



(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 201938599 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：108107206

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 05 日

(51)Int. Cl.：

C08F8/42 (2006.01)

C08F297/02 (2006.01)

C08L53/00 (2006.01)

C08L9/00 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

C08J3/24 (2006.01)

B60C1/00 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/07 日本

2018-040832

2018/04/05 日本

2018-073362

(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：太田里美 OHTA, SATOMI (JP)；神原浩 KANBARA, HIROSHI (JP)；香田大輔

KODA, DAISUKE (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 85 頁

(54)名稱

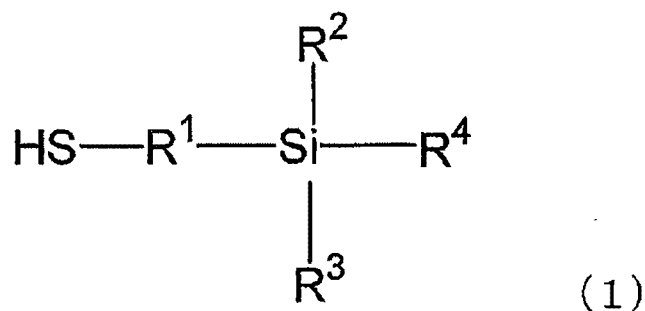
改性液狀二烯系聚合物及橡膠組成物

(57)摘要

本發明提供一種改性液狀二烯系聚合物、包含該改性液狀二烯系聚合物之橡膠組成物及該交聯物、以及一部分使用該組成物或該交聯物的輪胎，該改性液狀二烯系聚合物能獲得由橡膠組成物所得之交聯物中的填料的分散狀態就為了物性提升而言為理想，並且濕地抓地力(wet grip)及耐磨耗性等優異的交聯物。

一種改性液狀二烯系聚合物，其係含有包含丁二烯單元之聚合物嵌段(b'1)或(b"1)及聚合物嵌段(b'2)或(b"2)的液狀二烯系嵌段共聚物經特定的矽烷化合物改性且具有源自該矽烷化合物的官能基之改性液狀二烯系聚合物，並且滿足特定的條件。

特徵化學式：



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)

改性液狀二烯系聚合物及橡膠組成物

【技術領域】

【0001】本發明係關於改性液狀二烯系聚合物及橡膠組成物。

【先前技術】

【0002】以往，藉由對於天然橡膠或苯乙烯丁二烯橡膠等橡膠成分摻合矽石或碳黑等填料而使機械強度提升的橡膠組成物，被廣泛地使用在需要耐磨耗性、機械強度的輪胎用途等。經摻合此填料的橡膠組成物的交聯物中之填料的分散狀態，被指摘可能影響其交聯物的物性(例如，濕地抓地力(wet grip)及耐磨耗性等)。但是，經摻合此填料的橡膠組成物，因橡膠與填料的親和性未必高，又因填料彼此產生相互作用，故有填料的分散性不充分之情形、並非爲了提升交聯物之物性的理想分散狀態之情形。

【0003】作爲提升橡膠組成物中的填料分散性的手段，對使用具有官能基的液狀橡膠之方法進行了各種探討(參照例如專利文獻1及2)。

但是，針對由橡膠組成物所得之交聯物的物性(例如，濕地抓地力及耐磨耗性)，以往技術至今仍有改善的空間。

又，對於此物性的提升，雖有可能與其交聯物中的填料的分散狀態相關，但例如，於所謂充分達到佩恩效應 (Payne effect) 的減低之觀點，以往的技術至今仍有改善的空間，其中該佩恩效應為橡膠組成物中的填料的分散性提升之指標。

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】本發明係有鑑於上述實情而完成者，提供改性液狀二烯系聚合物、包含該改性液狀二烯系聚合物的橡膠組成物及該交聯物、以及一部分使用該組成物或該交聯物的輪胎，其中該改性液狀二烯系聚合物能得到由橡膠組成物所得之交聯物中的填料的分散狀態就為了物性提升而言為理想，並且濕地抓地力及耐磨耗性等優異的交聯物。

用於解決課題的手段

【0006】本發明人等進行專心致志地探討的結果，發現藉由使橡膠組成物中含有特定的改性液狀二烯系聚合物，該特定的改性液狀二烯系聚合物包含對特定的矽烷化合物之反應性不同的二種聚合物嵌段，而由其橡膠組成物所得之交聯物中，填料的分散狀態就為了物性提升

而言為理想，再者，濕地抓地力及耐磨耗性等優異，進而完成本發明。

亦即，本發明係關於以下[1]～[15]。

【0007】[1]一種改性液狀二烯系聚合物(B1)，其係含有包含丁二烯單元之聚合物嵌段(b'1)及聚合物嵌段(b'2)的液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)經下述式(1)所表示之矽烷化合物改性且具有源自該式(1)所表示之矽烷化合物的官能基之改性液狀二烯系聚合物(B1)，並滿足下述(i)～(iv)。

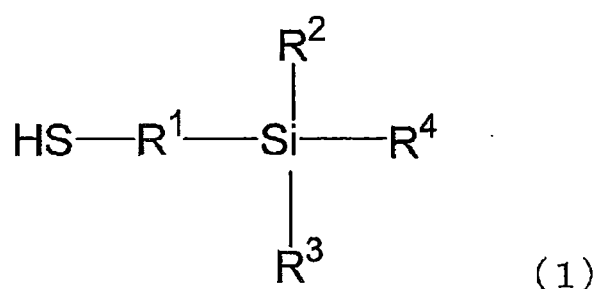
(i)改性液狀二烯系橡膠的重量平均分子量(Mw)為1,000～120,000。

(ii)聚合物嵌段(b'1)的丁二烯單元的乙烯基含量為40～100 莫耳%。

(iii)聚合物嵌段(b'2)包含乙烯基含量為0～25 莫耳%的丁二烯單元。

(iv)每一分子的改性液狀二烯系聚合物(B1)的平均官能基數為1～20個。

【0008】



(式(1)中，R¹為碳數1至6之二價的伸烷基，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。惟， R^2 、 R^3 及 R^4 的至少一個為甲氧基、乙氧基或苯氧基)。

【0009】[2]如[1]所記載之改性液狀二烯系聚合物(B1)，其中改性液狀二烯系聚合物(B1)為直鏈狀的聚合物，聚合物嵌段(b'1)存在於液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)的一末端或兩末端，聚合物嵌段(b'1)所佔的長度為液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)全部鏈長的合計45%以下。

[3]一種改性液狀二烯系聚合物(B2)，其係含有包含丁二烯單元之聚合物嵌段(b"1)及聚合物嵌段(b"2)的液狀二烯系嵌段共聚物(B'2)經前述式(1)所表示之矽烷化合物改性且具有源自該式(1)所表示之矽烷化合物的官能基之改性液狀二烯系聚合物(B2)，並滿足下述(v)～(vii)。

(v)改性液狀二烯系聚合物(B2)的重量平均分子量(Mw)為1,000～120,000。

(vi)聚合物嵌段(b"2)包含選自包含丁二烯以外的共軛二烯單元及芳族乙烯基化合物單元之群組的至少一個單體單元。

(vii)每一分子的改性液狀二烯系聚合物(B2)的平均官能基數為1～20個。

[4]如[3]所記載之改性液狀二烯系聚合物(B2)，其中改性液狀二烯系聚合物(B2)為直鏈狀的聚合物，液狀二烯系嵌段共聚物(B'2)的聚合物嵌段(b"1)存在於一末端或兩末端，聚合物嵌段(b"1)所佔的長度為液狀二烯系嵌段共聚物(B'2)全部鏈長的合計45%以下。

[5]如[1]~[4]中任一項所記載之改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)，其中改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)為直鏈狀的聚合物，改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)中源自矽烷化合物的官能基中，其65%以上存在於從一末端或兩末端起至全部鏈長的合計45%的範圍。

[6]如[1]~[5]中任一項所記載之改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)，其在38℃的熔融黏度為0.1~4,000Pa·s。

【0010】[7]一種橡膠組成物，其含有固態橡膠(A)100質量份、如[1]~[6]中任一項所記載之改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)0.1~50質量份、及填料(C)20~200質量份。

[8]如[7]所記載之橡膠組成物，其中前述填料(C)係選自碳黑及矽石之至少一種。

[9]如[8]所記載之橡膠組成物，其中前述填料(C)係選自平均粒徑5~100nm的碳黑及平均粒徑為0.5~200nm的矽石之至少一種。

[10]如[8]或[9]所記載之橡膠組成物，其中前述填料(C)包含矽石，相對於矽石100質量份，含有0.1~30質量份之矽烷偶合劑。

[11]如[7]~[10]中任一項所記載之橡膠組成物，其中前述固態橡膠(A)係選自天然橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠及異戊二烯橡膠之至少一種。

[12]如[11]所記載之橡膠組成物，其中前述固態橡膠(A)係重量平均分子量為100,000~2,500,000的苯乙烯丁二烯橡膠。

[13]如[11]或[12]所記載之橡膠組成物，其中前述固態橡膠(A)係苯乙烯含量為 0.1～70 質量%的苯乙烯丁二烯橡膠。

[14]一種交聯物，其係使如[7]～[13]中任一項所記載之橡膠組成物交聯而成。

[15]一種輪胎，其至少一部分使用如[7]～[13]中任一項所記載之橡膠組成物或如[14]所記載之交聯物。

發明效果

【0011】藉由本發明所得之由含有特定的改性液狀二烯系聚合物之橡膠組成物所得的交聯物，填料的分散狀態對於物性提升為理想，再者濕地抓地力、耐磨耗性等優異。又，該組成物或交聯物對於例如輪胎為有用。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

用於實施發明的形態

【0012】

[改性液狀二烯系聚合物]

本發明的改性液狀二烯系聚合物係含有包含丁二烯單元之聚合物嵌段及與其不同之聚合物嵌段的未改性液狀二烯系嵌段共聚物經前述式(1)所表示之矽烷化合物改性的聚合物，其聚合物具有源自前述式(1)所表示之矽烷化合物的官能基，再者必須滿足特定的條件。

【0013】以下，將本發明的改性液狀二烯系聚合物統稱為改性液狀二烯系聚合物(B)，又，亦將成為其原料之

未改性液狀二烯系嵌段共聚物統稱為未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B')，將式(1)所表示之矽烷化合物稱為矽烷化合物(1)。由特定的未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B')所得之本發明的改性液狀二烯系聚合物(B)具有所期望的物性，其理由可認為在於未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B')所含之二種聚合物嵌段間的矽烷化合物(1)的反應性差異。

【0014】

[未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B')]

以下，針對成為改性液狀二烯系聚合物(B)的原料之未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B')進行說明。作為未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B')，可列舉例如下述的未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)及未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'2)。

【0015】

[未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)]

為本發明的改性液狀二烯系聚合物(B)的第一態樣之改性液狀二烯系聚合物(B1)，係將含有包含丁二烯單元之聚合物嵌段(b'1)及聚合物嵌段(b'2)的未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)藉由矽烷化合物(1)而改性，具有源自矽烷化合物(1)的官能基，並且滿足下述(i)～(iv)。

(i)改性液狀二烯系橡膠(B1)的重量平均分子量(Mw)為 1,000～120,000。

(ii)聚合物嵌段(b'1)的丁二烯單元的乙烯基含量為 40～100 莫耳%。

(iii) 聚合物嵌段 (b'2) 包含乙烯基含量為 0~25 莫耳 % 的丁二烯單元。

(iv) 每一分子的改性液狀二烯系聚合物 (B1) 的平均官能基數為 1~20 個。

【0016】此改性液狀二烯系聚合物 (B1) 的原料為未改性液狀二烯系嵌段共聚物 (B'1)，含有聚合物嵌段 (b'1) 及聚合物嵌段 (b'2)。

【0017】聚合物嵌段 (b'1) 包含乙烯基含量為 40~100 莫耳 % 的丁二烯單元。乙烯基含量在特定範圍的丁二烯單元，係對於矽烷化合物 (1) 的反應性優異。

【0018】本發明中，所謂「乙烯基含量」，意指成為對象之部分 (例如，聚合物嵌段、液狀二烯系橡膠整體) 所含之丁二烯單元、丁二烯單元以外的共軛二烯單元的合計 100 莫耳 % 中，進行 1,2-鍵結、3,4-鍵結的共軛二烯單元 (以 1,4-鍵結以外者進行鍵結的共軛二烯單元) 的合計莫耳 %。乙烯基含量可使用 $^1\text{H-NMR}$ ，由源自以 1,2-鍵結、3,4-鍵結進行鍵結之共軛二烯單元的峰 (peak) 與源自以 1,4-鍵結進行鍵結之共軛二烯單元的峰之面積比而算出。

【0019】聚合物嵌段 (b'1) 所含之丁二烯單元的乙烯基含量為 40~100 莫耳 %。藉由乙烯基含量在此範圍，而與式 (1) 所表示之矽烷化合物的反應性高，變得容易在聚合物嵌段 (b'1) 中導入複數的官能基。從更提高與式 (1) 所表示之矽烷化合物的反應性、可更容易導入複數的官能基之點來看，較佳為 50~100 莫耳 %，更佳為 55~100 莫耳 %，再佳為 60~100 莫耳 %。

【0020】聚合物嵌段(b'1)的丁二烯單元等共軛二烯單元的乙烯基含量，可藉由例如製作聚合物嵌段(b'1)之際所使用的溶劑種類、因應需要所使用的極性化合物、控制聚合溫度等而設為所期望的值。

【0021】聚合物嵌段(b'1)的丁二烯單元的含量，從與式(1)所表示之矽烷化合物的反應性高、可容易在聚合物嵌段(b'1)中導入複數的官能基之點來看，相對於聚合物嵌段(b'1)的全部單體單元，較佳為 50～100 質量%，更佳為 60～100 質量%，再佳為 70～100 質量%，亦可為實質上 100 質量%。

【0022】聚合物嵌段(b'1)亦可包含其他單體單元。作為其他單體，可列舉例如丁二烯以外的共軛二烯、芳族乙烯基化合物等。

【0023】作為丁二烯以外的共軛二烯，可列舉例如：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(1,3,7-octatriene)、月桂油烯、及氯丁二烯等。在丁二烯以外的共軛二烯之中，較佳為異戊二烯。此外，在聚合物嵌段(b'1)中包含丁二烯以外的共軛二烯單元作為其他單體單元之情形中，丁二烯以外的共軛二烯單元的乙烯基含量較佳為 40～100 莫耳%，更佳為 50～100 莫耳%，再佳為 55～100 莫耳%，特佳為 60～100 莫耳%。

【0024】作為芳族乙烯基化合物，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、及二烯基苯等。在此等芳族乙烯基化合物之中，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、及 4-甲基苯乙烯。

【0025】上述聚合物嵌段(b'1)中之丁二烯單元以外的其他單體單元的含量，較佳為 50 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，再佳為 30 質量%以下，亦可為 0 質量%。

【0026】此外，未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)，可包含一個聚合物嵌段(b'1)，亦可包含二個以上。又，包含複數個聚合物嵌段(b'1)之情形，其聚合物嵌段(b'1)的特性(例如，單體單元的種類、單體單元組成、聚合物嵌段的長度等)可相同亦可不同。

