



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102026826 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 14

(21) 申请号 200980116803. 0

(22) 申请日 2009. 03. 10

(30) 优先权数据

2008-060255 2008. 03. 10 JP

2008-060256 2008. 03. 10 JP

2008-060257 2008. 03. 10 JP

2009-055465 2009. 03. 09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 11. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2009/054554 2009. 03. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/113546 JA 2009. 09. 17

(73) 专利权人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72) 发明人 田中健 森贺子 伊藤夕记

小泽洋一 中川隆二 松下纯子

松尾成晃 真崎孝二 白石文洋

太田文德

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

B60C 1/00 (2006. 01)

B60C 17/00 (2006. 01)

C08F 8/32 (2006. 01)

C08K 3/04 (2006. 01)

C08L 15/00 (2006. 01)

C08L 21/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1578790 A, 2005. 02. 09,

审查员 李凌云

权利要求书2页 说明书64页 附图1页

(54) 发明名称

改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法、改性共轭二烯(共)聚合物以及使用其的橡胶组合物和轮胎

(57) 摘要

改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法,包括:改性反应工序,使有机硅烷化合物与具有活性部位的共轭二烯(共)聚合物的该活性部位反应,该有机硅烷化合物具有通过水解生成硅烷醇基的特性基团,并且在该特性基团的附近具有(i)通过在该活性部位上进行加成或取代反应使有机硅烷化合物与该共轭二烯(共)聚合物键合、且在该反应后促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团,或(ii)促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团;以及在改性反应工序结束后实施的水解工序。改性共轭二烯(共)聚合物,其在共轭二烯(共)聚合物的分子末端具有硅烷醇基以及位于该硅烷醇基的附近并促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团。包含所述(共)聚合物与特定性状的炭黑的橡胶组合物及使用其的轮胎。

1. 一种改性共轭二烯聚合物或改性共轭二烯共聚物的制造方法,该方法包括如下工序:

改性反应工序,使有机硅烷化合物与具有活性部位的共轭二烯聚合物或共轭二烯共聚物的该活性部位反应,该有机硅烷化合物具有通过水解生成硅烷醇基的特性基团,并且在该特性基团的附近具有 (i) 通过在该活性部位上进行加成或取代反应使有机硅烷化合物与该共轭二烯聚合物或共轭二烯共聚物键合、且在该反应后促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团,或 (ii) 促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团;以及

在改性反应工序结束后实施的水解工序,

其中,通过水解生成硅烷醇基的特性基团是烷氧基硅烷基,通过水解,其 10% 以上生成硅烷醇基。

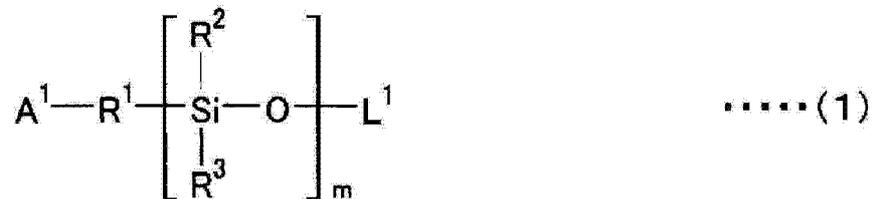
2. 一种改性共轭二烯聚合物或改性共轭二烯共聚物的制造方法,该方法包括如下工序:

改性反应工序,使有机硅烷化合物与具有活性部位的共轭二烯聚合物或共轭二烯共聚物的该活性部位反应,该有机硅烷化合物具有通过水解生成硅烷醇基的特性基团,并且在该特性基团的附近具有 (i) 通过在该活性部位上进行加成或取代反应使有机硅烷化合物与该共轭二烯聚合物或共轭二烯共聚物键合、且在该反应后促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团,或 (ii) 促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团;以及

