



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109642054 A

(43)申请公布日 2019.04.16

(21)申请号 201780053284.2

(22)申请日 2017.09.01

(30)优先权数据

2016-171606 2016.09.02 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.02.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/031561 2017.09.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/043700 JA 2018.03.08

(71)申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72)发明人 前田裕美 香田大辅 神原浩

S.太田

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 高旭轶 李志强

(51)Int.Cl.

*C08L 21/00*(2006.01)

*B60C 1/00*(2006.01)

*C08C 19/25*(2006.01)

*C08K 3/04*(2006.01)

*C08K 3/36*(2006.01)

*C08L 15/00*(2006.01)

权利要求书1页 说明书25页

(54)发明名称

橡胶组合物

(57)摘要

本发明提供由橡胶组合物得到的交联物中的填料的分散状态对于提高物性而言是理想的、进一步得到了耐磨耗性和拉伸强度等机械强度等优异的交联物的橡胶组合物和该交联物、以及滚动阻抗性能提高、能够实现提高操纵稳定性的该组合物、或部分使用该交联物的轮胎。橡胶组合物,其含有固体橡胶(A)、相对于固体橡胶(A)100质量份而言0.1~50质量份的改性液体二烯系橡胶(B)、和20~200质量份的填料(C),所述改性液体二烯系橡胶(B)具有源自下述式(1)所示的硅烷化合物的官能团,前述改性液体二烯系橡胶(B)满足下述(i)~(iii);(i)重均分子量(Mw)为15,000~120,000;(ii)乙烯基含量为70摩尔%以下;(iii)改性液体二烯系橡胶(B)的平均一分子的平均官能团数为1~30个。

1. 橡胶组合物,其含有固体橡胶(A)、相对于固体橡胶(A) 100质量份而言0.1~50质量份的改性液体二烯系橡胶(B)、和20~200质量份的填料(C),所述改性液体二烯系橡胶(B)具有源自下述式(1)所示的硅烷化合物的官能团,

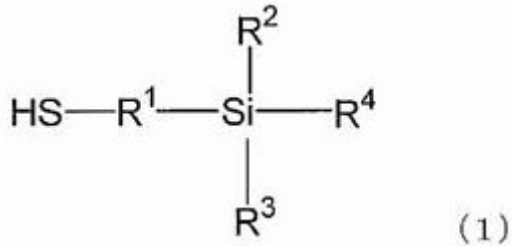
所述改性液体二烯系橡胶(B)满足下述(i)~(iii),

(i) 重均分子量(Mw)为15,000~120,000;

(ii) 乙烯基含量为70摩尔%以下;

(iii) 改性液体二烯系橡胶(B)的平均一分子的平均官能团数为1~30个;

[化1]



式(1)中,R<sup>1</sup>为碳原子数为1至6的2价亚烷基,R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自独立地表示甲氧基、乙氧基、苯氧基、甲基、乙基或苯基;其中,R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>中的至少1个是甲氧基、乙氧基或苯氧基。

2. 根据权利要求1所述的橡胶组合物,其中,所述改性液体二烯系橡胶(B)的38°C下的熔融粘度为1~4,000Pa·s。

3. 根据权利要求1或2所述的橡胶组合物,其中,所述改性液体二烯系橡胶(B)是包含异戊二烯和/或丁二烯的单体单元的聚合物。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述固体橡胶(A)是选自天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶和异戊二烯橡胶中的1种以上。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的橡胶组合物,其中,所述填料(C)是选自炭黑和二氧化硅中的至少1种。

6. 交联物,其是使权利要求1~5中任一项所述的橡胶组合物交联而得到的。

7. 轮胎,其中,至少部分使用权利要求1~5中任一项所述的橡胶组合物或权利要求6所述的交联物。

## 橡胶组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及橡胶组合物。

### 背景技术

[0002] 一直以来,通过对天然橡胶、丁苯橡胶等橡胶成分配合二氧化硅、炭黑等填料而提高了机械强度的橡胶组合物广泛用于需要耐磨耗性、机械强度的轮胎用途等。据称,该配合了填料的橡胶组合物的交联物中的填料的分散状态有可能对该交联物的物性(例如机械物性、耐磨耗性和滚动阻抗)造成影响。但是,该配合了填料的橡胶组合物中,橡胶与填料的亲和性未必高,此外在填料彼此中发生相互作用,因此有时填料的分散性不充分,有时并非对于提高交联物的物性而言的理想分散状态。

[0003] 作为提高橡胶组合物中的填料分散性的手段,研究了各种各样使用具有官能团的液体橡胶的方法(参照例如专利文献1和2)。

[0004] 但是,对由橡胶组合物得到的交联物的物性,存在以往拒信难以兼顾提高的物性(例如提高耐磨耗性和提高滚动阻抗),在现有技术中仍然存在改善的余地。

[0005] 此外,为了提高该物性,该交联物中的填料的分散状态有可能参与,但在例如充分实现成为提高橡胶组合物中的填料分散性的指标的佩恩效应减少的观点方面,在现有技术中仍然存在改善的余地。

[0006] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本特开2000-344949号公报

专利文献2:日本特开2013-249359号公报。

### 发明内容

[0007] 发明要解决的课题

本发明鉴于上述实际情况而进行,提供由橡胶组合物得到的交联物中的填料的分散状态对于提高物性而言是理想的、进一步得到了耐磨耗性和拉伸强度等机械强度等优异的交联物的橡胶组合物和该交联物、以及滚动阻抗性能提高、能够实现提高操纵稳定性的该组合物、或部分使用该交联物的轮胎。

[0008] 用于解决问题的手段

本发明人等进行深入研究的结果发现,通过使橡胶组合物含有特定的改性液体二烯系橡胶等,由该橡胶组合物得到的交联物中,填料的分散状态对于提高物性而言是理想的,进一步拉伸强度等机械强度、耐磨耗性等优异,此外部分使用该组合物或该交联物的轮胎的操纵稳定性、滚动阻抗性能提高,从而完成了本发明。

[0009] 即,本发明涉及下述[1]~[7]。

[0010] [1]橡胶组合物,其含有固体橡胶(A)、相对于固体橡胶(A)100质量份而言0.1~50质量份的改性液体二烯系橡胶(B)、和20~200质量份的填料(C),所述改性液体二烯系橡胶

(B) 具有源自下述式 (1) 所示的硅烷化合物的官能团，

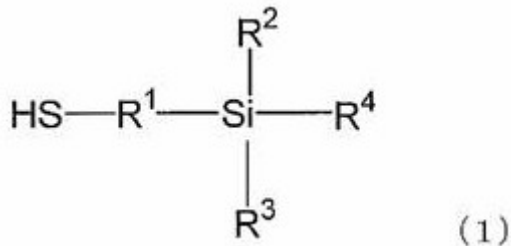
前述改性液体二烯系橡胶 (B) 满足下述 (i)~(iii)，

(i) 重均分子量 (Mw) 为 15,000~120,000；

(ii) 乙烯基含量为 70 摩尔%以下；

(iii) 改性液体二烯系橡胶 (B) 的平均一分子的平均官能团数为 1~30 个；

[化1]



(式 (1) 中, R<sup>1</sup> 为碳原子数为 1 至 6 的 2 价亚烷基, R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 各自独立地表示甲氧基、乙氧基、苯氧基、甲基、乙基或苯基; 其中, R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 中的至少 1 个是甲氧基、乙氧基或苯氧基)。

[0011] [2] 根据 [1] 所述的橡胶组合物, 其中, 前述改性液体二烯系橡胶 (B) 的 38℃ 下的熔融粘度为 1~4,000 Pa·s。

[0012] [3] 根据 [1] 或 [2] 所述的橡胶组合物, 其中, 前述改性液体二烯系橡胶 (B) 是包含异戊二烯和/或丁二烯的单体单元的聚合物。

[0013] [4] 根据 [1]~[3] 中任一项所述的橡胶组合物, 其中, 前述固体橡胶 (A) 是选自天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶和异戊二烯橡胶中的 1 种以上。

[0014] [5] 根据 [1]~[4] 中任一项所述的橡胶组合物, 其中, 前述填料 (C) 是选自炭黑和二氧化硅中的至少 1 种。

[0015] [6] 交联物, 其是使 [1]~[5] 中任一项所述的橡胶组合物交联而得到的。

[0016] [7] 轮胎, 其中, 至少部分使用 [1]~[5] 中任一项所述的橡胶组合物或 [6] 所述的交联物。

[0017] 发明效果

根据本发明, 由该橡胶组合物得到的交联物中, 填料的分散状态对于提高物性而言是理想的, 进一步得到了拉伸强度等机械强度、耐磨耗性等优异的交联物, 由该组合物或交联物, 得到了例如操纵稳定性、滚动阻抗性能提高的轮胎。

## 具体实施方式

[0018] [固体橡胶 (A)]

本发明的橡胶组合物中使用的固体橡胶 (A) 是指在 20℃ 下可以以固体状处理的橡胶, 固体橡胶 (A) 的 100℃ 下的门尼粘度 ML<sub>1+4</sub> 通常处于 20~200 的范围。作为上述固体橡胶 (A), 可以举出例如天然橡胶、丁苯橡胶 (以下也称为“SBR”)、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁基橡胶、卤化丁基橡胶、乙烯丙烯二烯烃橡胶、丁二烯丙烯腈共聚物橡胶、氯丁二烯橡胶、丙烯酸橡胶、氟橡胶、和聚氨酯橡胶等。这些固体橡胶 (A) 之中, 优选为天然橡胶、SBR、丁二烯橡胶、和异戊二烯橡胶, 进一步优选为天然橡胶、和 SBR。这些固体橡胶 (A) 可以单独使用 1 种, 也可以组合使用 2 种以上。