【0027】聚合物嵌段(b'2)包含乙烯基含量為 0~25 莫耳%的丁二烯單元。乙烯基含量在特定範圍的丁二烯單元(b'2)，相較於聚合物嵌段(b'1)，與矽烷化合物(1)的反應性被抑制。

【0028】聚合物嵌段(b'2)所含之丁二烯單元的乙烯基含量，從與式(1)所表示之矽烷化合物的反應性抑制等之點來看，較佳為 0~20 莫耳%，更佳為 0~15 莫耳%，再佳為 0~10 莫耳%。

【0029】聚合物嵌段(b'2)的丁二烯單元等共軛二烯單元的乙烯基含量，可藉由例如製作聚合物嵌段(b'2)之際所使用的溶劑種類、因應需要所使用的極性化合物、控制聚合溫度等而設為所期望的值。

【0030】聚合物嵌段(b'2)的丁二烯單元的含量，從改善包含改性液狀二烯系聚合物(B1)之橡膠組成物的交聯物在 DIN 磨耗試驗中的耐磨耗性之點來看，相對於聚合物嵌段(b'2)的全部單體單元，較佳為 50～100 質量%，更佳為 60～100 質量%，再佳為 70～100 質量%，亦可為實質上 100 質量%。

【0031】聚合物嵌段(b'2)亦可包含其他單體單元。作為其他單體，可列舉例如丁二烯以外的共軛二烯、芳族乙烯基化合物等。

【0032】丁二烯以外的共軛二烯的具體例，與可成為聚合物嵌段(b'1)的其他單體單元之丁二烯以外的共軛二烯相同。在丁二烯以外的共軛二烯之中，較佳為異戊二烯。此外，在聚合物嵌段(b'2)中包含丁二烯以外的共軛二烯單元作為其他單體單元之情形中，丁二烯以外的共軛二烯單元的乙烯基含量，較佳為 0～25 莫耳%，更佳為 0～20 莫耳%，再佳為 0～15 莫耳%，特佳為 0～10 莫耳%。

【0033】芳族乙烯基化合物的具體例，與可成為聚合物嵌段(b'1)的其他單體單元之芳族乙烯基化合物相同。在此等芳族乙烯基化合物之中，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、及 4-甲基苯乙烯。

【0034】上述聚合物嵌段(b'2)中之丁二烯單元以外的其他單體單元的含量，較佳為 50 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，再佳為 30 質量%以下，亦可為 0 質量%。

【0035】此外，未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)，可包含一個聚合物嵌段(b'2)，亦可包含二個以上。又，包含複數個聚合物嵌段(b'2)之情形，其聚合物嵌段(b'2)的特性(例如，單體單元的種類、單體單元組成、聚合物嵌段的長度等)可相同亦可不同。

【0036】未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)亦可具有聚合物嵌段(b'1)及(b'2)以外的聚合物嵌段(b'3)。作為可成為聚合物嵌段(b'3)所含之單體單元的單體，可列舉例如丁二烯以外的共軛二烯、芳族乙烯基化合物。此等化合物的具體例，與可成為聚合物嵌段(b'1)的其他單體單元之丁二烯以外的共軛二烯及芳族乙烯基化合物相同。此外，包含複數個聚合物嵌段(b'3)之情形，聚合物嵌段(b'3)的特性(例如，單體單元的種類、單體單元組成、聚合物嵌段的長度等)可相同亦可不同。

【0037】從與矽石的相互作用等之點來看，期望將所得之改性液狀二烯系聚合物作成直鏈狀的聚合物。從製作直鏈狀的改性液狀二烯系聚合物之點來看，未改性嵌段共聚物(B'1)較佳為直鏈狀的嵌段共聚物。

【0038】未改性嵌段共聚物(B'1)中，較佳為聚合物嵌段(b'1)存在於液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)的一末端或兩末端。藉由聚合物嵌段(b'1)存在於未改性嵌段共聚物(B'1)的末端，而所得之改性液狀二烯系聚合物(B1)所含

之源自矽烷化合物(1)的官能基，變得偏向存在於此末端部分的聚合物嵌段，例如，在使用改性液狀二烯系聚合物(B1)作為後述之橡膠組成物的一成分之情形中，有與填料的親和性更提高、使包含改性液狀二烯系聚合物(B1)之橡膠組成物的交聯物的耐磨耗性提升之傾向。

【0039】聚合物嵌段(b'1)所佔之長度，較佳為未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)全部鏈長的合計 45%以下，更佳為合計 40%以下，再佳為合計 30%以下，特佳為合計 25%以下。將此種未改性液狀嵌段共聚物(B'1)作為原料而得之改性液狀二烯系聚合物(B1)，例如，在使用改性液狀二烯系聚合物(B1)作為後述之橡膠組成物的一成分之情形中，因可區別與固態橡膠的親和性高之部分、及與填料的親和性高之部分的位置，故有改性液狀二烯系聚合物(B1)與固態橡膠的親和性及改性液狀二烯系聚合物(B1)與填料的親和性更提高、使包含改性液狀二烯系聚合物(B1)之橡膠組成物的交聯物的耐磨耗性提升之傾向。於此，所謂「全部鏈長的合計 X%的範圍」，意指在聚合物整體之中包含複數的聚合物嵌段(b'1)之情形中，其合計之聚合物嵌段的鏈長為 X%。嵌段共聚物中的聚合物嵌段所佔之長度，可由 $^1\text{H-NMR}$ 測定算出各個嵌段共聚物所含之各單體單元的數，將嵌段共聚物的主鏈中之碳-碳單鍵的鍵長假定為 150pm、將碳-碳雙鍵的鍵長假定為 135pm、將鍵角假定為 120° 並進行計算，藉此而求得。

【0040】作為未改性嵌段共聚物(B'1)的鍵結形態，在將聚合物嵌段(b'1)設為「b'1」、將聚合物嵌段(b'2)設為「b'2」時，較佳為下述通式所表示之直鏈狀二嵌段共聚物、及直鏈狀三嵌段共聚物。

直鏈狀二嵌段共聚物：b'1-b'2

直鏈狀三嵌段共聚物：b'1-b'2-b'1

【0041】其中，使用直鏈狀二嵌段共聚物之情形，所得之交聯物的耐磨耗性變得更良好。其理由的詳細雖不明，但可認為係因為若使用二嵌段共聚物，則從矽石表面上的矽醇基與改性液狀二烯系橡膠(B1)的鍵結點起延伸的聚合物鏈長度會變長，在對為包含改性液狀二烯系聚合物(B1)之橡膠組成物的交聯物之橡膠整體施加應變之際，可防止對鍵結點的應力集中。又，使用直鏈狀三嵌段共聚物之情形，包含改性液狀二烯系聚合物(B1)之橡膠組成物的交聯物的滾動阻力性能變得更良好。其理由的詳細雖不明，但可認為係因為若使用三嵌段共聚物，則從矽石表面上的矽醇基與改性液狀二烯系橡膠(B1)的鍵結點起延伸的聚合物鏈長度會變短，所得之交聯物的能量損失減少， $\tan\delta$ 變小。

【0042】從所得之改性液狀二烯系橡膠的特性變得更優異之點等來看，較佳為未改性直鏈狀嵌段共聚物(B'1)中的聚合物嵌段(b'1)的含量為 0.05 質量%～45 質量%且聚合物嵌段(b'2)的含量為 55 質量%～99.95 質量%，更佳為聚合物嵌段(b'1)的含量為 0.05 質量%～40 質量%且聚合物嵌段(b'2)的含量為 60 質量%～99.95 質量%。未改性

直鏈狀嵌段共聚物(B'1)中的聚合物嵌段(b'1)及(b'2)的含量可藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定等而求得。此外，在未改性直鏈狀嵌段共聚物(B'1)中包含複數的聚合物嵌段(b'1)之情形中，上述聚合物嵌段(b'1)的含量意指未改性直鏈狀嵌段共聚物(B'1)所含之全部聚合物嵌段(b'1)的合計量(關於聚合物嵌段(b'2)的含量，亦相同)。

【0043】

[未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'2)]

為本發明的改性液狀二烯系聚合物(B)的第二態樣之改性液狀二烯系聚合物(B2)，係將含有包含丁二烯單元之聚合物嵌段(b"1)及聚合物嵌段(b"2)的未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'2)藉由矽烷化合物(1)而改性，具有源自矽烷化合物(1)的官能基，並且滿足下述(v)~(vii)。

(v)改性液狀二烯系聚合物(B2)的重量平均分子量(Mw)為 1,000 ~ 120,000。

(vi)聚合物嵌段(b"2)包含選自包含丁二烯以外的共軛二烯單元及芳族乙烯基化合物單元之群組的至少一個單體單元。

(vii)每一分子的改性液狀二烯系聚合物(B2)的平均官能基數為 1 ~ 20 個。

【0044】此改性液狀二烯系聚合物(B2)的原料為未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'2)，含有聚合物嵌段(b"1)及聚合物嵌段(b"2)。

【0045】聚合物嵌段(b"1)包含丁二烯單元。聚合物嵌段(b"1)，相較於聚合物嵌段(b"2)，對於矽烷化合物(1)的反應性優異。

【0046】聚合物嵌段(b"1)的丁二烯單元的含量，從與式(1)所表示之矽烷化合物的反應性高、可容易在聚合物嵌段(b"1)中導入複數的官能基之點來看，相對於聚合物嵌段(b"1)的全部單體單元，較佳為 50～100 質量%，更佳為 60～100 質量%，再佳為 70～100 質量%，亦可為實質上 100 質量%。

【0047】聚合物嵌段(b"1)所含之丁二烯單元的乙烯基含量，從與式(1)所表示之矽烷化合物的反應性高、可容易在聚合物嵌段(b"1)中導入複數的官能基之點來看，較佳為 1～80 莫耳%，更佳為 10～80 莫耳%，再佳為 25～80 莫耳%，特佳為 30～80 莫耳%。

【0048】聚合物嵌段(b"1)的丁二烯單元等共軛二烯單元的乙烯基含量，可藉由例如製作聚合物嵌段(b"1)之際所使用的溶劑種類、因應需要所使用的極性化合物、控制聚合溫度等而設為所期望的值。

【0049】聚合物嵌段(b"1)亦可包含其他單體單元。作為其他單體，可列舉例如丁二烯以外的共軛二烯、芳族乙烯基化合物等。

【0050】丁二烯以外的共軛二烯的具體例，與可成為未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)的聚合物嵌段(b'1)的其他單體單元之丁二烯以外的共軛二烯相同。在丁二烯以外的共軛二烯之中，較佳為異戊二烯。此外，在聚合物嵌段(b"1)中包含丁二烯以外的共軛二烯單元作為其他單體單元之情形中，丁二烯以外的共軛二烯單元的乙烯基含量，較佳為 1～80 莫耳%，更佳為 10～80 莫耳%，再佳為 25～80 莫耳%，特佳為 30～80 莫耳%。

【0051】芳族乙烯基化合物的具體例，與可成爲未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)的聚合物嵌段(b'1)的其他單體單元之芳族乙烯基化合物相同。在此等芳族乙烯基化合物之中，較佳爲苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、及 4-甲基苯乙烯。

【0052】上述聚合物嵌段(b"1)中之丁二烯單元以外的其他單體單元的含量，較佳爲 50 質量%以下，更佳爲 40 質量%以下，再佳爲 30 質量%以下，亦可爲 0 質量%。

【0053】此外，未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'2)可包含一個聚合物嵌段(b"1)，亦可包含二個以上。又，包含複數個聚合物嵌段(b"1)之情形，其聚合物嵌段(b"1)的特性(例如，單體單元的種類、單體單元組成、聚合物嵌段的長度等)可相同亦可不同。

【0054】聚合物嵌段(b"2)包含選自包含丁二烯以外的共軛二烯單元及芳族乙烯基化合物單元之群組的至少一個單體單元。聚合物嵌段(b"2)，相較於聚合物嵌段(b"1)，對於矽烷化合物(1)的反應性被抑制。

【0055】丁二烯以外的共軛二烯的具體例，與可成爲聚合物嵌段(b"1)的其他單體單元之丁二烯以外的共軛二烯相同。在丁二烯以外的共軛二烯之中，較佳爲異戊二烯。此外，在聚合物嵌段(b"2)中包含共軛二烯單元作爲其他單體單元之情形中，其乙烯基含量較佳爲 0~60 莫耳%，更佳爲 0~50 莫耳%，再佳爲 0~45 莫耳%，特佳爲 0~40 莫耳%。

【0056】芳族乙烯基化合物的具體例，與可成為聚合物嵌段(b"1)的其他單體單元之芳族乙烯基化合物相同。在此等芳族乙烯基化合物之中，較佳為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、及4-甲基苯乙烯。

【0057】聚合物嵌段(b"2)的選自包含丁二烯以外的共軛二烯單元及芳族乙烯基化合物單元之群組的至少一個單體單元的含量，從與式(1)所表示之矽烷化合物的反應性抑制等之點來看，相對於聚合物嵌段(b"2)的全部單體單元，較佳為50~100質量%，更佳為60~100質量%，再佳為70~100質量%，亦可為實質上100質量%。

【0058】此外，未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'2)可包含一個聚合物嵌段(b"2)，亦可包含二個以上。又，包含複數個聚合物嵌段(b"2)之情形，其聚合物嵌段(b"2)的特性(例如，單體單元的種類、單體單元組成、聚合物嵌段的長度等)，可相同亦可不同。

【0059】從與矽石的相互作用等之點來看，期望將所得之改性液狀二烯系聚合物作成直鏈狀的聚合物。從製作直鏈狀的改性液狀二烯系聚合物之點來看，未改性嵌段共聚物(B'2)較佳為直鏈狀的嵌段共聚物。

【0060】未改性嵌段共聚物(B'2)中，較佳為聚合物嵌段(b"1)存在於液狀二烯系嵌段共聚物(B'2)的一末端或兩末端。藉由聚合物嵌段(b"1)存在於未改性嵌段共聚物(B'2)的末端，而所得之改性液狀二烯系聚合物(B2)所含之源自矽烷化合物(1)的官能基，變得偏向存在於此末端部分的聚合物嵌段，例如，在使用改性液狀二烯系聚合

物(B2)作為後述之橡膠組成物的一成分之情形中，有與填料的親和性更提高、使其橡膠組成物的交聯物的耐磨耗性提升之傾向。

【0061】聚合物嵌段(b"1)所佔之長度，較佳為未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'2)全部鏈長的合計 45%以下，更佳為合計 30%以下，再佳為合計 20%以下，特佳為合計 15%以下。將此種未改性液狀嵌段共聚物(B'2)作為原料而得之改性液狀二烯橡膠(B2)，例如，在使用改性液狀二烯系聚合物(B2)作為後述之橡膠組成物的一成分之情形中，因可區別與固態橡膠的親和性高之部分、及與填料的親和性高之部分的位置，故有改性液狀二烯系聚合物(B2)與固態橡膠的親和性及改性液狀二烯系聚合物(B2)與填料的親和性更提高、使包含改性液狀二烯系聚合物(B2)之橡膠組成物的交聯物的耐磨耗性提升之傾向。