在改性反应工序结束后实施的水解工序,

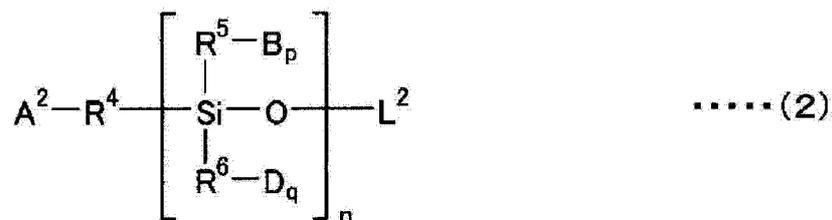
其中,所述有机硅烷化合物是下述通式 (1) 或下述通式 (2) 所示的有机硅烷化合物,

[化学式 1]



式中, R^1 是单键或碳原子数 1 ~ 20 的二价烃基, R^2 和 R^3 各自独立地是氢原子或碳原子数 1 ~ 20 的一价烃基, $-OL^1$ 是通过水解与 Si 一起生成硅烷醇基的水解性官能团, A^1 是通过在所述活性部位上进行加成或取代反应使该有机硅烷化合物与所述共轭二烯聚合物或共轭二烯共聚物键合、且在该反应后促进该硅烷醇基与所述补强性填料反应的官能团, m 是 1 ~ 10 的整数,

[化学式 2]



式中, R^4 是单键或碳原子数 1 ~ 20 的二价烃基, R^5 和 R^6 各自独立地是单键、氢原子或碳原子数 1 ~ 20 的烃基, $-OL^2$ 是通过水解与 Si 一起生成硅烷醇基的水解性官能团, A^2 是与所述活性部位反应的官能团、或者通过在所述活性部位上进行加成或取代反应使该有机

硅烷化合物与所述共轭二烯聚合物或共轭二烯共聚物键合的官能团, B 和 D 各自独立地是至少含有一个促进所述硅烷醇基与所述补强性填料反应的官能团的基团, p 和 q 各自独立地是 0 ~ 5 的整数, (p+q) 为 1 以上, n 为 1 ~ 10 的整数。

3. 根据权利要求 2 所述的改性共轭二烯聚合物或改性共轭二烯共聚物的制造方法, 其中, 在通式 (2) 中, 与所述活性部位反应的官能团、或者通过在所述活性部位上进行加成或取代反应使该有机硅烷化合物与所述共轭二烯聚合物或共轭二烯共聚物键合的官能团 A² 是下述式 (2-a) 所示的官能团、或者环氧基、硫代环氧基、异氰酸酯基、硫代异氰酸酯基、腈基、咪唑基、酮亚胺基、酮基、硫代酮基或受保护的伯氨基或仲氨基,



式中, R^d 表示单键、碳原子数 1 ~ 10 的取代或未取代的亚烷基或 -OR^e, R^e 是碳原子数 1 ~ 10 的取代或未取代的亚烷基, X 表示卤素原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷氧基, 多个 X 可以相同也可以不同。

4. 根据权利要求 2 所述的改性共轭二烯聚合物或改性共轭二烯共聚物的制造方法, 其中, 在通式 (2) 中, 与所述活性部位反应的官能团 A² 是选自碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基、苯氧基、苄氧基和卤素基团中的至少一种官能团。

5. 根据权利要求 2 所述的改性共轭二烯聚合物或改性共轭二烯共聚物的制造方法, 其中, 在通式 (1) 或 (2) 中, 所述水解性官能团是碳原子数 1 ~ 12 的烷氧基、苯氧基、苄氧基或 -OM_(1/x),

式中, M 是选自除氢以外的第 1 族元素、第 2 族元素、除稀土元素以外的第 3 族元素、第 4 ~ 12 族元素、除硼以外的第 13 族元素、除碳和硅以外的第 14 族元素、除氮、磷和砷以外的第 15 族元素和稀土元素中的金属原子, x 是该金属原子的价数。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 的任一项所述的改性共轭二烯聚合物或改性共轭二烯共聚物的制造方法, 其中, 所述共轭二烯聚合物或共轭二烯共聚物是聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯 - 异戊二烯共聚物、苯乙烯 - 丁二烯共聚物、苯乙烯 - 异戊二烯共聚物或苯乙烯 - 异戊二烯 - 丁二烯三元共聚物。

