,其结构用下述通式(4)或(5)表示的化合物。另外,也可以为Fine Chemicall,23,(9),5(1994)、

J.Am.Chem.Soc.,115,4971(1993)和J.Am.Chem.Soc.,117,6465(1995)公开的铝氧烷的缔合物。



(4)

[0060]



(5)

[0061] 上述通式(4)和(5)中，R^6相同或不同，表示碳原子数1～20的烃基。p为2以上的整数。

[0062] 作为上述R^6的具体例子，可列举甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、叔丁基、己基、异己基、辛基、异辛基等。其中，优选甲基、乙基、异丁基、叔丁基，特别优选甲基。此外，上述p优选为4～100的整数。

[0063] 作为上述铝氧烷的具体例子，可列举甲基铝氧烷(以下，也称为“MAO”。)、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、正丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、叔丁基铝氧烷、己基铝氧烷、异己基铝氧烷等。它们中，优选MAO。上述铝氧烷可以用通过公知方法制造，例如，可以通过向苯、甲苯、二甲苯等有机溶剂中，加入三烷基铝或一氯化二烷基铝，进一步地加入水、水蒸气、含水蒸气的氮气、或、硫酸铜五水合物或硫酸铝十六水合物等具有结晶水的盐使其反应，从而制造。另外，上述铝氧烷可以单独使用，也可以组合2种以上使用。

[0064] 作为上述通式(1)表示的有机铝化合物的具体例子，可列举三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三叔丁基铝、三戊基铝、三己基铝、三环己基铝、三辛基铝、氢化二乙基铝、氢化二正丙基铝、氢化二正丁基铝、氢化二异丁基铝、氢化二己基铝、氢化二异己基铝、氢化二辛基铝、氢化二异辛基铝、二氢化乙基铝、二氢化正丙基铝、二氢化异丁基铝等。它们之中，优选氢化二异丁基铝、三乙基铝、三异丁基铝、氢化二乙基铝，特别优选氢化二异丁基铝。上述有机铝化合物可以单独使用，也可以组合2种以上使用。

[0065] 上述(c)成分为其分子结构中含有至少1个碘原子的含碘化合物。通过使用这样的含碘化合物，可以容易地制造顺式含量为94质量％以上的BR。作为上述含碘化合物，只要其分子结构中含有至少1个碘原子就无特别限定，可列举例如碘、三甲基碘硅烷、二乙基碘化铝、甲基碘、丁基碘、己基碘、辛基碘、碘仿、二碘甲烷、亚苄基碘、碘化铍、碘化镁、碘化钙、碘化钡、碘化锌、碘化镉、碘化汞、碘化锰、碘化铼、碘化铜、碘化银、碘化金等。

[0066] 其中，作为上述含碘化合物，优选通式(6)：$R^7_qSiI_{4-q}$(通式(6)中，R^7相同或不同，表示碳原子数1～20的烃基或氢原子。此外，q为0～3的整数。)表示的碘化硅化合物；通式(7)：$R^8_rI_{4-r}$(通式(7)中，R^8相同或不同，表示碳原子数1～20的烃基。此外，r为1～3的整数。)表示的碘化烃化合物；或碘。这样的碘化硅化合物、碘化烃化合物、碘在有机溶剂中的溶解性良好，因此，操作简便，在进行工业生产方面有用。

[0067] 作为上述碘化硅化合物(上述通式(6)所示的化合物)的具体例子,可列举三甲基碘硅烷、三乙基碘硅烷、二甲基二碘硅烷等。其中,优选三甲基碘硅烷。此外,作为上述碘化烃化合物(上述通式(7)所示的化合物)的具体例子,可列举甲基碘、丁基碘、己基碘、辛基碘、碘仿、二碘甲烷、亚苄基碘等。其中,优选甲基碘、碘仿、二碘甲烷。

[0068] 作为上述含碘化合物,它们之中,特别优选碘、三甲基碘硅烷、三乙基碘硅烷、二甲基二碘硅烷、甲基碘、碘仿、二碘甲烷,最优选三甲基碘硅烷。上述含碘化合物可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0069] 根据需要适当设定上述各成分((a)～(c)成分)的混合比例即可。(a)成分的混合量,例如,相对于100g的共轭二烯系化合物,优选0.00001～1.0毫摩尔,更优选0.0001～0.5毫摩尔。

[0070] 上述(b)成分为铝氧烷时,作为铝氧烷的混合量,可以用(a)成分和铝氧烷中所含的铝(Al)的摩尔比表示,“(a)成分”:“铝氧烷中所含的铝(Al)”(摩尔比)优选1:1～1:500,更优选1:3～1:250,进一步优选1:5～1:200。

[0071] 此外,上述(b)成分为有机铝化合物时,作为有机铝化合物的混合量,可以用(a)成分和有机铝化合物的摩尔比表示,“(a)成分”:“有机铝化合物”(摩尔比)优选为1:1～1:700,更优选1:3～1:500。

[0072] 作为上述(c)成分的混合量,可以用(c)成分所含有的碘原子和(a)成分的摩尔比表示,((c)成分所含的碘原子)/((a)成分)(摩尔比)优选为0.5～3.0,更优选1.0～2.5,进一步优选1.2～2.0。

[0073] 上述的催化剂中,除了(a)～(c)成分以外,根据需要,相对于(a)成分1摩尔,优选含有1000摩尔以下的选自共轭二烯系化合物和非共轭二烯系化合物中的至少一种化合物,更优选含有3～1000摩尔,进一步优选含有5～300摩尔。由于使催化剂中含有选自共轭二烯系化合物和非共轭二烯系化合物中的至少一种化合物时,催化剂活性进一步提高,因此优选。此时,作为所使用的共轭二烯系化合物,可列举1,3-丁二烯、异戊二烯等。此外,作为非共轭二烯系化合物,可列举例如二乙烯基苯、二异丙烯基苯、三异丙烯基苯、1,4-乙烯基己二烯、亚乙基降冰片烯等。

[0074] 以上述(a)～(c)成分的混合物为主成分的催化剂组合物,例如可以通过使溶解于溶剂的(a)～(c)成分以及进一步根据需要添加的选自共轭二烯系化合物和非共轭二烯系化合物中的至少一种化合物反应从而制造。另外,制造时的各成分的添加顺序可为任意的。其中,从聚合活性提高和聚合引发诱导期缩短的角度考虑,优选,预先混合各成分,使其反应,同时熟化。熟化温度优选0～100℃,更优选20～80℃。另外,熟化时间无特别限定。此外,在添加入聚合反应槽之前,可使各成分彼此在生产线中接触,此时的熟化时间为0.5分钟以上就充分了。另外,制得的催化剂在数天内是稳定的。

[0075] 作为制造上述改性BR(I)时所使用的BR(I),用凝胶渗透色谱法测定的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)的比,即分子量分布(Mw/Mn)优选3.5以下,更优选3.0 以下,进一步优选2.5以下。分子量分布大于3.5时,以断裂特性、低发热性为首的橡胶物性倾向于降低。另一方面,分子量分布的下限无特别限定。另外,分子量分布(Mw/Mn)是指通过重均分子量和数均分子量的比例(重均分子量/数均分子量)算出的值。此处,BR的重均分子量为用GPC法(凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography)法)测定的聚苯乙烯换算的重均分子

量。此外，BR的数均分子量为用GPC法测定的聚苯乙烯换算的数均分子量。

[0076] 另外，可以通过控制聚合温度从而容易地调节上述BR(I)的乙烯基含量、顺式含量。此外，可以通过控制上述(a)～(c)成分的摩尔比，从而容易地调节上述Mw/Mn。

[0077] 上述BR(I)在100℃时的门尼粘度(ML_{1+4}，100℃)优选在5～50的范围内，更优选10～40。可以通过控制上述(a)～(c)成分的摩尔比，从而容易地调节该门尼粘度

[0078] 上述BR(I)的1,2-乙烯基键合的含量(1,2-乙烯基键合量，乙烯基含量)优选0.5质量％以下，更优选0.4质量％以下，进一步优选0.3质量％以下。此外，作为上述BR(I)的1,2-乙烯基键合量，优选0.001质量％以上，更优选0.01质量％以上。另外，BR的1,2-乙烯基键合量为根据通过NMR分析而测定的信号强度算出的值。

