



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I733893 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：106129995

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. : **C08C19/25 (2006.01)** **C08L9/00 (2006.01)**
C08L9/06 (2006.01) **C08K3/36 (2006.01)**
B60C1/00 (2006.01)

(30)優先權：2016/09/02 日本 2016-171605

(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：前田裕美 MAEDA, HIROMI (JP)；香田大輔 KODA, DAISUKE (JP)；神原浩
KANBARA, HIROSHI (JP)；太田里美 OHTA, SATOMI (JP)

(74)代理人：黃政誠；丁國隆

(56)參考文獻：

CN 103562297A

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 61 頁

(54)名稱

橡膠組成物

(57)摘要

提供一種自橡膠組成物得到的交聯物中填料的分散狀態為理想，且可得到機械強度等優異的交聯物之橡膠組成物及該交聯物、以及一種於一部分使用滾動阻力性能提升，且可達成操縱安定性提升的該組成物或該交聯物而成的輪胎。

橡膠組成物，係相對於固體橡膠(A)100 質量份，含有 0.1~50 質量份的具有來自下述式(1)所示之矽烷化合物的官能基之改性液狀二烯系橡膠(B)、及 20~200 質量份的填料(C)，該改性液狀二烯系橡膠(B)滿足下述(i)~(iii)：(i)重量平均分子量(Mw)為 1,000 以上小於 15,000；(ii)乙烯含量為 70 莫耳%以下；(iii)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。

【發明名稱】(中文/英文)

橡膠組成物

【中文】

提供一種自橡膠組成物得到的交聯物中填料的分散狀態為理想，且可得到機械強度等優異的交聯物之橡膠組成物及該交聯物、以及一種於一部分使用滾動阻力性能提升，且可達成操縱安定性提升的該組成物或該交聯物而成的輪胎。

橡膠組成物，係相對於固體橡膠(A)100質量份，含有0.1~50質量份的具有來自下述式(1)所示之矽烷化合物的官能基之改性液狀二烯系橡膠(B)、及20~200質量份的填料(C)，該改性液狀二烯系橡膠(B)滿足下述(i)~(iii)：(i)重量平均分子量(Mw)為1,000以上小於15,000；(ii)乙烯含量為70莫耳%以下；(iii)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。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

橡膠組成物

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種橡膠組成物。

【先前技術】

【0002】

以往以來藉由對天然橡膠或苯乙烯丁二烯橡膠等之橡膠成分摻合二氧化矽或碳黑等之填料而提升機械強度的橡膠組成物，係廣泛使用於需要耐磨損性或機械強度的輪胎用途等。摻合該填料之橡膠組成物的交聯物中之填料的分散狀態，被指出有可能影響其交聯物之物性(例如，機械物性、耐磨損性及滾動阻力)。但是，摻合該填料之橡膠組成物，橡膠與填料之親和性不一定高，而且填料之間會產生交互作用，因此填料之分散性不足夠時，有時為非用以提升交聯物的物性之理想的分散狀態。

【0003】

作為提升橡膠組成物中之填料分散性的手段係探討種種使用具有官能基之液狀橡膠的方法(參考例如專利文獻 1 及 2。)。

但是，自橡膠組成物得到的交聯物之物性中，有以往視為難以兼具並提升的物性(例如，耐磨損性之提升與滾動阻力之提升)，且以往技術仍有改善之餘地。

又，欲提升該物性，可能與其交聯物中之填料的分散狀態有關聯，例如，從可充分達成成為橡膠組成物中之填料的分散性提升之指標的潘恩效應之減少的觀點而言，以往的技術仍有改善之餘地。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】

專利文獻 1 日本特開 2000-344949 號公報

專利文獻 2 日本特開 2013-249359 號公報

【發明內容】

發明所欲解決的課題

【0005】

本發明為有鑑於前述實情而成者，提供一種自橡膠組成物得到的交聯物中之填料的分散狀態，就為了提升物性而言為理想，而且可得到耐磨損性及拉伸強度等機械強度等優異的交聯物之橡膠組成物及該交聯物、以及一種於一部分使用了滾動阻力性能提升，且可達成操縱安定性之提升的該組成物或該交聯物而成的輪胎。

解決課題之手段

【0006】

本案發明人等進行仔細探討的結果發現：由於在橡膠組成物中含有特定之改性液狀二烯系橡膠等，故自該橡膠組成物得到的交聯物之填料的分散狀態，就為了提升物性而言為理想，並且，拉伸強度等機械強度、耐磨損性等均優異，而且於一部分使用了該組成物或該交聯

物之輪胎，其操縱安定性、滾動阻力性能均提升，進而完成本發明。

亦即，本發明係關於以下[1]～[10]。

【0007】

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

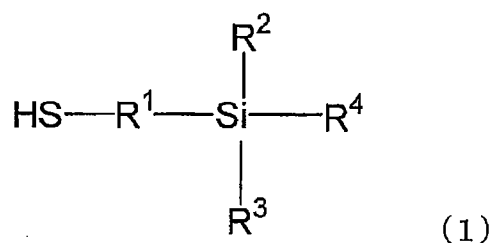
該改性液狀二烯系橡膠(B)滿足下述(i)～(iii)：

(i)重量平均分子量(Mw)為 1,000 以上小於 15,000；

(ii)乙烯含量為 70 莫耳%以下；

(iii)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。

【0008】



(式(1)中， R^1 為碳數 1 至 6 之 2 價伸烷基， 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。但是， R^2 、 R^3 及 R^4 之至少 1 個為甲氧基、乙氧基或苯氧基。)

【0009】

[2]如[1]記載之橡膠組成物，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)之 38℃的熔融黏度為 0.1～2,000Pa·s。

[3]如[1]或[2]記載之橡膠組成物，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)為包含異戊二烯及/或丁二烯之單體單元的聚合物。

[4]如[1]至[3]中任一項記載之橡膠組成物，其中該填料(C)為選自於碳黑及二氧化矽中之至少 1 種。

【0010】

[5]如[4]記載之橡膠組成物，其中該填料(C)為選自於平均粒徑 5~100nm 的碳黑及平均粒徑 0.5~200nm 的二氧化矽之至少 1 種。

[6]如[4]或[5]記載之橡膠組成物，其中該填料(C)為二氧化矽，且相對於二氧化矽 100 質量份，含有 0.1~30 質量份的矽烷偶合劑。

[7]如[1]至[6]中任一項記載之橡膠組成物，其中該固體橡膠(A)為選自於天然橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠及異戊二烯橡膠之 1 種以上。

【0011】

[8]如[7]記載之橡膠組成物，其中該固體橡膠(A)為重量平均分子量 100,000~2,500,000 的苯乙烯丁二烯橡膠。

[9]如[7]或[8]記載之橡膠組成物，其中該固體橡膠(A)係苯乙烯含量為 0.1~70 質量%的苯乙烯丁二烯橡膠。

[10]一種交聯物，其係使如[1]至[9]中任一項記載之橡膠組成物進行交聯。

[11]一種輪胎，其係於至少一部分使用如[1]至[9]中任一項記載之橡膠組成物或如[10]記載之交聯物。

發明之效果

【0012】

根據本發明，自該橡膠組成物得到的交聯物中，填料的分散狀態就欲提升物性而言為理想，並且可得到拉伸強度等機械強度、耐磨損性等均優異的交聯物，且自該組成物或交聯物可得到例如操縱安定性、滾動阻力性能均提升的輪胎。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

用以實施發明的形態

【0013】

[固體橡膠(A)]

本發明的橡膠組成物所使用的固體橡膠(A)係指在20℃中可以固體狀處理的橡膠，固體橡膠(A)在100℃的慕尼黏度 ML_{1+4} 通常在20~200的範圍。作為上述固體橡膠(A)，可舉出例如：天然橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠(以下也稱為「SBR」。)、丁二烯橡膠、異戊二烯橡膠、丁基橡膠、鹵化丁基橡膠、乙烯丙烯二烯橡膠、丁二烯丙烯腈共聚物橡膠、氯丁二烯橡膠、丙烯酸橡膠、氟橡膠、及胺基甲酸酯橡膠等。該等固體橡膠(A)中，較佳為天然橡膠、SBR、丁二烯橡膠、及異戊二烯橡膠，更佳為天然橡膠、及SBR。該等固體橡膠(A)，可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【 0014】

上述固體橡膠(A)的數量平均分子量(M_n)，從可充分發揮得到之橡膠組成物及交聯物的特性之觀點而言，較佳為 80,000 以上，更佳為 100,000~3,000,000 之範圍內。再者，本說明書的數量平均分子量係為膠體滲透層析(GPC)所測定之聚苯乙烯換算的數量平均分子量。

【 0015】

作為上述天然橡膠，可舉出例如：SMR(馬來西亞產 TSR)、SIR(印度尼西亞產 TSR)、STR(泰國產 TSR)等的 TSR(Technically Specified Rubber) 或 RSS(Ribbed Smoked Sheet)等一般使用在輪胎工業中的天然橡膠、高純度天然橡膠、環氧化天然橡膠、羥基化天然橡膠、氫化天然橡膠、接枝化天然橡膠等改質天然橡膠。其中，從品質偏差少的觀點、及易取得性之觀點而言，較佳為 SMR20、STR20 或 RSS#3。該等天然橡膠，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【 0016】

作為 SBR，可使用在輪胎用途使用之一般者，但具體而言，較佳為苯乙烯含量為 0.1~70 質量%者，更佳為 5~50 質量%者，進一步更佳為 15~35 質量%者。又，較佳為乙烯含量為 0.1~60 質量%者，更佳為 0.1~55 質量%者。

【 0017】

SBR 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，進一步更佳為

200,000~1,500,000。在上述範圍時，可兼具加工性與機械強度。再者，本說明書的重量平均分子量係為由膠體滲透層析(GPC)的測定求得之聚苯乙烯換算的重量平均分子量。