[0019] 上述固体橡胶(A)的数均分子量(Mn)从充分发挥所得橡胶组合物和交联物中的特性的观点出发,优选为80,000以上、更优选为100,000~3,000,000的范围内。应予说明,本说明书中的数均分子量是指通过凝胶渗透色谱(GPC)而测定的聚苯乙烯换算的数均分子量。

[0020] 作为上述天然橡胶,可以举出例如SMR(马来西亚产TSR)、SIR(印度尼西亚产TSR)、STR(泰国产TSR)等TSR(Technically Specified Rubber,技术分级橡胶)、RSS(Ribbed Smoked Sheet,烟胶片)等轮胎工业中常规使用的天然橡胶、高纯度天然橡胶、环氧化天然橡胶、羟基化天然橡胶、氢化天然橡胶、接枝化天然橡胶等改质天然橡胶。其中,从品质的偏差少的观点、和获取容易性的观点出发,优选为SMR20、STR20、RSS#3。这些天然橡胶可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0021] 作为SBR,可以使用轮胎用途中常规使用的物质,具体而言,苯乙烯含量优选为0.1~70质量%、更优选为5~50质量%、进一步优选为15~35质量%。此外,乙烯基含量优选为0.1~60质量%、更优选为0.1~55质量%。

[0022] SBR的重均分子量(Mw)优选为100,000~2,500,000、更优选为150,000~2,000,000、进一步优选为200,000~1,500,000。在上述范围的情况中,能够兼顾加工性和机械强度。应予说明,本说明书中的重均分子量是指由凝胶渗透色谱(GPC)的测定而求出的聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0023] 本发明中使用的SBR的通过示差热分析法而求出的玻璃化转变温度优选为-95~0℃、更优选为-95~-5℃。通过将玻璃化转变温度设为上述范围,能够使SBR的粘度达到容易处理的范围。

[0024] 本发明中能够使用的SBR是将苯乙烯和丁二烯共聚而得到的。针对SBR的制造方法,没有特别限制,乳液聚合法、溶液聚合法、气相聚合法、本体聚合法均可以使用,这些制造方法之中,优选为乳液聚合法、溶液聚合法。

[0025] 乳液聚合丁苯橡胶(以下也称为E-SBR)可以通过公知或以公知为标准的常规乳液聚合法而制造。例如,将规定量的苯乙烯和丁二烯单体在乳化剂的存在下乳化分散,利用自由基聚合引发剂而通过乳液聚合得到。

[0026] 溶液聚合丁苯橡胶(以下也称为S-SBR)可以通过常规溶液聚合法而制造,例如在溶剂中使用能够阴离子聚合的活性金属,根据期望在极性化合物的存在下将苯乙烯和丁二烯聚合。

[0027] 作为溶剂,可以举出例如正丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷等脂肪族烃;环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环式烃;苯、甲苯等芳族烃等。这些溶剂通常优选在使单体浓度达到1~50质量%的范围内使用。

[0028] 作为能够阴离子聚合的活性金属,可以举出例如锂、钠、钾等碱金属;铍、镁、钙、锶、钡等碱土金属;镧、铈等镧系稀土金属等。这些活性金属之中,优选为碱金属和碱土金属、更优选为碱金属。进一步,碱金属之中,更优选使用有机碱金属化合物。

[0029] 作为有机碱金属化合物,可以举出例如正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、己基锂、苯基锂、苊锂等有机单锂化合物;二锂代甲烷、1,4-二锂代丁烷、1,4-二锂代-2-乙基环己烷、1,3,5-三锂代苯等多官能性有机锂化合物;钠萘、钾萘等。其中,优选为有机锂化合物、更优选为有机单锂化合物。有机碱金属化合物的使用量根据所要求的S-SBR的分子量而适当决定。有机碱金属化合物还能够与二丁基胺、二己基胺、二苯甲基胺等仲胺反应而制成有机碱

金属氨化物使用。

[0030] 作为极性化合物,只要是在阴离子聚合中不使反应失活、通常用于调整丁二烯部位的微结构、苯乙烯在共聚物链中的分布的物质则没有特别限制,可以举出例如二丁基醚、四氢呋喃、乙二醇二乙基醚等醚化合物;四甲基乙二胺、三甲基胺等叔胺;碱金属烷醇盐、膦化合物等。

[0031] 聚合反应的温度通常为-80~150℃、优选为0~100℃、进一步优选为30~90℃的范围。聚合方式可以为间歇式或者连续式中任一者。此外,为了提高苯乙烯和丁二烯的无规共聚性,优选以聚合系中的苯乙烯和丁二烯的组成比达到特定范围的方式,向反应液中连续或者断续地供给苯乙烯和丁二烯。

[0032] 聚合反应可以添加甲醇、异丙醇等醇作为阻聚剂而终止。聚合反应终止后的聚合溶液可以通过直接干燥、汽提等而分离溶剂,从而回收目标S-SBR。应予说明,去除溶剂前,可以预先混合聚合溶液和增量油,回收为充油橡胶。

[0033] 作为上述SBR,只要是不损害本发明的效果的范围,则可以使用向SBR中导入了官能团的改性SBR。作为官能团,可以举出例如氨基、烷氧基甲硅烷基、羟基、环氧基、羧基等。

[0034] 作为改性SBR的制造方法,可以举出例如在添加阻聚剂前添加能够与聚合活性末端反应的四氯化锡、四氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷、2,4-甲苯二异氰酸酯等偶联剂;4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、N-乙基吡咯烷酮等聚合末端改性剂、或日本特开2011-132298号公报中记载的其他改性剂的方法。该改性SBR中,针对导入官能团的聚合物的位置,可以为聚合末端,也可以为聚合物链的侧链。

[0035] 作为上述丁二烯橡胶,可以使用例如使用四卤化钛-三烷基铝系、二乙基氯化铝-钴系、三烷基铝-三氟化硼-镍系、二乙基氯化铝-镍系等齐格勒系催化剂;三乙基铝-有机酸铈-路易斯酸系等镧系稀土金属催化剂、或与S-SBR同样地使用有机碱金属化合物而聚合得到的市售的丁二烯橡胶。通过齐格勒系催化剂聚合得到的丁二烯橡胶的顺式体含量高,是优选的。此外,可以使用利用镧系稀土金属催化剂而得到的超高顺式体含量的丁二烯橡胶。

[0036] 丁二烯橡胶的乙烯基含量优选为50质量%以下、更优选为40质量%以下、进一步优选为30质量%以下。如果乙烯基含量大于50质量%,则存在滚动阻抗性能恶化的倾向。乙烯基含量的下限没有特别限定。此外,玻璃化转变温度根据乙烯基含量而变化,优选为-40℃以下、更优选为-50℃以下。

[0037] 丁二烯橡胶的重均分子量(Mw)优选为90,000~2,000,000、更优选为150,000~1,500,000。Mw处于上述范围时,加工性和机械强度变得良好。

[0038] 上述丁二烯橡胶只要是不损害本发明的效果的范围,则其一部分可以通过使用多官能型改性剂、例如四氯化锡、四氯化硅、在分子内具有环氧基的烷氧基硅烷、或含氨基的烷氧基硅烷那样的改性剂而具有支链结构或极性官能团。

[0039] 作为上述异戊二烯橡胶,可以使用例如使用四卤化钛-三烷基铝系、二乙基氯化铝-钴系、三烷基铝-三氟化硼-镍系、二乙基氯化铝-镍系等齐格勒系催化剂;三乙基铝-有机酸铈-路易斯酸系等镧系稀土金属催化剂、或与S-SBR同样地使用有机碱金属化合物而聚合得到的市售的异戊二烯橡胶。通过齐格勒系催化剂聚合得到的异戊二烯橡胶的顺式体含量高,是优选的。此外,可以使用利用镧系稀土金属催化剂而得到的超高顺式体含量的异戊

二烯橡胶。

[0040] 异戊二烯橡胶的乙烯基含量优选为50质量%以下、更优选为40质量%以下、进一步优选为30质量%以下。如果乙烯基含量大于50质量%，则存在滚动阻抗性能恶化的倾向。乙烯基含量的下限没有特别限定。此外，玻璃化转变温度根据乙烯基含量而变化，优选为-20℃以下、更优选为-30℃以下。

[0041] 异戊二烯橡胶的重均分子量(Mw)优选为90,000~2,000,000、更优选为150,000~1,500,000。Mw处于上述范围时，加工性和机械强度变得良好。

[0042] 上述异戊二烯橡胶只要是不损害本发明的效果的范围，则其一部分可以通过使用多官能型改性剂、例如四氯化锡、四氯化硅、在分子内具有环氧基的烷氧基硅烷、或含氨基的烷氧基硅烷那样的改性剂而具有支链结构或极性官能团。

[0043] [改性液体二烯系橡胶(B)]

本发明的橡胶组合物中使用的改性液体二烯系橡胶(B)是指液体的聚合物，重均分子量(Mw)为15,000~120,000的范围，乙烯基含量为70摩尔%以下，具有源自前述式(1)所示的硅烷化合物的官能团，该官能团的改性液体二烯系橡胶(B)的平均一分子的平均官能团数处于1~30个的范围。本发明的橡胶组合物中，通过包含改性液体二烯系橡胶(B)，橡胶组合物中的填料(C)的分散状态对于由橡胶组合物得到的交联物的物性表达而言是理想的，例如橡胶组合物中的填料(C)的分散性提高，该橡胶组合物的交联物的佩恩效应也有时充分减少。此外，由该橡胶组合物得到的交联物的耐磨耗性等机械强度优异。进一步，例如将该交联物用作轮胎等时，操纵稳定性提高，滚动阻抗性能也提高。其详细机制尚不明确，但橡胶组合物中改性液体二烯系橡胶(B)与后述填料(C)的反应性高，因此可以推定容易与填料(C)键合，填料(C)的凝集减少，橡胶组合物中的填料(C)的分散状态对于由橡胶组合物得到的交联物的物性表达而言是理想的，可以推定例如橡胶组合物中的填料(C)的分散性提高，充分减少了由该橡胶组合物得到的交联物的佩恩效应。此外，固体橡胶与改性液体二烯系橡胶(B)的交缠大，因此可以推定由该橡胶组合物得到的交联物的耐磨耗性等机械强度优异。