【0062】作為未改性嵌段共聚物(B'2)的鏈結形態，在將聚合物嵌段(b"1)設為「b"1」、將聚合物嵌段(b"2)設為「b"2」時，較佳為下述通式所表示之直鏈狀二嵌段共聚物、及直鏈狀三嵌段共聚物。

直鏈狀二嵌段共聚物：b"1-b"2

直鏈狀三嵌段共聚物：b"1-b"2-b"1

【0063】其中，使用直鏈狀二嵌段共聚物之情形，所得之交聯物的耐磨耗性變得更良好。其理由的詳細雖不明，但可認為係因為若使用二嵌段共聚物，則從矽石表面上的矽醇基與改性液狀二烯系橡膠(B2)的鏈結點起延

伸的聚合物鏈長度會變長，在對為包含改性液狀二烯系聚合物(B2)之橡膠組成物的交聯物之橡膠整體施加應變之際，可防止對鍵結點的應力集中。又，使用直鏈狀三嵌段共聚物之情形，包含改性液狀二烯系聚合物(B2)之橡膠組成物的交聯物的滾動阻力性能變得更良好。其理由的詳細雖不明，但可認為係因為若使用三嵌段共聚物，則從矽石表面上的矽醇基與改性液狀二烯系橡膠(B2)的鍵結點起延伸的聚合物鏈長度會變短，所得之交聯物的能量損失減少， $\tan\delta$ 變小。

【0064】從所得之改性液狀二烯系橡膠的特性變得更優異之點等來看，較佳為未改性直鏈狀嵌段共聚物(B'2)中的聚合物嵌段(b"1)的含量為 0.05 質量%~45 質量%且聚合物嵌段(b"2)的含量為 55 質量%~99.95 質量%，更佳為聚合物嵌段(b"1)的含量為 0.05 質量%~30 質量%且聚合物嵌段(b"2)的含量為 70 質量%~99.95 質量%，再佳為聚合物嵌段(b"1)的含量為 0.05 質量%~20 質量%且聚合物嵌段(b"2)的含量為 80 質量%~99.95 質量%。未改性直鏈狀嵌段共聚物(B'2)中的聚合物嵌段(b"1)及(b"2)的含量，可藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定等而求得。此外，在未改性直鏈狀嵌段共聚物(B'2)中包含複數的聚合物嵌段(b"1)之情形中，上述聚合物嵌段(b"1)的含量意指未改性直鏈狀嵌段共聚物(B'2)所含之全部聚合物嵌段(b"1)的合計量(關於聚合物嵌段(b"2)的含量，亦相同)。

【0065】上述未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)的製造方法並未特別限制，但較佳為將共軛二烯及

因應需要所包含之共軛二烯以外的其他單體，藉由溶液聚合法而進行製造。若根據溶液聚合法，則未改性嵌段共聚物(B'1)或(B'2)可藉由將各聚合物嵌段進行逐次聚合而容易地製造。

【0066】作為上述溶液聚合法，可應用周知或依據周知的方法。例如，在溶劑中，使用威格勒(Ziegler)系觸媒、茂金屬系觸媒、可陰離子聚合的活性金屬或活性金屬化合物，因應需要在極性化合物的存在下，將包含共軛二烯的單體進行聚合。

【0067】作為溶劑，可列舉例如：正丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、正庚烷、異辛烷等脂族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷等脂環烴；苯、甲苯、二甲苯等芳族烴等。

【0068】作為可陰離子聚合的活性金屬，可列舉例如：鋰、鈉、鉀等鹼金屬；鈹、鎂、鈣、鋇、鋇等鹼土金屬；鐳、釷等鐳系元素系稀土金屬等。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。

【0069】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(dilithiomethane)、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；鈉萘、鉀萘等。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。

【0070】有機鹼金屬化合物的使用量，可因應未改性嵌段共聚物(B'1)或(B'2)及改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的熔融黏度、分子量等而適當設定，但相對於包含共軛二烯之全部單體 100 質量份，通常以 0.01~3 質量份的量使用。

【0071】上述有機鹼金屬化合物，亦可與二丁胺、二己胺、二苳胺等二級胺進行反應，而作為有機鹼金屬鹽胺來使用。

【0072】極性化合物在陰離子聚合中通常不使反應失活，能用於調整共軛二烯部位的微結構(例如，乙烯基含量)。作為極性化合物，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；四甲基伸乙二胺、三甲基胺等三級胺；鹼金屬烷氧化物、膦化合物等。極性化合物，相對於有機鹼金屬化合物 1 莫耳，通常係以 0.01~1000 莫耳的量使用。

【0073】溶液聚合的溫度，通常為 -80~150℃ 的範圍，較佳為 0~100℃ 的範圍，更佳為 10~90℃ 的範圍。聚合方式可為分批式或者連續式之任一者。

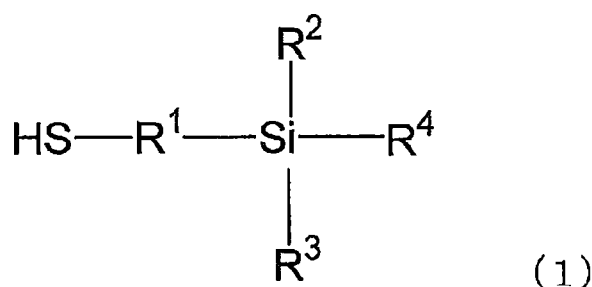
【0074】聚合反應可藉由聚合終止劑的添加而終止。作為聚合終止劑，可列舉例如甲醇、異丙醇等醇。將所得之聚合反應液注入甲醇等不良溶劑而使未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)析出，或者以水清洗聚合反應液，分離後，藉由乾燥而可分離上述未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)。

如此所得之未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)，可直接(以未被氫化的狀態)進行後述之利用源自式(1)所表示之矽烷化合物的官能基之改性，但亦可在將其液狀二烯系橡膠中所含之不飽和鍵的至少一部分氫化後進行改性。

【0075】又，上述未改性的未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)，從以更佳狀態使後述之源自式(1)所表示之矽烷化合物的官能基的特性發揮之點來看，較佳的一態樣為未被官能基(例如，羥基等)改性。藉由未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)未被其他官能基改性，而有所得之改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的穩定性更優異的傾向。又，有改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)所含之源自式(1)所表示之矽烷化合物的官能基之對填料(例如矽石)的相互作用(例如反應性)更優異的傾向。

【0076】上述未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)係藉由源自下述式(1)所表示之矽烷化合物(以下，亦稱為矽烷化合物(1))的官能基而改性，並可使用作為改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)。

【0077】



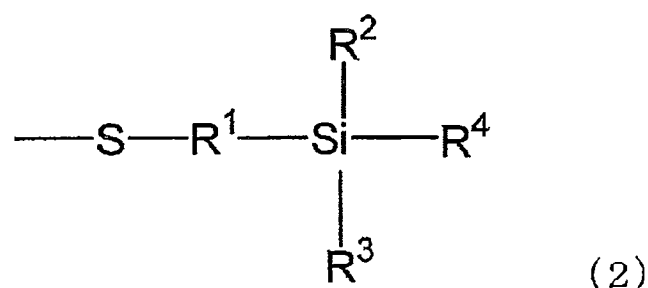
上述式(1)中， R^1 為碳數 1 至 6 之二價的伸烷基。作為二價的碳數 1~6 的伸烷基，可列舉例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基。 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地表示甲氧基、乙氧基、苯氧基、甲基、乙基或苯基。惟， R^2 、 R^3 及 R^4 的至少一個為甲氧基、乙氧基或苯氧基。

【0078】作為上述矽烷化合物(1)，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一種，亦可併用二種以上。

【0079】矽烷化合物(1)的巰基(-SH)係與未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)所含之碳-碳不飽和鍵進行自由基加成反應，藉此可獲得具有源自矽烷化合物(1)的官能基，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聚合物(B1)或(B2)。在此自由基加成反應之際，在未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)之情形中，推定與聚合物嵌段(b'1)所含有之進行1,2-鍵結的丁二烯單元所含之碳-碳不飽和鍵優先引起自由基加成反應；在未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'2)之

情形中，推定與聚合物嵌段(b"1)所含有之丁二烯單元，特別是進行 1,2-鍵結的丁二烯單元所含之碳-碳不飽和鍵優先引起自由基加成反應。其結果，可獲得源自矽烷化合物(1)之官能基已偏向存在化於聚合物鏈中的特定位置的改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)。

【0080】



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。

【0081】源自矽烷化合物(1)的官能基之每一分子的改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的平均官能基數為 1～20 個，較佳為 1～15 個，更佳為 1～10 個，再佳為 1～9 個，特佳為 1～4 個。在平均官能基數小於 1 之情形中，使用改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)作為後述之橡膠組成物的一成分時，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，在由其橡膠組成物而得之交聯物中，有所期望的物性沒有提升之情形，例如，有未充分獲得佩恩效應的減低之情形。另一方面，在平均官能基數大於 20 之情形中，改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)所含之官能基的偏向存在程度變低，由其橡膠組成物而得之交聯物亦有所期望的物性沒有提升且惡

化之傾向，例如，有未見到佩恩效應的減低且耐磨耗性亦惡化之傾向。其詳細的機制雖不明，但推定藉由在改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)中導入適當量的官能基，而改性液狀二烯系聚合物變得容易在填料(C)附近集中，填料(C)的補強效果變大，導致所得之交聯物的耐磨耗性提升。又，推定藉由經由改性液狀聚合物(B1)或(B2)，而固態橡膠(A)與填料(C)的親和性提升，就爲了所得之交聯物的物性表現而言，橡膠組成物中的填料(C)的分散狀態變得理想，例如，改善分散性。另一方面，作爲改性液狀二烯系聚合物，若其官能基數變得過大，則因吸附於填料(C)的改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)彼此的相互作用，就爲了所得之交聯物的物性表現而言，橡膠組成物中的填料(C)的分散狀態無法成爲理想的狀態，例如有會使填料(C)凝聚之情形，推定改性液狀二烯系聚合物無助於固態橡膠與填料(C)的親和性提升。從可獲得提升耐磨耗性的交聯物、提升滾動阻力性能的輪胎之點來看，源自矽烷化合物(1)的官能基之每一分子的改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的平均官能基數較佳爲 1～9 個。

【0082】每一分子的改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的平均官能基數，可由改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)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)×(共軛二烯及因應需要所包

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)

【0083】此外，改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的官能基的當量，意指每一個的官能基所鍵結之共軛二烯及因應需要所包含之共軛二烯以外的其他單體的質量。官能基的當量，可使用 $^1\text{H-NMR}$ 或 $^{13}\text{C-NMR}$ ，由源自官能基的峰與源自聚合物主鏈的峰之面積比而算出。此外，所謂源自官能基的峰，係指源自烷氧基的峰。

【0084】改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)中之矽烷化合物(1)的加成量，相對於未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)100 質量份，較佳為 1~60 質量份，更佳為 1~50 質量份，再佳為 1~40 質量份。在所加成之改性化合物量多於 60 質量份之情形中，缺乏填料(C)的分散性效果，有所得之交聯物的所期望物性未提升之傾向，例如佩恩效應無法充分縮小之傾向，又有耐磨耗性亦降低之傾向。在低於 1 質量份之情形中，缺乏填料(C)的分散性效果，就為了所得之交聯物的物性表現而言，填料(C)的分散狀態有無法成為理想之傾向，例如無法充分獲得佩恩效應的減低效果之傾向。此外，改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)中所加成之矽烷化合物(1)的加成量，例如，可使用核磁共振分光法等各種分析設備而求得。

【0085】使矽烷化合物(1)加成至未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)的方法並未被特別限定，可採用例如：在未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)中，

添加矽烷化合物(1)，進一步因應需要添加自由基觸媒，而在有機溶劑的存在下或不存在下進行加熱的方法。所使用之自由基產生劑並無特別限制，通常可使用市售的有機過氧化物、偶氮系化合物、過氧化氫等。

【0086】作為上述有機過氧化物，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(三級丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(三級丁基過氧)環己烷、1,1-雙(三級己基過氧)環己烷、2,2-雙(三級丁基過氧)丁烷、氫過氧化三級丁基、氫過氧化異丙苯、氫過氧化二異丙基苯、氫過氧化對蓋烷、2,5-二氫過氧化 2,5-二甲基己烷、氫過氧化 1,1,3,3-四甲基丁基、過氧化二-三級丁基、過氧化三級丁基異丙苯基、過氧化二異丙苯基、雙(三級丁基過氧異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧)己烷、過氧化 2,5-己醯基、過氧化月桂醯基、過氧丁二酸、過氧化苯甲醯基及其取代物、過氧化 2,4-二氯苯甲醯基、過氧化間甲苯甲醯基、過氧二碳酸二異丙酯、三級丁基-2-乙基己酸酯、過氧二碳酸二-2-乙基己酯、過氧碳酸二甲氧基異丙酯、過氧二碳酸二(3-甲基-3-甲氧基丁酯)、過氧乙酸三級丁酯、過氧三甲基乙酸三級丁酯、過氧新癸酸三級丁酯、過氧辛酸三級丁酯、過氧 3,3,5-三甲基己酸三級丁酯、過氧月桂酸三級丁酯、過氧碳酸三級丁酯、過氧苯甲酸三級丁酯、過氧異丁酸三級丁酯、正丁基-4,4-二(三級丁基過氧)戊酸酯、三級己基過氧異丙基單碳酸酯等。

【0087】作為上述偶氮系化合物，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-氰戊酸)、二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、2-氰-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。

【0088】作為上述方法所使用之有機溶劑，一般而言可列舉烴系溶劑、鹵化烴系溶劑。在此等有機溶劑之中，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。

【0089】再者，在藉由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來看，亦可添加抗氧化劑。

作為此時所使用之較佳抗氧化劑，可列舉例如：2,6-二-三級丁基-4-甲基酚(BHT)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-三級丁基酚)、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-三級丁基酚)、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-三級丁基酚)(AO-40)、3,9-雙[1,1-二甲基-2-[3-(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧]乙基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷(AO-80)、2,4-雙[(辛基硫)甲基]-6-甲基酚(Irganox1520L)、2,4-雙[(十二基硫)甲基]-6-甲基酚(Irganox1726)、丙烯酸 2-[1-(2-羥基-3,5-二-三級戊基苯基)乙基]-4,6-二-三級戊基苯酯

(SumilizerGS)、丙烯酸 2-三級丁基-6-(3-三級丁基-2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基苯酯(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]二噁磷呋-6-基氧)丙基]-2-甲基酚(SumilizerGP)、亞磷酸參(2,4-二-三級丁基苯酯)(Irgafos168)、3,3'-二硫代雙丙酸二-十八酯、氫醌、對甲氧基酚、N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-對伸苯二胺(NOCRAC 6C)、癸二酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯)(LA-77Y)、N,N-二-十八基羥基胺(IrgastabFS042)、雙(4-三級辛基苯基)胺(Irganox5057)等。上述抗老化劑，可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