【0018】

在本發明中使用的 SBR 之藉由示差熱分析法求出的玻璃轉移溫度，較佳為 $-95\sim 0^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $-95\sim -5^{\circ}\text{C}$ 。藉由使玻璃轉移溫度成為上述範圍，可使 SBR 之黏度成為容易處理的範圍。

【0019】

在本發明中可使用的 SBR 係將苯乙烯與丁二烯共聚合而得到。針對 SBR 之製造方法，沒有特別限制，乳化聚合法、溶液聚合法、氣相聚合法、塊狀聚合法之任一種皆可使用，但該等製造方法之中，較佳為乳化聚合法、溶液聚合法。

【0020】

乳化聚合苯乙烯丁二烯橡膠(以下也稱為 E-SBR。)，可利用周知或依據周知之通常的乳化聚合法製造。例如，可藉由在乳化劑之存在下將規定量之苯乙烯及丁二烯單體乳化分散，且利用自由基聚合起始劑乳化聚合而得到。

【0021】

溶液聚合苯乙烯丁二烯橡膠(以下也稱為 S-SBR。)，可利用通常之溶液聚合法製造，例如，在溶媒中使用可陰離子聚合的活性金屬，且根據所需在極性化合物之存在下將苯乙烯及丁二烯聚合。

【 0022 】

作為溶媒，可舉出例如：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。該等溶媒，通常較佳為在單體濃度成為 1～50 質量%之範圍使用。

【 0023 】

作為可陰離子聚合的活性金屬，可舉出例如：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。該等活性金屬中，較佳為鹼金屬及鹼土金屬，更佳為鹼金屬。再者，鹼金屬中，更佳可使用有機鹼金屬化合物。

【 0024 】

作為有機鹼金屬化合物，可舉出例如：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；二鋰基甲烷、1,4-二鋰基丁烷、1,4-二鋰基-2-乙基環己烷、1,3,5-三鋰基苯等多官能性有機鋰化合物；萘鈉、萘鉀等。其中，較佳為有機鋰化合物，更佳為有機單鋰化合物。有機鹼金屬化合物之使用量係根據需要的 S-SBR 之分子量而適當決定。有機鹼金屬化合物，亦可與二丁胺、二己胺、二苯甲胺等第 2 級胺反應，而作為有機鹼金屬鹽胺使用。

【 0025 】

作為極性化合物，只要在陰離子聚合中，使反應不喪失活性，且為通常用以調整丁二烯部位之微結構或苯

乙烯的共聚物鏈中之分布者，則沒有特別限制，可舉出例如：二丁醚、四氫呋喃、乙二醇二乙醚等之醚化合物；四甲基乙二胺、三甲胺等之 3 級胺；鹼金屬烷氧化物、磷化合物等。

【0026】

聚合反應之溫度，通常為 $-80\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $30\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的範圍。聚合模式可為批次式或連續式任一種。又，為了提升苯乙烯及丁二烯之隨機共聚合性，較佳為使聚合系統中的苯乙烯及丁二烯之組成比成為特定範圍，在反應液中連續或間斷地供給苯乙烯及丁二烯。

【0027】

聚合反應係可添加甲醇、異丙醇等之醇作為聚合終止劑而終止。聚合反應終止後之聚合溶液，可利用直接乾燥或汽提等將溶媒分離，回收目標之 S-SBR。再者，亦可在將溶媒除去前，預先將聚合溶液與填充油混合，並作為油充橡膠回收。

【0028】

作為上述 SBR，只要在不損及本發明之效果的範圍，亦可使用在 SBR 導入有官能基的改性 SBR。作為官能基，可舉出例如：胺基、烷氧矽烷基、羥基、環氧基、羧基等。

【0029】

作為改性 SBR 之製造方法，可舉出例如：在添加聚合終止劑前，添加可與聚合活性末端反應的四氯化錫、

四氯矽烷、二甲基二氯矽烷、二甲基二乙氧矽烷、四甲氧矽烷、四乙氧矽烷、3-胺丙基三乙氧矽烷、四環氧丙基-1,3-雙胺甲基環己烷、2,4-甲苯二異氰酸酯等之偶合劑、或 4,4'-雙(二乙胺基)二苯甲酮、N-乙炔吡咯啉酮等之聚合末端改性劑、或是在日本特開 2011-132298 號公報記載之其它的改性劑之方法。在該改性 SBR 中，關於導入有官能基的聚合物之位置，可為聚合末端，亦可為聚合物鏈之側鏈。

【0030】

作為上述丁二烯橡膠，例如，可使用四鹵化鈦-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-鎳系等之齊格勒系觸媒；三乙基鋁-有機酸鈹-路易士酸系等之鏽系稀土金屬觸媒、或是使用與 S-SBR 同樣的有機鹼金屬化合物進行聚合之市售的丁二烯橡膠。藉由齊格勒系觸媒所聚合的丁二烯橡膠，順式體含量高而為較佳。又，亦可使用利用鏽系稀土金屬觸媒而得到之超高順式體含量的丁二烯橡膠。

【0031】

丁二烯橡膠的乙烯含量，較佳為 50 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，進一步更佳為 30 質量%以下。若乙烯含量超過 50 質量%，則有滾動阻力性能惡化的傾向。乙烯含量的下限並沒有特別限定。又，玻璃轉移溫度係根據乙烯含量而產生變化，但較佳為 -40℃ 以下，更佳為 -50℃ 以下。

【0032】

丁二烯橡膠的重量平均分子量(Mw)，較佳為 90,000 ~ 2,000,000，更佳為 150,000 ~ 1,500,000。Mw 在前述範圍時，加工性與機械強度變良好。

【0033】

上述丁二烯橡膠，只要在不損及本發明之效果的範圍，其一部分亦可藉由使用多官能型改性劑、例如：如四氯化錫、四氯化矽、在分子內具有環氧基的烷氧基矽烷、或是含有胺基的烷氧基矽烷之類的改性劑而具有分支結構或極性官能基。

【0034】

作為上述異戊二烯橡膠，例如，可使用四鹵化鈦-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-鎳系等之齊格勒系觸媒；三乙基鋁-有機酸鈦-路易士酸系等之鏽系稀土金屬觸媒、或是使用與 S-SBR 同樣的有機鹼金屬化合物進行聚合之市售的異戊二烯橡膠。藉由齊格勒系觸媒所聚合的異戊二烯橡膠，順式體含量高而為較佳。又，亦可使用利用鏽系稀土金屬觸媒而得到之超高順式體含量的異戊二烯橡膠。

【0035】

異戊二烯橡膠的乙烯含量，較佳為 50 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，進一步更佳為 30 質量%以下。若乙烯含量超過 50 質量%，則有滾動阻力性能惡化的傾向。乙烯含量的下限並沒有特別限定。又，玻璃轉移溫度係根據乙烯含量而產生變化，但較佳為 -20℃ 以下，更佳為 -30℃ 以下。

【0036】

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

【0037】

上述異戊二烯橡膠，只要在不損及本發明之效果的範圍，其一部分亦可藉由使用多官能型改性劑、例如：如四氯化錫、四氯化矽、在分子內具有環氧基的烷氧基矽烷、或是含有胺基的烷氧基矽烷之類的改性劑而具有分支結構或極性官能基。

【0038】

[改性液狀二烯系橡膠(B)]

本發明的橡膠組成物所使用的改性液狀二烯系橡膠(B)係指液狀的聚合物，其重量平均分子量(Mw)為 1,000 以上小於 15,000 的範圍，乙烯含量為 70 莫耳%以下，具有前述之來自式(1)所示之矽烷化合物的官能基，且其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 個的範圍。推測在本發明的橡膠組成物中，改性液狀二烯系橡膠(B)與後述的填料(C)之親和性高並集中於填料(C)附近，且填料(C)之補強性優異，而且也促進填料(C)與固體橡膠(A)之相溶性提升。因此，橡膠組成物中之填料(C)的分散狀態，為了展現自橡膠組成物得到的交聯物之物性而為理想，例如，有橡膠組成物中之填料(C)的分散性優異，且自該橡膠組成物得到的交聯物之潘恩效應充分減少的情況。又，該交聯物之耐磨損

性等機械強度優異。又，例如在將該交聯物作為輪胎等使用時，操縱安定性提升，且甚至滾動阻力性能也會提升。

【0039】

成為改性液狀二烯系橡膠(B)之原料的未改性之液狀二烯系橡膠(B')係包含共軛二烯單元作為構成其聚合物之單體單元。作為共軛二烯，可舉出例如：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、及氯丁二烯等丁二烯及異戊二烯以外之共軛二烯(b1)。作為未改性之液狀二烯系橡膠(B')所含的共軛二烯單元，較佳為包含丁二烯及/或異戊二烯之單體單元。

【0040】

成為改性液狀二烯系橡膠(B)之原料的未改性之液狀二烯系橡膠(B')，構成其聚合物的全單體單元中，50質量%以上為丁二烯及/或異戊二烯之單體單元為較佳之一態樣。丁二烯單元及異戊二烯單元之合計含量，相對於液狀二烯系橡膠(B')之全單體單元，較佳為60~100質量%，更佳為70~100質量%。

【0041】

作為上述液狀二烯系橡膠(B')可包含的丁二烯單元及異戊二烯單元以外之其它的單體單元，可舉出前述丁二烯及異戊二烯以外之共軛二烯(b1)單元、芳香族乙烯化合物(b2)單元等。

【 0042 】

作為芳香族乙烯化合物(b2)，可舉出例如：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-苯甲基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯萘、2-乙烯萘、乙烯蔥、N,N-二乙基-4-胺乙基苯乙烯、乙烯吡啶、4-甲氧基苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、及二乙烯苯等。該等芳香族乙烯化合物中，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、及 4-甲基苯乙烯。

【 0043 】

上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')的丁二烯單元及異戊二烯單元以外之其它的單體單元之含量，較佳為 50 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，進一步更佳為 30 質量%以下。例如，若乙烯芳香族化合物(b2)單元在上述範圍以下，則有橡膠組成物之加工性提升的傾向。