[0044] 成为改性液体二烯系橡胶(B)的原料的未改性的液体二烯系橡胶(B')包含共轭二烯单元作为构成该聚合物的单体单元。作为共轭二烯，可以举出例如丁二烯、异戊二烯；2,3-二甲基丁二烯、2-苯基丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,3-环己二烯、2-甲基-1,3-辛二烯、1,3,7-辛三烯、香叶烯、和氯丁二烯等除了丁二烯和异戊二烯之外的共轭二烯(b1)。作为未改性的液体二烯系橡胶(B')中包含的共轭二烯单元，优选包含丁二烯和/或异戊二烯的单体单元。

[0045] 成为改性液体二烯系橡胶(B)的原料的未改性的液体二烯系橡胶(B')在构成该聚合物的全部单体单元之中，优选的一个方式是50质量%以上为丁二烯和/或异戊二烯的单体单元。丁二烯单元和异戊二烯单元的总计含量相对于液体二烯系橡胶(B')的全部单体单元优选为60~100质量%、更优选为70~100质量%。

[0046] 作为上述液体二烯系橡胶(B')中能够包含的除了丁二烯单元和异戊二烯单元之外的其他单体单元，可以举出前述除了丁二烯和异戊二烯之外的共轭二烯(b1)单元、芳族乙烯基化合物(b2)单元等。

[0047] 作为芳族乙烯基化合物(b2)，可以举出例如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙

烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苯甲基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙烯基蒽、N,N-二乙基-4-氨基乙基苯乙烯、乙烯基吡啶、4-甲氧基苯乙烯、单氯苯乙烯、二氯苯乙烯、和二乙烯基苯等。这些芳族乙烯基化合物之中,优选为苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、和4-甲基苯乙烯。

[0048] 上述未改性的液体二烯系橡胶(B')中的除了丁二烯单元和异戊二烯单元之外的其他单体单元的含量优选为50质量%、更优选为40质量%以下、进一步优选为30质量%以下。例如,如果乙烯基芳族化合物(b2)单元为上述范围以下,则存在橡胶组合物的加工性提高的倾向。

[0049] 作为上述未改性的液体二烯系橡胶(B'),优选为将共轭二烯和根据需要而包含的除了共轭二烯之外的其他单体通过例如乳液聚合法、或溶液聚合法等聚合而得到的聚合物。

[0050] 作为上述乳液聚合法,可以应用公知或以公知标准的方法。例如将包含规定量的共轭二烯的单体在乳化剂的存在下进行乳化分散,并通过自由基聚合引发剂来进行乳液聚合。

[0051] 作为乳化剂,可以举出例如碳原子数为10以上的长链脂肪酸盐和松香酸盐等。作为长链脂肪酸盐,可以举出例如癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸等脂肪酸的钾盐或钠盐等。

[0052] 作为分散剂,通常使用水,在不阻碍聚合时的稳定性的范围内,可以包含甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂。

[0053] 作为自由基聚合引发剂,可以举出例如过硫酸铵、过硫酸钾那样的过硫酸盐、有机过氧化物、过氧化氢等。

[0054] 为了调整所得未改性的液体二烯系橡胶(B')的分子量,可以使用链转移剂。作为链转移剂,可以举出例如叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇等硫醇类;四氯化碳、硫代乙醇酸、二萘烯、萘品油烯、 $\gamma$ -松油烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体等。

[0055] 乳液聚合的温度可以根据所使用的自由基聚合引发剂的种类等而适当设定,通常为0~100°C的范围、优选为0~60°C的范围。聚合方式可以为连续聚合、间歇聚合中任一者。

[0056] 聚合反应可以通过添加阻聚剂而终止。作为阻聚剂,可以举出例如异丙基羟基胺、二乙基羟基胺、羟基胺等胺化合物、氢醌、苯醌等醌系化合物、亚硝酸钠等。

[0057] 聚合反应终止后,根据需要可以添加防老剂。聚合反应终止后,从所得胶乳中根据需要去除未反应单体,接着,将氯化钠、氯化钙、氯化钾等盐作为凝固剂,根据需要添加硝酸、硫酸等酸而将凝固体系的pH调整至规定的值,同时使上述液体二烯系橡胶(B')凝固后,通过分离分散溶剂而回收聚合物。接着,水洗和脱水后,通过干燥而得到上述液体二烯系橡胶(B')。应予说明,凝固时,可以根据需要预先将胶乳和制成乳化分散液的增量油混合,从而回收为充油的未改性的液体二烯系橡胶(B')。

[0058] 作为上述溶液聚合法,可以应用公知或以公知为标准的方法。例如,在溶剂中,使用齐格勒系催化剂、茂金属系催化剂、能够阴离子聚合的活性金属或活性金属化合物,根据需要在极性化合物的存在下,将包含共轭二烯的单体进行聚合。

[0059] 作为溶剂,可以举出例如正丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷等脂肪



族烃；环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环式烃；苯、甲苯、二甲苯等芳族烃等。

[0060] 作为能够阴离子聚合的活性金属，可以举出例如锂、钠、钾等碱金属；铍、镁、钙、锶、钡等碱土金属；镧、铈等镧系稀土金属等。能够阴离子聚合的活性金属之中，优选为碱金属和碱土金属、更优选为碱金属。

[0061] 作为能够阴离子聚合的活性金属化合物，优选为有机碱金属化合物。作为有机碱金属化合物，可以举出例如甲基锂、乙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、己基锂、苯基锂、苈锂等有机单锂化合物；二锂代甲烷、二锂代萘、1,4-二锂代丁烷、1,4-二锂代-2-乙基环己烷、1,3,5-三锂代苯等多官能性有机锂化合物；钠萘、钾萘等。这些有机碱金属化合物之中，优选为有机锂化合物、更优选为有机单锂化合物。

[0062] 有机碱金属化合物的使用量可以根据未改性的液体二烯系橡胶(B')和改性液体二烯系橡胶(B)的熔融粘度、分子量等而适当设定，相对于包含共轭二烯的全部单体100质量份，通常以0.01~3质量份的量使用。

[0063] 上述有机碱金属化合物还能够与二丁基胺、二己基胺、二苯甲基胺等仲胺反应而制成有机碱金属氨化物使用。

[0064] 极性化合物在阴离子聚合中通常不会使反应失活，用于调整共轭二烯部位的微结构。作为极性化合物，可以举出例如二丁基醚、四氢呋喃、乙二醇二乙基醚等醚化合物；四甲基乙二胺、三甲基胺等叔胺；碱金属烷醇盐、膦化合物等。极性化合物以相对于有机碱金属化合物通常为0.01~1000摩尔的量使用。

[0065] 溶液聚合的温度通常为-80~150℃的范围、优选为0~100℃的范围、更优选为10~90℃的范围。聚合方式可以为间歇式或者连续式中任一者。

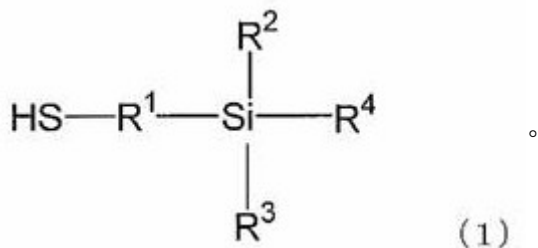
[0066] 聚合反应可以通过添加阻聚剂而终止。作为阻聚剂，可以举出例如甲醇、异丙醇等醇。可以将所得聚合反应液注入甲醇等不良溶剂中，使未改性的液体二烯系橡胶(B')析出，或者将聚合反应液用水洗涤、分离后，通过干燥，从而分离上述未改性的液体二烯系橡胶(B')。

[0067] 作为上述未改性的液体二烯系橡胶(B')的制造方法，上述方法之中，优选为溶液聚合法。

[0068] 以这样的方式而得到的未改性的液体二烯系橡胶(B')可以直接利用源自后述式(1)所示的硅烷化合物的官能团而进行改性，但也可以将该液体二烯系橡胶中包含的不饱和键中的至少一部分加氢后进行改性。

[0069] 上述未改性的液体二烯系橡胶(B')通过源自下述式(1)所示的硅烷化合物(以下也称为硅烷化合物(1))的官能团而改性，用作改性液体二烯系橡胶(B)。

[0070] [化2]



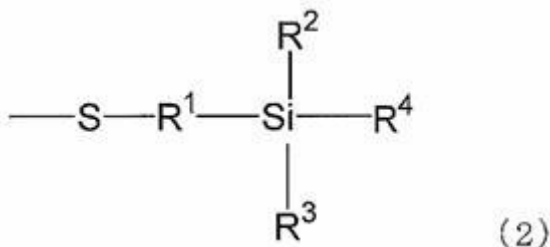
[0071] 上述式(1)中，R<sup>1</sup>是碳原子数为1至6的2价亚烷基。作为二价碳原子数为1~6的亚烷

基,可以举出例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基。 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 各自独立地表示甲氧基、乙氧基、苯氧基、甲基、乙基或苯基。其中, $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 中的至少1个是甲氧基、乙氧基或苯氧基。

[0072] 作为上述硅烷化合物(1),可以举出例如巯基亚甲基甲基二乙氧基硅烷、巯基亚甲基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基三甲氧基硅烷、2-巯基乙基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基甲氧基二甲基硅烷、2-巯基乙基乙氧基二甲基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-巯基丙基二乙氧基甲基硅烷、3-巯基丙基二甲氧基乙基硅烷、3-巯基丙基二乙氧基乙基硅烷、3-巯基丙基甲氧基二甲基硅烷、3-巯基丙基乙氧基二甲基硅烷等。这些硅烷化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0073] 硅烷化合物(1)的巯基(-SH)通过与未改性的液体二烯系橡胶(B')中包含的碳-碳不饱和键进行自由基加成反应,得到具有源自硅烷化合物(1)的官能团、具体而言具有下述式(2)所示的部分结构作为官能团的改性液体二烯系橡胶(B)。