抗老化劑的添加量，相對於未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)100 質量份，較佳為 0~10 質量份，更佳為 0~5 質量份。

【0090】此改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)中，關於導入官能基的位置，可為聚合末端，亦可為聚合物鏈的側鏈，但於所謂可容易地導入複數的官能基之觀點，較佳為聚合鏈的側鏈。又，上述官能基可包含單獨一種，亦可包含二種以上。因此，改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)，可為經一種改性化合物改性者，又亦可經二種以上的改性化合物改性。

【0091】未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)與矽烷化合物(1)的混合比例，例如，只要以每一分子的改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的平均官能基數成為所期望的值之方式適當設定即可，例如只要以未改性液

狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)與矽烷化合物(1)的質量比(B'1)/(1)(或(B'2)/(1))成爲 0.3~50 之方式混合即可。

【0092】作爲製造具有特定特性之改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的手法，使將矽烷化合物(1)進行自由基加成的反應在適當的反應溫度下以充分的反應時間進行反應係有效的。例如，使矽烷化合物(1)加成至未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)的反應中之溫度，較佳爲 10~200℃，更佳爲 50℃~180℃。又，反應時間較佳爲 1~200 小時，更佳爲 1~100 小時，再佳爲 1~50 小時。

【0093】上述改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)在 38℃ 所測定的熔融黏度，較佳爲 0.1~4,000Pa·s，更佳爲 0.1~3,500Pa·s，再佳爲 0.1~3,000Pa·s。若改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的熔融黏度爲前述範圍內，則因在室溫下成爲液狀的形態而容易操作，又，因所得之橡膠組成物的柔軟性提升，故加工性提升。作爲合成處於此種特定的熔融黏度之液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的手法，在改性反應時添加自由基觸媒，將反應溫度設爲低溫，又以短時間進行係有效的。此外，本發明中，液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的熔融黏度，係在 38℃ 下，藉由布氏黏度計所測定的值。

【0094】改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的重量平均分子量(Mw)爲 1,000 以上 120,000 以下，較佳爲 2,000 以上 100,000 以下，更佳爲 3,000 以上 80,000 以下。本

發明中，液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的 M_w 係由凝膠滲透層析法(GPC)的測所求得之聚苯乙烯換算的重量平均分子量。若上述改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的 M_w 為前述範圍內，則因在室溫下成為液狀的形態，故容易操作，製造時的步驟通過性優異，經濟性變得良好。又，因本發明的橡膠組成物的加工性變得良好，又所得之橡膠組成物中的後述填料(C)的親和性提升，故在製作橡膠組成物之際變得容易存在於填料(C)的附近，其結果，推定就為了所得之交聯物的物性表現而言，橡膠組成物中的填料(C)的分散狀態成為理想（例如，有助於填料(C)的分散性的提升）。因此，依據情況，而其交聯物的佩恩效應充分變小，於交聯物的填料(C)的分散性優異。又，其改性液狀聚合物(B1)或(B2)變得容易存在於填料(C)的附近，結果可獲得耐磨耗性優異的交聯物。由於此等狀況，例如，包含其交聯物之輪胎等係濕地抓地力等變得良好。本發明中，亦可將 M_w 不同之二種以上的改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)組合使用。又，亦可將二種以上的液狀二烯系聚合物(B1)及(B2)組合使用。

【0095】改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的分子量分布(M_w/M_n)較佳為 1.0～20.0，更佳為 1.0～15.0，又更佳為 1.0～10.0，再佳為 1.0～5.0，特佳為 1.0～2.0。若 M_w/M_n 為前述範圍內，則所得之改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的黏度偏差小而更佳。作為合成處於此種特定的 M_w/M_n 之液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)的手法，在

改性反應時添加自由基觸媒，將反應溫度設為低溫，又以短時間進行係有效的。此外，分子量分布(M_w/M_n)，意指藉由 GPC 的測定所求得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。

【0096】在本發明的改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)中，具有源自式(1)所表示之矽烷化合物的官能基，其官能基之每一分子的改性液狀二烯系聚合物(B)的平均官能基數在 1~20 個的範圍，但較佳為改性液狀二烯系聚合物(B)為直鏈狀的聚合物，且改性液狀二烯系聚合物(B)中源自矽烷化合物的官能基之中，其 65%以上存在於從一末端或兩末端起至全部鏈長的合計 45%的範圍。於此，所謂「全部鏈長的合計 X%的範圍」，意指直鏈狀聚合物的一側末端至 X1%的範圍與另一側末端至 X2%的範圍之合計， $X=X1+X2$ ，X1 或 X2 的任一者可為 0%。嵌段共聚物中的聚合物嵌段所佔之長度，可藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定算出各個嵌段共聚物所含之各單體單元的數，將嵌段共聚物的主鏈中之碳-碳單鍵的鍵長假定為 150pm、將碳-碳雙鍵的鍵長假定為 135pm、將鍵角假定為 120° 並進行計算，藉此而求得。改性液狀二烯系聚合物(B)中源自矽烷化合物的官能基之中，存在於從一末端或兩末端起至全部鏈長的合計 45%的範圍之比例，可藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定，算出與矽烷化合物的反應性高之進行 1,2-鍵結的丁二烯單元數在上述範圍內所存在的比例，藉此而求得。

【0097】本發明的橡膠組成物中，改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)被推定與後述填料(C)的親和性高，集中

在填料(C)附近，填料(C)的補強性優異，又亦有助於填料(C)與固態橡膠(A)的相容性提升。因此，就爲了由橡膠組成物所得之交聯物的物性表現而言，橡膠組成物中的填料(C)的分散狀態爲理想，例如，有橡膠組成物中的填料(C)的分散性優異、由其橡膠組成物所得之交聯物的佩恩效應充分減低之情形。又，其交聯物之耐磨耗性等機械強度及濕地抓地力優異。因此，例如在將該交聯物使用作爲輪胎等之情形中，此等物性優異。

【0098】上述改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)，可被單獨使用一種，亦可併用二種以上。又，改性液狀二烯系聚合物(B1)及(B2)亦可組合此等而使用。

【0099】上述改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)，較佳爲源自其製造所使用之聚合觸媒的觸媒殘渣量，以金屬換算在 0~200ppm 的範圍。例如，作爲用於製造成爲改性液狀二烯系聚合物(B)的原料之未改性的液狀二烯系聚合物(B')的聚合觸媒，在使用有機鋰化合物等有機鹼金屬之情形中，成爲觸媒殘渣量的基準之金屬，變成鋰等鹼金屬。藉由觸媒殘渣量在上述範圍，而進行加工等之際，黏性未降低，又由本發明的橡膠組成物所得之交聯物的耐熱性、輪胎的滾動阻力性能提升。作爲源自在改性液狀二烯系聚合物(B)的製造所使用之聚合觸媒的觸媒殘渣量，以金屬換算，更佳爲 0~150ppm，再佳爲 0~100ppm。此外，觸媒殘渣量例如可藉由使用偏光季曼原子吸收分光光譜儀(Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer)而測定。

【0100】作為將液狀二烯系聚合物的觸媒殘渣量設為此種特定的量之方法，可舉出將改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)或成為原料之未改性的液狀二烯系聚合物(B'1)或(B'2)進行精製，將觸媒殘渣充分去除的方法等。作為進行精製的方法，較佳為利用水或溫水、或者甲醇、丙酮等所代表之有機溶劑或者超臨界流體二氧化碳之清洗。作為清洗次數，從經濟的觀點來看，較佳為 1~20 次，更佳為 1~10 次。又，作為清洗溫度，較佳為 20~100℃，更佳為 40~90℃。又在聚合反應前，藉由蒸餾或吸附劑，而去除會造成聚合阻礙的不純物，提高單體的純度後，進行聚合，藉此由於必要的聚合觸媒量僅需少量，而亦可減低觸媒殘渣量。又，從與上述同樣的觀點來看，含有本發明的固態橡膠(A)、改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)及填料(C)之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，再佳為 0~100ppm。此情形的觸媒殘渣量，亦可為源自固態橡膠(A)、改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)及/或該橡膠組成物中所含之其他任意成分的製造中所使用之聚合觸媒的觸媒殘渣量。

【0101】

[橡膠組成物]

本發明的橡膠組成物，含有固態橡膠(A)100 質量份、上述改性液狀二烯系聚合物(B)0.1~50 質量份、及填料(C)20~200 質量份。

【0102】

[固態橡膠(A)]

所謂本發明的橡膠組成物所使用之固態橡膠(A)，係指在 20℃ 為固態狀且可操作的橡膠，固態橡膠(A)在 100℃ 之慕尼黏度(Mooney viscosity)ML₁₊₄ 通常在 20~200 的範圍。作為上述固態橡膠(A)，可列舉例如：天然橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠(以下，亦稱為「SBR」、丁二烯橡膠、異戊二烯橡膠、丁基橡膠、鹵化丁基橡膠、乙烯丙烯二烯橡膠、丁二烯丙烯腈共聚物橡膠、氯丁二烯橡膠、丙烯酸橡膠、氟橡膠、及胺基甲酸酯(urethane)橡膠等。此等固態橡膠(A)之中，較佳為天然橡膠、SBR、丁二烯橡膠、及異戊二烯橡膠，再佳為天然橡膠及 SBR。此等固態橡膠(A)可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

【0103】上述固態橡膠(A)的數量平均分子量(Mn)，從使所得之橡膠組成物及交聯物的特性充分發揮之觀點來看，較佳為 80,000 以上，更佳為 100,000~3,000,000 的範圍內。此外，本說明書中所謂數量平均分子量，係以凝膠滲透層析法(GPC)所測定之聚苯乙烯換算的數量平均分子量。

【0104】作為上述天然橡膠，可列舉例如 SMR(馬來西亞產 TSR)、SIR(印尼產 TSR)、STR(泰國產 TSR)等 TSR(工藝分類橡膠(Technically Specified Rubber))或 RSS(稜紋煙片橡膠(Ribbed Smoked Sheet))等在輪胎工業中一般使用之天然橡膠、高純度天然橡膠、環氧化天然橡膠、羥基化天然橡膠、氫化天然橡膠、接枝化天然橡膠等改性天然橡膠。其中，從品質偏差少之點及取得容易性之點

來看，較佳為 SMR20、STR20、RSS#3。此等天然橡膠可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

【0105】作為 SBR，可使用被用於輪胎用途的一般者，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，再佳為 15~35 質量%者。又，較佳為乙烯基含量為 0.1~60 質量%者，更佳為 0.1~55 質量%者。

【0106】SBR 的重量平均分子量(Mw)，較佳為 100,000~2,500,000，更佳為 150,000~2,000,000，再佳為 200,000~1,500,000。為上述的範圍之情形，可兼具加工性與機械強度。此外，本說明書中所謂重量平均分子量，係由凝膠滲透層析法(GPC)的測定所求得之聚苯乙烯換算的重量平均分子量。

【0107】本發明中所使用之藉由 SBR 的微差熱分析法所求得之玻璃轉移溫度，較佳為 -95~0℃，更佳為 -95~-5℃。藉由將玻璃轉移溫度設定在上述範圍，可將 SBR 的黏度設定在容易操作的範圍。

【0108】本發明中可使用的 SBR，可將苯乙烯與丁二烯進行共聚合而得。針對 SBR 的製造方法並無特別限制，可使用乳化聚合法、溶液聚合法、氣相聚合法、總體聚合法之任一者，但此等製造方法之中，較佳為乳化聚合法、溶液聚合法。

【0109】乳化聚合苯乙烯丁二烯橡膠(以下，亦稱為 E-SBR)，可藉由周知或依據周知的通常乳化聚合法而製造。例如，將指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，藉由自由基聚合起始劑進行乳化聚合，藉此而得。

【0110】溶液聚合苯乙烯丁二烯橡膠(以下，亦稱為S-SBR)，可藉由通常的溶液聚合法而製造，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。

【0111】作為溶劑，可列舉例如：正丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、正庚烷、異辛烷等脂族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷等脂環烴；苯、甲苯等芳族烴等。此等溶劑，通常較佳為以單體濃度成為1～50質量%的範圍使用。

【0112】作為可陰離子聚合的活性金屬，可列舉例如：鋰、鈉、鉀等鹼金屬；鈹、鎂、鈣、鋁、鋇等鹼土金屬；鏷、釷等鏷系元素系稀土金屬等。在此等活性金屬之中，較佳為鹼金屬及鹼土金屬，更佳為鹼金屬。再者，在鹼金屬之中，更佳使用有機鹼金屬化合物。

【0113】作為有機鹼金屬化合物，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；鈉萘、鉀萘等。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，能依據所要求之S-SBR的分子量而適當決定。有機鹼金屬化合物，亦可使其與二丁胺、二己胺、二苄胺等二級胺進行反應而作為有機鹼金屬鹽胺來使用。

【0114】作為極性化合物，只要是在陰離子聚合中不使反應失活，通常用於調整丁二烯部位的微結構、苯乙烯的共聚物鏈中之分布者，則無特別限制，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；四甲基伸乙二胺、三甲基胺等三級胺；鹼金屬烷氧化物、膦化合物等。

【0115】聚合反應的溫度，通常為 $-80\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，再佳為 $30\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的範圍。聚合方式可為分批式或連續式之任一者。又，因使苯乙烯及丁二烯的隨機共聚合性提升，故較佳為以聚合系中的苯乙烯及丁二烯的組成比成為特定範圍之方式，在反應液中連續或斷續地供給苯乙烯及丁二烯。

【0116】聚合反應，可添加作為聚合終止劑之甲醇、異丙醇等醇而終止。聚合反應終止後的聚合溶液，可藉由直接乾燥或蒸汽汽提等而分離溶劑，回收目標的S-SBR。此外，在去除溶劑前，亦可預先混合聚合溶液與填充油(extender oil)，而作為充油橡膠進行回收。

【0117】作為上述SBR，只要在不損及本發明效果的範圍，則亦可使用於SBR導入有官能基的改性SBR。作為官能基，可列舉例如胺基、烷氧基矽基、羥基、環氧基、羧基等。

【0118】作為改性SBR的製造方法，可列舉例如在添加聚合終止劑之前，添加能與聚合活性末端進行反應的四氯化錫、四氯矽烷、二甲基二氯矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、3-胺基丙基三

乙氧基矽烷、四環氧丙基-1,3-雙胺基甲基環己烷、2,4-甲伸苯基二異氰酸酯等偶合劑；4,4'-雙(二乙基胺基)二苯基酮、N-乙烯基吡咯啉酮等聚合末端改性劑；或日本特開 2011-132298 號公報所記載之其他改性劑的方法。此改性 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。

【0119】作為上述丁二烯橡膠，可使用例如：使用四鹵化鈦-三烷基鋁系、二乙基氯化鋁-鈷系、三烷基鋁-三氟化硼-鎳系、二乙基氯化鋁-鎳系等威格勒系觸媒；三乙基鋁-有機酸鈰-路易斯酸系等鏽系元素系稀土金屬觸媒、或與 S-SBR 同樣的有機鹼金屬化合物所聚合之市售的丁二烯橡膠。藉由威格勒系觸媒所聚合之丁二烯橡膠，順式體含量高而較佳。又，亦可使用：使用鏽系元素系稀土金屬觸媒而得之超高順式體含量的丁二烯橡膠。