【 0044 】

作為上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')，較佳為將共軛二烯及視需要包含的共軛二烯以外之其它的單體，利用例如乳化聚合法、或溶液聚合法等進行聚合而得到的聚合物。

【 0045 】

作為上述乳化聚合法，可應用周知或依據周知的方法。例如，在乳化劑之存在下將包含規定量之共軛二烯

的單體乳化分散，且利用自由基聚合起始劑進行乳化聚合。

【0046】

作為乳化劑，可舉出例如：碳數 10 以上之長鏈脂肪酸鹽及松香酸鹽等。作為長鏈脂肪酸鹽，可舉出例如：羊脂酸、月桂酸、肉荳蔻酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸等脂肪酸的鉀鹽或鈉鹽等。

【0047】

作為分散劑，通常使用水，在不阻礙聚合時之安定性的範圍，亦可包含甲醇、乙醇等之水溶性有機溶媒。

作為自由基聚合起始劑，可舉出例如：如過硫酸銨或過硫酸鉀之類的過硫酸鹽、有機過氧化物、過氧化氫等。

【0048】

為了調整得到之未改性的液狀二烯系橡膠(B')之分子量，亦可使用鏈轉移劑。作為鏈轉移劑，可舉出例如：三級十二硫醇、正十二硫醇等硫醇類；四氯化碳、巰基乙酸、二萘、萘品油烯、 γ -萘品烯、 α -甲基苯乙烯二聚物等。

【0049】

乳化聚合的溫度，可根據使用的自由基聚合起始劑之種類等適當設定，但通常為 0~100℃的範圍，較佳為 0~60℃的範圍。聚合模式可為連續聚合、批次聚合之任一種。

【0050】

聚合反應，可藉由聚合終止劑之添加而終止。作為聚合終止劑，可舉出例如：異丙基羥胺、二乙基羥胺、羥胺等胺化合物、氫醌或苯醌等醌系化合物、亞硝酸鈉等。

【0051】

聚合反應終止後，亦可視需要地添加抗老化劑。聚合反應終止後，視需要自得到的乳膠將未反應單體除去，接著，將氯化鈉、氯化鈣、氯化鉀等鹽作為凝固劑，並視需要而添加硝酸、硫酸等之酸，一邊將凝固系統之pH調整為規定的數值，一邊使上述液狀二烯系橡膠(B')凝固後，藉由將分散溶媒分離而將聚合物回收。接著水洗、以及脫水後，藉由進行乾燥而得到上述液狀二烯系橡膠(B')。再者，在凝固之際，亦可視需要地預先將乳膠與作為乳化分散液的填充油混合，作為油充的未改性之液狀二烯系橡膠(B')回收。

【0052】

作為上述溶液聚合法，可應用周知或依據周知的方法。例如，在溶媒中使用齊格勒系觸媒、茂金屬系觸媒、可陰離子聚合的活性金屬或活性金屬化合物，並視需要於極性化合物之存在下聚合包含共軛二烯的單體。

【0053】

作為溶媒，可舉出例如：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。

【 0054 】

作為可陰離子聚合的活性金屬，可舉出例如：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中，較佳為鹼金屬以及鹼土金屬，更佳為鹼金屬。

【 0055 】

作為可陰離子聚合的活性金屬化合物，較佳為有機鹼金屬化合物。作為有機鹼金屬化合物，可舉出例如：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；二鋰基甲烷、二鋰基萘、1,4-二鋰基丁烷、1,4-二鋰基-2-乙基環己烷、1,3,5-三鋰基苯等多官能性有機鋰化合物；萘鈉、萘鉀等。該等有機鹼金屬化合物中，較佳為有機鋰化合物，更佳為有機單鋰化合物。

【 0056 】

有機鹼金屬化合物的使用量，可根據未改性之液狀二烯系橡膠(B')及改性液狀二烯系橡膠(B)之熔融黏度、分子量等適當設定，但相對於包含共軛二烯的全單體 100 質量份，通常使用 0.01~3 質量份之量。

【 0057 】

上述有機鹼金屬化合物，亦可與二丁胺、二己胺、二苯甲胺等之第 2 級胺反應，作為有機鹼金屬鹽胺使用。

【 0058 】

極性化合物，在陰離子聚合中，通常為了使反應不喪失活性，並調整共軛二烯部位之微結構而使用。作為

極性化合物，可舉出例如：二丁醚、四氫呋喃、乙二醇二乙醚等之醚化合物；四甲基乙二胺、三甲胺等之 3 級胺；鹼金屬烷氧化物、磷化合物等。極性化合物，相對於有機鹼金屬化合物，通常使用 0.01~1000 莫耳之量。

【0059】

溶液聚合的溫度，通常為 -80~150℃ 的範圍，較佳為 0~100℃ 的範圍，更佳為 10~90℃ 的範圍。聚合模式可為批次式或連續式之任一種。

【0060】

聚合反應，可藉由聚合終止劑之添加而終止。作為聚合終止劑，可舉出例如甲醇、異丙醇等醇。可將得到的聚合反應液注入至甲醇等之不良溶劑，使未改性之液狀二烯系橡膠(B')析出，或者可將聚合反應液以水清洗、分離後，藉由進行乾燥而將上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')單離。

【0061】

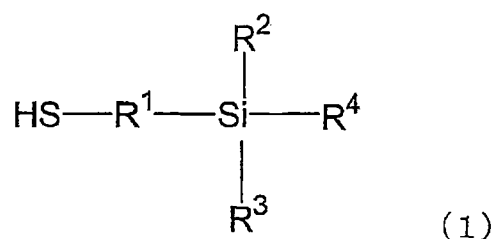
作為上述未改性的液狀二烯系橡膠(B')之製造方法，上述方法中，較佳為溶液聚合法。

如前述進行而得到的未改性之液狀二烯系橡膠(B')，可直接進行後述之利用來自式(1)所示的矽烷化合物之官能基的改性，但亦可在將其液狀二烯系橡膠中所含的不飽和鍵之至少一部分氫化後進行改性。

【0062】

上述未改性之液狀二烯系橡膠(B')係利用來自下述式(1)所示的矽烷化合物(以下也稱為矽烷化合物(1)。)之官能基改性，且作為改性液狀二烯系橡膠(B)使用。

【 0063 】



上述式(1)中， R^1 為碳數 1 至 6 之 2 價伸烷基。作為 2 價的碳數 1~6 之伸烷基，可舉出例如：亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基。 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。但是， R^2 、 R^3 及 R^4 之至少 1 個為甲氧基、乙氧基或苯氧基。

【 0064 】

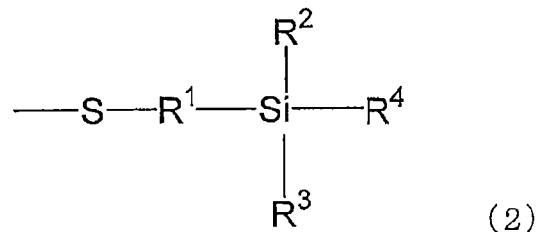
作為上述矽烷化合物(1)，可舉出例如：巰基亞甲基甲基二乙氧矽烷、巰基亞甲基三乙氧矽烷、2-巰基乙基三甲氧矽烷、2-巰基乙基三乙氧矽烷、2-巰基乙基甲氧基二甲基矽烷、2-巰基乙基乙氧基二甲基矽烷、3-巰基丙基三甲氧矽烷、3-巰基丙基三乙氧矽烷、3-巰基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-巰基丙基二乙氧基甲基矽烷、3-巰基丙基二甲氧基乙基矽烷、3-巰基丙基二乙氧基乙基矽烷、3-巰基丙基甲氧基二甲基矽烷、3-巰基丙基乙氧基二甲基矽烷等。該等矽烷化合物，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【 0065 】

藉由使矽烷化合物(1)之巰基(-SH)與未改性之液狀二烯系橡膠(B')所含的碳-碳不飽和鍵進行自由基加成反

應，可得到具有來自矽烷化合物(1)的官能基，具體而言，可得到具有下述式(2)所示之次結構作為官能基的改性液狀二烯系橡膠(B)。

【 0066 】



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

【 0067 】

來自矽烷化合物(1)的官能基之改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數為 1~20 個，較佳為 1~15 個，更佳為 1~10 個，特佳為 1~9 個。平均官能基數小於 1 時，與填料(C)之親和性低，且無法改善橡膠組成物中之填料分散性，自該橡膠組成物得到的交聯物，其所需的物性無提升時，例如，有時無法充分得到潘恩效應之減少。另一方面，平均官能基數超過 20 時，自該橡膠組成物得到的交聯物，也有所需的物性無提升且惡化的傾向，例如，有看不到潘恩效應之減少，而且耐磨損性也惡化的傾向。其詳細的機制不明，但推測為藉由對改性液狀二烯系橡膠(B)導入適當量的官能基，改性液狀二烯系橡膠變得容易集中於填料(C)附近，填料(C)之補強效果變大，且促進得到之交聯物的耐磨損性之提升。又，推測透過改性液狀橡膠(B)，固體橡膠(A)與填

料(C)之親和性提升，橡膠組成物中之填料(C)的分散狀態，就爲了展現得到的交聯物之物性而言爲理想，例如，分散性被改善。另一方面，推測作爲改性液狀二烯系橡膠，若其官能基數變得過大，則因爲吸附於填料(C)的改性液狀二烯系橡膠(B)彼此之間的交互作用，所以有時橡膠組成物中之填料(C)的分散狀態，就爲了展現得到的交聯物之物性而言，沒有成爲理想的狀態，例如，有時使填料(C)凝聚，且改性液狀二烯系橡膠沒有促進固體橡膠與填料(C)之親和性提升。從得到耐磨損性提升的交聯物、滾動阻力性能提升的輪胎之觀點而言，來自矽烷化合物(1)的官能基之改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數，較佳爲 1~9 個。

【0068】

改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數，可由改性液狀二烯系橡膠(B)的官能基之當量(g/eq)與苯乙烯換算之數量平均分子量 M_n 求得。