[0079] 作为上述改性工序(A)所使用的烷氧基硅烷化合物(以下，也称为“改性剂”。)，为具有包括烷氧基甲硅烷基在内的2个以上的反应基团的化合物。作为烷氧基甲硅烷基以外的反应基团，其种类无特别限定，优选例如，选自(f)：环氧基；(g)：异氰酸酯基；(h)：羰基和(i)：氰基中的至少一种官能团。另外，上述烷氧基硅烷化合物可以为部分缩合物，也可以为该烷氧基硅烷化合物和该部分缩合物的混合物。

[0080] 此处，“部分缩合物”是指烷氧基硅烷化合物的SiOR(OR表示烷氧基。)的一部分(即，非全部)通过缩合而形成SiOSi键合后的烷氧基硅烷化合物。另外，上述改性反应所使用的BR优选至少10％的聚合物链具有活性的化合物。

[0081] 作为上述烷氧基硅烷化合物的具体例子，作为(f)：含有环氧基的烷氧基硅烷化合物(以下，也称为“含环氧基的烷氧基硅烷化合物”。)，可列举2-环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、2-环氧丙氧基乙基三乙氧基硅烷、(2-环氧丙氧基乙基)甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基(甲基)二甲氧基硅烷作为合适的烷氧基硅烷化合物，它们中，更优选3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷。

[0082] 此外，作为(g)：含有异氰酸酯基的烷氧基硅烷化合物(以下，也称为“含异氰酸酯基的烷氧基硅烷化合物”。)，可列举例如3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三异丙氧基硅烷等，其中，特别优选3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷。

[0083] 此外，作为(h)：含有羰基的烷氧基硅烷化合物(以下，也称为“含羰基的烷氧基硅烷化合物”。)，可列举3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三异丙氧基硅烷等，其中，特别优选3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0084] 进一步地，作为(i)：含有氰基的烷氧基硅烷化合物(以下，也称为“含氰基的烷氧基硅烷化合物”。)，可列举3-氰基丙基三乙氧基硅烷、3-氰基丙基三甲氧基硅烷、3-氰基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氰基丙基三异丙氧基硅烷等，其中，特别优选3-氰基丙基三甲氧基硅烷。

[0085] 作为上述改性剂，它们中，特别优选3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-氰基丙基三甲氧基硅烷，最优选3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷。这些改性

剂可以单独使用，也可以组合2种以上使用。此外，也可以使用上述的烷氧基硅烷化合物的部分缩合物。

[0086] 上述改性工序(A)的改性反应中，相对于上述(a)成分1摩尔，上述烷氧基硅烷化合物的使用量优选0.01～200摩尔，更优选0.1～150摩尔。另外，上述改性剂的添加方法无特别限定，可列举一次添加方法、分次添加方法、连续添加方法等，其中，优选一次添加方法。

[0087] 上述改性反应优选在溶液中进行，可以直接使用聚合时使用的包含未反应单体的溶液作为该溶液。此外，改性反应的形式无特别限定，可以使用间歇式反应器进行、或者可使用多级连续式反应器或在线混合器等装置连续地进行。此外，该改性反应优选在聚合反应结束后，在脱溶剂处理、水处理、热处理、聚合物分离所需要的各操作等之前进行。

[0088] 上述改性反应的温度可以为与聚合BR时的聚合温度同样。具体地优选20～100℃，更优选30～90℃。此外，上述改性反应中的反应时间，优选5分钟～5小时，更优选15分钟～1小时。另外，缩合工序(B)中，在聚合物的活性末端引入烷氧基硅烷化合物残基后，可根据期望，添加公知的防老剂和反应终止剂。

[0089] 上述改性工序(A)中，除上述改性剂以外，优选进一步添加缩合工序(B)中，作为被引入活性末端的改性剂的能与烷氧基硅烷化合物残基进行缩合反应而消耗的试剂。具体地，优选添加官能团引入剂。

[0090] 上述官能团引入剂只要是实质上不会发生与活性末端的直接反应，在反应体系作为未反应物残留的化合物就无特别限定，例如，优选与作为上述改性剂而使用的烷氧基硅烷化合物不同的烷氧基硅烷化合物，即，含有选自(j)：氨基、(k)：亚氨基和(l)：巯基中的至少一种官能团的烷氧基硅烷化合物。另外，作为该官能团引入剂而使用的烷氧基硅烷化合物，可以为部分缩合物，或者可以为作为官能团引入剂而使用的烷氧基硅烷化合物的部分缩合物以外的化合物与上述部分缩合物的混合物。

[0091] 作为上述官能团引入剂的具体例子，作为含有(j)：氨基的烷氧基硅烷化合物(以下，也称为“含氨基的烷氧基硅烷化合物”。)，可列举3-二甲基氨基丙基(三乙氧基)硅烷、3-二甲基氨基丙基(三甲氧基)硅烷、3-二乙基氨基丙基(三乙氧基)硅烷、3-二乙基氨基丙基(三甲氧基)硅烷、2-二甲基氨基乙基(三乙氧基)硅烷、2-二甲基氨基乙基(三甲氧基)硅烷、3-二甲基氨基丙基(二乙氧基)甲基硅烷、3-二丁基氨基丙基(三乙氧基)硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基苯基三甲氧基硅烷、氨基苯基三乙氧基硅烷、3-(N-甲基氨基)丙基三甲氧基硅烷、3-(N-甲基氨基)丙基三乙氧基硅烷、3-(1-吡咯烷基)丙基(三乙氧基)硅烷、3-(1-吡咯烷基)丙基(三甲氧基)硅烷、N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(1-甲基亚乙基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-亚乙基-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(1-甲基亚丙基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(4-N,N-二甲基氨基亚苄基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(亚环己基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺，和与上述三乙氧基甲硅烷基化合物对应的三甲氧基甲硅烷基化合物、甲基二乙氧基甲硅烷基化合物、乙基二乙氧基甲硅烷基化合物、甲基二甲氧基甲硅烷基化合物或乙基二甲氧基甲硅烷基化合物等，其中，特别优选3-二乙基氨基丙基(三乙氧基)硅烷、3-二甲基氨基丙基(三乙氧基)硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(1-甲基亚丙基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺。

[0092] 此外，作为含有(k)：亚氨基的烷氧基硅烷化合物(以下，也称为“含亚氨基的烷氧基硅烷化合物”。)，可列举3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基(三乙氧基)硅烷、3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基(三甲氧基)硅烷、(1-六亚甲基亚氨基)甲基(三甲氧基)硅烷、(1-六亚甲基亚氨基)甲基(三乙氧基)硅烷、2-(1-六亚甲基亚氨基)乙基(三乙氧基)硅烷、2-(1-六亚甲基亚氨基)乙基(三甲氧基)硅烷、3-(1-七亚甲基亚氨基)丙基(三乙氧基)硅烷、3-(1-十二亚甲基亚氨基)丙基(三乙氧基)硅烷、3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基(二乙氧基)甲基硅烷、3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基(二乙氧基)乙基硅烷，此外，1-〔3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基〕-4,5-二氢咪唑、1-〔3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基〕-4,5-二氢咪唑、3-〔10-(三乙氧基甲硅烷基)癸基〕-4-恶唑啉、N-(3-异丙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑、N-(3-甲基二乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑作为合适的化合物，它们之中，更优选3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基(三乙氧基)硅烷、3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基(三甲氧基)硅烷、(1-六亚甲基亚氨基)甲基(三甲氧基)硅烷、1-〔3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基〕-4,5-二氢咪唑、1-〔3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基〕-4,5-二氢咪唑。

[0093] 此外，作为含有(l)：巯基的烷氧基硅烷化合物(以下，也称为“含有巯基的烷氧基硅烷化合物”。)，可列举3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基(二乙氧基)甲基硅烷、3-巯基丙基(单乙氧基)二甲基硅烷、巯基苯基三甲氧基硅烷、巯基苯基三乙氧基硅烷等，其中，特别优选3-巯基丙基三乙氧基硅烷。