7. 根据权利要求 1 ~ 5 的任一项所述的改性共轭二烯聚合物或改性共轭二烯共聚物的制造方法, 其中, 所述补强性填料是炭黑和 / 或硅石。

8. 根据权利要求 7 所述的改性共轭二烯聚合物或改性共轭二烯共聚物的制造方法, 其中, 所述补强性填料是硅石。

改性共轭二烯（共）聚合物的制造方法、改性共轭二烯（共）聚合物以及使用其的橡胶组合物和轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及改性共轭二烯（共）聚合物的制造方法和该改性共轭二烯（共）聚合物、以及使用其的橡胶组合物和使用该橡胶组合物的轮胎。

背景技术

[0002] 近年来,随着节能、节约资源的社会要求,为了节约汽车的燃料消耗,从轮胎的耐久性的要求考虑,多期望低损耗性・耐破坏性的橡胶材料。

[0003] 为了提高轮胎的滚动阻力性能,使用低生热性橡胶组合物的方法得到普及,作为用于表现其性能的技术,利用引入了与填料具有相互作用的官能团的改性聚合物是极为有效的手段。

[0004] 已知的是,在为了提高轮胎的滚动阻力性能而降低补强用填料的方法中,无法避免耐久性的恶化,但通过在所使用的聚合物中引入改性基团,可以实现兼顾低损耗性和耐久性。而且,已知的是,根据聚合物中所引入的改性官能团的种类,与补强用填料的相互作用不同,所得性能也受到影响。

[0005] 以往,为了获得生热性低的橡胶组合物,进行了大量以硅石、炭黑为填料的橡胶组合物用改性橡胶的技术研发。其中,尤其作为有效的方法,提出了用含有与填料相互作用的官能团的烷氧基硅烷衍生物对在使用有机锂的阴离子聚合中获得的共轭二烯（共）聚合物的聚合活性部位进行改性的方法（例如,参照专利文献 1 或 2）。

[0006] 然而,在使用上述制造方法获得的改性聚合物的橡胶组合物中,配合补强性填料时,虽然可以确保低生热性,但在未硫化橡胶组合物混炼时、加热辊压时或挤出工序中,具有自改性共轭二烯（共）聚合物中存在的烷氧基硅烷产生挥发性有机化合物 (VOC)、即挥发性醇,未硫化橡胶组合物的挤出成型物中产生气泡,加工性（未硫化橡胶组合物的操作性）降低的问题。另外,挥发性有机化合物 (VOC) 对于作业环境来说也是不好的。

[0007] 根据本发明人等的研究可知,引入了伯氨基的改性聚合物与炭黑的相互作用极强,可提供低损耗性优异的橡胶组合物。关于该伯氨基在聚合物中的引入,例如,专利文献 3 中公开了含有橡胶成分和 N_2SA 为 $30 \sim 100m^2/g$ 的炭黑的橡胶组合物,所述橡胶成分包含具有伯氨基和烷氧基甲硅烷基的共轭二烯聚合物。

[0008] 然而,即使在该技术中,由于聚合物中残留有烷氧基甲硅烷基,因此在该聚合物配合时,有可能作为醇成分放出到大气中,产生上述问题。

[0009] 另一方面,在轮胎,尤其在缺气保用轮胎 (run flat tyre) 中,以往为了提高胎侧部的刚性,设置利用单独的橡胶组合物或者橡胶组合物与纤维等的复合体的胎侧补强层（例如,参照专利文献 4）。