(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)×(共軛二烯及視需要包含的共軛二烯以外之其它的單體單元的平均分子量)]/(官能基的當量)

【0069】

再者，改性液狀二烯系橡膠(B)的官能基之當量意指鍵結於每 1 個官能基的丁二烯及視需要包含的丁二烯以外之其它的單體之質量。官能基的當量，可使用 $^1\text{H-NMR}$ 或 $^{13}\text{C-NMR}$ ，根據來自官能基之峰與來自聚合物主鏈之

峰的面積比算出。再者，來自官能基的峰係指來自烷氧基的峰。

【0070】

改性液狀二烯系橡膠(B)的矽烷化合物(1)之加成量，相對於未改性之液狀二烯系橡膠(B')100質量份，較佳為1~60質量份，更佳為1~50質量份，進一步更佳為1~40質量份。所加成之改性化合物量較60質量份更多時，缺乏填料(C)之分散性效果，且有得到的交聯物無法提升所需的物性之傾向，例如，有潘恩效應無法充分變小的傾向，而且耐磨損性也下降的傾向。較1質量份更低時，缺乏填料(C)之分散性效果，且有填料(C)之分散狀態，就為了展現得到的交聯物之物性而言為不理想的傾向，例如，有無法充分得到潘恩效應之減少效果的傾向。再者，加成於改性液狀二烯系橡膠(B)中的矽烷化合物(1)之加成量，例如，可使用核磁共振分光法等各種分析設備求出。

【0071】

將矽烷化合物(1)加成於未改性之液狀二烯系橡膠(B')的方法並沒有特別限定，例如，可採用在液狀二烯系橡膠中加入矽烷化合物(1)，甚至視需要加入自由基觸媒，在有機溶媒之存在下或未存在下進行加熱的方法。使用的自由基產生劑沒有特別限制，可使用通常市售的有機過氧化物、偶氮系化合物、過氧化氫等。

【0072】

作為上述有機過氧化物，可舉出例如：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(三級丁基過氧化)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(三級丁基過氧化)環己烷、1,1-雙(三級己基過氧化)環己烷、2,2-雙(三級丁基過氧化)丁烷、三級丁基過氧化氫、異丙苯過氧化氫、二異丙苯過氧化氫、對薄荷烷過氧化氫、2,5-二氫過氧化-2,5-二甲基己烷、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化氫、二三級丁基過氧化物、三級丁基異丙苯基過氧化物、過氧化二異丙苯、雙(三級丁基過氧化異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧化)己烷、2,5-過氧化己醯、過氧化月桂醯、過酸化琥珀酸、過氧化苯甲醯及其取代物、過氧化 2,4-二氯苯甲醯、過氧化間甲苯甲醯、二異丙基過氧化二碳酸酯、三級丁基-2-乙基己酸酯、二-2-乙基己基過氧化二碳酸酯、二甲氧基異丙基過氧化碳酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基)過氧化二碳酸酯、三級丁基過氧化乙酸酯、三級丁基過氧化新戊酸酯、三級丁基過氧化新癸酸酯、三級丁基過氧化辛酸酯、三級丁基過氧化 3,3,5-三甲基己酸酯、三級丁基過氧化月桂酸酯、三級丁基過氧化碳酸酯、三級丁基過氧化苯甲酸酯、三級丁基過氧化異丁酸酯等。

【0073】

作為上述偶氮系化合物，可舉出例如：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-丙酸甲酯)、2-氰基-2-丙基偶氮甲醯胺、2-苯偶氮基-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈等。

【0074】

作為上述方法所使用的有機溶媒，一般而言可舉出烴系溶媒、鹵化烴系溶媒。該等有機溶媒中，較佳為正丁烷、正己烷、正庚烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯等烴系溶媒。

【0075】

再者，在利用上述方法進行加成改性化合物的反應時，從抑制副反應之觀點等而言，亦可添加抗老化劑。

作為此時使用之較佳的抗老化劑，可舉出例如：2,6-二三級丁基-4-甲酚(BHT)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-三級丁基酚)、4,4'-硫雙(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[(辛硫基)甲基]-6-甲酚(Irganox1520L)、2,4-雙[(十二硫基)甲基]-6-甲酚(Irganox 1726)、2-[1-(2-羥基-3,5-二三級戊基苯基)乙基]-4,6-二三級戊基苯基丙烯酸酯(Sumilizer GS)、2-三級丁基-6-(3-三級丁基-2-羥基-5-甲基苯基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(Sumilizer GM)、6-三級丁基

-4-[3-(2,4,8,10-四三級丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜庚環-6-基氧基)丙基]-2-甲酚(Sumilizer GP)、亞磷酸參(2,4-二三級丁苯基)(Irgafos 168)、二-十八基-3,3'-二硫基雙丙酸酯、氫醌、對甲氧基苯酚、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-二十八基脛胺(Irgastab FS 042)、雙(4-三級辛基苯基)胺(Irganox 5057)等。上述抗老化劑，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0076】

抗老化劑之添加量，相對於未改性之液狀二烯系橡膠(B')100 質量份，較佳為 0~10 質量份，更佳為 0~5 質量份。

在該改性液狀二烯系橡膠(B)中，關於導入有官能基的位置，可為聚合末端，亦可為聚合物鏈之側鏈，但從可輕易導入多個官能基之觀點而言，較佳為聚合物鏈之側鏈。又，上述官能基，可包含單獨 1 種，亦可包含 2 種以上。因此，改性液狀二烯系橡膠(B)，可為利用 1 種改性化合物改性者，而且亦可為以 2 種以上之改性化合物改性者。

【0077】

未改性之液狀二烯系橡膠(B')與矽烷化合物(1)之混合比例，例如，只要適當設定，使改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數成為所需的數值即可，例如，只要進行混合，使未改性之液狀二烯系橡膠(B')與矽烷化合物(1)之質量比(B')/(1)成為 0.3~50 即可。

【0078】

作為製造具有特定性質狀態之改性液狀二烯系橡膠(B)的手法，使進行自由基加成矽烷化合物(1)的反應在適當的反應溫度下以充分的反應時間反應為有效。例如，在未改性之液狀二烯系橡膠(B')加成矽烷化合物(1)之反應的溫度，較佳為 $10 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $50^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。又，反應時間，較佳為 $1 \sim 200$ 小時，更佳為 $1 \sim 100$ 小時，進一步更佳為 $1 \sim 50$ 小時。

【0079】

上述改性液狀二烯系橡膠(B)之在 38°C 測定的熔融黏度，較佳為 $0.1 \sim 2,000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，更佳為 $0.1 \sim 1,500 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，進一步更佳為 $0.1 \sim 1,000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。若改性液狀二烯系橡膠(B)之熔融黏度為前述範圍內，則得到之橡膠組成物之柔軟性會提升，因此加工性提升。再者，在本發明中，液狀二烯系橡膠(B)之熔融黏度為在 38°C 下利用布氏(Brookfield)型黏度計測定的數值。

【0080】

改性液狀二烯系橡膠(B)之重量平均分子量(M_w)為 $1,000$ 以上小於 $15,000$ ，較佳為 $2,000$ 以上小於 $15,000$ ，更佳為 $3,000$ 以上小於 $15,000$ 。在本發明中液狀二烯系橡膠(B)之 M_w 為根據膠體滲透層析(GPC)之測定求出的聚苯乙烯換算之重量平均分子量。若上述改性液狀二烯系橡膠(B)之 M_w 為前述範圍內，則製造時之步驟通過性優良，且經濟性變良好。又，推測本發明的橡膠組成物之加工性變良好，而且得到的橡膠組成物中之後述的填

料(C)之親和性提升，因此在製作橡膠組成物之際變得容易存在於填料(C)之附近，其結果，橡膠組成物中之填料(C)的分散狀態，就爲了展現得到的交聯物之物性而言爲變理想(例如，促進填料(C)的分散性之提升)。因此，根據情況，該交聯物之潘恩效應變得夠小，且在交聯物的填料(C)之分散性優異。又，該改性液狀橡膠(B)變得容易存在於填料(C)之附近的結果，可得到耐磨損性優異的交聯物。從該等之觀點而言，例如，包含該交聯物的輪胎等，操縱安定性、滾動阻力性能等均變良好。在本發明中，亦可組合 M_w 不同之 2 種以上的改性液狀二烯系橡膠(B)而使用。

【0081】

改性液狀二烯系橡膠(B)之分子量分布(M_w/M_n)，較佳爲 1.0~20.0，更佳爲 1.0~15.0，進一步更佳爲 1.0~10.0。若 M_w/M_n 爲前述範圍內，則得到的改性液狀二烯系橡膠(B)之黏度偏差小，因而更佳。再者，分子量分布(M_w/M_n)意指利用 GPC 之測定求出的標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量(M_w)/數量平均分子量(M_n)之比。

【0082】

改性液狀二烯系橡膠(B)之乙烯含量爲 70 莫耳%以下，較佳爲 68 莫耳%以下，更佳爲 65 莫耳%以下。改性液狀二烯系橡膠(B)之乙烯含量，較佳爲 0.5 莫耳%以上，更佳爲 1 莫耳%以上。在本發明中，「乙烯含量」意指改性液狀二烯系橡膠所含之異戊二烯單元、丁二烯單元及異戊二烯單元、丁二烯單元以外的共軛二烯(b1)單

元之合計 100 莫耳 % 中，以 1,2-鍵結或 3,4-鍵結進行鍵結的共軛二烯單元(以 1,4-鍵結以外進行鍵結的共軛二烯單元)之合計莫耳 %。乙烯含量，可使用 $^1\text{H-NMR}$ ，根據來自以 1,2-鍵結或 3,4-鍵結進行鍵結之共軛二烯單元的峰與來自以 1,4-鍵結進行鍵結之共軛二烯單元的峰之面積比算出。