[0094] 作为上述官能团引入剂，它们之中，特别优选3-二乙基氨基丙基(三乙氧基)硅烷、3-二甲基氨基丙基(三乙氧基)硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基(三乙氧基)硅烷、N-(1-甲基亚丙基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基(三甲氧基)硅烷、(1-六亚甲基亚氨基)甲基(三甲氧基)硅烷、1-〔3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基〕-4,5-二氢咪唑、1-〔3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基〕-4,5-二氢咪唑、3-巯基丙基三乙氧基硅烷，最优选3-氨基丙基三乙氧基硅烷。这些官能团引入剂可以单独使用，也可以组合2种以上使用。

[0095] 使用烷氧基硅烷化合物作为上述官能团引入剂时，相对于上述(a)成分1摩尔，其使用量优选0.01～200摩尔，更优选0.1～150摩尔。

[0096] 作为上述官能团引入剂的添加时机，优选在上述改性工序(A)中在上述BR(I)的活性末端引入烷氧基硅烷化合物残基之后、且上述缩合工序(B)中的缩合反应开始之前。在缩合反应开始后添加时，有时会出现官能团引入剂不均匀地分散、催化剂性能降低的情况。作为官能团引入剂的添加时机，具体地，优选改性反应开始5分钟～5小时后，更优选改性反应开始15分钟～1小时后。

[0097] 另外，作为上述官能团引入剂，使用具有上述官能团的烷氧基硅烷化合物时，通过使具有活性末端的BR(I)，与被加入反应体系的实质上化学计量的量的改性剂发生改性反应，从而将烷氧基甲硅烷基引入基本上全部活性末端，进一步通过添加上述官能团引入剂，从而引入比该BR的活性末端的当量更多的烷氧基硅烷化合物残基。

[0098] 烷氧基甲硅烷基彼此之间的缩合反应从反应效率的角度考虑优选发生在游离的烷氧基硅烷化合物和BR末端的烷氧基甲硅烷基之间，或者根据情况发生在BR末端的烷氧基甲硅烷基彼此之间，另外游离的烷氧基硅烷化合物彼此之间的反应是不优选的。因此，重新

加入烷氧基硅烷化合物作为官能团引入剂时，该烷氧基甲硅烷基的水解性优选比引入BR末端的烷氧基甲硅烷基的水解性低。

[0099] 例如，优选使用下述化合物的组合：使用含有水解性高的三甲氧基甲硅烷基的化合物，作为与BR(I)的活性末端的反应中所使用的烷氧基硅烷化合物；和使用水解性比该含三甲氧基甲硅烷基的化合物低的含有烷氧基甲硅烷基(例如，三乙氧基甲硅烷基)的化合物，作为作为官能团引入剂而重新添加的烷氧基硅烷化合物的组合。

[0100] 上述缩合工序(B)为下述工序：在含有选自周期表的第4族、第12族、第13族、第14族和第15族中所含的元素中的至少一种元素的缩合催化剂的存在下，使被引入上述活性末端的烷氧基硅烷化合物的残基进行缩合反应。

[0101] 上述缩合催化剂如果是含有选自周期表的第4族、第12族、第13族、第14族和第15族中所含的元素中的至少一种元素的缩合催化剂，就无特别限定，优选例如，包含选自钛(Ti)(第4族)、锡(Sn)(第14族)、锆(Zr)(第4族)、铋(Bi)(第15族)和铝(Al)(第13族)中的至少一种元素的缩合催化剂。

[0102] 作为上述缩合催化剂的具体例子，作为含锡(Sn)的缩合催化剂，可列举例如双(正辛酸)锡、双(2-乙基己酸)锡、双(月桂酸)锡、双(萘甲酸)锡、双(硬脂酸)锡、双(油酸)锡、二乙酸二丁基锡、二正辛酸二丁基锡、二-2-乙基己酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、双(苄基马来酸)二丁基锡、双(2-乙基己基马来酸)二丁基锡、二乙酸二正辛基锡、二正辛酸二正辛基锡、二-2-乙基己酸二正辛基锡、二月桂酸二正辛基锡、马来酸二正辛基锡、双(苄基马来酸)二正辛基锡、双(2-乙基己基马来酸)二正辛基锡等。

[0103] 作为含锆(Zr)的缩合催化剂，可列举例如四乙氧基锆、四正丙氧基锆、四异丙氧基锆、四正丁氧基锆、四仲丁氧基锆、四叔丁氧基锆、四(2-乙基己氧基)锆、三丁氧基硬脂酸锆、三丁氧基乙酰丙酮锆、二丁氧基双(乙酰丙酮)锆、三丁氧基乙基乙酰乙酸锆、丁氧基乙酰丙酮双(乙基乙酰乙酸)锆、四(乙酰丙酮)锆、二乙酰丙酮双(乙基乙酰乙酸)锆、双(2-乙基己酸)氧化锆、双(月桂酸)氧化锆、双(环烷酸)氧化锆、双(硬脂酸)氧化锆、双(油酸)氧化锆、双(亚油酸)氧化锆、四(2-乙基己酸)锆、四(月桂酸)锆、四(环烷酸)锆、四(硬脂酸)锆、四(油酸)锆、四(亚油酸)锆等。

[0104] 作为含铋(Bi)的缩合催化剂，可列举例如三(2-乙基己酸)铋、三(月桂酸)铋、三(环烷酸)铋、三(硬脂酸)铋、三(油酸)铋、三(亚油酸)铋等。

[0105] 作为含铝(Al)的缩合催化剂，可列举例如三乙氧基铝、三正丙氧基铝、三异丙氧基铝、三正丁氧基铝、三仲丁氧基铝、三叔丁氧基铝、三(2-乙基己基氧基)铝、二丁氧基硬脂酸铝、二丁氧基乙酰丙酮铝、丁氧基双(乙酰丙酮)铝、二丁氧基乙基乙酰乙酸铝、三(乙酰丙酮)铝、三(乙基乙酰乙酸)铝、三(2-乙基己酸)铝、三(月桂酸)铝、三(环烷酸)铝、三(硬脂酸)铝、三(油酸)铝、三(亚油酸)铝等。

[0106] 作为含钛(Ti)的缩合催化剂，可列举例如四甲氧基钛、四乙氧基钛、四正丙氧基钛、四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四正丁氧基钛低聚物、四仲丁氧基钛、四叔丁氧基钛、四(2-乙基己基氧基)钛、双(辛烷二油酸)双(2-乙基己基氧基)钛、四(辛烷二油酸)钛、乳酸钛、二丙氧基双(三乙醇胺)钛、二丁氧基双(三乙醇胺)钛、三丁氧基硬脂酸钛、三丙氧基硬脂酸钛、三丙氧基乙酰丙酮钛、二丙氧基双(乙酰丙酮)钛、三丙氧基乙基乙酰乙酸钛、丙氧基乙酰丙酮双(乙基乙酰乙酸)钛、三丁氧基乙酰丙酮钛、二丁氧基双(乙酰丙酮)钛、三丁氧

基乙基乙酰乙酸钛、丁氧基乙酰丙酮双(乙基乙酰乙酸)钛、四(乙酰丙酮)钛、二乙酰丙酮双(乙基乙酰乙酸)钛、双(2-乙基己酸)氧化钛、双(月桂酸)氧化钛、双(环烷酸)氧化钛、双(硬脂酸)氧化钛、双(油酸)氧化钛、双(亚油酸)氧化钛、四(2-乙基己酸)钛、四(月桂酸)钛、四(环烷酸)钛、四(硬脂酸)钛、四(油酸)钛、四(亚油酸)钛等。

[0107] 它们之中,作为上述缩合催化剂,更优选含钛(Ti)的缩合催化剂。含钛(Ti)的缩合催化剂之中,进一步优选钛(Ti)的醇盐、羧酸盐或乙酰丙酮化物络盐。特别优选四异丙氧基钛(钛酸四异丙酯)。通过使用含钛(Ti)的缩合催化剂,可以更有效地促进作为改性剂使用的上述烷氧基硅烷化合物的残基和作为官能团引入剂使用的上述烷氧基硅烷化合物的残基的缩合反应。