[0074] [化3]



[0075] 上述式(2)中的 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 的定义和具体例等与式(2)中的 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 的定义和具体例等相同。

[0076] 源自硅烷化合物(1)的官能团的改性液体二烯系橡胶(B)的平均一分子的平均官能团数为1~30个、优选为1~25个、更优选为1~20个。平均官能团数低于1时,与填料(C)的亲性和性低,无法改善橡胶组合物中的填料分散性,在由该橡胶组合物得到的交联物中,有时未提高期望物性,例如有时无法充分得到佩恩效应的减少。另一方面,平均官能团数大于30时,即使在由该橡胶组合物得到的交联物中,也存在未提高期望的物性的倾向,例如存在未发现佩恩效应的减少、此外耐磨耗性也恶化的倾向。

[0077] 改性液体二烯系橡胶(B)的平均一分子的平均官能团数可以由改性液体二烯系橡胶(B)的官能团的当量(g/eq)和苯乙烯换算的数均分子量 $M_n$ 而求出。

(平均一分子的平均官能团数)=[(数均分子量 $M_n$ )/(苯乙烯单元的分子量)×(共轭二烯和根据需要包含的除了共轭二烯之外的其他单体单元的平均分子量)]/(官能团的当量)。

[0078] 应予说明,改性液体二烯系橡胶(B)的官能团的当量是指平均1个官能团上键合的丁二烯和根据需要包含的除了丁二烯之外的其他单体的质量。官能团的当量可以使用 $^1\text{H-NMR}$ 或 $^{13}\text{C-NMR}$ ,由源自官能团的峰和源自聚合物主链的峰的面积比而算出。应予说明,源自官能团的峰是指源自烷氧基的峰。

[0079] 改性液体二烯系橡胶(B)中的硅烷化合物(1)的加成量相对于未改性的液体二烯系橡胶(B')100质量份优选为1~60质量份、更优选为1~50质量份、进一步优选为1~40质量份。所加成的改性化合物量多于60质量份时,改性液体二烯系橡胶与填料(C)的反应性差,

填料(C)的分散性效果差,存在未提高所得交联物的期望物性的倾向,例如存在佩恩效应不会充分变小的倾向、此外耐磨耗性也降低的倾向。低于1质量份时,填料(C)的分散性效果差,存在填料(C)的分散状态对于所得交联物的物性表达而言不会达到理想的倾向,例如存在充分得到佩恩效应的减少效果的倾向。应予说明,在改性液体二烯系橡胶(B)中加成的硅烷化合物(1)的加成量可以使用例如核磁共振分光法等各种分析仪器而求出。

[0080] 使硅烷化合物(1)对未改性的液体二烯系橡胶(B')加成的方法没有特别限定,可以采用例如向液体二烯系橡胶中添加硅烷化合物(1)、以及根据需要的自由基催化剂并在存在或不存在有机溶剂的情况下加热的方法。所使用的自由基发生剂没有特别限制,可以使用通常市售的有机过氧化物、偶氮系化合物、过氧化氢等。

[0081] 作为上述有机过氧化物,可以举出例如甲乙酮过氧化物、环己酮过氧化物、3,3,5-三甲基环己酮过氧化物、甲基环己酮过氧化物、乙酰基丙酮过氧化物、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷、1,1-双(叔己基过氧基)环己烷、2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷、叔丁基氢过氧化物、异丙苯氢过氧化物、二异丙苯氢过氧化物、对薄荷烷氢过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基异丙苯基过氧化物、二异丙苯基过氧化物、双(叔丁基过氧基异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-己酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物、过氧化琥珀酸、过氧化苯甲酰基和其取代体、2,4-二氯苯甲酰基过氧化物、间甲苯甲酰基过氧化物、过氧二碳酸二异丙酯、2-乙基己酸叔丁酯、过氧二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧碳酸二甲氧基异丙基酯、过氧二碳酸二(3-甲基-3-甲氧基丁基)酯、过氧乙酸叔丁酯、过氧特戊酸叔丁酯、过氧新癸酸叔丁酯、过氧辛酸叔丁酯、过氧3,3,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧月桂酸叔丁酯、过氧碳酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯等。

[0082] 作为上述偶氮系化合物,可以举出例如2,2'-偶氮双异丁腈、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷)、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷)、2,2'-偶氮双(2-羟基甲基丙腈)、4,4'-偶氮双(4-氰基叔碳酸)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、2-氰基-2-丙基偶氮甲酰胺、2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈等。

[0083] 作为上述方法中使用的有机溶剂,一般而言可以举出烃系溶剂、卤代烃系溶剂。这些有机溶剂之中,优选为正丁烷、正己烷、正庚烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯等烃系溶剂。

[0084] 进一步,通过上述方法而进行加成改性化合物的反应时,从抑制副反应的观点等出发,可以添加防老剂。

[0085] 作为此时使用的优选的防老剂,可以举出例如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-丁叉基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)(A0-40)、3,9-双[1,1-二甲基-2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷(A0-80)、2,4-双[(辛硫基)甲基]-6-甲基苯酚(Irganox1520L)、2,4-双[(十二烷硫基)甲基]-6-甲基苯酚(Irganox1726)、丙烯酸2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯基酯(SumilizerGS)、丙烯酸2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基酯(SumilizerGM)、6-叔丁基-4-[3-(2,4,8,10-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂环

庚烷-6-基氧基)丙基]-2-甲基苯酚(SumilizerGP)、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(Irgafos168)、3,3'-二硫代双丙酸二(十八烷基)酯、氢醌、对甲氧基苯酚、N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺(ノクラック6C)、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯(LA-77Y)、N,N-二(十八烷基)羟基胺(Irgastab FS 042)、双(4-叔辛基苯基)胺(Irganox5057)等。上述防老剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0086] 防老剂的添加量相对于未改性的液体二烯系橡胶(B')100质量份优选为0~10质量份、更优选为0~5质量份。

[0087] 该改性液体二烯系橡胶(B)中,针对导入官能团的位置,可以为聚合末端,也可以为聚合物链的侧链,从能够容易地导入多个官能团的观点出发,优选为聚合链的侧链。此外,上述官能团可以单独包含1种,也可以包含2种以上。因此,改性液体二烯系橡胶(B)可以通过1种改性化合物改性,此外也可以通过2种以上的改性化合物改性。

[0088] 未改性的液体二烯系橡胶(B')与硅烷化合物(1)的混合比例只要适当设定以使得例如改性液体二烯系橡胶(B)的平均一分子的平均官能团数达到期望的值即可,只要混合以使得例如未改性的液体二烯系橡胶(B')与硅烷化合物(1)的质量比(B')/(1)达到0.3~300即可。

[0089] 作为制造具有特定的性状的改性液体二烯系橡胶(B)的手段,有效的是,使将硅烷化合物(1)进行自由基加成的反应在适当的反应温度下以充分的反应时间反应。例如,使未改性的液体二烯系橡胶(B')与硅烷化合物(1)加成的反应中的温度优选为10~200℃、更优选为50℃~180℃。此外,反应时间优选为1~200小时、更优选为1~100小时、进一步优选为1~50小时。

[0090] 上述改性液体二烯系橡胶(B)的38℃下测定的熔融粘度优选为1~4,000Pa·s、更优选为1~3,500Pa·s、进一步优选为1~3,000Pa·s。如果改性液体二烯系橡胶(B)的熔融粘度为前述范围内,则所得橡胶组合物的柔软性提高,因此加工性提高。应予说明,本发明中液体二烯系橡胶(B)的熔融粘度是在38℃下通过布氏粘度计而测定的值。

[0091] 改性液体二烯系橡胶(B)的重均分子量(Mw)为15,000~120,000、优选为15,000~100,000、更优选为15,000~80,000。本发明中液体二烯系橡胶(B)的Mw是由凝胶渗透色谱(GPC)的测定而求出的聚苯乙烯换算的重均分子量。如果上述改性液体二烯系橡胶(B)的Mw为前述范围内,制造时的步骤通过性优异,经济性变得良好。此外,本发明的橡胶组合物的加工性变得良好,此外所得橡胶组合物中的后述填料(C)的亲水性提高,因此可以推定在制作橡胶组合物时容易在填料(C)的附近存在,其结果是橡胶组合物中的填料(C)的分散状态对于所得交联物的物性表达而言是理想的(例如贡献于提高填料(C)的分散性)。因此,根据情况,该交联物的佩恩效应充分变小,交联物中的填料(C)的分散性优异。此外,该改性液体橡胶(B)容易在填料(C)的附近存在的结果是,得到耐磨耗性优异交联物。据此,例如包含该交联物的轮胎等的操纵稳定性、滚动阻抗性能等变得良好。本发明中,可以组合使用Mw不同的2种以上的改性液体二烯系橡胶(B)。

[0092] 改性液体二烯系橡胶(B)的分子量分布(Mw/Mn)优选为1.0~20.0、更优选为1.0~15.0、进一步优选为1.0~10.0。如果Mw/Mn为前述范围内,则所得改性液体二烯系橡胶(B)的粘度的偏差小,更优选。应予说明,分子量分布(Mw/Mn)是指通过GPC的测定而求出的标准聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn)之比。