【0083】

乙烯含量超過 70 莫耳 % 時，改性液狀橡膠(B)與固體橡膠(A)之相溶性變差，因此填料(C)之橡膠組成物中的分散狀態，就為了展現得到的交聯物之物性而言，不能說是理想，例如，也有橡膠組成物中之分散性惡化的情況，且有看不到得到的交聯物之潘恩效應之減少的傾向。又，有得到的交聯物之耐磨損性也惡化的傾向。

【0084】

再者，改性液狀二烯系橡膠(B)之乙烯含量，例如，可藉由控制在製造未改性之液狀二烯系橡膠(B')之際使用的溶媒之種類、視需要使用的極性化合物、聚合溫度等，而定為所需的數值。

【0085】

改性液狀二烯系橡膠(B)之玻璃轉移溫度(T_g)係根據異戊二烯單元、丁二烯單元及共軛二烯(b1)單元之乙烯含量、共軛二烯(b1)之種類、來自共軛二烯以外的單體之單元的含量而產生變化，但較佳為 $-150 \sim 50^\circ\text{C}$ ，更佳為 $-130 \sim 50^\circ\text{C}$ ，進一步更佳為 $-130 \sim 30^\circ\text{C}$ 。若 T_g 為上述範圍，則例如，包含自橡膠組成物得到的交聯物之輪

胎的滾動阻力性能會變良好。再者，可抑制黏度變高，且處理變容易。

【0086】

上述改性液狀二烯系橡膠(B)，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

上述改性液狀二烯系橡膠(B)，來自在其製造使用的聚合觸媒之觸媒殘渣量，較佳為以金屬換算為 0～200ppm 之範圍。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)之原料的未改性之液狀二烯系橡膠(B')的聚合觸媒時，成為觸媒殘渣量之基準的金屬變成鋰等鹼金屬。藉由觸媒殘渣量為上述範圍，在進行加工等之際黏性不會下降，而且自本發明的橡膠組成物得到之交聯物的耐熱性、輪胎之滾動阻力性能均提升。作為來自在改性液狀二烯系橡膠(B)之製造使用之聚合觸媒的觸媒殘渣量，以金屬換算更佳為 0～150ppm，進一步更佳為 0～100ppm。再者，觸媒殘渣量，例如，可藉由使用偏光季曼原子吸光分光光度計而進行測定。

【0087】

作為使液狀二烯系橡膠之觸媒殘渣量成為如前述之特定的量之方法，可舉出將改性液狀二烯系橡膠(B)或成為原料的未改性之液狀二烯系橡膠(B')精製，充分除去觸媒殘渣的方法等。作為精製的方法，較佳為利用水或溫水、或是甲醇、丙酮等所代表之有機溶媒或超臨界流體二氧化碳的清洗。作為清洗次數，從經濟性之觀點而

言，較佳爲 1~20 次，更佳爲 1~10 次。又，作爲清洗溫度，較佳爲 20~100℃，更佳爲 40~90℃。又，藉由在聚合反應前，利用蒸餾或吸附劑將進行聚合之阻礙之類的雜質除去，且在提高單體之純度後進行聚合，需要的聚合觸媒量也會減少，因此可減少觸媒殘渣量。又，從與上述同樣之觀點而言，含有本發明的固體橡膠(A)、改性液狀二烯系橡膠(B)及填料(C)的橡膠組成物中之觸媒殘渣量，以金屬換算較佳爲 0~200ppm，更佳爲 0~150ppm，進一步更佳爲 0~100ppm。該情況的觸媒殘渣量，亦可爲來自使用於固體橡膠(A)、改性液狀二烯系橡膠(B)及/或該橡膠組成物中所含之其它的任意成分之製造的聚合觸媒之觸媒殘渣量。

【0088】

在本發明的橡膠組成物中，相對於 100 質量份的固體橡膠(A)之改性液狀二烯系橡膠(B)的含量爲 0.1~50 質量份，較佳爲 0.1~45 質量份，進一步較佳爲 0.5~40 質量份，更佳爲 1~40 質量份，進一步更佳爲 2~40 質量份。若改性液狀二烯系橡膠(B)的含量爲上述範圍內，則在橡膠組成物中之填料(C)的分散狀態變理想(例如，得到之交聯物中的潘恩效應之減少效果)，且可見耐磨損性之提升，例如輪胎等之操縱安定性、滾動阻力性能等均變良好。

【0089】

[填料(C)]

作為本發明的橡膠組成物所使用之填料(C)，可舉出例如：碳黑、二氧化矽、黏土、雲母、碳酸鈣、氫氧化鎂、氫氧化鋁、硫酸鋇、氧化鈦、玻璃纖維、纖維狀填料、玻璃氣球等無機填料；樹脂粒子、木屑、及軟木屑等有機填料等。藉由使如前述的填料包含於橡膠組成物，可進行機械強度、耐熱性、或耐候性等物性之改善、硬度之調整、橡膠之增量。從機械強度的提升等物性的改善等觀點而言，上述填料(C)中，較佳為碳黑及二氧化矽。

【0090】

作為上述碳黑，可舉出例如：爐黑、槽黑、熱黑、乙炔黑、及科琴黑(Ketjen black)等。從交聯速度或機械強度提升之觀點而言，該等碳黑中，較佳為爐黑。該等碳黑，可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0091】

從提升分散性、機械強度、硬度等的觀點而言，作為前述碳黑之平均粒徑，較佳為5~100nm，更佳為5~80nm，進一步更佳為5~70nm。再者，碳黑的平均粒徑係可藉由利用穿透式電子顯微鏡測定粒子的直徑，並算出其平均值而求得。

【0092】

作為上述爐黑之市售品，可舉出例如：三菱化學股份有限公司「DIABLACK」、TOKAI CARBON 股份有限公司製「SEAST」等。作為乙炔黑之市售品，可舉出例如：電氣化學工業股份有限公司製「DENKA BLACK」等。

作為科琴黑之市售品，可舉出例如：LION 股份有限公司製「ECP600JD」。

【0093】

從提升對於固體橡膠(A)的潤濕性、分散性等觀點而言，上述碳黑，亦可進行利用硝酸、硫酸、鹽酸或是該等混合酸等的酸處理、或於空氣存在下之利用熱處理的表面氧化處理。又，從提升本發明的橡膠組成物及自該組成物得到之交聯物的機械強度之觀點而言，亦可在石墨化觸媒之存在下，於 $2,000 \sim 3,000^{\circ}\text{C}$ 進行熱處理。再者，作為石墨化觸媒，適合使用硼、硼氧化物(例如： B_2O_2 、 B_2O_3 、 B_4O_3 、 B_4O_5 等)、硼含氧酸(例如：原硼酸、偏硼酸、四硼酸等)以及其鹽、硼碳化物(例如： B_4C 、 B_6C 等)、氮化硼(BN)、其它的硼化合物。

【0094】

上述碳黑，也可利用粉碎等調整粒度後使用。在碳黑之粉碎中，可使用高速旋轉粉碎機(鏈磨機、針磨機、籠磨機)或各種球磨機(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。

【0095】

作為上述二氧化矽，可舉出濕式二氧化矽(含水矽酸)、乾式二氧化矽(無水矽酸)、矽酸鈣、矽酸鋁等。該等二氧化矽中，從進一步提升加工性、機械強度以及耐磨損性之觀點而言，較佳為濕式二氧化矽。該等二氧化矽，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【 0096 】

從提升加工性、滾動阻力性能、機械強度、以及耐磨損性之觀點而言，二氧化矽的平均粒徑，較佳為 0.5 ~ 200nm，更佳為 5 ~ 150nm，進一步更佳為 10 ~ 100nm。再者，二氧化矽的平均粒徑係可藉由利用穿透式電子顯微鏡測定粒子的直徑，並算出其平均值而求得。

【 0097 】

該等碳黑及二氧化矽中，從得到的橡膠組成物及其交聯物之滾動阻力性能提升等觀點而言，更佳為二氧化矽。

在本發明的橡膠組成物中，相對於 100 質量份的固體橡膠(A)之填料(C)的含量為 20 ~ 200 質量份，較佳為 20 ~ 180 質量份，更佳為 25 ~ 150 質量份。若填料(C)的含量為前述範圍內，則加工性、滾動阻力性能、機械強度及耐磨損性均提升。

【 0098 】

又，作為填料(C)，使用二氧化矽及碳黑以外之填料時，其含量，相對於固體橡膠(A)100 質量份，較佳為 20 ~ 120 質量份，更佳為 20 ~ 90 質量份，進一步更佳為 20 ~ 80 質量份。

該等填料(C)，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【 0099 】

[其它的成分]

本發明的橡膠組成物，為了將其橡膠交聯，亦可進一步含有交聯劑(D)。作為交聯劑(D)，可舉出例如：硫、

硫化合物、氧、有機過氧化物、酚樹脂、胺基樹脂、醌及醌二腈衍生物、鹵化合物、醛化合物、醇化合物、環氧化合物、金屬鹵化物及有機金屬鹵化物、及矽烷化合物等。作為硫化合物，可舉出例如：咪啉二硫醚、及烷酚二硫醚等。作為有機過氧化物，可舉出例如：過氧化環己酮、過氧化乙醯乙酸甲酯、三級丁基過氧化異丁酸酯、三級丁基過氧化苯甲酸酯、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過氧化二異丙苯、二-三級丁基過氧化物、及 1,3-雙(三級丁基過氧化異丙基)苯等。該等交聯劑(D)，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。上述交聯劑(D)，從交聯物的力學物性之觀點而言，相對於 100 質量份的固體橡膠(A)，通常含有 0.1~10 質量份，較佳為 0.5~10 質量份，更佳為 0.8~5 質量份。

【0100】

本發明的橡膠組成物包含硫、硫化合物等作為例如用以交聯(硫化)橡膠的交聯劑(D)時，亦可進一步含有硫化促進劑(E)。作為硫化促進劑(E)，可舉出例如：胍系化合物、亞磺醯胺系化合物、噻唑系化合物、硫蘭系化合物、硫脲系化合物、二硫胺甲酸系化合物、醛-胺系化合物、醛-氨系化合物、咪唑啉系化合物、及黃原酸酯系化合物等。該等硫化促進劑(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)，通常含有 0.1~15 質量份，較佳為 0.1~10 質量份。