[0108] 作为上述缩合催化剂的使用量,相对于存在于反应体系内的烷氧基甲硅烷基总量1摩尔,可以用作缩合催化剂的上述各种化合物的摩尔数优选0.1～10摩尔,特别优选0.3～5摩尔。

[0109] 上述缩合催化剂也可以在上述改性反应前添加,但优选在改性反应后且在缩合反应开始前添加。作为上述缩合催化剂的添加时机,具体地,优选改性反应开始5分钟～5小时后,更优选改性反应开始15分钟～1小时后。

[0110] 上述缩合工序(B)的缩合反应优选在水溶液中进行,缩合反应时的温度优选85～180℃,更优选100～170℃,特别优选110～150℃。

[0111] 进行上述缩合反应的水溶液的pH优选9～14,更优选10～12。通过使水溶液的pH在上述范围内,可以促进缩合反应,改善改性BR(I)的经时稳定性。

[0112] 上述缩合反应的反应时间优选5分钟～10小时,更优选15分钟～5小时左右。此外,缩合反应时的反应体系内的压力优选0.01～20MPa,更优选0.05～10MPa。

[0113] 缩合反应的形式无特别限定,可以使用间歇式反应器进行,也可以使用多级连续反应器等装置连续地进行。此外,可在进行该缩合反应的同时进行脱溶剂。

[0114] 如上所述,进行了缩合反应后,可以进行以往公知的后处理,得到目标改性BR。

[0115] 作为上述改性BR的其他例子,可以使用(3)锡改性BR。作为锡改性BR,无特别限定,优选,由锂引发剂聚合、锡原子的含量为50～3000ppm、乙烯基含量为5～50质量%且分子量分布为2以下的锡改性丁二烯橡胶(BR)。

[0116] 上述锡改性BR优选为,通过由锂引发剂进行1,3-丁二烯的聚合之后,添加锡化合物得到,进一步地该锡改性BR分子的末端以锡-碳键键合。

[0117] 作为上述锂引发剂,可列举烷基锂、芳基锂等锂系化合物。此外,作为上述锡化合物,可列举四氯化锡、丁基三氯化锡等。

[0118] 上述锡改性BR的锡原子的含量优选50ppm以上。此外,该含量优选3000ppm以下,更优选300ppm以下。

[0119] 上述锡改性BR的分子量分布(Mw/Mn)优选2以下。分子量分布的下限无特别限定,但优选1以上。上述锡改性BR的乙烯基含量优选5质量%以上。此外,该含量优选50质量%以下,更优选20质量%以下。

[0120] 从冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的角度考虑,上述橡胶组合物中,橡胶成分100质量%中的异戊二烯系橡胶和BR的总含量为90质量%以上,优选95质量%以上,更优选100质量%。

[0121] 上述橡胶组合物中可在不损害上述效果的范围内添加其他橡胶成分。作为其他橡胶成分，可列举苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、氯丁橡胶(CR)、丁基橡胶(IIR)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚橡胶(SIBR)等二烯系橡胶。

[0122] (二氧化硅)

[0123] 从冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的角度考虑，上述橡胶组合物包含二氧化硅作为填充剂。作为二氧化硅，可列举干式二氧化硅(无水二氧化硅)、湿式二氧化硅(含水二氧化硅)等。其中从硅烷醇基多的理由考虑，优选湿式二氧化硅。作为市售品，可以使用德固赛公司、罗地亚公司、东曹硅化工株式会社、索尔维日本株式会社、株式会社德山等制造的产品。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

[0124] 相对于橡胶成分100质量份，二氧化硅的含量为20质量份以上，优选30质量份以上，更优选40质量份以上。该含量的上限为200质量份以下，优选150质量份以下，更优选100质量份以下，进一步优选80质量份以下。在上述范围内时，有可以得到二氧化硅的良好的分散性，可以得到优异的冰雪上性能和耐磨性的性能平衡等的倾向。

[0125] 二氧化硅的氮吸附比表面积(N_2SA)优选160m^2/g以上，更优选165m^2/g以上。此外，二氧化硅的N_2SA的上限无特别限定，优选300m^2/g以下，更优选200m^2/g以下。在上述范围内时，有可以得到二氧化硅的良好的分散性，可以得到优异的冰雪上性能和耐磨性的性能平衡等的倾向。另外，二氧化硅的N_2SA是根据ASTM D3037-93按照BET法测定的值。

[0126] 从冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的角度考虑，上述橡胶组合物中，二氧化硅和炭黑的总含量100质量％中的二氧化硅含有率优选为50质量％以上，更优选80质量％以上，进一步优选90质量％以上。

[0127] (硅烷偶联剂)

[0128] 上述橡胶组合物包含二氧化硅时，优选进一步包含硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂，无特别限定，可列举例如双(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(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)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(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)三硫化物、双(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)三硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)二硫化物、双(4-三乙氧基甲硅烷基丁基)二硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)二硫化物、双(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)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、2-三乙氧基甲硅烷基乙基-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甲基丙烯酸酯单硫化物等硫化物系；3-巯基丙基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基三乙氧基硅烷、Momentive公司制造的NXT、NXT-Z、赢创公司制造的Si363等巯基系；乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基系；3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷等氨基系；γ-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等环氧丙氧基系；3-硝基丙基三甲氧基硅烷、3-硝基丙基三乙氧基硅烷等硝基系；3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷等氯系等。作为市售品，可以使用德固赛公司、Momentive公司、信越有机硅株式会社、东京化成工业株式会社、Azmax株式会社、东丽道康宁株式会社等制造的产品。它们可以单独使用，也可以2种以上并用。

[0129] 相对于二氧化硅100质量份，硅烷偶联剂的含量优选3质量份以上，更优选6质量份

以上。此外，上述含量优选20质量份以下，更优选15质量份以下，进一步优选12质量份以下，更进一步优选10质量份以下。在上述范围内时，有可以得到与混合量相称的效果，可以得到良好的冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的倾向。

[0130] (炭黑)

[0131] 从抗静电性、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的角度考虑，上述橡胶组合物优选包含炭黑作为填充剂。作为炭黑，无特别限定，可列举N134、N110、N220、N234、N219、N339、N330、N326、N351、N550、N762等。作为市售品，可以使用旭碳株式会社、卡博特日本株式会社、东海碳(TOKAI CARBON)株式会社、三菱化学株式会社、狮王株式会社、新日化碳株式会社、哥伦比亚碳(Colombia Carbon)公司等制造的产品。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

[0132] 相对于橡胶成分100质量份，炭黑的含量为0.1质量份以上，优选1质量份以上，更优选3质量份以上。此外，上述含量为50质量份以下，优选20质量份以下，更优选10质量份以下，进一步优选7质量份以下。在上述范围内时，有可以得到炭黑的良好的分散性，可以得到良好的冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、低油耗性能、操纵稳定性的性能平衡的倾向。

[0133] 炭黑的氮吸附比表面积(N_2SA)优选50m^2/g以上，更优选80m^2/g以上，进一步优选100m^2/g以上。此外，上述N_2SA优选200m^2/g以下，更优选150m^2/g以下，进一步优选130m^2/g以下。在上述范围内时，有可以得到炭黑的良好的分散性，可以得到良好的冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的倾向。另外，通过JIS K6217-2:2001求得炭黑的氮吸附比表面积。

[0134] (萜烯系树脂)

[0135] 从冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的角度考虑，上述橡胶组合物包含具有规定的软化点、α-蒎烯单元含有率、β-蒎烯单元含有率的萜烯系树脂。

[0136] 相对于橡胶成分100质量份，上述萜烯系树脂的含量为0.1质量份以上，优选10质量份以上，更优选15质量份以上，进一步优选20质量份以上。此外，上述含量为50质量份以下，优选40质量份以下。在上述范围内时，有可以得到良好的冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的倾向。

[0137] 上述萜烯系树脂的软化点为70～150℃。下限优选100℃以上，更优选110℃以上。上限优选140℃以下，更优选135℃以下。在下限以上时，有可以得到良好耐磨性的倾向，在上限以下时，有可以得到良好加工性的倾向。另外，软化点为根据ASTM D6090(公开日1997年)测定的值。