[0010] 轮胎由于穿孔等而在轮胎的内部压力（以下称为内压）降低时行驶,即所谓的缺气 (run flat) 行驶状态时,轮胎的胎侧部、胎圈填胶的变形增大,持续生热,有时会达到 $200^{\circ}C$ 以上。在这种状态下,即使是具有胎侧补强层的轮胎,胎侧补强层、胎圈填胶也会超过

破坏极限,导致轮胎故障。

[0011] 作为延长直至发生这种故障的时间的手段,有一种方法,该方法通过在胎侧补强层、胎圈填胶所使用的橡胶组合物中配合大量的硫,使橡胶组合物具有高弹性,从而降低轮胎的胎侧部、胎圈填胶的变形量,然而,具有的问题是,轮胎在通常行驶时的滚动阻力增高、低燃料消耗性降低。

[0012] 与此相反,专利文献 5 中提出了在胎侧补强层和胎圈填胶中使用含有各种改性共轭二烯-芳香族乙烯基共聚物和耐热性提高剂等的橡胶组合物。

[0013] 此外,专利文献 6 中提出了在胎侧补强层和胎圈填胶中使用含有特定的共轭二烯系聚合物与酚醛系树脂的橡胶组合物。

[0014] 它们均是用于提高胎侧补强层和胎圈填胶中使用的橡胶组合物的弹性模量,同时抑制高温时的弹性模量降低,可获得缺气保用耐久性的大幅改善,但通常行驶时的滚动阻力性能显著恶化。

[0015] 因此,寻求可以同时提高缺气行驶时的耐久性和通常行驶时的滚动阻力性能的、适合于胎侧补强层、胎圈填胶的、低生热性优异的橡胶组合物。

[0016] 专利文献 1:日本特公平 6-57767 号公报

[0017] 专利文献 2:W003/029299 号小册子

[0018] 专利文献 3:日本特开 2006-307095 号公报

[0019] 专利文献 4:日本特开平 11-310019 号公报

[0020] 专利文献 5:W002/02356 号小册子

[0021] 专利文献 6:日本特开 2004-74960 号公报

发明内容

[0022] 发明要解决的问题

[0023] 在这种状况下,本发明的目的在于,提供低生热性优异且不产生挥发性有机化合物(VOC)的改性共轭二烯(共)聚合物及其制造方法,此外本发明的目的在于,提供使用该改性共轭二烯(共)聚合物的橡胶组合物以及使用该橡胶组合物的轮胎,尤其是可以同时提高缺气行驶时的耐久性和通常行驶时的滚动阻力性能的轮胎。

[0024] 用于解决问题的方案

[0025] 本发明人等为了达成前述目的,反复深入研究,结果发现,在改性共轭二烯(共)聚合物的反应工序中,通过设置特定的水解工序,优选进一步设置缩合反应工序,能制造不产生挥发性有机化合物(VOC)的改性共轭二烯(共)聚合物,同时发现,通过在轮胎部件中使用含有前述改性共轭二烯(共)聚合物的橡胶组合物,可以获得具有所需性能的轮胎。基于上述见解,完成了本发明。

[0026] 即,本发明提供了以下技术方案:

[0027] 1. 一种改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法,该方法包括如下工序:

[0028] 改性反应工序,使有机硅烷化合物与具有活性部位的共轭二烯(共)聚合物的该活性部位反应,该有机硅烷化合物具有通过水解生成硅烷醇基的特性基团,并且在该特性基团的附近具有(i)通过在该活性部位上进行加成或取代反应使有机硅烷化合物与该共轭二烯(共)聚合物键合、且在该反应后促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团,或