【0101】

本發明的橡膠組成物包含硫、硫化合物等作為例如用以交聯(硫化)橡膠的交聯劑(D)時，亦可進一步含有硫化助劑(F)。作為硫化助劑(F)，可舉出例如：硬脂酸等脂肪酸、鋅華等金屬氧化物、硬脂酸鋅等脂肪酸金屬鹽。該等硫化助劑(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)，通常含有 0.1～15 質量份，較佳為 1～10 質量份。

【0102】

本發明的橡膠組成物中，含有二氧化矽作為填料(C)時，含有矽烷偶合劑為較佳之一態樣。作為矽烷偶合劑，可舉出例如：硫醚系化合物、巰基系化合物、乙烯系化合物、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。

【0103】

作為硫醚系化合物，可舉出例如：雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚、雙(2-三乙氧基矽烷基乙基)四硫醚、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)四硫醚、雙(2-三甲氧基矽烷基乙基)四硫醚、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)三硫醚、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)三硫醚、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)二硫醚、3-三甲氧基矽烷基丙基-N,N-二甲基胺硫甲醯基四硫醚、3-三乙氧基矽烷基丙基-N,N-二甲基胺硫甲醯基四硫醚、2-三甲氧基矽烷基乙基-N,N-二甲基胺硫甲醯基四硫醚、3-三甲氧基矽烷基丙基苯并噻唑四硫醚、3-三乙氧基矽烷基丙基苯并噻唑四硫醚、3-三乙氧基矽烷基丙基甲基丙烯

酸酯單硫醚、3-三甲氧基矽烷基丙基甲基丙烯酸酯單硫醚等。

【0104】

作為巰基系化合物，可舉出例如：3-巰基丙基三甲氧矽烷、3-巰基丙基三乙氧矽烷、2-巰基乙基三甲氧矽烷、及2-巰基乙基三乙氧矽烷等。

【0105】

作為乙烯系化合物，可舉出例如：乙烯基三乙氧矽烷、及乙烯基三甲氧矽烷等。

作為胺基系化合物，可舉出例如：3-胺丙基三乙氧矽烷、3-胺丙基三甲氧矽烷、3-(2-胺乙基)胺丙基三乙氧矽烷、及3-(2-胺乙基)胺丙基三甲氧矽烷等。

【0106】

作為環氧丙氧基系化合物，可舉出例如： γ -環氧丙氧基丙基三乙氧矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧矽烷、及 γ -環氧丙氧基丙基甲基二甲氧矽烷等。

【0107】

作為硝基系化合物，可舉出例如：3-硝基丙基三甲氧矽烷、及3-硝基丙基三乙氧矽烷等。

作為氯系化合物，可舉出例如：3-氯丙基三甲氧矽烷、3-氯丙基三乙氧矽烷、2-氯乙基三甲氧矽烷、及2-氯乙基三乙氧矽烷等。

【0108】

該等矽烷偶合劑，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。該等矽烷偶合劑中，從添加效果大之觀點以及成本之觀點而言，較佳為雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚、及 3-巰基丙基三甲氧矽烷。

【0109】

上述矽烷偶合劑，相對於二氧化矽 100 質量份，較佳為含有 0.1~30 質量份，更佳為 0.5~20 質量份，進一步更佳為 1~15 質量份。若矽烷偶合劑的含量在前述範圍內，則分散性、偶合效果、補強性、耐磨損性均提升。

【0110】

本發明的橡膠組成物，在不阻礙本發明的效果之範圍，以改良加工性、流動性等為目的，亦可視需要含有矽油、香薰油、TDAE(Treated Distilled Aromatic Extracts)、MES(Mild Extracted Solvates)、RAE(Residual Aromatic Extracts)、石蠟油、環烷油等加工油、脂肪族烴樹脂、脂環族烴樹脂、C9 系樹脂、松香系樹脂、苯并呋喃·茚系樹脂、酚系樹脂等樹脂成分作為軟化劑。本發明的橡膠組成物含有上述加工油作為軟化劑時，其含量，較佳為相對於 100 質量份的固體橡膠(A)較 50 質量份更少。

【0111】

本發明的橡膠組成物，在不阻礙本發明的效果之範圍，以提升耐候性、耐熱性、耐氧化性等為目的，亦可視需要含有抗老化劑、蠟、抗氧化劑、潤滑劑、光安定

劑、抗焦劑、加工助劑、顏料或色素等著色劑、阻燃劑、抗靜電劑、消光劑、抗黏結劑、紫外線吸收劑、脫模劑、發泡劑、抗菌劑、防黴劑、香料等添加劑。作為抗氧化劑，可舉出例如：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。作為抗老化劑，可舉出例如：胺-酮系化合物、咪唑系化合物、胺系化合物、酚系化合物、硫系化合物以及磷系化合物等。該等添加劑，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0112】

[橡膠組成物之製造方法]

本發明的橡膠組成物之製造方法，只要可將上述各成分均勻地混合，則沒有特別限定。作為在橡膠組成物之製造使用的裝置，可舉出例如：捏揉擠壓機(Kneader-Ruder)、塑譜儀(Brabender)、班布里混合機(Banbury mixer)、密閉混合機等切線式或咬合式之密閉式混練機、單軸擠製機、雙軸擠製機、混合輥、及滾筒等。上述橡膠組成物的製造，通常可在 70～270℃之溫度範圍進行。

【0113】

[交聯物]

藉由將本發明的橡膠組成物進行交聯，可得到交聯物。橡膠組成物之交聯條件，可因應其用途等而適當設定。例如，將硫或硫化合物作為交聯劑，並利用模具交聯(硫化)橡膠組成物時，交聯溫度通常定為 120～200℃，且加壓條件通常定為 0.5～2.0MPa 而可進行交聯(硫化)。

【0114】

來自交聯物中的改性液狀二烯系橡膠(B)之萃取率，較佳為 20 質量%以下，更佳為 15 質量%以下，進一步更佳為 10 質量%以下。

再者，上述萃取率，可將交聯物 2g 浸漬於甲苯 400mL 中，且於 23℃ 下 48 小時後，根據在甲苯中所萃取的改性液狀二烯系橡膠(B)之量算出。

【0115】

本發明的橡膠組成物及該橡膠組成物的交聯物，也可作為輪胎之至少一部分使用。如前述進行而得到的輪胎，其填料(C)之分散狀態成為理想的狀態(例如，潘恩效應充分減少)因此，滾動阻力性能優異，而且耐磨損性為良好。

[實施例]

【0116】

以下根據實施例進一步詳細地說明本發明，但本發明並沒有限定於該等實施例。

在本實施例及比較例中使用的各成分係如下所述。

【0117】

<固體橡膠(A)>

溶液聚合苯乙烯丁二烯橡膠：HPR355(JSR 股份有限公司製(以烷氧基矽烷進行偶合，導入至末端， R^1 、 R^2 及 $R^3 = -OCH_3$ 、 R^4 及 $R^5 = H$ 、 $n = 3$)、苯乙烯含量：28 質量%、乙烯含量 56 質量%)

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

乳化聚合苯乙烯丁二烯橡膠：JSR1500(JSR 股份有限公司製)

<改性液狀二烯系橡膠(B)>

後述製造例 1~12 所得之改性液狀二烯系橡膠及製造例 13~14 所得之液狀二烯系橡膠

<填料(C)>

二氧化矽：ULTRASIL7000GR(Evonik Degussa Japan 製、濕式二氧化矽、平均粒徑 14nm)

<交聯劑(D)>

硫(微粉硫 200 網目、鶴見化學工業股份有限公司製)

<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)

硫化促進劑(3)：NOCCELER TBT-N (大內新興化學工業股份有限公司製)

硫化促進劑(4)：SANCELER NS (三新化學工業股份有限公司製)

硫化促進劑(5)：NOCCELER M (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)

鋅華：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(1)：Si-75(Evonik Degussa Japan 製)

矽烷偶合劑(2)：A-137(Momentive Performance Materials 公司製)

抗老化劑(1)：NOCRAC 6C(大內新興化學工業股份有限公司製)

蠟：SUNTIGHT S(精工化學股份有限公司製)

【0118】

製造例 1：改性液狀二烯系橡膠(B-1)之製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入己烷 1150g 及正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)97.9g，並升溫至 50℃後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成為 50℃，一邊逐次添加丁二烯 1250g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠(B'-1)。

【0119】

接著，在容量 1L 的高壓釜中，加入得到的未改性液狀二烯系橡膠(B'-1)690g，並於 60℃攪拌 3 小時，同時進行氮氣排氣。添加 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)4.9g 與(3-巯基丙基)三甲氧矽烷 26g，於 80℃反應 24 小時，得到改性液狀二烯系橡膠(B-1)。

【 0120】**製造例 2：改性液狀二烯系橡膠(B-2)之製造**

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入己烷 1100g 及正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)204g，並升溫至 50℃後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成為 50℃，一邊逐次添加丁二烯 1300g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠(B'-2)。

【 0121】

接著，在容量 1L 的高壓釜中，加入得到的未改性液狀二烯系橡膠(B'-2)600g，並於 60℃攪拌 3 小時，同時進行氮氣排氣。添加 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)4.3g 與(3-巰基丙基)三乙氧矽烷 110g，於 80℃反應 24 小時，得到改性液狀二烯系橡膠(B-2)。

【 0122】**製造例 3：改性液狀二烯系橡膠(B-3)之製造**

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入己烷 1150g 及正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)97.9g，並升溫至 50℃後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成為 50℃，一邊逐次添加丁二烯 1250g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，

確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃ 真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠(B'-3)。

【0123】

接著，在容量 1L 的高壓釜中，加入得到的未改性液狀二烯系橡膠(B'-3)620g，並於 60℃ 攪拌 3 小時，同時進行氮氣排氣。添加 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)4.4g 與(3-巰基丙基)三甲氧矽烷 94g，於 80℃ 反應 24 小時，得到改性液狀二烯系橡膠(B-3)。