[0093] 改性液体二烯系橡胶(B)的乙烯基含量为70摩尔%以下、优选为65摩尔%以下。改性液体二烯系橡胶(B)的乙烯基含量优选为0.5摩尔%以上、更优选为1摩尔%以上。本发明中,“乙烯基含量”是指在改性液体二烯系橡胶中包含的、异戊二烯单元、丁二烯单元和除了异戊二烯单元、丁二烯单元之外的共轭二烯(b1)单元的总计100摩尔%中,以1,2-键合或3,4-键合而键合的共轭二烯单元(以除了1,4-键合之外键合的共轭二烯单元)的总计摩尔%。乙烯基含量可以使用<sup>1</sup>H-NMR,由以1,2-键合或3,4-键合而键合的源自共轭二烯单元的峰与以1,4-键合而键合的源自共轭二烯单元的峰的面积比而算出。

[0094] 如果乙烯基含量大于70摩尔%,则改性液体橡胶(B)与固体橡胶(A)的相容性变差,因此不能称填料(C)在橡胶组合物中的分散状态对于所得交联物的物性表达而言是理想的,例如还有时橡胶组合物中的分散性恶化,存在观察不到所得交联物的佩恩效应减少的倾向。此外,存在所得交联物的耐磨耗性也恶化的倾向。

[0095] 应予说明,改性液体二烯系橡胶(B)的乙烯基含量可以通过控制例如制造未改性的液体二烯系橡胶(B')时使用的溶剂的种类、根据需要而使用的极性化合物、聚合温度等而设为期望的值。

[0096] 改性液体二烯系橡胶(B)的玻璃化转变温度(Tg)可以根据异戊二烯单元、丁二烯单元和共轭二烯(b1)单元的乙烯基含量、共轭二烯(b1)的种类、源自除了共轭二烯之外的单体的单元的含量等而变化,优选为-150~50℃、更优选为-130~50℃、进一步优选为-130~30℃。如果Tg为上述范围,则例如包含由橡胶组合物得到的交联物的轮胎的滚动阻抗性能变得良好。此外,能够抑制粘度变高,处理变得容易。

[0097] 上述改性液体二烯系橡胶(B)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0098] 上述改性液体二烯系橡胶(B)中,优选源自其制造中使用的聚合催化剂的催化剂残渣量处于以金属换算计0~200ppm的范围。例如,作为用于制造成为改性液体二烯系橡胶(B)的原料的未改性的液体二烯系橡胶(B')的聚合催化剂而使用有机锂化合物等有机碱金属时,成为催化剂残渣量的基准的金属为锂等碱金属。通过使催化剂残渣量处于上述范围,加工等时粘性不会降低,此外由本发明的橡胶组合物得到的交联物的耐热性、轮胎的滚动阻抗性能提高。作为源自改性液体二烯系橡胶(B)的制造中使用的聚合催化剂的催化剂残渣量,以金属换算计更优选为0~150ppm、进一步优选为0~100ppm。应予说明,催化剂残渣量可以通过使用例如偏振塞曼原子吸光分光光度计而测定。

[0099] 作为将液体二烯系橡胶的催化剂残渣量设为这样的特定量的方法,可以举出将改性液体二烯系橡胶(B)或成为原料的未改性的液体二烯系橡胶(B')提纯,充分去除催化剂残渣的方法等。作为提纯的方法,优选为利用水或温水、或甲醇、丙酮等所代表的有机溶剂、或超临界流体二氧化碳进行的洗涤。作为洗涤次数,从经济的观点出发,优选为1~20次、更优选为1~10次。此外,作为洗涤温度,优选为20~100℃、更优选为40~90℃。此外,在聚合反应前,通过蒸馏、吸附剂去除阻碍聚合的杂质,在提高单体的纯度后进行聚合,由此所需的聚合催化剂量少即可,因此也能够减少催化剂残渣量。此外,从与上述相同的观点出发,本发明的含有固体橡胶(A)、改性液体二烯系橡胶(B)和填料(C)的橡胶组合物中的催化剂残渣量以金属换算计优选为0~200ppm、更优选为0~150ppm、进一步优选为0~100ppm。此时的催化剂残渣量是源自固体橡胶(A)、改性液体二烯系橡胶(B)和/或该橡胶组合物中包含的其他任选成分的制造中使用的聚合催化剂的催化剂残渣量。

[0100] 本发明的橡胶组合中,改性液体二烯系橡胶(B)相对于固体橡胶(A)100质量份的含量为0.1~50质量份、优选为0.1~45质量份、更优选为0.5~40质量份、进一步优选为1~40质量份、更进一步优选为2~40质量份。如果改性液体二烯系橡胶(B)的含量为上述范围内,则橡胶组合物中的填料(C)的分散状态是理想的(例如所得交联物中的佩恩效应的减少效果),发现耐磨耗性的提高,例如轮胎等操纵稳定性、滚动阻抗性能等变得良好。

[0101] [填料(C)]

作为本发明的橡胶组合物中使用的填料(C),可以举出例如炭黑、二氧化硅、粘土、云母、碳酸钙、氢氧化镁、氢氧化铝、硫酸钡、氧化钛、玻璃纤维、纤维状填料、玻璃球囊等无机填料;树脂颗粒、木粉、和软木粉等有机填料等。这样的填料通过包含于橡胶组合物中,能够改善机械强度、耐热性、或耐候性等物性、调整硬度、使橡胶增量。从提高机械强度等改善物性等观点出发,上述填料(C)之中,优选为炭黑和二氧化硅。

[0102] 作为上述炭黑,可以举出例如炉黑、槽法炭黑、热裂黑、乙炔黑、和科琴黑等。从交联速度、机械强度提高的观点出发,这些炭黑之中,优选为炉黑。这些炭黑可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0103] 作为前述炭黑的平均粒径,从提高分散性、机械强度、硬度等的观点出发,优选为5~100nm、更优选为5~80nm、进一步优选为5~70nm。应予说明,炭黑的平均粒径可以通过利用透射型电子显微镜测定颗粒的直径并算出其平均值而求出。

[0104] 作为上述炉黑的市售品,可以举出例如三菱化学株式会社“ダイヤブラック”、东海カーボン株式会社制“シート”等。作为乙炔黑的市售品,可以举出例如电气化学工业株式会社制“デンカブラック”等。作为科琴黑的市售品,可以举出例如ライオン株式会社制“ECP600JD”等。

[0105] 上述炭黑从提高对固体橡胶(A)的润湿性、分散性等的观点出发,可以进行利用硝酸、硫酸、盐酸或它们的混合酸等的酸处理;利用在空气的存在下的热处理、表面氧化处理。此外,从本发明的橡胶组合物和由该组合物得到的交联物的机械强度提高的观点出发,可以在石墨化催化剂的存在下在2,000~3,000℃下进行热处理。应予说明,作为石墨化催化剂,适合使用硼、硼氧化物(例如 $B_2O_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $B_4O_3$ 、 $B_4O_5$ 等)、硼含氧酸(例如正硼酸、偏硼酸、四硼酸等)和其盐、硼碳化物(例如 $B_4C$ 、 $B_6C$ 等)、氮化硼(BN)、其他硼化合物。

[0106] 上述炭黑还可以在通过粉碎等而调整粒度后使用。炭黑的粉碎可以使用高速旋转粉碎机(锤磨机、针磨机、笼式粉碎机)、各种球磨机(转动磨、振动磨、行星磨)、搅拌磨(珠磨机、磨碎机、流通管型磨、环形磨)等。

[0107] 作为上述二氧化硅,可以举出湿式二氧化硅(含水硅酸)、干式二氧化硅(无水硅酸)、硅酸钙、硅酸铝等。这些二氧化硅之中,从进一步提高加工性、机械强度和耐磨耗性的观点出发,优选为湿式二氧化硅。这些二氧化硅可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0108] 二氧化硅的平均粒径从提高加工性、滚动阻抗性能、机械强度、和耐磨耗性的观点出发,优选为0.5~200nm、更优选为5~150nm、进一步优选为10~100nm。应予说明,二氧化硅的平均粒径可以通过利用透射型电子显微镜测定颗粒的直径并算出其平均值而求出。

[0109] 这些炭黑和二氧化硅之中,从所得橡胶组合物和该交联物的滚动阻抗性能提高等观点出发,更优选为二氧化硅。

[0110] 本发明的橡胶组合物中,填料(C)相对于固体橡胶(A)100质量份的含量为20~200质量份、优选为20~180质量份、更优选为25~150质量份。如果填料(C)的含量为前述范围内,则加工性、滚动阻抗性能、机械强度和耐磨耗性提高。

[0111] 此外,作为填料(C),使用除了二氧化硅和炭黑之外的填料时,其含量相对于固体橡胶(A)100质量份优选为20~120质量份、更优选为20~90质量份、进一步优选为20~80质量份。

[0112] 这些填料(C)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0113] [其他成分]

本发明的橡胶组合物为了将该橡胶交联,可以进一步含有交联剂(D)。作为交联剂(D),可以举出例如硫、硫化物、氧、有机过氧化物、酚醛树脂、氨基树脂、醌和醌二脒衍生物、卤化合物、醛化合物、醇化合物、环氧化合物、金属卤化物和有机金属卤化物、和硅烷化合物等。作为硫化物,可以举出例如吗啉二硫化物、和烷基苯酚二硫化物等。作为有机过氧化物,可以举出例如环己酮过氧化物、乙酰乙酸甲酯过氧化物、过氧异丁酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、苯甲酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物、二异丙苯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、和1,3-双(叔丁基过氧基异丙基)苯等。这些交联剂(D)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。上述交联剂(D)从交联物的力学物性的观点出发,相对于固体橡胶(A)100质量份,通常含有0.1~10质量份、优选为0.5~10质量份、更优选为0.8~5质量份。

[0114] 本发明的橡胶组合物作为用于将例如橡胶交联(硫化)的交联剂(D)而包含硫、硫化物等时,可以进一步含有硫化促进剂(E)。作为硫化促进剂(E),可以举出例如胍系化合物、次磺酰胺系化合物、噻唑系化合物、秋兰姆系化合物、硫脲系化合物、二硫代氨基甲酸系化合物、醛-胺系化合物、醛-氨系化合物、咪唑啉系化合物、和黄原酸酯系化合物等。这些硫化促进剂(E)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。上述硫化促进剂(E)相对于固体橡胶(A)100质量份,通常含有0.1~15质量份、优选为0.1~10质量份。