[0138] 萜烯系树脂的数均分子量(Mn)优选500～775。下限更优选580以上，进一步优选620以上。上限更优选765以下，进一步优选755以下。在上述范围内时，有可以得到良好的冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的倾向。

[0139] 萜烯系树脂的z均分子量(Mz)优选1300～1600。下限更优选1310以上，进一步优选1320以上。上限更优选1570以下，进一步优选1550以下。在上述范围内时，有可以得到良好的冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的倾向。

[0140] 萜烯系树脂的重均分子量(Mw)优选800～1100。在上述范围内时，有可以得到良好的冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的倾向。

[0141] 萜烯系树脂的分子量分布(Mw/Mn)优选1.30～1.70。在上述范围内时，有可以得到

良好的冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的倾向。

[0142] 另外，Mn、Mw、Mz是使用ASTM D5296(公开日2005年)中记载的凝胶渗透/尺寸排阻色谱法(GPC-SEC)测定的值。

[0143] 萜烯系树脂的玻璃化转变温度(Tg)优选25～90℃。下限更优选35℃以上，进一步优选38℃以上。上限更优选85℃以下，进一步优选81℃以下。在上述范围内时，有可以得到良好的冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的倾向。另外，Tg为使用TA Instruments的差示扫描量热仪SC Q2000按照ASTM D 6604(公开日2013年)测定的值。

[0144] 上述萜烯系树脂的柠檬烯单元含有率(萜烯系树脂100质量％中的柠檬烯单元的含有率)优选10质量％以下，更优选5质量％以下，进一步优选1质量％以下，特别优选0质量％。

[0145] 上述萜烯系树脂可以为1种萜烯(萜烯单体)聚合而得的均聚物、2种以上的萜烯共聚而得的共聚物、1种以上的萜烯和1种以上的除萜烯以外的其他单体的共聚物中的任意。

[0146] 构成上述萜烯系树脂的萜烯的基本分子式为$(C_5H_8)_n$(n为连接异戊二烯单元的数(n为2以上))。作为合适的萜烯的例子，可列举α-蒎烯、β-蒎烯、δ-3-蒈烯、β-水芹烯；α-蒎烯、β-蒎烯、δ-3-蒈烯、δ-2-蒈烯、萜品烯的热分解物；它们的组合；等。其中，优选α-蒎烯、β-蒎烯，更优选α-蒎烯。

[0147] 从冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的角度考虑，上述萜烯系树脂的萜烯单元含有率(萜烯系树脂100质量％中的萜烯单元的含有率)优选80质量％以上。更优选90质量％以上，进一步优选95质量％以上，特别优选99质量％以上。此时，萜烯系树脂可为仅以萜烯为构成单元的均聚物或共聚物中的任意。

[0148] 上述萜烯系树脂可以适宜地使用具有α-蒎烯单元的聚合物、具有α-蒎烯单元和β-蒎烯单元的聚合物。具体地可列举α-蒎烯的均聚物、具有α-蒎烯单元和β-蒎烯单元的共聚物等。

[0149] 从冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的角度考虑，上述萜烯系树脂中，α-蒎烯单元含有率(萜烯系树脂100质量％中的α-蒎烯单元的含有率)在65～100质量％的范围内。优选70质量％以上，更优选80质量％以上，进一步优选90质量％以上，可为100质量％。

[0150] 从冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的角度考虑，萜烯系树脂中，β-蒎烯单元含有率(萜烯系树脂100质量％中的β-蒎烯单元的含有率)在0～35质量％的范围内。优选30质量％以下，更优选20质量％以下，进一步优选15质量％以下，特别优选10质量％以下，可为0质量％。

[0151] 从冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的角度考虑，上述萜烯系树脂中，α-蒎烯单元和β-蒎烯单元的总含有率(萜烯系树脂100质量％中的α-蒎烯单元和β-蒎烯单元的总含有率)优选80质量％以上。更优选90质量％以上，进一步优选95质量％以上，特别优选99质量％以上。

[0152] 上述萜烯系树脂，例如，可以使用路易斯酸催化剂，使1种或2种以上的萜烯单体等阳离子聚合，而合成。作为路易斯酸催化剂，无特别限定，可列举BF_3、BBr_3、AlF_3、$AlBr_3$、$TiCl_4$、$TiBr_4$、TiL_4、$FeCl_3$、$FeCl_2$、$SnCl_4$、WCl_6、$MoCl_5$、$ZrCl_4$、$SbCl_3$、$SbCl_5$、$TeCl_2$和$ZnCl_2$等金属卤化物；Et_3Al、Et_2AlCl_3、$EtAlCl_2$、$Et_3Al_2Cl_3$、$(i\text{-}Bu)_3Al$、$(i\text{-}Bu)_2AlCl$、$(i\text{-}Bu)AlCl_2$、

Me_4Sn、Et_4Sn、Bu_4Sn、Bu_3SnCl等烷基金属化合物；$Al(OR)_{3-x}Cl_x$、$Ti(OR)_{4-y}Cl_y$(R表示烷基或芳基，x表示1或2的整数，y表示1～3的整数。)等烷氧基金属化合物；等。此外，也可列举(i)$AlCl_3$和三甲胺等烷基叔胺的组合；(ii)$AlCl_3$和三烷基硅卤化物、低级二烷基苯基硅卤化物、六烷基二硅氧烷等有机硅化合物的组合；(iii)$AlCl_3$和氯化三甲基锗、三乙基乙氧基锗等有机卤化锗的组合；(iv)碳原子数1～18的低级烷基；等。

[0153] 通过溶液聚合实施阳离子聚合时，作为能够使用的溶剂，如果是能够使萜烯单体聚合的溶剂，就无特别限定，可以使用例如卤化烃、芳香族烃、脂肪族烃等。具体地，可列举卤化烃系溶剂(二氯甲烷、氯仿、1,1-二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、正丙基氯、1-氯-正丁烷、2-氯-正丁烷等)；芳香族烃系溶剂(苯、甲苯、二甲苯、苯甲醚、石脑油等)；脂肪族烃系溶剂(戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环戊烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷等)。聚合反应可以在例如-120～100℃、-80～80℃、5～50℃等温度范围内实施。

[0154] (水溶性微粒)

[0155] 水溶性微粒只要是具有在水中的溶解性的微粒，就可以没有特别限定地使用。例如，可以使用在20℃的水中的溶解度为1g/100g水以上的材料。

[0156] 从冰上性能等角度考虑，水溶性微粒的中值粒径(median size，D50)优选0.1～1mm。下限更优选1μm以上，进一步优选2μm以上。上限更优选800μm以下，进一步优选500μm以下。本说明书中，中值粒径可以用激光衍射法测定。

[0157] 相对于橡胶成分100质量份，水溶性微粒的含量优选1质量份以上，更优选5质量份以上，进一步优选15质量份以上，更进一步优选20质量份以上，特别优选25质量份以上。在下限以上时，有可以得到良好的冰雪上性能的倾向。该含量优选100质量份以下，更优选70质量份以下，进一步优选60质量份以下，特别优选50质量份以下。在上限以下时，有可以得到良好的耐磨性等橡胶物性的倾向。

[0158] 作为水溶性微粒，可列举例如，水溶性无机盐、水溶性有机物等。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

[0159] 作为水溶性无机盐，可列举硫酸镁、硫酸钾等金属硫酸盐；氯化钾、氯化钠、氯化钙、氯化镁等金属氯化物；氢氧化钾、氢氧化钠等金属氢氧化物；碳酸钾、碳酸钠等碳酸盐；磷酸氢钠、磷酸二氢钠等磷酸盐；等。

[0160] 作为水溶性有机物，可列举木质素衍生物、糖类等。作为木质素衍生物，优选木质素磺酸、木质素磺酸盐等。木质素衍生物可以为亚硫酸盐制浆法、硫酸盐制浆法中的任一种方法所得到的木质素衍生物。

[0161] 作为木质素磺酸盐，可列举木质素磺酸的碱金属盐、碱土金属盐、铵盐、醇胺盐等。其中，优选木质素磺酸的碱金属盐(钾盐、钠盐等)、碱土金属盐(钙盐、镁盐、锂盐、钡盐等)。