【0120】丁二烯橡膠的乙烯基含量，較佳為 50 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，再佳為 30 質量%以下。若乙烯基含量大於 50 質量%，則有滾動阻力性能惡化之傾向。乙烯基含量的下限未被特別限定。又，玻璃轉移溫度係依據乙烯基含量而變化，但較佳為 -40℃ 以下，更佳為 -50℃ 以下。

【0121】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 在上述範圍之情形，加工性與機械強度變得良好。

【0122】上述丁二烯橡膠，只要在不損及本發明效果的範圍，則其一部分亦可藉由使用多官能型改性劑，例如四氯化錫、四氯化矽、在分子內具有環氧基的烷氧基矽烷(alkoxysilane)、或含有胺基的烷氧基矽烷般的改性劑，而具有分支結構或極性官能基。

【0123】作為上述異戊二烯橡膠，可使用例如：使用四鹵化鈦-三烷基鋁系、二乙基氯化鋁-鈷系、三烷基鋁-三氟化硼-鎳系、二乙基氯化鋁-鎳系等威格勒系觸媒；三乙基鋁-有機酸鈹-路易斯酸系等鏷系元素系稀土金屬觸媒、或與 S-SBR 同樣的有機鹼金屬化合物所聚合之市售的異戊二烯橡膠。藉由威格勒系觸媒而聚合的異戊二烯橡膠，順式體含量高而較佳。又，亦可使用：使用鏷系元素系稀土金屬觸媒而得之超高順式體含量的異戊二烯橡膠。

【0124】異戊二烯橡膠的乙烯基含量較佳為 50 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，再佳為 30 質量%以下。若乙烯基含量大於 50 質量%，則有滾動阻力性能惡化之傾向。乙烯基含量的下限並未被特別限定。又，玻璃轉移溫度係依據乙烯基含量而變化，但較佳為 -20℃ 以下，更佳為 -30℃ 以下。

【0125】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 在上述範圍之情形，加工性與機械強度變得良好。

【0126】上述異戊二烯橡膠只要在不損及本發明效果的範圍，則其一部分亦可藉由使用多官能型改性劑，例

如四氯化錫、四氯化矽、在分子內具有環氧基的烷氧基矽烷、或含有胺基的烷氧基矽烷般的改性劑，而具有分支結構或極性官能基。

【0127】本發明的橡膠組成物中，相對於固態橡膠(A)100 質量份，上述改性液狀二烯系聚合物(B)的含量為0.1～50 質量份，較佳為0.1～45 質量份，更佳為0.5～40 質量份，再佳為1～40 質量份，再更佳為2～40 質量份。若改性液狀二烯系聚合物(B)的含量為上述範圍內，則在橡膠組成物中的填料(C)的分散狀態成為理想(例如，在所得之交聯物的佩恩效應的減低效果)、可見耐磨耗性的提升，例如輪胎等的操縱穩定性、滾動阻力性能等成為良好。

【0128】

[填料(C)]

作為本發明的橡膠組成物所使用的填料(C)，可列舉例如：碳黑、矽石、黏土、雲母、碳酸鈣、氫氧化鎂、氫氧化鋁、硫酸鋇、氧化鈦、玻璃纖維、纖維狀填料、玻璃中空球等無機填料；樹脂粒子、木粉、及軟木粉等有機填料等。藉由使此種填料包含在橡膠組成物中，可進行機械強度、耐熱性、或耐候性等物性的改善、硬度的調整、橡膠的增量。從機械強度的提升等物性的改善等之觀點來看，上述填料(C)之中，較佳為碳黑及矽石。

【0129】作為上述碳黑，可列舉例如：爐黑、槽黑、熱碳黑、乙炔黑、及科琴黑(Ketjenblack)等。從交聯速度、機械強度提升之觀點來看，此等碳黑之中，較佳為爐黑。此等碳黑可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

【0130】作為前述碳黑的平均粒徑，從使分散性、機械強度、硬度等提升之觀點來看，較佳為 5～100nm，更佳為 5～80nm，再佳為 5～70nm。此外，碳黑的平均粒徑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。

【0131】作為上述爐黑的市售品，可列舉例如三菱化學股份有限公司「DIABLACK」、TOKAI CARBON 股份有限公司製「SEAST」等。作為乙炔黑的市售品，可列舉例如電氣化學工業股份有限公司製「DENKA BLACK」等。作為科琴黑的市售品，可列舉例如 LION 股份有限公司製「ECP600JD」等。

【0132】上述碳黑，從使對固態橡膠(A)的可濕性、分散性等提升之觀點來看，亦可進行利用硝酸、硫酸、鹽酸或此等混合酸等之酸處理、或者利用在空氣存在下的熱處理之表面氧化處理。又，從本發明的橡膠組成物及由此組成物所得之交聯物的機械強度提升之觀點來看，亦可在石墨化觸媒的存在下以 2,000～3,000℃ 進行熱處理。此外，作為石墨化觸媒，能較佳地使用硼、氧化硼(例如， B_2O_2 、 B_2O_3 、 B_4O_3 、 B_4O_5 等)、硼的含氧酸(例如，正硼酸、偏硼酸、四硼酸等)及其鹽、碳化硼(例如， B_4C 、 B_6C 等)、氮化硼(BN)、其他硼化合物。

【0133】上述碳黑，亦可在藉由粉碎等而調整粒度後使用。碳黑的粉碎，可使用高速旋轉粉碎機(鎚碎機、角柱式粉碎機(pin mill)、籠式磨機)或各種球磨機(滾磨機、振動球磨機(vibrating mill)、行星式粉碎機(planet

mill))、攪拌粉碎機 (agitation mill)(珠磨機、磨碎機 (attritor)、流通管型粉碎機、環形粉碎機 (annular mill)) 等。

【0134】作為上述矽石，可列舉濕式矽石(含水矽酸)、乾式矽石(無水矽酸)、矽酸鈣、矽酸鋁等。此等矽石之中，從使加工性、機械強度及耐磨耗性更進一步提升之觀點來看，較佳為濕式矽石。此等矽石可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

【0135】矽石的平均粒徑，從提升加工性、滾動阻力性能、機械強度、及耐磨耗性之觀點來看，較佳為 0.5 ~ 200nm，更佳為 5 ~ 150nm，再佳為 10 ~ 100nm。此外，矽石的平均粒徑，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。

【0136】從所得之橡膠組成物及其交聯物的滾動阻力性能提升等之觀點來看，作為填料(C)，更佳為包含矽石。

本發明的橡膠組成物中，相對於固態橡膠(A)100 質量份，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、機械強度及耐磨耗性提升。

【0137】又，作為填料(C)，在使用矽石及碳黑以外的填料之情形中，相對於固態橡膠(A)100 質量份，其含量較佳為 20 ~ 120 質量份，更佳為 20 ~ 90 質量份，再佳為 20 ~ 80 質量份。

此等填料(C)可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

【0138】

[其他成分]

本發明的橡膠組成物，爲了將其橡膠進行交聯，亦可進一步含有交聯劑(D)。作爲交聯劑(D)，可列舉例如：硫黃、硫黃化合物、氧、有機過氧化物、酚樹脂、胺基樹脂、苯醌及苯醌二肟(quinone dioxime)衍生物、鹵素化合物、醛化合物、醇化合物、環氧化合物、金屬鹵化物及有機金屬鹵化物、及矽烷化合物等。作爲硫黃化合物，可列舉例如，二硫化味啉、及二硫化烷基酚等。作爲有機過氧化物，可列舉例如：過氧化環己酮、過氧化乙醯乙酸甲酯、過氧異丁酸三級丁酯、過氧苯甲酸三級丁酯、過氧化苯甲醯基、過氧化月桂醯基、過氧化二異丙苯基、過氧化二-三級丁基、及 1,3-雙(三級丁基過氧異丙基)苯等。此等交聯劑(D)可單獨使用一種，亦可併用二種以上。上述交聯劑(D)，從交聯物的力學物性之觀點來看，相對於固態橡膠(A)100 質量份，通常含有 0.1 ~ 10 質量份，較佳爲 0.5 ~ 10 質量份，更佳爲 0.8 ~ 5 質量份。

【0139】本發明的橡膠組成物，在例如包含硫黃、硫黃化合物等作爲用於將橡膠進行交聯(硫化)的交聯劑(D)之情形中，亦可進一步含有硫化加速劑(E)。作爲硫化加速劑(E)，可列舉例如：胍系化合物、次磺醯胺系化合物、噻唑系化合物、秋蘭姆(thiuram)系化合物、硫脲系化合物、二硫胺甲酸系化合物、醛-胺系化合物、醛-氨系化

合物、咪唑啉系化合物、及黃原酸酯(xanthate)系化合物等。此等硫化加速劑(E)可單獨使用一種，亦可併用二種以上。上述硫化加速劑(E)，相對於固態橡膠(A)100 質量份，通常含有 0.1~15 質量份，較佳為 0.1~10 質量份。

【0140】本發明的橡膠組成物，在例如包含硫黃、硫黃化合物等作為用於將橡膠進行交聯(硫化)的交聯劑(D)之情形中，亦可進一步含有硫化助劑(F)。作為硫化助劑(F)，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)可單獨使用一種，亦可併用二種以上。上述硫化助劑(F)，相對於固態橡膠(A)100 質量份，通常含有 0.1~15 質量份，較佳為 1~10 質量份。

【0141】本發明的橡膠組成物中，在含有矽石作為填料(C)之情形，含有矽烷偶合劑為一較佳態樣。作為矽烷偶合劑，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。

【0142】作為硫化物系化合物，可列舉例如：四硫化雙(3-三乙氧基矽基丙基)、四硫化雙(2-三乙氧基矽基乙基)、四硫化雙(3-三甲氧基矽基丙基)、四硫化雙(2-三甲氧基矽基乙基)、三硫化雙(3-三乙氧基矽基丙基)、三硫化雙(3-三甲氧基矽基丙基)、二硫化雙(3-三乙氧基矽基丙基)、二硫化雙(3-三甲氧基矽基丙基)、四硫化 3-三甲氧基矽基丙基-N,N-二甲硫基胺甲醯基、四硫化 3-三乙氧基矽基丙基-N,N-二甲硫基胺甲醯基、四硫化 2-三甲氧基

矽基乙基-N,N-二甲硫基胺甲醯基、四硫化 3-三甲氧基矽基丙基苯并噻唑、四硫化 3-三乙氧基矽基丙基苯并噻唑、一硫化甲基丙烯酸 3-三乙氧基矽基丙基酯、一硫化甲基丙烯酸 3-三甲氧基矽基丙基酯、3-辛醯基硫-1-丙基三乙氧基矽烷等。

【0143】作為巯基系化合物，可列舉例如：3-巯基丙基三甲氧基矽烷、3-巯基丙基三乙氧基矽烷、2-巯基乙基三甲氧基矽烷、及 2-巯基乙基三乙氧基矽烷等。

【0144】作為乙烯基系化合物，可列舉例如乙烯基三乙氧基矽烷及乙烯基三甲氧基矽烷等。

作為胺基系化合物，可列舉例如：3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)胺基丙基三乙氧基矽烷、及 3-(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷等。

【0145】作為環氧丙氧基系化合物，可列舉例如： γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、及 γ -環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷等。

【0146】作為硝基系化合物，可列舉例如 3-硝基丙基三甲氧基矽烷及 3-硝基丙基三乙氧基矽烷等。

作為氯系化合物，可列舉例如：3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基三乙氧基矽烷、2-氯乙基三甲氧基矽烷、及 2-氯乙基三乙氧基矽烷等。

作為其他化合物，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。

【0147】此等矽烷偶合劑可單獨使用一種，亦可併用二種以上。此等矽烷偶合劑之中，從添加效果大之觀點及成本之觀點來看，較佳為二硫化雙(3-三乙氧基矽基丙基)、四硫化雙(3-三乙氧基矽基丙基)、及 3-巰基丙基三甲氧基矽烷。

【0148】上述矽烷偶合劑，相對於矽石 100 質量份，較佳為含有 0.1~30 質量份，更佳為 0.5~20 質量份，再佳為 1~15 質量份。若矽烷偶合劑的含量為前述範圍內，則分散性、偶合效果、補強性、耐磨耗性提升。

【0149】本發明的橡膠組成物，在不阻礙本發明效果的範圍，以加工性、流動性等的改良作為目的，亦可因應需要含有矽油、精油(aroma oil)、TDAE(經處理的蒸餾芳族萃取物(Treated Distilled Aromatic Extracts))、MES(中度萃取溶劑(Mild Extracted Solvates))、RAE(殘餘芳族萃取物(Residual Aromatic Extracts))、石蠟油、環烷烴油等加工油、脂族烴樹脂、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。在本發明的橡膠組成物含有上述加工油作為軟化劑之情形中，相對於固態橡膠(A)100 質量份，其含量較佳為少於 50 質量份。

【0150】本發明的橡膠組成物，在不阻礙本發明效果的範圍，以耐候性、耐熱性、耐氧化性等的提升作為目的，亦可因應需要含有抗老化劑、蠟、抗氧化劑、助滑劑、光穩定劑、防焦劑、加工助劑、顏料或色素等著色劑、阻燃劑、抗靜電劑、消光劑、抗結塊劑(antiblocking

agent)、紫外線吸收劑、脫模劑、發泡劑、抗菌劑、防霉劑、香料等添加劑。作為抗氧化劑，可列舉例如：受阻酚(hindered phenol)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、硫黃系化合物及磷系化合物等。此等添加劑可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

【0151】

[橡膠組成物的製造方法]

本發明的橡膠組成物的製造方法，只要可將上述各成分均勻混合則未被特別限定。作為橡膠組成物的製造所使用之裝置，可列舉例如：捏合擠壓機(kneader-ruder)、布氏混合機(Brabender)、班布里混合機(Banbury mixer)、密閉混合機等切線式或咬合式的密閉式混練機、單軸擠壓機、雙軸擠壓機、混合輥、及輥等。上述製造橡膠組成物，通常可在 70～270℃ 的溫度範圍進行。

【0152】

[交聯物]

藉由將本發明的橡膠組成物進行交聯，可獲得交聯物。橡膠組成物的交聯條件，可因應其用途等而適當設定。例如，在將硫黃或硫黃化合物作為交聯劑且藉由模具將橡膠組成物進行交聯(硫化)之情形中，交聯溫度通常可設為 120～200℃，加壓條件通常可設為 0.5～2.0MPa 而進行交聯(硫化)。