【0124】

製造例 4：改性液狀二烯系橡膠(B-4)之製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入己烷 1150g 及正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)97.9g，並升溫至 50℃ 後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成為 50℃，一邊逐次添加預先調製的丁二烯、異戊二烯之混合物(在高壓罐內混合丁二烯 1000g 與異戊二烯 250g)1250g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃ 真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠(B'-4)。

【0125】

接著，在容量 1L 的高壓釜中，加入得到的未改性液狀二烯系橡膠(B'-4)630g，並於 60℃ 攪拌 3 小時，同時進行氮氣排氣。添加 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)4.3g 與(3-

巰基丙基)三甲氧矽烷 91g，於 80℃反應 24 小時，得到改性液狀二烯系橡膠(B-4)。

【0126】

製造例 5：改性液狀二烯系橡膠(B-5)之製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入環己烷 1660g 及二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)142g，並升溫至 50℃後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成為 50℃，一邊逐次添加四氫呋喃 7.5g、及預先調製的丁二烯、苯乙烯之混合物(在高壓罐內混合丁二烯 720g 與苯乙烯 480g)1200g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠(B'-5)。

【0127】

接著，在容量 1L 的高壓釜中，加入得到的未改性液狀二烯系橡膠(B'-5)630g，並於 60℃攪拌 3 小時，同時進行氮氣排氣。添加 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)2.7g 與(3-巰基丙基)三乙氧矽烷 93g，於 80℃反應 24 小時，得到改性液狀二烯系橡膠(B-5)。

【0128】

製造例 6：改性液狀二烯系橡膠(B-6)之製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入己烷 1150g 及正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)97.9g，並升溫至

50℃後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成爲 50℃，一邊逐次添加丁二烯 1250g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠(B'-6)。

【0129】

接著，在容量 1L 的高壓釜中，加入得到的未改性液狀二烯系橡膠(B'-6)550g，並於 60℃攪拌 3 小時，同時進行氮氣排氣。添加 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)3.9g 與(3-巰基丙基)三甲氧矽烷 166g，於 80℃反應 24 小時，得到改性液狀二烯系橡膠(B-6)。

【0130】

製造例 7：改性液狀二烯系橡膠(B-7)之製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入己烷 1150g 及正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)97.9g，並升溫至 50℃後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成爲 50℃，一邊逐次添加丁二烯 1250g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠(B'-7)。

【0131】

接著，在容量 1L 的高壓釜中，加入得到的未改性液狀二烯系橡膠(B'-7)550g，並於 60℃攪拌 3 小時，同時進行氮氣排氣。添加 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)3.9g 與(3-巰基丙基)三甲氧矽烷 187g，於 80℃反應 24 小時，得到改性液狀二烯系橡膠(B-7)。

【0132】

製造例 8：改性液狀二烯系橡膠(B-8)之製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入己烷 1150g 及正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)97.9g，並升溫至 50℃後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成為 50℃，一邊逐次添加丁二烯 1250g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠(B'-8)。

【0133】

接著，在容量 1L 的高壓釜中，加入得到的未改性液狀二烯系橡膠(B'-8)520g，並於 60℃攪拌 3 小時，同時進行氮氣排氣。添加 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)3.7g 與(3-巰基丙基)三甲氧矽烷 197g，於 80℃反應 24 小時，得到改性液狀二烯系橡膠(B-8)。

【0134】

製造例 9：改性液狀二烯系橡膠(B-9)之製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入己烷 1100g 及正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)204g，並升溫至 50℃後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成為 50℃，一邊逐次添加丁二烯 1300g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠(B'-9)。

【0135】

接著，在容量 1L 的高壓釜中，加入得到的未改性液狀二烯系橡膠(B'-9)280g，並於 60℃攪拌 3 小時，同時進行氮氣排氣。添加 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)2.0g 與(3-巰基丙基)三甲氧矽烷 423g，於 80℃反應 24 小時，得到改性液狀二烯系橡膠(B-9)。

【0136】

製造例 10：改性液狀二烯系橡膠(B-10)之製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入己烷 1150g 及正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)154g，並升溫至 50℃後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成為 50℃，一邊逐次添加 N,N,N',N'-四甲基乙二胺 10g、及丁二烯 1250g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶

液於 70℃ 真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠 (B'-10)。

【0137】

接著，在容量 1L 的高壓釜中，加入得到的未改性液狀二烯系橡膠 (B'-10) 700g，並於 60℃ 攪拌 3 小時，同時進行氮氣排氣。添加 1,1-雙(三級己基過氧化)環己烷 0.2g 與 (3-巰基丙基)三乙氧矽烷 130g，於 105℃ 反應 8 小時，得到改性液狀二烯系橡膠 (B-10)。

【0138】

製造例 11：改性液狀二烯系橡膠 (B-11) 之製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入己烷 1100g 及正丁基鋰 (17 質量%己烷溶液) 204g，並升溫至 50℃ 後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成為 50℃，一邊逐次添加丁二烯 1300g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃ 真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠 (B'-11)。

【0139】

接著，在容量 1L 的高壓釜中，加入得到的未改性液狀二烯系橡膠 (B'-11) 150g，並於 60℃ 攪拌 3 小時，同時進行氮氣排氣。添加 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈) 1.1g 與 (3-巰基丙基)三甲氧矽烷 567g，於 80℃ 反應 24 小時，得到改性液狀二烯系橡膠 (B-11)。

【 0140】

製造例 12：改性液狀二烯系橡膠(B-12)之製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入己烷 1100g 及正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)204g，並升溫至 50℃後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成為 50℃，一邊逐次添加 N,N,N',N'-四甲基乙二胺 18g、及丁二烯 1300g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃真空乾燥 24 小時，得到未改性液狀二烯系橡膠(B'-12)。

【 0141】

接著，在容量 1L 的高壓釜中，加入得到的未改性液狀二烯系橡膠(B'-12)550g，並於 60℃攪拌 3 小時，同時進行氮氣排氣。添加 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)3.9g 與(3-巰基丙基)三甲氧矽烷 166g，於 80℃反應 24 小時，得到改性液狀二烯系橡膠(B-12)。

【 0142】

製造例 13：液狀二烯系橡膠(B-13)之製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入環己烷 1660g 及二級丁基鋰(10.5 質量%環己烷溶液)142g，並升溫至 50℃後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成為 50℃，一邊逐次添加四氫呋喃 5.7g、及預先調製的丁二烯、苯乙烯之混合物(在高壓罐內混合丁二烯 720g 與苯

乙烯 480g)1200g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃ 真空乾燥 24 小時，得到液狀二烯系橡膠 (B-13)。

【 0143 】

製造例 14：液狀二烯系橡膠 (B-14) 之製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，加入己烷 1100g 及正丁基鋰 (17 質量 % 己烷溶液) 204g，並升溫至 50℃ 後，在攪拌條件下，一邊控制聚合溫度成為 50℃，一邊逐次添加丁二烯 1300g，聚合 1 小時。之後添加甲醇使聚合反應終止，得到聚合物溶液。在得到的聚合物溶液中添加水並攪拌，以水清洗聚合物溶液。結束攪拌，確認聚合物溶液相與水相分離後，將水分離。藉由將清洗結束後之聚合物溶液於 70℃ 真空乾燥 24 小時，得到液狀二烯系橡膠 (B-14)。

【 0144 】

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

(重量平均分子量之測定方法)

改性液狀二烯系橡膠 (B) 之 M_w 係利用 GPC (膠體滲透層析) 以標準聚苯乙烯換算分子量求得。測定裝置以及條件係如下所述。

·裝置：TOSOH 股份有限公司製 GPC 裝置「GPC8020」

·分離管柱：TOSOH 股份有限公司製「TSKgelG4000HXL」

·檢測器：TOSOH 股份有限公司製「RI-8020」

·沖提液：四氫呋喃

·沖提液流量：1.0mL/分

·樣本濃度：5mg/10mL

·管柱溫度：40℃

【0145】

(乙烯含量)

將改性液狀二烯系橡膠(B)的乙烯含量，使用日本電子股份有限公司製 $^1\text{H-NMR}$ (500MHz)，以樣本/氘代氯仿=50mg/1mL 的濃度、累計次數 1024 次進行測定。由得到的光譜之來自乙烯化的二烯化合物之雙鍵的峰、及來自未乙烯化的二烯化合物之雙鍵的峰之面積比算出乙烯含量。

【0146】

(玻璃轉移溫度)

將改性液狀二烯系橡膠(B)10mg 採集至鋁鍋，利用示差掃描熱量測定(DSC)，在 10℃/分之升溫速度條件中，測定熱影像，並將 DDSC 之峰頂的值作為玻璃轉移溫度。

【0147】

(38℃的熔融黏度之測定方法)

利用布氏型黏度計(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.製)測定改性液狀二烯系橡膠(B)之 38℃的熔融黏度。

【0148】

(改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數)

改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子的平均官能基數，可由改性液狀二烯系橡膠(B)的官能基之當量(g/eq)與苯乙烯換算之數量平均分子量 M_n 求得。

(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)×(共軛二烯及視需要包含的共軛二烯以外之其它的單體單元的平均分子量)]/(官能基的當量)

【0149】

再者，改性液狀二烯系橡膠(B)的官能基之當量意指鍵結於每 1 個官能基的丁二烯及視需要包含的丁二烯以外之其它的單體之質量。官能基的當量，可使用 $^1\text{H-NMR}$ 或 $^{13}\text{C-NMR}$ ，根據來自官能基之峰與來自聚合物主鏈之峰的面積比算出。再者，來自官能基的峰係指來自烷氧基的峰。