[0115] 本发明的橡胶组合物作为用于将例如橡胶交联(硫化)的交联剂(D)而包含硫、硫化物等时,可以进一步含有硫化助剂(F)。作为硫化助剂(F),可以举出例如硬脂酸等脂肪酸、锌白等金属氧化物、硬脂酸锌等脂肪酸金属盐。这些硫化助剂(F)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。上述硫化助剂(F)相对于固体橡胶(A)100质量份,通常含有0.1~15质量份、优选为1~10质量份。

[0116] 本发明的橡胶组合物中,含有二氧化硅作为填料(C)时,优选的一个方式是含有硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂,可以举出例如硫化物系化合物、巯基系化合物、乙烯基系化合物、氨基系化合物、环氧丙氧基系化合物、硝基系化合物、氯系化合物等。

[0117] 作为硫化物系化合物,可以举出例如双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、2-三甲氧基甲硅烷基乙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物、甲基丙烯酸3-三乙氧基甲硅烷基丙基酯单硫化物、甲

基丙烯酸3-三甲氧基甲硅烷基丙基酯单硫化物等。

[0118] 作为巯基系化合物,可以举出例如3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、2-巯基乙基三甲氧基硅烷、和2-巯基乙基三乙氧基硅烷等。

[0119] 作为乙烯基系化合物,可以举出例如乙烯基三乙氧基硅烷、和乙烯基三甲氧基硅烷等。

[0120] 作为氨基系化合物,可以举出例如3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、和3-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷等。

[0121] 作为环氧丙氧基系化合物,可以举出例如 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、和 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷等。

[0122] 作为硝基系化合物,可以举出例如3-硝基丙基三甲氧基硅烷、和3-硝基丙基三乙氧基硅烷等。

[0123] 作为氯系化合物,可以举出例如3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、2-氯乙基三甲氧基硅烷、和2-氯乙基三乙氧基硅烷等。

[0124] 这些硅烷偶联剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。这些硅烷偶联剂之中,从添加效果大的观点和成本的观点出发,优选为双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、和3-巯基丙基三甲氧基硅烷。

[0125] 上述硅烷偶联剂相对于二氧化硅100质量份,优选含有0.1~30质量份、更优选为0.5~20质量份、进一步优选为1~15质量份。如果硅烷偶联剂的含量为前述范围内,则分散性、偶联效果、补强性、耐磨耗性提高。

[0126] 本发明的橡胶组合物在不阻碍本发明的效果的范围内,以改良加工性、流动性等为目的,还可以根据需要而含有硅油、芳香油、TDAE(Treated Distilled Aromatic Extracts,经处理的蒸馏芳族提取物)、MES(Mild Extracted Solvates,轻度萃取溶剂油)、RAE(Residual Aromatic Extracts,残留芳族提取物)、石蜡油、环烷烃油等操作油、脂肪族烃树脂、脂环族烃树脂、C9系树脂、松香系树脂、香豆酮·茛系树脂、酚系树脂等树脂成分作为软化剂。本发明的橡胶组合物含有上述操作油作为软化剂时,其含量相对于固体橡胶(A)100质量份优选少于50质量份。

[0127] 本发明的橡胶组合物在不阻碍本发明的效果的范围内,以提高耐候性、耐热性、抗氧化性等为目的,根据需要可以含有防老剂、蜡、抗氧化剂、润滑剂、光稳定剂、防烧焦剂、加工助剂、颜料、色素等着色剂、阻燃剂、抗静电剂、消光剂、抗粘连剂、紫外线吸收剂、脱模剂、发泡剂、抗菌剂、防霉剂、香料等添加剂。作为抗氧化剂,可以举出例如受阻酚系化合物、磷系化合物、内酯系化合物、羟基系化合物等。作为防老剂,可以举出例如胺-酮系化合物、咪唑系化合物、胺系化合物、酚系化合物、硫系化合物和磷系化合物等。这些添加剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0128] [橡胶组合物的制造方法]

本发明的橡胶组合物的制造方法只要能够将上述各成分均匀混合,则没有特别限定。作为橡胶组合物的制造中使用的装置,可以举出例如捏合挤出机、Brabender、班伯里密炼机、密炼机等切线式或啮合式的密闭式混炼机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、混合辊、和轧



辊等。制造上述橡胶组合物通常可以在70~270℃的温度范围内进行。

[0129] [交联物]

通过将本发明的橡胶组合物交联,可以得到交联物。橡胶组合物的交联条件可以根据其用途等而适当设定。例如,将硫或硫化合物作为交联剂并将橡胶组合物通过模具而交联(硫化)时,可以将交联温度通常设为120~200℃,加压条件通常设为0.5~2.0MPa,从而交联(硫化)。

[0130] 改性液体二烯系橡胶(B)从交联物中的萃取率优选为20质量%以下、更优选为15质量%以下、进一步优选为10质量%以下。

[0131] 应予说明,上述萃取率可以将交联物2g浸渍于甲苯400mL中,由在23℃下48小时后在甲苯中萃取得到的改性液体二烯系橡胶(B)的量而算出。

[0132] 本发明的橡胶组合物和该橡胶组合物的交联物还可以用作轮胎的至少一部分。以这样的方式而得到的轮胎的填料(C)的分散状态达到理想的状态(例如佩恩效应充分减少),因此滚动阻抗性能优异,此外耐磨耗性良好。

## 实施例

[0133] 以下,通过实施例进一步详细说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0134] 本实施例和比较例中使用的各成分如下所述。

[0135] <固体橡胶(A)>

溶液聚合丁苯橡胶:HPR355(JSR株式会社制(用烷氧基硅烷偶联并导入末端, $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$  = -OCH<sub>3</sub>,  $R^4$ 和 $R^5$ =H, n=3), 苯乙烯含量:28质量%, 乙烯基含量56质量%)

丁二烯橡胶:BR01(JSR株式会社制, Mw:55万, 顺式体含量95质量%)

天然橡胶:STR20(VON BUNDIT公司制)

乳液聚合丁苯橡胶:JSR1500(JSR株式会社制)。

[0136] <改性液体二烯系橡胶(B)>

后述的制造例1~11中得到的改性液体二烯系橡胶和制造例12~14中得到的液体二烯系橡胶。

[0137] <填料(C)>

二氧化硅:ULTRASIL7000GR(エボニック デグサ ジャパン制, 湿式二氧化硅, 平均粒径14nm)

炭黑:ダイアブラックI(N220)(三菱化学株式会社制, 平均粒径20nm)。

[0138] <交联剂(D)>

硫(微粉硫200目, 鹤见化学工业株式会社制)。

[0139] <硫化促进剂(E)>

硫化促进剂(1):ノクセラ-CZ-G(大内新兴化学工业株式会社制)

硫化促进剂(2):ノクセラ-D(大内新兴化学工业株式会社制)

硫化促进剂(3):ノクセラ-TBT-N(大内新兴化学工业株式会社制)

硫化促进剂(4):サンセラ-NS(三新化学工业株式会社制)

硫化促进剂(5):ノクセラ-M(大内新兴化学工业株式会社制)。

[0140] <硫化助剂(F)>

硬脂酸:ルナックS-20(花王株式会社制)

锌白:氧化锌(堺化学工业株式会社制)。

[0141] <任选成分>

TDAE:VivaTec500(H&R公司制)

硅烷偶联剂(1):Si-75(エボニック デグサ ジャパン制)

硅烷偶联剂(2):A-137(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ公司制)

防老剂(1):ノクラック6C(大内新兴化学工业株式会社制)

防老剂(2):アンテージRD(川口化学工业株式会社制)

蜡:サンタイトS(精工化学株式会社制)。

[0142] 制造例1:改性液体二烯系橡胶(B-1)的制造

将充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,投入环己烷1220g和仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)131g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制以使得聚合温度达到50℃,同时逐次添加丁二烯1350g,进行1小时聚合。其后,添加甲醇而使聚合反应终止,得到聚合物溶液。向所得聚合物溶液中添加水并搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相与水相分离后,将水分离。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下进行24小时真空干燥,由此得到未改性液体二烯系橡胶(B'-1)。

[0143] 接着,向容量1L的压热釜中,投入所得未改性液体二烯系橡胶(B'-1)640g,在60℃下搅拌3小时,同时进行氮气脱气。添加2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)4.5g和(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷78g,在80℃下反应24小时,得到改性液体二烯系橡胶(B-1)。

[0144] 制造例2:改性液体二烯系橡胶(B-2)的制造

将充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,投入环己烷1280g和仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)66g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制以使得聚合温度达到50℃,同时逐次添加丁二烯1350g,进行1小时聚合。其后,添加甲醇而使聚合反应终止,得到聚合物溶液。向所得聚合物溶液中添加水并搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相与水相分离后,将水分离。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下进行24小时真空干燥,由此得到未改性液体二烯系橡胶(B'-2)。

[0145] 接着,向容量1L的压热釜中,投入所得未改性液体二烯系橡胶(B'-2)700g,在60℃下搅拌3小时,同时进行氮气脱气。添加2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)5.0g和(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷8.8g,在80℃下反应24小时,得到改性液体二烯系橡胶(B-2)。

[0146] 制造例3:改性液体二烯系橡胶(B-3)的制造

将充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,投入环己烷1280g和仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)66g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制以使得聚合温度达到50℃,同时逐次添加丁二烯1350g,进行1小时聚合。其后,添加甲醇而使聚合反应终止,得到聚合物溶液。向所得聚合物溶液中添加水并搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相与水相分离后,将水分离。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下进行24小时真空干燥,由此得到未改性液体二烯系橡胶(B'-3)。