【0153】從交聯物中的改性液狀二烯系聚合物(B)的萃取率，較佳為 20 質量%以下，更佳為 15 質量%以下，再佳為 10 質量%以下。

此外，上述萃取率，可將交聯物 2g 浸漬在甲苯 400mL 中，由在 23℃ 下 48 小時後被萃取至甲苯中之改性液狀二烯系聚合物(B)的量而算出。

【0154】本發明的橡膠組成物及該橡膠組成物的交聯物，亦可使用作為輪胎的至少一部分。如此所得之輪胎，因填料(C)的分散狀態成為理想的狀態(例如，佩恩效應充分減低)，故滾動阻力性能優異，又耐磨耗性良好。

【0155】作為可使用上述橡膠組成物及該橡膠組成物的交聯物之輪胎部位，可列舉例如胎面(tread)(冠胎面(cap tread)、基底胎面(under tread))、胎壁(side wall)、失壓續跑胎(Run-flat tire)用橡膠補強層(襯裡(liner)等)、輪圈緩衝部(Rim cushion)、胎邊芯(bead filler)、胎圈隔離(bead insulation)、三角膠帶(bead apex)、邊口襯膠三角膠(clinch apex)、皮帶(belt)、帶束層隔離膠(belt cushion)、緩衝層(breaker)、緩衝層隔離膠(breaker cushion)、胎圈包布(chaffer)、胎圈包布襯墊(chaffer pad)、三角膠條襯膠(strip apex)等。

[實施例]

【0156】以下，藉由實施例而進一步詳細地說明本發明，但本發明並不限定於此等實施例。

本實施例及比較例中使用的各成分，如同以下所述。

【0157】

< 固態橡膠(A)>

溶液聚合苯乙烯丁二烯橡膠：HPR355(JSR 股份有限公司製，將烷氧基矽基導入末端，苯乙烯含量：28 質量%，乙烯基含量 56 質量%)

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

< 改性液狀二烯系聚合物(B)>

後述的製造例 1~11 所得之改性液狀二烯系聚合物

< 填料(C)>

矽石：ULTRASIL7000GR(Evonik Degussa Japan 製，濕式矽石，平均粒徑 14nm)

< 交聯劑(D)>

硫黃(微粉硫黃 200 網目，鶴見化學工業股份有限公司製)

< 硫化加速劑(E)>

硫化加速劑(1)：NOCCELER CZ-G (大內新興化學工業股份有限公司製)

硫化加速劑(2)：NOCCELER D (大內新興化學工業股份有限公司製)

硫化加速劑(3)：NOCCELER TBT-N(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：ZnO(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)

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)

【0158】

製造例 1: 改性液狀二烯系聚合物(B-1、B-2)的製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，裝填環己烷 1860g 及二級丁基鋰(1.0mol/L，環己烷溶液)61g，升溫至 50℃ 後，在攪拌條件下，添加四氫呋喃 5.8g 後，一邊以使聚合溫度成為 50℃ 之方式進行控制，一邊逐次添加異戊二烯 1175g 與丁二烯 219g 而進行聚合。其後，添加甲醇而使聚合反應終止，獲得聚合物溶液。在所得之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，在確認聚合物溶液相與水相分離後，分離水。藉由將清洗結束後的聚合物溶液以 140℃ 乾燥 3 小時，獲得為由直鏈狀的異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段所構成的二嵌段共聚物之未改性液狀二烯系聚合物(B'-1)。

【0159】接著，在容量 1L 的高壓釜中，裝填所得之未改性液狀二烯系聚合物(B'-1)490g，一邊以 60℃ 攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加 1,1-雙(三級己基過氧)環己烷 1.8g 與(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷 28g，使其在 105℃ 反應 8 小時，獲得為經源自矽烷化合物(1)的官能基改

性之由直鏈狀的異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段所構成的二嵌段共聚物之改性液狀二烯系聚合物(B-1)。此外，此嵌段共聚物中，因對於矽烷化合物(1)的反應性差異，丁二烯同元聚合物嵌段優先被源自矽烷化合物(1)的官能基改性。

【0160】在與上述的(B-1)的製造所使用之高壓釜不同的容量 1L 的高壓釜中，裝填所得之未改性液狀二烯系聚合物(B'-1)440g，一邊以 60℃ 攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加 1,1-雙(三級己基過氧)環己烷 1.6g 與(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷 21g，使其在 105℃ 反應 8 小時，獲得為經源自矽烷化合物(1)的官能基改性之由直鏈狀的異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段所構成的二嵌段共聚物之改性液狀二烯系聚合物(B-2)。此外，此嵌段共聚物中，因對於矽烷化合物(1)的反應性差異，丁二烯同元聚合物嵌段優先被源自矽烷化合物(1)的官能基改性。

【0161】

製造例 2：改性液狀二烯系聚合物(B-3、B-13)的製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，裝填環己烷 1860g 及二級丁基鋰(1.1mol/L，環己烷溶液)57g，升溫至 50℃ 後，在攪拌條件下，添加四氫呋喃 5.8g 後，一邊以使聚合溫度成為 50℃ 之方式進行控制，一邊逐次添加丁二烯 116g、異戊二烯 1087g、丁二烯 83g 並進行聚合。其後添加甲醇使聚合反應終止，獲得聚合物溶液。在所得之聚合物溶液中添加水並進行攪拌，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，分離水。藉由將清洗結束後的聚合物溶液在 140℃ 乾燥 3 小時，獲得為由直鏈狀的丁二烯同元聚合物嵌段-異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段所構成之三嵌段共聚物之未改性液狀二烯系聚合物(B'-2)。

【0162】接著，在容量 1L 的高壓釜中，裝填所得之未改性液狀二烯系聚合物(B'-2)490g，一邊以 60℃ 攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加 1,1-雙(三級己基過氧)環己烷 2.5g 與(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷 29g，使其在 105℃ 反應 8 小時，獲得為經源自矽烷化合物(1)的官能基改性之由直鏈狀的丁二烯同元聚合物嵌段-異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段所構成的三嵌段共聚物之改性液狀二烯系聚合物(B-3)。此外，此嵌段共聚物中，因對於矽烷化合物(1)的反應性差異，丁二烯同元聚合物嵌段優先被源自矽烷化合物(1)的官能基改性。

【0163】在與上述的(B-3)的製造所使用之高壓釜不同的容量 1L 的高壓釜中，裝填所得之未改性液狀二烯系聚合物(B'-2)177g，一邊以 60℃ 攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加過氧三甲基乙酸三級丁酯 3.4g 與(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷 56g，以 72℃ 使其反應 8 小時，獲得為經源自矽烷化合物(1)的官能基改性之由直鏈狀的丁二烯同元聚合物嵌段-異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段所構成的三嵌段共聚物之改性液狀二烯系聚合物(B-13)。將(B-13)中未進行自由基加成的(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷以甲醇清洗去除後，由 $^1\text{H-NMR}$ 算出每

一分子的平均官能基數，結果可知為 15 個。此外，此嵌段共聚物中，因對於矽烷化合物(1)的反應性差異，丁二烯同元聚合物嵌段優先被源自矽烷化合物(1)的官能基改性。

【0164】

製造例 3：改性液狀二烯系聚合物(B-4)的製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，裝填環己烷 1850g 及二級丁基鋰(1.1mol/L，環己烷溶液)69g，升溫至 50℃ 後，在攪拌條件下，一邊以使聚合溫度成為 50℃ 之方式進行控制，一邊逐次添加丁二烯 823g 後，添加 N,N,N',N'-四甲基伸乙二胺 3.4g，逐次添加丁二烯 550g 並進行聚合。其後添加甲醇使聚合反應終止，獲得聚合物溶液。在所得之聚合物溶液中添加水並進行攪拌，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，分離水。藉由將清洗結束後的聚合物溶液在 140℃ 乾燥 3 小時，獲得為由直鏈狀的低乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段-高乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段所構成的二嵌段共聚物之未改性液狀二烯系聚合物(B'-3)。

【0165】接著，在容量 1L 的高壓釜中，裝填所得之未改性液狀二烯系聚合物(B'-3)378g，一邊以 60℃ 攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加 1,1-雙(三級己基過氧)環己烷 0.2g 與(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷 27g，使其在 105℃ 反應 8 小時，獲得為經源自矽烷化合物(1)的官能基改性之由直鏈狀的高乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段-

低乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段所構成的二嵌段共聚物之改性液狀二烯系聚合物(B-4)。此外，此嵌段共聚物中，因對於矽烷化合物(1)的反應性差異，高乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段優先被源自矽烷化合物(1)的官能基改性。

【0166】

製造例 4：改性液狀二烯系聚合物(B-5)的製造

將充分乾燥的 1L 高壓釜進行氮取代，裝填環己烷 65g、二級丁基鋰(1.1mol/L，環己烷溶液)76g、三乙基胺 13g，升溫至 50℃。在攪拌條件下，添加 1,3-雙(1-甲基乙烯基)苯 8.3g，在 70℃ 進行攪拌。將所得之反應液冷卻至 25℃，在攪拌條件下，一次添加丁二烯 23g，升溫至 50℃ 並攪拌 30 分鐘後，冷卻至 25℃。

【0167】將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，裝填環己烷 2060g 與上述的反應溶液全部量，升溫至 50℃ 後，在攪拌條件下，一邊以使聚合溫度成為 50℃ 之方式進行控制，一邊逐次添加丁二烯 352g 後，添加 N,N,N',N'-四甲基伸乙二胺 3.4g，逐次添加丁二烯 198g 並進行聚合。其後添加甲醇使聚合反應終止，獲得聚合物溶液。在所得之聚合物溶液中添加水並進行攪拌，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，分離水。藉由將清洗結束後的聚合物溶液在 140℃ 乾燥 3 小時，獲得為由直鏈狀的高乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段-低乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段-高乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段所構成的三嵌段共聚物之未改性液狀二烯系聚合物(B'-4)。

【0168】接著，在容量 1L 的高壓釜中，裝填所得之未改性液狀二烯系聚合物(B'-4)297g，一邊以 60℃攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加 1,1-雙(三級己基過氧)環己烷 0.1g 與(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷 21g，使其在 105℃反應 8 小時，獲得為經源自矽烷化合物(1)的官能基改性之由直鏈狀的高乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段-低乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段-高乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段所構成的三嵌段共聚物之改性液狀二烯系聚合物(B-5)。此外，此嵌段共聚物中，因對於矽烷化合物(1)的反應性差異，高乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段優先被源自矽烷化合物(1)的官能基改性。

【0169】

製造例 5：改性液狀二烯系聚合物(B-6)的製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，裝填環己烷 1860g 及二級丁基鋰(1.0mol/L，環己烷溶液)61g，升溫至 50℃後，在攪拌條件下，添加四氫呋喃 5.8g 後，一邊以使聚合溫度成為 50℃之方式進行控制，一邊逐次添加已預先製備之丁二烯、異戊二烯的混合物(將丁二烯 166g 與異戊二烯 1120g 在高壓罐內混合)1286g 並進行聚合。其後添加甲醇使聚合反應終止，獲得聚合物溶液。在所得之聚合物溶液中添加水並進行攪拌，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，分離水。藉由將清洗結束後的聚合物溶液在 140℃乾燥 3 小時，獲得為異戊二烯/丁二烯隨機共聚物之未改性液狀二烯系聚合物(B'-5)。

【0170】接著，在容量 1L 的高壓釜中，裝填所得之未改性液狀二烯系聚合物(B'-5)505g，一邊以 60℃攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加 1,1-雙(三級己基過氧)環己烷 3.7g 與(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷 30g，使其在 105℃反應 8 小時，獲得為異戊二烯/丁二烯隨機共聚物之改性液狀二烯系聚合物(B-6)。

【0171】

製造例 6：改性液狀二烯系聚合物(B-7)的製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，裝填環己烷 1850g 及二級丁基鋰(1.1mol/L，環己烷溶液)69g，升溫至 50℃後，在攪拌條件下，添加四氫呋喃 3.8g 後，一邊以使聚合溫度成為 50℃之方式進行控制，一邊逐次添加丁二烯 1363g 並進行聚合。其後添加甲醇使聚合反應終止，獲得聚合物溶液。在所得之聚合物溶液中添加水並進行攪拌，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，分離水。藉由將清洗結束後的聚合物溶液在 140℃乾燥 3 小時，獲得由丁二烯同元聚合物所構成之未改性液狀二烯系聚合物(B'-6)。

【0172】接著，在容量 1L 的高壓釜中，裝填所得之未改性液狀二烯系聚合物(B'-6)409g，一邊以 60℃攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加 1,1-雙(三級己基過氧)環己烷 0.2g 與(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷 27g，使其在 105℃反應 8 小時，獲得改性液狀二烯系聚合物(B-7)。

【0173】

製造例 7：改性液狀二烯系聚合物(B-8)的製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，裝填環己烷 1570g 及二級丁基鋰(0.99mol/L，環己烷溶液)347g，升溫至 50℃ 後，在攪拌條件下，一邊以使聚合溫度成為 50℃ 之方式進行控制，一邊逐次添加丁二烯 797g 後，添加 N,N,N',N'-四甲基伸乙二胺 10.8g，逐次添加丁二烯 522g 並進行聚合。其後添加甲醇使聚合反應終止，獲得聚合物溶液。在所得之聚合物溶液中添加水並進行攪拌，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，分離水。藉由將清洗結束後的聚合物溶液在 140℃ 乾燥 3 小時，獲得為由直鏈狀的低乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段-高乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段所構成的二嵌段共聚物之未改性液狀二烯系聚合物(B'-7)。

【0174】接著，在容量 1L 的高壓釜中，裝填所得之未改性液狀二烯系聚合物(B'-7)444g，一邊以 60℃ 攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加 1,1-雙(三級己基過氧)環己烷 0.4g 與(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷 51g，使其在 105℃ 反應 8 小時，獲得為經源自矽烷化合物(1)的官能基改性之由直鏈狀的低乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段-高乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段所構成的二嵌段共聚物之改性液狀二烯系聚合物(B-8)。此外，此嵌段共聚物中，因對於矽烷化合物(1)的反應性差異，高乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段優先被源自矽烷化合物(1)的官能基改性。

【0175】

製造例 8：改性液狀二烯系聚合物(B-9)的製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，裝填環己烷 1660g 及二級丁基鋰(1.2mol/L，環己烷溶液)262g，升溫至 50℃ 後，在攪拌條件下，一邊以使聚合溫度成為 50℃ 之方式進行控制，一邊逐次添加異戊二烯 964g 後，添加 N,N,N',N'-四甲基伸乙二胺 14.7g，逐次添加丁二烯 275g 並進行聚合。其後添加甲醇使聚合反應終止，獲得聚合物溶液。在所得之聚合物溶液中添加水並進行攪拌，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，分離水。藉由將清洗結束後的聚合物溶液在 140℃ 乾燥 3 小時，獲得為由直鏈狀的異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段所構成的二嵌段共聚物之未改性液狀二烯系聚合物(B'-8)。

【0176】接著，在容量 1L 的高壓釜中，裝填所得之未改性液狀二烯系聚合物(B'-8)375g，一邊以 60℃ 攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加 1,1-雙(三級己基過氧)環己烷 4.6g 與(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷 43g，使其在 105℃ 反應 8 小時，獲得為經源自矽烷化合物(1)的官能基改性之由直鏈狀的異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段所構成的二嵌段共聚物之改性液狀二烯系聚合物(B-9)。此外，此嵌段共聚物中，因對於矽烷化合物(1)的反應性差異，丁二烯同元聚合物嵌段優先被源自矽烷化合物(1)的官能基改性。