[0162] 木质素衍生物的磺化度优选为1.5～8.0/OCH_3。此时，木质素衍生物包含其中木质素和/或其分解物中的至少一部被磺酸基(磺基)取代的木质素磺酸和/或木质素磺酸盐，木质素磺酸的磺酸基可为未电离状态，或者磺酸基的氢原子可被金属离子等离子取代。该磺化度更优选3.0～6.0/OCH_3。在上述范围内时，有可以得到良好的冰上性能的倾向。

[0163] 另外，木质素衍生物粒子(构成该粒子的木质素衍生物)的磺化度为磺酸基的引入率，用下述式求得。

[0164] 磺化度(/OCH_3)＝

[0165] 木质素衍生物中的磺基中的S原子(摩尔)/木质素衍生物中的甲氧基(摩尔)

[0166] 糖类对构成碳原子数无特别限定,可以为单糖、寡糖、多糖中的任一种。作为单糖,可列举丙醛糖、酮丙糖等三碳糖;赤藓糖、苏糖等四碳糖;木糖、核糖等五碳糖;甘露糖、阿洛糖、阿卓糖、葡萄糖等六碳糖;景天庚酮糖等七碳糖等。作为寡糖,可列举蔗糖、乳糖等二糖;棉子糖、松三塘等三糖;阿卡波糖、水苏糖等四糖;低聚木糖、纤维寡糖等低聚糖等。作为多糖,可列举糖原、淀粉(直链淀粉、支链淀粉)、纤维素、半纤维素、糊精、葡聚糖等。

[0167] 水溶性微粒中,可以适宜使用选自硫酸镁、硫酸钾、氯化钠、氯化钙、氯化镁、碳酸钾、碳酸钠、木质素衍生物和糖类中的至少1种。

[0168] (发泡剂)

[0169] 作为发泡剂,无特别限定,可以使用轮胎领域中公知的发泡剂。可列举例如偶氮二甲酰胺(ADCA)、二亚硝基五亚甲基四胺(DPT)、二亚硝基五苯亚乙基四胺、苯磺酰肼衍生物、p,p'-氧化双苯磺酰肼(OBSH)、产生二氧化碳的碳酸氢铵、碳酸氢钠、碳酸铵、产生氮的亚硝基磺酰基偶氮化合物、N,N'-二甲基-N,N'-二亚硝基邻苯二甲酰胺、甲苯磺酰肼、对甲苯磺酰基氨基脲,p,p'-氧基双(苯磺酰基氨基脲)等。其中,优选偶氮二甲酰胺(ADCA)、二亚硝基五亚甲基四胺(DPT),更优选偶氮二甲酰胺(ADCA)。

[0170] 相对于橡胶成分100质量份,发泡剂的含量优选1质量份以上,更优选5质量份以上。在下限以上时,有可以得到良好的冰雪上性能的倾向。该含量优选20质量份以下,更优选15质量份以下。在上限以下时,有可以得到良好的耐磨性等橡胶物性的倾向。

[0171] 硫化含有发泡剂的橡胶组合物后得到的硫化橡胶中,其发泡率优选0.1～50%,更优选3～40%。如果发泡率在上述范围内,则可以确保作为排水沟槽有效地发挥功能的气泡的形成,同时可以适度保持气泡的量,因此,不存在损害耐久性的风险。此处,上述硫化橡胶的发泡率是指平均发泡率Vs,具体地是指通过下述式(I)算出的值。

[0172] $Vs=(\rho_0/\rho_1-1)\times100(\%)$ (I)

[0173] (式(I)中,ρ_1表示硫化橡胶(发泡橡胶)的密度(g/cm^3),ρ_0表示硫化橡胶(发泡橡胶)中的固相部分的密度(g/cm^3)。)

[0174] (液体增塑剂)

[0175] 从加工性、冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的角度考虑,上述橡胶组合物优选包含液体增塑剂。液体增塑剂是常温(25℃)下液体状态的增塑剂。

[0176] 相对于橡胶成分100质量份,液体增塑剂的含量优选0.1质量份以上,更优选10质量份以上,进一步优选15质量份以上。此外,上述含量优选100质量份以下,更优选60质量份以下,进一步优选40质量份以下。在上述范围内时,有可以得到良好的冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡的倾向。

[0177] 作为液体增塑剂,可列举油、液状树脂、液状二烯系聚合物等。这些可以单独使用,也可以2种以上并用。

[0178] 作为油,可列举例如操作油、植物油或它们的混合物。作为操作油,可以使用例如石蜡系操作油、芳香族系操作油、环烷系操作油等。作为植物油,可列举蓖麻油、棉籽油、亚麻籽油、菜籽油、大豆油、棕榈油、椰子油、花生油、松香、松油、松焦油、妥尔油(tall oil)、玉米油、米油、红花油、芝麻油、橄榄油、葵花油、棕榈仁油、山茶油、荷荷巴油(jojoba oil)、澳洲坚果油(macadamia nut oil)、桐油等。作为市售品,可以使用出光兴产株式会社、三共

油化工业株式会社、日本能源株式会社、奥里索(Olisoy)公司、H&R公司、丰国制油株式会社、昭和壳牌石油株式会社、富士兴产株式会社、日清奥利友集团株式会社等制造的产品。

[0179] 作为液状二烯系聚合物，可列举25℃下为液体状态的液状苯乙烯丁二烯共聚物(液状SBR)、液状丁二烯聚合物(液状BR)、液状异戊二烯聚合物(液状IR)、液状苯乙烯异戊二烯共聚物(液状SIR)、液状苯乙烯丁二烯苯乙烯嵌段共聚物(液状SBS嵌段聚合物)、液状苯乙烯异戊二烯苯乙烯嵌段共聚物(液状SIS嵌段聚合物)、液状法呢烯聚合物、液状法呢烯丁二烯共聚物等。这些聚合物的末端或主链可被极性基团改性。

[0180] (其他材料)

[0181] 上述橡胶组合物可包含除上述萜烯系树脂以外的固体树脂(常温(25℃)下为固体状态的树脂)。作为固体树脂，可列举例如芳香族乙烯基聚合物、苯并呋喃-茚树脂、苯并呋喃树脂、茚树脂、酚醛树脂、松香树脂、石油树脂、丙烯酸(酯)系树脂等。包含其他固体树脂时，相对于橡胶成分100质量份，上述萜烯系树脂和除该萜烯系树脂以外的固体树脂(其他树脂)的总含量优选0.1～100质量份，更优选10～70质量份。

[0182] 从耐龟裂性、耐臭氧性等的角度考虑，上述橡胶组合物优选含有防老剂。

[0183] 作为防老剂，无特别限定，可列举苯基-α-萘胺等萘胺系防老剂；辛基化二苯基胺、4,4′-双(α,α′-二甲基苄基)二苯基胺等二苯基胺系防老剂；N-异丙基-N′-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N′-苯基-对苯二胺、N,N′-二-2-萘基-对苯二胺等对苯二胺系防老剂；2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉的聚合物等喹啉系防老剂；2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、苯乙烯化酚等单酚系防老剂；四-[亚甲基-3-(3′,5′-二叔丁基-4′-羟苯基)丙酸酯]甲烷等双酚、三酚、多酚系防老剂等。其中，优选对苯二胺系防老剂、喹啉系防老剂，更优选N-(1,3-二甲基丁基)-N′-苯基-对苯二胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉的聚合物。作为市售品，例如，可以使用精工化学株式会社、住友化学株式会社、大内新兴化学工业株式会社、Flexis公司等制造的产品。

[0184] 相对于橡胶成分100质量份，防老剂的含量优选0.2质量份以上，更优选0.5质量份以上。在下限以上时，有可以得到充分的耐臭氧性的倾向。该含量优选7.0质量份以下，更优选4.0质量份以下。在上限以下时，有可以得到良好的轮胎外观的倾向。