以下將由製造例 1~14 所得之改性液狀二烯系橡膠(B-1)~(B-12)及液狀二烯系橡膠(B-13)~(B-14)的物性總結於表 1。

【0150】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 (wt%)	乙烯含量 (莫耳%)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	熔融黏度(38 $^{\circ}\text{C}$) (Pa $\cdot$ s)	每一分子的 平均官能基數 (個)
改性液狀二烯系橡膠(B-1)	10	100	10	-92	1.7	1
改性液狀二烯系橡膠(B-2)	5	100	20	-92	0.6	2
改性液狀二烯系橡膠(B-3)	10	100	10	-92	1.7	4
改性液狀二烯系橡膠(B-4)	10	80	10	-80	1.7	4
改性液狀二烯系橡膠(B-5)	10	60	30	-29	80	4
改性液狀二烯系橡膠(B-6)	10	100	10	-92	1.7	8
改性液狀二烯系橡膠(B-7)	10	100	10	-92	1.7	9
改性液狀二烯系橡膠(B-8)	10	100	10	-92	1.6	10
改性液狀二烯系橡膠(B-9)	5	100	20	-92	0.5	20
改性液狀二烯系橡膠(B-10)	6	100	65	-46	5	2
改性液狀二烯系橡膠(B-11)	5	100	20	-92	0.4	50
改性液狀二烯系橡膠(B-12)	5	100	75	-35	12	4
液狀二烯系橡膠(B-13)	10	60	30	-29	82	0
液狀二烯系橡膠(B-14)	5	100	20	-92	0.6	0

【0151】

實施例 1~10 及比較例 1~6

根據表 2、3 所記載的摻合比例(質量份)，將固體橡膠(A)、改性液狀二烯系橡膠(B)、填料(C)、TDAE、矽烷偶合劑、鋅華、硬脂酸、蠟、及抗老化劑，各別投入密閉式班布里混合機，使起始溫度成為 60℃、樹脂溫度成為 150℃而混練 6 分鐘後，取出至混合機外並冷卻至室溫。接著，藉由將該混合物再度放入班布里混合機，並添加硫化劑及硫化促進劑，使起始溫度成為 50℃、到達溫度成為 100℃，混練 75 秒鐘而得到橡膠組成物。

【0152】

又，將得到的橡膠組成物壓製成形(160℃、30~50 分鐘)製作硫化橡膠薄片(厚度 2mm)，並基於下述的方法評價潘恩效應、滾動阻力性能、耐磨損性。將其結果示於表 2、3。

再者，各評價的測定方法係如下所述。

【0153】

(潘恩效應)

自實施例及比較例所製作的橡膠組成物之薄片切出長 40mm×寬 5mm 之試驗片，使用 GABO 公司製動態黏彈性測定裝置，測定測定溫度 25℃、應變 0.5%之儲存彈性係數 $E'(0.5\%)$ 、及應變 5.0%之儲存彈性係數 $E'(5.0\%)$ ，算出 $E'(0.5\%)$ 與 $E'(5.0\%)$ 之差(絕對值)。各實施例以及比較例的數值為將表 2 之比較例 1、表 3 之比較例 6 的數值定為 100 時的相對值。數值越小，表示潘恩效應越減少且二氧化矽之分散性越為良好。

【0154】

(滾動阻力性能)

自實施例及比較例所製作的橡膠組成物之薄片切出長 40mm×寬 5mm 之試驗片，使用 GABO 公司製動態黏彈性測定裝置，以測定溫度 60℃、頻率 10Hz、靜態應變 10%、動態應變 2%之條件測定 $\tan\delta$ ，並作為滾動阻力性能的指標。各實施例以及比較例的數值為將表 2 之比較例 1、表 3 之比較例 6 的數值定為 100 時的相對值。再者，數值越小橡膠組成物之滾動阻力性能越良好。

【0155】

(耐磨損性)

依據 JIS K 6264，測定在 10N 負重下、磨損距離 40m 之 DIN 磨損量。表 2 的各實施例以及比較例的數值為在 DIN 磨損量之倒數中將表 2 之比較例 1、表 3 之比較例 6 的數值定為 100 時的相對值。再者，數值越大磨損量越少且耐磨損性為良好。

【0156】表 2

		實施例														比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5					
(A)成分	溶液聚合苯乙烯丁二烯橡胶	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80					
	丁二烯橡胶	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20					
(B)成分	改性液状二烯系橡胶(B-1)	6																		
	改性液状二烯系橡胶(B-2)		6																	
	改性液状二烯系橡胶(B-3)			6																
	改性液状二烯系橡胶(B-4)				6															
	改性液状二烯系橡胶(B-5)					6														
	改性液状二烯系橡胶(B-6)						6													
	改性液状二烯系橡胶(B-7)							6												
	改性液状二烯系橡胶(B-8)								6											
	改性液状二烯系橡胶(B-9)																			
	改性液状二烯系橡胶(B-11)									6		6								
	改性液状二烯系橡胶(B-12)																			
	液状二烯系橡胶(B-13)																			
	液状二烯系橡胶(B-14)																			
(C)成分	二氧化矽	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100					
	TDAE	29	29	29	29	29	29	29	29	29	35	29	29	29	29					
任意成分	矽烷偶合剂(1)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8					
	鋅華	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3					
	硬脂酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5					
	蠟	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2					
	抗老化剂(1)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5					
	硫	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5					
	硫化促進剂(1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35					
	硫化促進剂(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	0.5					
	硫化促進剂(3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5					
	潘恩效應(0.5%E'-5%E' index)	86	82	77	80	95	89	89	90	97	100	104	106	120	112					
滾動阻力性能(60°Ctanδ)(相對值)		92	90	82	84	98	84	85	87	94	100	101	102	107	105					
耐磨損性(相對值)		107	106	108	106	102	108	107	105	103	100	97	96	95	102					

【0157】表 3

			實施例	比較例
			10	6
摻合比例(質量份)	(A)成分	乳化聚合苯乙烯丁二烯橡膠	100	100
	(B)成分	改性液狀二烯系橡膠(B-10)	10	
	(C)成分	二氧化矽	80	80
	任意成分	TDAE	10	10
		矽烷偶合劑(2)	7.3	7.3
		鋅華	3	3
		硬脂酸	2.5	2.5
		抗老化劑(1)	2.5	2.5
		硫	3	3
		硫化促進劑(2)	1.5	1.5
		硫化促進劑(4)	1.8	1.8
		硫化促進劑(5)	0.3	0.3
	潘恩效應(0.5%E'-5%E' index)		90	100
	滾動阻力性能(60°C tan δ)(相對值)		75	100
	耐磨損性(相對值)		134	100

產業上的利用可能性

【0158】

本發明的橡膠組成物，不僅加工性、填料分散性優良，且加入交聯劑等而製成交聯性之橡膠組成物時，自其組成物得到的交聯物中之填料的分散狀態，就爲了提升物性而言爲理想(例如，可見潘恩效應之減少)，且由於會賦予可見耐磨損性之提升等的優異的交聯物，故適合用於輪胎用途、工業用皮帶、工業用橡膠軟管等工業用構件用途等。特別是將交聯物使用於輪胎用途等時，不僅會提升滾動阻力性能，亦可達成操縱安定性之提升，因此爲有用。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

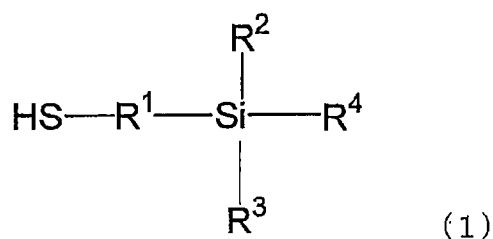
1. 一種橡膠組成物，其係相對於固體橡膠(A)100 質量份，含有 0.1~50 質量份的具有來自下述式(1)所示之矽烷化合物的官能基之改性液狀二烯系橡膠(B)、及 20~200 質量份的填料(C)之橡膠組成物，

該改性液狀二烯系橡膠(B)滿足下述(i)~(iii)：

(i)重量平均分子量(Mw)為 1,000 以上小於 15,000；

(ii)乙烯含量為 70 莫耳%以下；

(iii)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；



(式(1)中， R^1 為碳數 1 至 6 之 2 價伸烷基， 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；但是， R^2 、 R^3 及 R^4 之至少 1 個為甲氧基、乙氧基或苯氧基)。

2. 如請求項 1 之橡膠組成物，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)之 38℃ 的熔融黏度為 0.1~2,000Pa·s。
3. 如請求項 1 或 2 之橡膠組成物，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)為包含異戊二烯及/或丁二烯之單體單元的聚合物。
4. 如請求項 1 或 2 之橡膠組成物，其中該填料(C)為選自於碳黑及二氧化矽之至少 1 種。

- 5.如請求項 4 之橡膠組成物，其中該填料(C)為選自於平均粒徑 5~100nm 的碳黑及平均粒徑 0.5~200nm 的二氧化矽之至少 1 種。
- 6.如請求項 4 之橡膠組成物，其中該填料(C)為二氧化矽，且相對於二氧化矽 100 質量份，含有 0.1~30 質量份的矽烷偶合劑。
- 7.如請求項 1 或 2 之橡膠組成物，其中該固體橡膠(A)為選自於天然橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠及異戊二烯橡膠之 1 種以上。
- 8.如請求項 7 之橡膠組成物，其中該固體橡膠(A)為重量平均分子量 100,000~2,500,000 的苯乙烯丁二烯橡膠。
- 9.如請求項 7 之橡膠組成物，其中該固體橡膠(A)係苯乙烯含量為 0.1~70 質量%的苯乙烯丁二烯橡膠。
- 10.如請求項 1 或 2 之橡膠組成物，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)每一分子所含之來自式(1)所示之矽烷化合物的官能基的平均官能基數為 1~9 個。
- 11.如請求項 1 或 2 之橡膠組成物，其中該改性液狀二烯系橡膠(B)係藉由在未改性之液狀二烯系橡膠(B')中加入自由基觸媒，於 50℃~180℃的反應溫度下，使式(1)所示之該矽烷化合物加成而得到之物質。
- 12.一種交聯物，其係使如請求項 1 至 11 中任一項之橡膠組成物進行交聯。
- 13.一種輪胎，其係於至少一部分使用如請求項 1 至 11 中任一項之橡膠組成物或如請求項 12 之交聯物。