【0177】

製造例 9：改性液狀二烯系聚合物(B-10)的製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，裝填環己烷 1580g 及二級丁基鋰(0.99mol/L，環己烷溶液)336g，升溫至 50℃ 後，在攪拌條件下，添加四氫呋喃 23.4g 後，一邊以使聚合溫度成為 50℃ 之方式進行控制，一邊逐次添加丁二烯 218g、異戊二烯 776g、丁二烯 234g 並進行聚合。其後添加甲醇使聚合反應終止，獲得聚合物溶液。在所得之聚合物溶液中添加水並進行攪拌，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，分離水。藉由將清洗結束後的聚合物溶液在 140℃ 乾燥 3 小時，獲得為由直鏈狀的丁二烯同元聚合物嵌段-異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段所構成的三嵌段共聚物之未改性液狀二烯系聚合物(B'-9)。

【0178】接著，在容量 1L 的高壓釜中，裝填所得之未改性液狀二烯系聚合物(B'-9)481g，一邊以 60℃ 攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加 1,1-雙(三級己基過氧)環己烷 4.9g 與(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷 79g，使其在 105℃ 反應 8 小時，獲得為經源自矽烷化合物(1)的官能基改性之由直鏈狀的丁二烯同元聚合物嵌段-異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段所構成的三嵌段共聚物之改性液狀二烯系聚合物(B-10)。此外，此嵌段共聚物中，因對於矽烷化合物(1)的反應性差異，丁二烯同元聚合物嵌段優先被源自矽烷化合物(1)的官能基改性。

【0179】

製造例 10：改性液狀二烯系聚合物(B-11)的製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，裝填環己烷 1570g 及二級丁基鋰(0.99mol/L，環己烷溶液)336g，升溫至 50℃ 後，在攪拌條件下，添加四氫呋喃 11.3g 後，一邊以使聚合溫度成為 50℃ 之方式進行控制，一邊逐次添加丁二烯 205g、異戊二烯 732g、丁二烯 275g 並進行聚合。其後添加甲醇使聚合反應終止，獲得聚合物溶液。在所得之聚合物溶液中添加水並進行攪拌，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，分離水。藉由將清洗結束後的聚合物溶液在 140℃ 乾燥 3 小時，獲得為由直鏈狀的丁二烯同元聚合物嵌段-異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段所構成的三嵌段共聚物之未改性液狀二烯系聚合物(B'-10)。

【0180】接著，在容量 1L 的高壓釜中，裝填所得之未改性液狀二烯系聚合物(B'-10)339g，一邊以 60℃ 攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加 1,1-雙(三級己基過氧)環己烷 4.3g 與(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷 56g，使其在 105℃ 反應 8 小時，獲得為經源自矽烷化合物(1)的官能基改性之由直鏈狀的丁二烯同元聚合物嵌段-異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段所構成的三嵌段共聚物之未改性液狀二烯系聚合物(B-11)。此外，此嵌段共聚物中，因對於矽烷化合物(1)的反應性差異，丁二烯同元聚合物嵌段優先被源自矽烷化合物(1)的官能基改性。

【0181】

製造例 11：改性液狀二烯系橡膠(B-12)的製造

將充分乾燥的 5L 高壓釜進行氮取代，裝填己烷 1150g 及正丁基鋰(17 質量%己烷溶液)154g，升溫至 50℃ 後，在攪拌條件下，添加 N,N,N',N'-四甲基伸乙二胺 10g 後，一邊以使聚合溫度成為 50℃ 之方式進行控制，一邊逐次添加丁二烯 1250g 並進行聚合。其後添加甲醇使聚合反應終止，獲得聚合物溶液。在所得之聚合物溶液中添加水並進行攪拌，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，分離水。藉由將清洗結束後的聚合物溶液以 70℃ 真空乾燥 24 小時，而獲得由丁二烯同元聚合物所構成的未改性液狀二烯系聚合物(B'-11)。

【0182】接著，在容量 1L 的高壓釜中，裝填所得之未改性液狀二烯系橡膠(B'-11)700g，一邊以 60℃ 攪拌 3 小時一邊進行氮脫氣。添加 1,1-雙(三級己基過氧)環己烷 0.2g 與(3-巰基丙基)三乙氧基矽烷 130g，使其在 105℃ 反應 8 小時，獲得改性液狀二烯系聚合物(B-12)。

此外，製造例所得之改性液狀二烯系聚合物等的各物性的測定方法及算出方法，如同以下所述。

【0183】

(重量平均分子量的測定方法)

改性液狀二烯系聚合物(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得。測定裝置及條件，如同以下所述。

- 裝置：Tosoh 股份有限公司製 GPC 裝置「HLC-8320GPC」

- 分離管柱：Tosoh 股份有限公司製「TSKgel Super HZ4000×2」

- 溶析液：四氫呋喃

- 溶析液流量：0.35mL/分鐘

- 樣本濃度：5mg/10mL

- 管柱溫度：40℃

【0184】

(乙烯基含量)

使用日本電子股份有限公司製 $^1\text{H-NMR}$ (500MHz)，以樣本/重氯仿=50mg/1mL 的濃度、累積次數 32 次，測定改性液狀二烯系聚合物(B)、聚合物嵌段(b'1)或(b"1)、聚合物嵌段(b'2)或(b"2)的乙烯基含量。由所得之光譜的源自以 1,2-鍵結、3,4-鍵結進行鍵結之共軛二烯單元的峰與源自以 1,4-鍵結進行鍵結之共軛二烯單元的峰之面積比，算出乙烯基含量。

【0185】

(玻璃轉移溫度)

將改性液狀二烯系聚合物(B)10mg 取至鋁盤，藉由示差掃描熱量測定(DSC)，在 10℃/分鐘的升溫速度條件下，測定溫度記錄圖(thermogram)，將 DDSC 的峰頂值設為玻璃轉移溫度。

【0186】

(在 38℃ 之熔融黏度的測定方法)

藉由布氏黏度計 (BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.製)，測定改性液狀二烯系聚合物(B)在 38℃ 之熔融黏度。

【0187】

(每一分子的平均官能基數)

每一分子的改性液狀二烯系聚合物(B)的平均官能基數，可由改性液狀二烯系聚合物(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)×(共軛二烯及因應需要所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)

【0188】此外，改性液狀二烯系聚合物(B)的官能基的當量，意指每一個的官能基所鍵結之共軛二烯及因應需要所包含之共軛二烯以外的其他單體的質量。官能基的當量，可使用 $^1\text{H-NMR}$ 或 $^{13}\text{C-NMR}$ ，由源自官能基的峰與源自聚合物主鏈的峰之面積比而算出。此外，所謂源自官能基的峰，係指源自烷氧基的峰。

【0189】

((b'1)或(b"1)所佔的長度的比例)

未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)或(B'2)中的聚合物嵌段(b'1)或(b"1)所佔的長度的比例，可由嵌段共聚物的全部鏈長、與嵌段共聚物中的聚合物嵌段所佔之長度而求得。嵌段共聚物中的聚合物嵌段所佔之長度，可藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定算出各個嵌段共聚物所含之各單體單

元的數，將嵌段共聚物的主鏈中之碳-碳單鍵的鍵長假定為 150pm、將碳-碳雙鍵的鍵長假定為 135pm、將鍵角假定為 120° 並進行計算，藉此而求得。又，嵌段共聚物的全部鍵長可由上述所得之各個嵌段共聚物所含之各單體單元的數的合計而求得。

【0190】以下，將製造例 1～11 所得之改性液狀二烯系聚合物 (B-1)～(B-13) 的物性統整於表 1。又，將成為改性液狀二烯系聚合物 (B-1)～(B-13) 的原料之未改性液狀二烯系嵌段共聚物 (B'-1)～(B'-11) 的鍵結方式統整於表 2。

【0191】表 1

改性液狀二烯系聚合物	重量平均分子量 ($\times 10^3$)	Mw/Mn	丁二烯含量 (wt%)	乙烯基含量 (莫耳%)	(b'1)或(b'1) 的乙烯基含量 (莫耳%)	(b'2)或(b'2) 的乙烯基含量 (莫耳%)	Tg (°C)	熔融黏度(38°C) (Pa·s)	每一分子的 平均官能基數 (個)	(b'1)或(b'1) 所佔的長度的比例 (%)
改性液狀二烯系聚合物(B-1)	39	1.23	16	35.0	37	34.6	-45.7	151	4	17.8
改性液狀二烯系聚合物(B-2)	35	1.17	16	35.0	37	34.6	-46.5	166	3	17.8
改性液狀二烯系聚合物(B-3)	43	1.25	15	35.6	39.5/37.5	34.6	-45.0	161	4	18.4
改性液狀二烯系聚合物(B-4)	38	1.22	100	28.2	63.7	8.4	-74.3	166	4	28.9
改性液狀二烯系聚合物(B-5)	43	1.45	100	31.2	56.5/56.5	18.3	-73.0	630	4	29.5
改性液狀二烯系聚合物(B-6)	32	1.13	11	36.0	-	-	-43.2	187	3	-
改性液狀二烯系聚合物(B-7)	48	1.47	100	30.7	-	-	-74.3	243	4	-
改性液狀二烯系聚合物(B-8)	6.5	1.07	100	28.3	59.9	11.8	-78.4	1.49	2	24.4
改性液狀二烯系聚合物(B-9)	6.4	1.16	22	14.7	38.7	7.8	-62.5	2.06	2	14.9
改性液狀二烯系聚合物(B-10)	6.1	1.17	37	44.2	42.6/30.7	49.2	-47.5	5.18	2	41.1
改性液狀二烯系聚合物(B-11)	6	1.14	41	29.1	29.4/29.8	28.7	-62.9	1.66	2	41.0
改性液狀二烯系聚合物(B-12)	6.1	1.06	100	53.6	-	-	-46.1	5.55	2	-
改性液狀二烯系聚合物(B-13)	54	1.47	15	35.6	39.5/37.5	34.6	-45.0	161	15	18.4

【0192】表 2

未改性液狀二烯系嵌段共聚物	結合形態
未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'-1)	異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段
未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'-2)	丁二烯同元聚合物嵌段-異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段
未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'-3)	低乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段-高乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段
未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'-4)	高乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段-低乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段-高乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段
未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'-5)	異戊二烯/丁二烯隨機共聚物
未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'-6)	丁二烯同元聚合物
未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'-7)	低乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段-高乙烯基含量丁二烯同元聚合物嵌段
未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'-8)	異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段
未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'-9)	丁二烯同元聚合物嵌段-異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段
未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'-10)	丁二烯同元聚合物嵌段-異戊二烯同元聚合物嵌段-丁二烯同元聚合物嵌段
未改性液狀二烯系嵌段共聚物(B'-11)	丁二烯同元聚合物

【0193】

實施例 1～18 及比較例 1～5

根據表 3～6 所記載之摻合比例(質量份)，將固態橡膠(A)、改性液狀二烯系聚合物(B)、填料(C)、TDAE、矽烷偶合劑、鋅白、硬脂酸、蠟、及抗老化劑分別投入密閉式班布里混合機，以開始溫度 60℃、樹脂溫度成爲 150℃ 之方式混練 6 分鐘後，取出至混合機外，冷卻至室溫。接著，將此混合物再次置入班布里混合機，添加硫化劑及硫化加速劑，以成爲開始溫度 50℃、到達溫度 100℃ 之方式混練 75 秒鐘，藉此獲得橡膠組成物。

【0194】又，將所得之橡膠組成物進行加壓成形(160℃，30～50 分鐘)，製作硫化橡膠片(厚度 2mm)，基於下述方法，評價佩恩效應、慕尼黏度、滾動阻力性能、耐磨耗性、濕地抓地力(wet grip)、拉伸斷裂伸度、拉伸斷裂強度。將其結果示於表 3～6。

此外，各評價的測定方法，如同以下所述。

【0195】

(佩恩效應)

從實施例及比較例所製作之橡膠組成物的片，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，於測定溫度 25℃，測定應變 0.5%的儲存彈性模數(storage elastic modulus) $E'(0.5\%)$ 、與應變 5.0%的儲存彈性模數 $E'(5.0\%)$ ，算出 $E'(0.5\%)$ 與 $E'(5.0\%)$ 的差(絕對值)。表 3 中之各實施例及比較例的數值係將比較例 2 的值設爲 100 之際的相對值，表 5 中之各實施例

及比較例的數值係將比較例 5 的值設為 100 之際的相對值。數值愈小，表示佩恩效應愈減低，橡膠組成物的矽石的分散性愈良好。

【0196】

(慕尼黏度)

遵循 JIS K 6300，於 130℃ 測定硫化前的橡膠組成物的慕尼黏度(ML_{1+4})。表 3 中之各實施例及比較例的數值係將比較例 2 的值設為 100 之際的相對值，表 6 中之各實施例及比較例的數值係將比較例 4 的值設為 100 之際的相對值。數值愈小，表示橡膠組成物的加工性愈良好。

【0197】

(滾動阻力性能)

從實施例及比較例所製作之橡膠組成物的片，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，以測定溫度 60℃、頻率 10Hz、靜態應變 10%、動態應變 2% 的條件，測定 $\tan\delta$ ，作為滾動阻力性能的指標。表 3 中之各實施例及比較例的數值係將比較例 2 的值設為 100 之際的相對值，表 5 中之各實施例及比較例的數值係將比較例 5 的值設為 100 之際的相對值。數值愈小，表示橡膠組成物的滾動阻力性能愈良好。

【0198】

(耐磨耗性，DIN 磨耗試驗機)

遵循 JIS K 6264，在 10N 荷重下，測定在磨耗距離 40m 下的 DIN 磨耗量。表 3 中之各實施例及比較例的數值係於 DIN 磨耗量的倒數將比較例 2 的值設為 100 之際

的相對值，表 5 中之各實施例及比較例的數值係於 DIN 磨耗量的倒數將比較例 5 的值設為 100 之際的相對值。數值愈大，表示磨耗量愈少且耐磨耗性愈良好。

【0199】

(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，製作開有直徑 50mm、厚度 10mm 之專用芯棒大的孔的試驗片，使用上島製作所製 FPS 磨耗試驗機，以 Noritake Coated Abrasive 股份有限公司製的 METABRIT(粒度 240，研磨粒 A)作為磨耗路面，以試料速度 80m/分鐘、荷重 40N、滑石進料器 0.4rpm、設定溫度 35℃、滑移比 3%的條件，測定 FPS 磨耗量。表 4 中之各實施例及比較例的數值係於 FPS 磨耗量的倒數將比較例 4 的值設為 100 之際的相對值。數值愈大，表示磨耗量愈少且耐磨耗性愈良好。

【0200】

(濕地抓地力)