[0185] 上述橡胶组合物优选包含硬脂酸。相对于橡胶成分100质量份，硬脂酸的含量优选为0.5～10质量份，更优选为0.5～5质量份。

[0186] 另外，作为硬脂酸，可以使用以往公知的硬脂酸，可以使用例如日油株式会社、NOF公司、花王株式会社、和光纯药工业株式会社、千叶脂肪酸株式会社等制造的产品。

[0187] 上述橡胶组合物优选包含氧化锌。相对于橡胶成分100质量份，氧化锌的含量优选0.5～10质量份，更优选1～5质量份。

[0188] 另外，作为氧化锌，可以使用以往的公知的氧化锌，可以使用例如，三井金属矿业株式会社、东邦亚铅株式会社、白水科技(HAKUSUI TECH)株式会社、正同化学工业株式会社、堺化学工业株式会社等制造的产品。

[0189] 上述橡胶组合物中可添加蜡。作为蜡并无特别的限定，可列举石油系蜡、天然蜡等，另外也可以使用纯化或化学处理多种蜡而得到的合成蜡。这些蜡可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0190] 作为石油系蜡，可列举石蜡、微晶蜡等。作为天然蜡，只要是源于石油之外的资源

的蜡就无特别限定，可列举例如小烛树蜡、巴西棕榈蜡、木蜡、米糠蜡、荷荷巴蜡等植物系蜡；蜂蜡、羊毛脂、鲸蜡等动物系蜡；地蜡(ozocerite)、地蜡(ceresin)、矿脂等矿物系蜡；和它们的纯化物等。作为市售品，可以使用例如大内新兴化学工业株式会社、日本精蜡株式会社、精工化学株式会社等制造的产品。另外，从耐臭氧性、成本的角度考虑，适当设定蜡的含量即可。

[0191] 在聚合物链中形成适度的交联链、赋予良好性能的角度考虑，优选在上述橡胶组合物中添加硫。

[0192] 相对于橡胶成分100质量份，硫的含量优选0.1质量份以上，更优选0.5质量份以上，进一步优选0.7质量份以上。该含量优选6.0质量份以下，更优选4.0质量份以下，进一步优选3.0质量份以下。在上述范围内时，有可以得到良好性能的有倾向。

[0193] 作为硫，可列举橡胶工业中通常所使用的粉末硫、沉淀硫、胶体硫、不溶性硫、高分散性硫、可溶性硫等。作为市售品，可以使用鹤见化学工业株式会社、轻井泽硫株式会社、四国化成工业株式会社、Flexis公司、日本干溜工业株式会社、细井化学工业株式会社等制造的产品。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。

[0194] 上述橡胶组合物优选包含硫化促进剂。硫化促进剂的含量无特别限定，根据要求的硫化速度、交联密度自由决定即可，相对于橡胶成分100质量份，通常为0.3～10质量份，优选0.5～7质量份。

[0195] 硫化促进剂的种类无特别限定，可以使用通常所使用的硫化促进剂。作为硫化促进剂，可列举2-巯基苯并噻唑、二硫化二-2-苯并噻唑、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺等噻唑系硫化促进剂；四甲基秋兰姆二硫化物(TMTD)、四苄基秋兰姆二硫化物(TBzTD)、四(2-乙基己基)秋兰姆二硫化物(TOT-N)等秋兰姆系硫化促进剂；N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺、N-氧基亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-氧基亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N’-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺等次磺酰胺系硫化促进剂；二苯基胍、二邻甲苯基胍、邻甲苯基双胍等胍系硫化促进剂。这些可以单独使用，也可以2种以上并用。其中，优选次磺酰胺系硫化促进剂、胍系硫化促进剂。

[0196] 除了上述成分以外，上述橡胶组合物中还可适宜地添加轮胎工业中通常使用的添加剂，例如脱模剂等材料。

[0197] 作为上述橡胶组合物的制造方法，可以使用公知方法，例如，可以通过使用开放式辊炼机、班伯里密炼机等橡胶混炼装置混炼上述各成分，之后硫化的方法等制造。

[0198] 作为混炼条件，混炼除硫化剂和硫化促进剂以外的添加剂的基础混炼工序中，混炼温度通常为50～200℃，优选80～190℃，混炼时间通常为30秒～30分钟，优选1分钟～30分钟。混炼硫化剂和硫化促进剂的最终混炼工序中，混炼温度通常为100℃以下，优选室温～80℃。此外，通常对混炼了硫化剂和硫化促进剂后而得到的组合物实施加压硫化等硫化处理。硫化温度通常为120～200℃，优选140～180℃。

[0199] 上述橡胶组合物可以用通常的方法制造。即，可以通过用班伯里密炼机、捏合机、开放式辊炼机等混炼上述各成分，之后硫化的方法等制造。上述橡胶组合物可以适宜作为轮胎的胎面，特别是作为无钉防滑轮胎的胎面(单层胎面、多层胎面的胎面行驶面)。

[0200] 从冰雪上性能、操纵稳定性的性能平衡等的角度考虑，上述橡胶组合物(硫化橡胶组合物)在0℃时的E*(复弹性模量)优选3.0～8.0MPa。下限更优选3.5MPa以上。

[0201] 从冰雪上性能、耐磨性的性能平衡等的角度考虑，上述橡胶组合物(硫化橡胶组合物)在-10℃的E*和在10℃时的E*(复弹性模量)的差((在-10℃时的E*)-(在10℃时的E*))优选8.0MPa以下。更优选7.0MPa以下。

[0202] (充气轮胎)

[0203] 可以使用上述橡胶组合物按照通常方法制造本发明的充气轮胎。即，通过在未硫化阶段将添加有上述成分的橡胶组合物挤出加工为胎面(胎面行驶面等)的形状，与其他轮胎部件一起，在轮胎成型机上按照通常方法成形，从而形成未硫化轮胎。通过在硫化机中加热加压该未硫化轮胎，从而得到轮胎。本发明的轮胎可以适宜地作为无钉防滑轮胎(特别是乘用车用无钉防滑轮胎)使用。

[0204] 制得的充气轮胎的胎面优选为在胎面的表面存在空孔的胎面。空孔是由于通过在湿路面行驶从而水溶性树脂溶解或者由于由发泡剂形成而存在的空孔。胎面的表面存在空孔时，橡胶变柔软而提高低温抓地性能的同时，由橡胶的气泡、空孔除水从而提高冰雪上性能。

[0205] 胎面的表面的空孔的粒径优选300μm以下。更优选200μm以下，进一步优选150μm以下。下限无特别限定，优选1μm以上，更优选10μm以上。另外，粒径是指最大粒径，可以通过用透射电子显微镜(TEM)观察胎面的表面而测定。例如，如果是菱形就为其较长对角线的长度，如果是圆形(球形)就为其直径。

[0206] 实施例

[0207] 基于实施例，具体地说明本发明，但本发明并不仅仅限定于这些实施例。

[0208] 〔水溶性微粒的中值粒径(median size)的测定〕

[0209] 使用株式会社岛津制作所制造的SALD-2000J型，通过激光衍射法(测定操作如下所述)进行测定。

[0210] <测定操作>

[0211] 在室温条件下，将水溶性微粒分散于分散溶剂(甲苯)和分散剂(10质量%的二-2-乙基己基磺基琥珀酸钠/甲苯溶液)的混合溶液中，向所得到的分散液照射超声波，同时搅拌该分散液5分钟制得试验液。将该试验液转移至分批样品池中，1分钟后进行测定。(折射率:1.70-0.20i)

[0212] (合成例1改性BR的合成)

[0213] 将环己烷2.4kg、1,3-丁二烯300g投入氮置换的5L高压釜。接着，预先得到:使0.18毫摩尔的含有VERSATIC ACID钕(neodymium versatate)的环己烷溶液、3.6毫摩尔的含有甲基铝氧烷的甲苯溶液、6.7毫摩尔的含有氢化二异丁基铝的甲苯溶液和0.36毫摩尔的含有三甲基碘硅烷(以下有时记为“Me_3SiI”)的甲苯溶液，与1,3-丁二烯0.90毫摩尔，在30℃下反应熟化60分钟而得到的催化剂组合物(碘原子/含镧系元素的化合物(摩尔比)＝2.0)。将该催化剂组合物投入上述高压釜中，在30℃下聚合反应2小时，制得聚合物溶液。向保持在温度30℃下的聚合物溶液中，添加1.71毫摩尔的含有3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的甲苯溶液，使反应进行30分钟制得反应溶液。接着，向该反应溶液中添加1.28毫摩尔的含有钛酸四异丙酯(以下有时记为“IPOTi”)的甲苯溶液，搅拌30分钟。之后，为了使聚合反应停止，添加包含2,4-二叔丁基对甲酚1.5g的甲醇溶液，使用该溶液作为改性聚合物溶液(产量为2.5kg)。接着，向该改性聚合物溶液中添加用氢氧化钠调节pH为10的水溶液20L，在110℃