[0147] 接着,向容量1L的压热釜中,投入所得未改性液体二烯系橡胶(B'-3)650g,在60℃下搅拌3小时,同时进行氮气脱气。添加2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)4.6g和(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷66g,在80℃下反应24小时,得到改性液体二烯系橡胶(B-3)。

**[0148] 制造例4:改性液体二烯系橡胶(B-4)的制造**

将充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,投入环己烷1320g和仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)33g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制以使得聚合温度达到50℃,同时逐次添加丁二烯1350g,进行1小时聚合。其后,添加甲醇而使聚合反应终止,得到聚合物溶液。向所得聚合物溶液中添加水并搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相与水相分离后,将水分离。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下进行24小时真空干燥,由此得到未改性液体二烯系橡胶(B'-4)。

**[0149]** 接着,向容量1L的压热釜中,投入所得未改性液体二烯系橡胶(B'-4)700g,在60℃下搅拌3小时,同时进行氮气脱气。添加2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)5.0g和(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷21g,在80℃下反应24小时,得到改性液体二烯系橡胶(B-4)。

**[0150] 制造例5:改性液体二烯系橡胶(B-5)的制造**

将充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,投入环己烷1880g和仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)9.9g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制以使得聚合温度达到50℃,同时逐次添加丁二烯810g,进行1小时聚合。其后,添加甲醇而使聚合反应终止,得到聚合物溶液。向所得聚合物溶液中添加水并搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相与水相分离后,将水分离。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下进行24小时真空干燥,由此得到未改性液体二烯系橡胶(B'-5)。

**[0151]** 接着,向容量1L的压热釜中,投入所得未改性液体二烯系橡胶(B'-5)710g,在60℃下搅拌3小时,同时进行氮气脱气。添加2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)5.0g和(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷4.2g,在80℃下反应24小时,得到改性液体二烯系橡胶(B-5)。

**[0152] 制造例6:改性液体二烯系橡胶(B-6)的制造**

将充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,投入环己烷1880g和仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)7.8g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制以使得聚合温度达到50℃,同时逐次添加异戊二烯810g,进行1小时聚合。其后,添加甲醇而使聚合反应终止,得到聚合物溶液。向所得聚合物溶液中添加水并搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相与水相分离后,将水分离。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下进行24小时真空干燥,由此得到未改性液体二烯系橡胶(B'-6)。

**[0153]** 接着,向容量1L的压热釜中,投入所得未改性液体二烯系橡胶(B'-6)690g,在60℃下搅拌3小时,同时进行氮气脱气。添加2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)3.9g和(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷35g,在80℃下反应24小时,得到改性液体二烯系橡胶(B-6)。

**[0154] 制造例7:改性液体二烯系橡胶(B-7)的制造**

将充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,投入环己烷1280g和仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)66g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制以使得聚合温度达到50℃,同时逐次添加丁二烯1350g,进行1小时聚合。其后,添加甲醇而使聚合反应终止,得到聚合物溶液。向所得聚合物溶液中添加水并搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相与水相分离后,将水分离。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下进行24小时真空干燥,由此得到未改性液体二烯系橡胶(B'-7)。

**[0155]** 接着,向容量1L的压热釜中,投入所得未改性液体二烯系橡胶(B'-7)700g,在60℃下搅拌3小时,同时进行氮气脱气。添加1,1-双(叔己基过氧基)环己烷1.0g和(3-巯基丙基)

三乙氧基硅烷50g,在105℃下反应8小时,得到改性液体二烯系橡胶(B-7)。

[0156] 制造例8:改性液体二烯系橡胶(B-8)的制造

将充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,投入环己烷1280g和仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)66g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制以使得聚合温度达到50℃,同时逐次添加丁二烯1350g,进行1小时聚合。其后,添加甲醇而使聚合反应终止,得到聚合物溶液。向所得聚合物溶液中添加水并搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相与水相分离后,将水分离。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下进行24小时真空干燥,由此得到未改性液体二烯系橡胶(B'-8)。

[0157] 接着,向容量1L的压热釜中,投入所得未改性液体二烯系橡胶(B'-8)700g,在60℃下搅拌3小时,同时进行氮气脱气。添加1,1-双(叔己基过氧基)环己烷4.1g和(3-巯基丙基)三乙氧基硅烷198g,在105℃下反应8小时,得到改性液体二烯系橡胶(B-8)。

[0158] 制造例9:改性液体二烯系橡胶(B-9)的制造

将充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,投入己烷50g和正丁基锂(17质量%己烷溶液)1565g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制以使得聚合温度达到50℃,同时逐次添加N,N,N',N'-四甲基乙二胺52g、以及预先制备的丁二烯、苯乙烯的混合物(将丁二烯900g和苯乙烯100g在气瓶内混合)1000g,进行1小时聚合。其后,添加甲醇而使聚合反应终止,得到聚合物溶液。向所得聚合物溶液中添加水并搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相与水相分离后,将水分离。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下进行24小时真空干燥,由此得到未改性液体二烯系橡胶(B'-9)。

[0159] 接着,向容量1L的压热釜中,投入所得未改性液体二烯系橡胶(B'-9)180g,在60℃下搅拌3小时,同时进行氮气脱气。添加2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)1.2g和(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷518g,在80℃下反应24小时,得到改性液体二烯系橡胶(B-9)。

[0160] 制造例10:改性液体二烯系橡胶(B-10)的制造

将充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,投入环己烷1400g和仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)89g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制以使得聚合温度达到50℃,同时逐次添加N,N,N',N'-四甲基乙二胺4.9g、和丁二烯1215g,进行1小时聚合。其后,添加甲醇而使聚合反应终止,得到聚合物溶液。向所得聚合物溶液中添加水并搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相与水相分离后,将水分离。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下进行24小时真空干燥,由此得到未改性液体二烯系橡胶(B'-10)。

[0161] 接着,向容量1L的压热釜中,投入所得未改性液体二烯系橡胶(B'-10)580g,在60℃下搅拌3小时,同时进行氮气脱气。添加2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)4.1g和(3-巯基丙基)三乙氧基硅烷133g,在80℃下反应24小时,得到改性液体二烯系橡胶(B-10)。

[0162] 制造例11:改性液体二烯系橡胶(B-11)的制造

将充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,投入环己烷1280g和仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)66g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制以使得聚合温度达到50℃,同时逐次添加丁二烯1350g,进行1小时聚合。其后,添加甲醇而使聚合反应终止,得到聚合物溶液。向所得聚合物溶液中添加水并搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相与水相分离后,将水分离。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下进行24小时真空干燥,由此得到未改性液体二烯系橡胶(B'-11)。

[0163] 接着,向容量1L的压热釜中,投入所得未改性液体二烯系橡胶(B'-11) 700g,在60℃下搅拌3小时,同时进行氮气脱气。添加1,1-双(叔己基过氧基)环己烷8.2g和(3-巯基丙基)三乙氧基硅烷433g,在105℃下反应8小时,得到改性液体二烯系橡胶(B-11)。

[0164] 制造例12:液体二烯系橡胶(B-12)的制造

将充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,投入环己烷1300g和仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液) 52g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制以使得聚合温度达到50℃,同时逐次添加异戊二烯1350g,进行1小时聚合。其后,添加甲醇而使聚合反应终止,得到聚合物溶液。向所得聚合物溶液中添加水并搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相与水相分离后,将水分离。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下进行24小时真空干燥,由此得到液体二烯系橡胶(B-12)。

[0165] 制造例13:液体二烯系橡胶(B-13)的制造

将充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,投入环己烷1220g和仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液) 131g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制以使得聚合温度达到50℃,同时逐次添加丁二烯1350g,进行1小时聚合。其后,添加甲醇而使聚合反应终止,得到聚合物溶液。向所得聚合物溶液中添加水并搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相与水相分离后,将水分离。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下进行24小时真空干燥,由此得到液体二烯系橡胶(B-13)。

[0166] 制造例14:液体二烯系橡胶(B-14)的制造

将充分干燥的5L压热釜进行氮气置换,投入环己烷1280g和仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液) 66g,升温至50℃后,在搅拌条件下,控制以使得聚合温度达到50℃,同时逐次添加丁二烯1350g,进行1小时聚合。其后,添加甲醇而使聚合反应终止,得到聚合物溶液。向所得聚合物溶液中添加水并搅拌,用水洗涤聚合物溶液。结束搅拌,确认聚合物溶液相与水相分离后,将水分离。将洗涤结束后的聚合物溶液在70℃下进行24小时真空干燥,由此得到未改性液体二烯系橡胶(B-14)。

[0167] 应予说明,制造例中得到的改性液体二烯系橡胶等各物性的测定方法和算出方法如下所述。

[0168] (重均分子量的测定方法)

改性液体二烯系橡胶(B)的M<sub>w</sub>通过GPC(凝胶渗透色谱),以标准聚苯乙烯换算分子量而求出。测定装置和条件如下所述。

[0169] • 装置:东ソ一株式会社制GPC装置“GPC8020”

- 分离柱 :东ソ一株式会社制“TSKge1G4000HXL”
- 检测器:东ソ一株式会社制“RI-8020”
- 洗脱液:四氢呋喃
- 洗脱液流量 :1.0mL/分钟
- 样品浓度:5mg/10mL
- 柱温度 :40℃。

[0170] (乙烯基含量)

使用日本电子株式会社制<sup>1</sup>H-NMR(500MHz),在样品/氘代氯仿=50mg/1mL的浓度、累算次数1024次的条件下测定改性液体二烯系橡胶(B)的乙烯基含量。由所得谱图的源自乙烯

基化的二烯化合物的双键的峰、和源自未乙烯基化的二烯化合物的双键的峰的面积比,算出乙烯基含量。

[0171] (玻璃化转变温度)