從實施例及比較例所製作之橡膠組成物的片，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，以測定溫度 0℃、頻率 10Hz、靜態應變 10%、動態應變 2%的條件，測定 $\tan\delta$ ，設為濕地抓地力的指標。表 4 及 6 中之各實施例及比較例的數值係將比較例 4 的值設為 100 之際的相對值。數值愈大，表示橡膠組成物的濕地抓地力愈良好。

【0201】

(拉伸斷裂伸度)

從實施例及比較例所製作之橡膠組成物經加壓成形之硫化橡膠片，衝孔成 JIS 啞鈴狀 3 號形試驗片，使用 INSTRON 公司製拉伸試驗機，遵循 JIS K 6251，測定拉伸斷裂伸度。表 5 中之各實施例及比較例的數值係將比較例 5 的值設為 100 之際的相對值。數值愈大，表示斷裂特性愈良好。

【0202】

(拉伸斷裂強度)

從實施例及比較例所製作之橡膠組成物經加壓成形之硫化橡膠片，衝孔成 JIS 啞鈴狀 3 號形試驗片，使用 INSTRON 公司製拉伸試驗機，遵循 JIS K 6251，測定拉伸斷裂強度。表 5 中之各實施例及比較例的數值係將比較例 5 的值設為 100 之際的相對值。數值愈大，表示斷裂特性愈良好。

【0203】表 3

		實施例														比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2			
(A)成分	溶液聚合苯乙烯丁二烯橡膠	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80		
	丁二烯橡膠	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20		
(B)成分	改性液狀二烯系聚合物(B-1)	6	12														
	改性液狀二烯系聚合物(B-2)			6	12												
	改性液狀二烯系聚合物(B-3)					6	12										
	改性液狀二烯系聚合物(B-4)							6	12								
	改性液狀二烯系聚合物(B-5)									6	12						
	改性液狀二烯系聚合物(B-13)											12					
	矽石	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
任意成分	TDAE	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	34	28		
	矽烷偶合劑(1)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8		
	鋅白	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		
	抗老化劑(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		
	硫黃	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		
	硫化加速劑(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		
	硫化加速劑(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	0.5		
	硫化加速劑(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		
物性	佩恩效應(0.5%E'-5%E'，相對值)	86	63	83	61	82	56	85	59	78	53	63	83	100	100		
	慕尼黏度(相對值)	91	85	91	82	94	88	89	82	94	87	90	88	100	100		
	滾動阻力性能(60℃tanδ，相對值)	98	94	99	97	95	89	99	94	96	90	84	96	100	100		
	耐磨耗性(DIN 磨耗試驗，相對值)	108	114	106	111	106	113	92	119	116	124	113	91	100	100		

【0204】表 4

				實施例											比較例		
				1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4		
(A)成分	溶液聚合苯乙烯丁二烯橡膠	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80		
	丁二烯橡膠	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20		
(B)成分	改性液狀二烯系聚合物(B-1)	6	12														
	改性液狀二烯系聚合物(B-2)			12													
	改性液狀二烯系聚合物(B-3)				6	12											
	改性液狀二烯系聚合物(B-4)						6	12									
	改性液狀二烯系聚合物(B-5)								6	12							
	改性液狀二烯系聚合物(B-6)										12			12			
	改性液狀二烯系聚合物(B-7)														12		
	改性液狀二烯系聚合物(B-13)										12						
(C)成分	矽石	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
任意成分	TDAE	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28		
	矽烷偶合劑(1)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8		
	鋅白	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		
	抗老化劑(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		
	硫黃	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		
	硫化加速劑(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		
物性	硫化加速劑(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	0.5		
	硫化加速劑(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		
	耐磨耗性(FPS 磨耗試驗，相對值)	152	124	115	133	110	139	116	131	108	92	112	119	100	100		
	濕地抓地力性能(0°Ctanδ，相對值)	130	122	120	131	124	124	110	122	107	128	119	100	100	100		

【0205】由表 3、4 的結果可知，在使用本發明的改性液狀二烯系聚合物之實施例 1～11 中，矽石的分散性、加工性、滾動阻力性能、耐磨耗性、濕地抓地力性能被改善。於表 4 可知，在本發明的改性液狀二烯系聚合物中，使用使具有不同乙烯基含量的嵌段之丁二烯聚合物改性的改性液狀二烯系聚合物(B-4)及(B-5)之實施例 7～10，相較於使用使乙烯基含量一樣的丁二烯同元聚合物改性的改性液狀二烯系聚合物(B-7)之比較例 4，耐磨耗性、濕地抓地力性能更加被改善。

【0206】表 5

		實施例										比較例
		12	13	14	15	16	17	18	5			
(A)成分	溶液聚合苯乙烯丁二烯橡膠	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	丁二烯橡膠	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(B)成分	改性液狀二烯系聚合物(B-8)	6	12									
	改性液狀二烯系聚合物(B-9)			6	12							
	改性液狀二烯系聚合物(B-10)					6	12					
	改性液狀二烯系聚合物(B-11)									12		
	改性液狀二烯系聚合物(B-12)										12	
(C)成分	矽石	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
任意成分	TDAE	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
	矽烷偶合劑(1)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	鋅白	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
	蠟	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	抗氧化劑(1)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	硫黃	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硫化加速劑(1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	硫化加速劑(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	硫化加速劑(3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
物性	佩恩效應(0.5% <i>E'</i> -5% <i>E'</i> ，相對值)	81	64	79	56	75	87	69	75	87	69	100
	滾動阻力性能(60℃tanδ，相對值)	97	96	100	98	97	96	97	97	96	97	100
	耐磨耗性(DIN 磨耗試驗，相對值)	112	109	110	114	114	109	105	114	109	105	100
	拉伸斷裂強度(相對值)	98	109	104	114	94	107	98	94	107	98	100
	拉伸斷裂強度(相對值)	103	101	105	106	103	110	99	103	110	99	100

【0207】由表 5 的結果可知，使用本發明的改性液狀二烯系聚合物之實施例 12～18，係矽石的分散性、滾動阻力性能、耐磨耗性、斷裂特性良好。

【0208】表 6

		實施例										比較例	
		12	13	14	15	16	17	18	3	4			
(A)成分	溶液聚合苯乙烯丁二烯橡膠	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
	丁二烯橡膠	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
(B)成分	改性液狀二烯系聚合物(B-6)										12		
	改性液狀二烯系聚合物(B-7)											12	
	改性液狀二烯系聚合物(B-8)	6	12										
	改性液狀二烯系聚合物(B-9)			6	12								
	改性液狀二烯系聚合物(B-10)												
	改性液狀二烯系聚合物(B-11)							6	12				
(C)成分	矽石	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
任意成分	TDAE	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	
	矽烷偶合劑(1)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
	鋅白	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	
	蠟	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	抗氧化劑(1)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	硫黃	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	硫化加速劑(1)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	
	硫化加速劑(2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
物性	硫化加速劑(3)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	慕尼黏度(相對值)	99	86	102	90	102	91	93	100	100	100	100	
濕地抓地力性能(0℃tanδ，相對值)		129	120	133	125	139	138	129	119	100	100	100	

【0209】由表 6 的結果可知，相對於比較例 3 及 4，使用本發明的改性液狀二烯系聚合物之實施例 12～18，係濕地抓地力性能優異。又，若將添加同量的改性液狀二烯系聚合物之例相比較，則相對於比較例 3 及 4，實施例 13、15、17、18 係慕尼黏度降低而加工性優異。

產業上的可利用性

【0210】本發明的橡膠組成物不僅加工性、填料分散性優異，且在添加交聯劑等而作成交聯性的橡膠組成物之情形，由其組成物而得之交聯物中的填料的分散狀態就物性提升而言為理想(例如，可見佩恩效應的減低)，因賦予可見耐磨耗性的提升等之優異交聯物，故可適用於輪胎用途、工業用皮帶、工業用橡皮軟管等工業用構件用途等。尤其，將交聯物使用於輪胎用途等之情形中，因濕地抓地力性能、耐磨耗性等提升而為有用。

【符號說明】

無。

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

改性液狀二烯系聚合物及橡膠組成物

【中文】

本發明提供一種改性液狀二烯系聚合物、包含該改性液狀二烯系聚合物之橡膠組成物及該交聯物、以及一部分使用該組成物或該交聯物的輪胎，該改性液狀二烯系聚合物能獲得由橡膠組成物所得之交聯物中的填料的分散狀態就爲了物性提升而言爲理想，並且濕地抓地力(wet grip)及耐磨耗性等優異的交聯物。

一種改性液狀二烯系聚合物，其係含有包含丁二烯單元之聚合物嵌段(b'1)或(b"1)及聚合物嵌段(b'2)或(b"2)的液狀二烯系嵌段共聚物經特定的矽烷化合物改性且具有源自該矽烷化合物的官能基之改性液狀二烯系聚合物，並且滿足特定的條件。

【英文】

無。

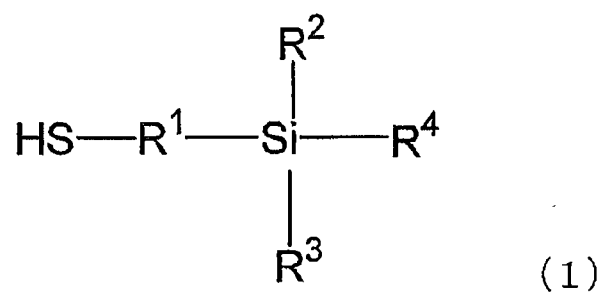
【代表圖】

【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】：



申請專利範圍

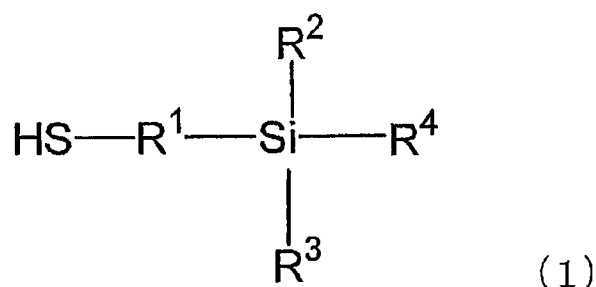
1.一種改性液狀二烯系聚合物(B1)，其係含有包含丁二烯單元之聚合物嵌段(b'1)及聚合物嵌段(b'2)的液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)經下述式(1)所表示之矽烷化合物改性且具有源自該式(1)所表示之矽烷化合物的官能基之改性液狀二烯系聚合物(B1)，並滿足下述(i)~(iv)；

(i)改性液狀二烯系聚合物(B1)的重量平均分子量(Mw)為 1,000~120,000；

(ii)聚合物嵌段(b'1)的丁二烯單元的乙烯基含量為 40~100 莫耳%；

(iii)聚合物嵌段(b'2)包含乙烯基含量為 0~25 莫耳%的丁二烯單元；

(iv)每一分子的改性液狀二烯系聚合物(B1)的平均官能基數為 1~20 個；



(式(1)中， R^1 為碳數 1 至 6 之二價的伸烷基， 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；惟， R^2 、 R^3 及 R^4 的至少一個為甲氧基、乙氧基或苯氧基)。

2.如請求項 1 之改性液狀二烯系聚合物(B1)，其中改性液狀二烯系聚合物(B1)為直鏈狀的聚合物，聚合物嵌段

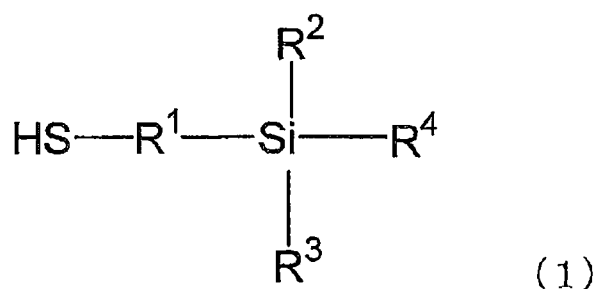
(b'1)存在於液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)的一末端或兩末端，聚合物嵌段(b'1)所佔的長度為液狀二烯系嵌段共聚物(B'1)全部鏈長的合計 45%以下。

3.一種改性液狀二烯系聚合物(B2)，其係含有包含丁二烯單元之聚合物嵌段(b"1)及聚合物嵌段(b"2)的液狀二烯系嵌段共聚物(B'2)經下述式(1)所表示之矽烷化合物改性且具有源自該式(1)所表示之矽烷化合物的官能基之改性液狀二烯系聚合物(B2)，並滿足下述(v)~(vii)；

(v)改性液狀二烯系聚合物(B2)的重量平均分子量(Mw)為 1,000~120,000；

(vi)聚合物嵌段(b"2)包含選自包含丁二烯以外的共軛二烯單元及芳族乙烯基化合物單元之群組的至少一個單體單元；

(vii)每一分子的改性液狀二烯系聚合物(B2)的平均官能基數為 1~20 個；



(式(1)中，R¹為碳數 1 至 6 之二價的伸烷基，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；惟，R²、R³及 R⁴的至少一個為甲氧基、乙氧基或苯氧基)。

- 4.如請求項 3 之改性液狀二烯系聚合物(B2)，其中改性液狀二烯系聚合物(B2)為直鏈狀的聚合物，液狀二烯系嵌段共聚物(B'2)的聚合物嵌段(b"1)存在於一末端或兩末端，聚合物嵌段(b"1)所佔的長度為液狀二烯系嵌段共聚物(B'2)全部鏈長的合計 45%以下。
- 5.如請求項 1 至 4 中任一項之改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)，其中改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)為直鏈狀的聚合物，改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)中源自矽烷化合物的官能基中，其 65%以上存在於從一末端或兩末端起至全部鏈長的合計 45%的範圍。
- 6.如請求項 1 至 5 中任一項之改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)，其在 38℃ 的熔融黏度為 0.1~4,000Pa·s。
- 7.一種橡膠組成物，其含有固態橡膠(A)100 質量份、如請求項 1 至 6 中任一項之改性液狀二烯系聚合物(B1)或(B2)0.1~50 質量份、及填料(C)20~200 質量份。
- 8.如請求項 7 之橡膠組成物，其中該填料(C)係選自碳黑及矽石之至少一種。
- 9.如請求項 8 之橡膠組成物，其中該填料(C)係選自平均粒徑 5~100nm 的碳黑及平均粒徑為 0.5~200nm 的矽石之至少一種。
- 10.如請求項 8 或 9 之橡膠組成物，其中該填料(C)包含矽石，相對於矽石 100 質量份，含有 0.1~30 質量份之矽烷偶合劑。
- 11.如請求項 7 至 10 中任一項之橡膠組成物，其中該固態橡膠(A)係選自天然橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠及異戊二烯橡膠之至少一種。

- 12.如請求項 11 之橡膠組成物，其中該固態橡膠(A)係重量平均分子量為 100,000~2,500,000 的苯乙烯丁二烯橡膠。
- 13.如請求項 11 或 12 之橡膠組成物，其中該固態橡膠(A)係苯乙烯含量為 0.1~70 質量%的苯乙烯丁二烯橡膠。
- 14.一種交聯物，其係使如請求項 7 至 13 中任一項之橡膠組成物交聯而成。
- 15.一種輪胎，其至少一部分使用如請求項 7 至 13 中任一項之橡膠組成物或如請求項 14 之交聯物。