下,在脱溶剂的同时进行缩合反应2小时。之后,用110℃的辊干燥,制得具有与二氧化硅有反应性的官能团的高顺式BR。所得到的改性BR的顺式含量为96质量%,反式含量为4质量%,Mw为60万。

[0214] 以下说明实施例和比较例中使用的各种化学品。

[0215] NR:RSS#3

[0216] 改性BR:合成例1合成的改性BR(具有会与二氧化硅相互作用的极性基团的高顺式改性BR)

[0217] 炭黑:三菱化学株式会社制造的SEAST N220

[0218] 二氧化硅:赢创德固赛公司制造的ULTRASIL VN3(N_2SA:172m^2/g)

[0219] 硅烷偶联剂:赢创德固赛公司制造的Si266

[0220] 萜烯系树脂1:α-蒎烯均聚物(软化点:130℃,Mn:742g/mol,Mz:1538g/mol,Mw:1055g/mol,Mw/Mn:1.42,Tg:81℃,柠檬烯单元含有率:0质量%)

[0221] 萜烯系树脂2:蒎烯聚合物(α-蒎烯:90质量%,β-蒎烯:10质量%,软化点:130℃,Mn:657g/mol,Mz:1332g/mol,Mw:917g/mol,Mw/Mn:1.40,Tg:80℃,柠檬烯单元含有率:0质量%)

[0222] 萜烯系树脂3:蒎烯聚合物(α-蒎烯:20质量%,β-蒎烯:80质量%,软化点:130℃,Mn:790g/mol,Mz:1891g/mol,Mw:1101g/mol,Mw/Mn:1.57,Tg:78℃,柠檬烯单元含有率:0质量%)

[0223] 树脂4:α-甲基苯乙烯树脂(科腾聚合物(Kraton Polymers)制造的Sylvares SA120,软化点:120℃)

[0224] 水溶性微粒1:马居化成制造的MN-00(硫酸镁,中值粒径(median size)75μm)

[0225] 水溶性微粒2:马居化成制造的USN-00(超微细硫酸镁,中值粒径(median size)3μm)

[0226] 水溶性微粒3:东京化成工业株式会社制造的木质素磺酸钠(中值粒径(median size)100μm)

[0227] 蜡:日本精蜡株式会社制造的Ozoace wax

[0228] 防老剂:大内新兴化学工业株式会社制造的NOCRAC 6C

[0229] 油:出光兴产株式会社制造的PS-32(矿物油)

[0230] 硬脂酸:日油株式会社制造的桐(KIRI)

[0231] 氧化锌:三井金属矿业株式会社制造的氧化锌2号

[0232] 硫:鹤见化学工业株式会社制造的粉末硫

[0233] 硫化促进剂:大内新兴化学工业株式会社制造的NOCCELER NS

[0234] <实施例和比较例>

[0235] 按照表1所示的配方,使用1.7L班伯里密炼机,添加天然橡胶与二氧化硅、丁二烯橡胶与二氧化硅,分别在150℃的条件下混炼3分钟,得到混炼物(母炼胶)。接着,向所得到的母炼胶中,添加除硫和硫化促进剂以外的材料,在150℃的条件下混炼2分钟,制得混炼物。进一步地,添加硫和硫化促进剂,使用开放式辊炼机,在80℃的条件下捏合5分钟,制得未硫化橡胶组合物。将所得到的各未硫化橡胶组合物在170℃下硫化15分钟,制得硫化橡胶组合物(试验片)。

[0236] 此外，通过将所得到的各未硫化橡胶组合物分别成型为胎面行驶面的形状，与其他轮胎部件贴合在一起，在170℃下硫化15分钟，从而制造试验用无钉防滑轮胎(轮胎尺寸：195/65R15)。

[0237] 将所得到的硫化橡胶组合物(试验片)、试验用无钉防滑轮胎，在室温下暗处保存三个月后，进行下述评价。结果如表1所示。

[0238] 〈冰上性能〉

[0239] 使用试验用无钉防滑轮胎，在下述条件下，评价在冰上的实际车辆的性能。试验场所在住友橡胶工业株式会社的北海道名寄试验场进行，气温为0～-5℃。将试验用轮胎安装于日本产2000cc的FR(前置后驱)车上，测定在时速30km/h的条件下踩住闭锁制动器(lock brake)直至停止所需要的冰上的停止距离。以比较例1作为参照，按照下述式算出。指数越大，表示冰上性能越优异。

[0240] (冰上性能)＝(比较例1的制动停止距离)/(各配方的停止距离)×100

[0241] 〈操纵稳定性〉

[0242] 将试验用无钉防滑轮胎安装于试验用实际车辆(日本产FF(前置前驱)车，排气量：2000cc)的全部车轮上，进行蜿蜒行驶。试验驾驶员感官评价此时的操纵方向盘时的控制稳定性，设比较例1为100，用指数表示。指数越大，表示操纵稳定性越优异。

[0243] 〈滚动阻力(低油耗性能)〉

[0244] 使用滚动阻力试验机，测定试验用无钉防滑轮胎在轮辋(15×6JJ)、内压(230kPa)、载荷(3.43kN)、速度(80km/h)的条件下行驶时的滚动阻力，用将比较例1设为100时的指数表示。指数越大，表示滚动阻力越小，低油耗性越优异。

[0245] 〈耐磨性〉

[0246] 对于硫化橡胶组合物，使用株式会社岩本制作所制造的Lambourn磨耗试验机，在表面转速50m/分钟、附加载荷3.0kg、落砂量15g/分钟、滑移率20％的条件下，测定磨耗量，算出该磨耗量的倒数。设比较例1的磨耗量的倒数为100，用指数表示其他配方的磨耗量的倒数。指数越大，表示耐磨性越优异。

[0247] 【表1】

[0248]

		实施例					比较例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
混合量（质量份）	NR	40	40	40	40	40	40	40	40
	改性BR	60	60	60	60	60	60	60	60
	炭黑	5	5	5	5	5	5	5	5
	二氧化硅	55	55	55	55	55	55	55	55
	硅烷偶联剂	4	4	4	4	4	4	4	4
	萜烯系树脂1	25	25	25	25	25	—	—	25
	萜烯系树脂2	–	–	–	–	–	–	–	—
	萜烯系树脂3	–	–	–	–	–	25	—	—
	树脂4	—	—	—	—	—	—	25	—
	水溶性微粒1	40	30	20	—	—	40	40	—
	水溶性微粒2	—	—	—	40	—	—	—	—
	水溶性微粒3	—	—	—	—	40	—	—	—
	蜡	1	1	1	1	1	1	1	1
	防老剂	2	2	2	2	2	2	2	2
	油	25	25	25	25	25	25	25	25
	硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1
	氧化锌	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	硫化促进剂	2	2	2	2	2	2	2	2
评价	冰上性能	110	107	104	119	108	100	94	84
	操纵稳定性	108	106	106	107	103	100	99	95
	滚动阻力	107	110	113	110	104	100	93	95
	耐磨性	107	117	125	110	107	100	85	100

[0249] 如表1所示，在包含异戊二烯系橡胶、丁二烯橡胶、二氧化硅、炭黑的配方中，按照规定的配方添加具有规定的软化点、α-蒎烯单元含有率、β-蒎烯单元含有率的萜烯系树脂及水溶性微粒和/或发泡剂的实施例中，冰雪上性能、湿抓地性能、耐磨性、操纵稳定性的性能平衡显著被改善。