将改性液体二烯系橡胶(B) 10mg采集在铝盘中,通过示差扫描量热测定(DSC),在10℃/分钟的升温速度条件下测定热谱图,将DDSC的峰位的值记作玻璃化转变温度。

[0172] (38℃下的熔融粘度的测定方法)

通过布氏粘度计(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.制),测定改性液体二烯系橡胶(B)的38℃下的熔融粘度。

[0173] (改性液体二烯系橡胶(B)的平均一分子的平均官能团数)

改性液体二烯系橡胶(B)的平均一分子的平均官能团数可以由改性液体二烯系橡胶(B)的官能团的当量(g/eq)和苯乙烯换算的数均分子量 $M_n$ 而求出。

(平均一分子的平均官能团数)=[(数均分子量 $M_n$ )/(苯乙烯单元的分子量)×((共轭二烯和根据需要包含的除了共轭二烯之外的其他单体单元的平均分子量)]/(官能团的当量)。

[0174] 应予说明,改性液体二烯系橡胶(B)的官能团的当量是指平均1个官能团上键合的丁二烯和根据需要包含的除了丁二烯之外的其他单体的质量。官能团的当量可以使用 $^1\text{H-NMR}$ 或 $^{13}\text{C-NMR}$ ,由源自官能团的峰和源自聚合物主链的峰的面积比而算出。应予说明,源自官能团的峰是指源自烷氧基的峰。

[0175] 以下,将制造例1~14で所得改性液体二烯系橡胶(B-1)~(B-11)和液体二烯系橡胶(B-12)~(B-14)的物性总结于表1中。

[0176] [表1]

表 1

改性液体二烯系橡胶	重均分子量 ( $\times 10^3$ )	乙烯基含量 (摩尔%)	T <sub>g</sub> (°C)	熔融粘度(38°C) (Pa·s)	平均一分子的 平均官能团数 (个)
改性液体二烯系橡胶(B-1)	15	15	-92	9	4
改性液体二烯系橡胶(B-2)	30	10	-92	70	1
改性液体二烯系橡胶(B-3)	30	10	-92	70	8
改性液体二烯系橡胶(B-4)	60	10	-92	500	5
改性液体二烯系橡胶(B-5)	120	9	-92	2000	2
改性液体二烯系橡胶(B-6)	120	9	-63	2000	20
改性液体二烯系橡胶(B-7)	30	10	-88	90	4
改性液体二烯系橡胶(B-8)	30	10	-84	250	16
改性液体二烯系橡胶(B-9)	0.5	50	-45	0.5	4
改性液体二烯系橡胶(B-10)	20	75	-35	200	10
改性液体二烯系橡胶(B-11)	30	10	-80	400	35
液体二烯系橡胶(B-12)	30	10	-63	70	0
液体二烯系橡胶(B-13)	15	15	-92	9	0
液体二烯系橡胶(B-14)	30	10	-94	40	0

[0177] 实施例1~11和比较例1~11

按照表2、3、4中记载的配合比例(质量份),将固体橡胶(A)、改性液体二烯系橡胶(B)、

填料(C)、TDAE、硅烷偶联剂、锌白、硬脂酸、蜡、和防老剂分别投入密闭式班伯里密炼机中,以开始温度达到60℃、树脂温度达到150℃的方式进行6分钟混炼后,取出至密炼机外,冷却至室温。接着,将该混合物再次加入班伯里密炼机中,添加硫化剂和硫化促进剂,以开始温度达到50℃、极限温度达到100℃的方式进行75秒混炼,由此得到橡胶组合物。

[0178] 此外,将所得橡胶组合物加压成型(实施例1~9、11和比较例1~7、10~11为160℃、30~50分钟,实施例10和比较例8~9为145℃、20~30分钟)而制作硫化橡胶片(厚度2mm),基于下述的方法,评价佩恩效应、滚动阻抗性能、耐磨耗性。其结果示于表2、3、4。

[0179] 应予说明,各评价测定方法如下所述。

[0180] (佩恩效应)

从实施例和比较例中制作的橡胶组合物的片材中切出纵40mm×横5mm的试验片,使用GABO公司制动态粘弹性测定装置,测定测定温度25℃、应变0.5%的储存弹性模量 $E'$ (0.5%)、和应变5.0%的储存弹性模量 $E'$ (5.0%),算出 $E'$ (0.5%)与 $E'$ (5.0%)之差(绝对值)。各实施例和比较例的数值是以表2的比较例1、表3的比较例8、表4的比较例10的值作为100时的相对值。数值越小,则表示佩恩效应越减少,二氧化硅的分散性良好。

[0181] (滚动阻抗性能)

从实施例和比较例中制作的橡胶组合物的片材中切出纵40mm×横5mm的试验片,使用GABO公司制动态粘弹性测定装置,在测定温度60℃、频率10Hz、静态应变10%、动态应变2%的条件下测定 $\tan\delta$ ,记作滚动阻抗性能的指标。各实施例和比较例的数值是以表2的比较例1、表3的比较例8、表4的比较例10的值作为100时的相对值。应予说明,数值越小,则橡胶组合物的滚动阻抗性能越良好。

[0182] (耐磨耗性)

按照JIS K 6264,测定10N载重下、磨耗距离40m的条件下的DIN磨耗量。表2中的各实施例和比较例的数值是以DIN磨耗量的倒数计且以表2的比较例1、表3的比较例8、表4的比较例10的值作为100时的相对值。应予说明,数值越大,则磨耗量越少,耐磨耗性良好。

[0183] [表2]



表2

		实施例														比较例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7										
(A) 成分	溶液聚合丁苯橡胶	80	80	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	20	20										
	改性液体二烯系橡胶(B-1)	6																									
	改性液体二烯系橡胶(B-2)		6																								
	改性液体二烯系橡胶(B-3)			6																							
	改性液体二烯系橡胶(B-4)				6																						
	改性液体二烯系橡胶(B-5)					6																					
	改性液体二烯系橡胶(B-6)						6																				
	改性液体二烯系橡胶(B-7)							6																			
	改性液体二烯系橡胶(B-8)								6																		
	改性液体二烯系橡胶(B-9)									6																	
	改性液体二烯系橡胶(B-10)										6																
	改性液体二烯系橡胶(B-11)											6															
	(B) 成分	液体二烯系橡胶(B-12)																									
液体二烯系橡胶(B-13)																											
液体二烯系橡胶(B-14)																											
二氧化硅																											
(C) 成分	TDAE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100										
	硅烷偶联剂(1)	29	29	29	29	29	29	29	23	29	35	29	29	29	29	29	29										
	锌白	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8										
	硬脂酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3										
	蜡	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	2.5	2.5										
	防老剂(1)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2										
	硫	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	2.5	2.5										
	硫化促进剂(1)	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	1.5	1.5										
	硫化促进剂(2)	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	0.35	0.35										
	硫化促进剂(3)	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	0.5	0.5										
	佩恩效果(0.5%E·5%E'指数)	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	1.5	1.5										
	漆动阻抗性能(60°Ctanδ)(相对值)	74	86	74	75	90	97	75	60	80	100	104	110	133	114	114	96										
	耐磨耗性(相对值)	82	85	80	83	90	94	91	83	86	100	103	104	101	107	106	128										
		113	114	115	115	113	106	116	131	114	100	90	95	99	98	104	110										

[0184] [表3]

表3

			实施例		比较例	
			10	8	9	
配合比例(质量份)	(A)成分	丁二烯橡胶	40	40	40	
		天然橡胶	60	60	60	
	(B)成分	改性液体二烯系橡胶(B-7)	6			
		液体二烯系橡胶(B-14)			6	
	(C)成分	二氧化硅	80	80	80	
		炭黑	10	10	10	
	任选成分	TDAE	14	20	14	
		硅烷偶联剂(1)	6.4	6.4	6.4	
		锌白	3.5	3.5	3.5	
		硬脂酸	2	2	2	
		蜡	1.5	1.5	1.5	
		防老剂(1)	1.5	1.5	1.5	
		防老剂(2)	1	1	1	
		硫	1.5	1.5	1.5	
		硫化促进剂(1)	1.5	1.5	1.5	
	硫化促进剂(2)	1	1	1		
	佩恩效果(0.5%E'-5%E'指数)			88	100	89
滚动阻抗性能(60°Ctanδ)(相对值)			94	100	107	
耐磨损性(相对值)			127	100	117	

[0185] [表4]

表4

			实施例		比较例	
			11	10	11	
配合比例(质量份)	(A)成分	乳液聚合丁苯橡胶	100	100	100	
		改性液体二烯系橡胶(B-7)	10			
	(B)成分	液体二烯系橡胶(B-14)			10	
		(C)成分	二氧化硅	80	80	80
	任选成分	TDAE	10	10	10	
		硅烷偶联剂(2)	7.3	7.3	7.3	
		锌白	3	3	3	
		硬脂酸	2.5	2.5	2.5	
		防老剂(1)	2.5	2.5	2.5	
		硫	3	3	3	
		硫化促进剂(2)	1.5	1.5	1.5	
		硫化促进剂(4)	1.8	1.8	1.8	
硫化促进剂(5)	0.3	0.3	0.3			
佩恩效果(0.5%E'-5%E'指数)			78	100	79	
滚动阻抗性能(60°Ctanδ)(相对值)			67	100	104	
耐磨损性(相对值)			256	100	111	

[0186] 工业实用性

本发明的橡胶组合物不仅加工性、填料分散性优异,在添加交联剂等而制成交联性的

橡胶组合物时,由该组合物得到的交联物中的填料的分散状态对于提高物性而言是理想的(例如观察到佩恩效应的减少),给出发现耐磨耗性的提高等的优异的交联物,因此能够适合于轮胎用途、工业用带、工业用橡胶软管等工业用部件用途等。特别地,在轮胎用途等中使用交联物时,不仅滚动阻抗性能提高,还能够实现操纵稳定性的提高,因此是有用的。