(ii) 促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团；以及

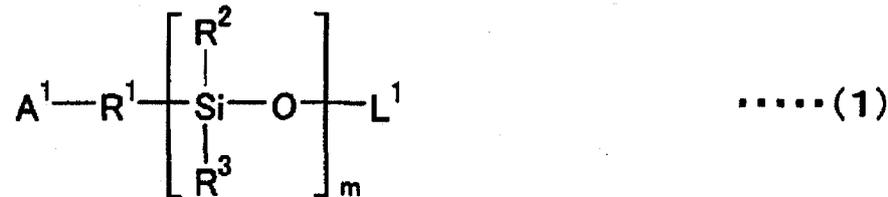
[0029] 在改性反应工序结束后实施的水解工序。

[0030] 2. 根据上述第 1 项所述的改性共轭二烯（共）聚合物的制造方法，其中，通过水解生成硅烷醇基的特性基团是烷氧基硅烷基，通过水解，其 10% 以上生成硅烷醇基。

[0031] 3. 根据上述第 1 或第 2 项所述的改性共轭二烯（共）聚合物的制造方法，其中，所述有机硅烷化合物是下述通式 (1) 或下述通式 (2) 所示的有机硅烷化合物，

[0032] [化学式 1]

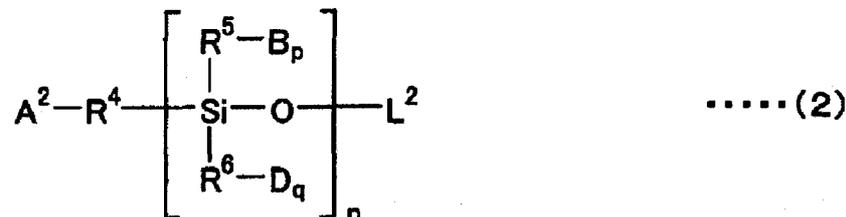
[0033]



[0034] 式中， R^1 是单键或碳原子数 1 ~ 20 的二价烃基， R^2 和 R^3 各自独立地是氢原子或碳原子数 1 ~ 20 的一价烃基， $-OL^1$ 是通过水解与 Si 一起生成硅烷醇基的水解性官能团， A^1 是通过在所述活性部位上进行加成或取代反应使该有机硅烷化合物与所述共轭二烯（共）聚合物键合、且在该反应后促进该硅烷醇基与所述补强性填料反应的官能团， m 是 1 ~ 10 的整数，

[0035] [化学式 2]

[0036]



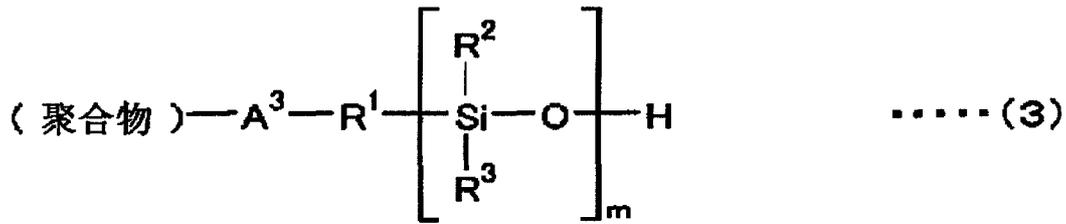
[0037] 式中， R^4 是单键或碳原子数 1 ~ 20 的烃基， R^5 和 R^6 各自独立地是单键、氢原子或碳原子数 1 ~ 20 的烃基， $-OL^2$ 是通过水解与 Si 一起生成硅烷醇基的水解性官能团， A^2 是与所述活性部位反应的官能团、或者通过在所述活性部位上进行加成或取代反应使该有机硅烷化合物与所述共轭二烯（共）聚合物键合的官能团， B 和 D 各自独立地是至少含有一个促进所述硅烷醇基与所述补强性填料反应的官能团的基团， p 和 q 各自独立地是 0 ~ 5 的整数， $(p+q)$ 为 1 以上， n 为 1 ~ 10 的整数。

[0038] 4. 一种改性共轭二烯（共）聚合物，其在共轭二烯（共）聚合物的分子末端具有硅烷醇基以及位于该硅烷醇基的附近并促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团。

[0039] 5. 下述通式 (3) 或下述通式 (4) 所示的改性共轭二烯（共）聚合物，

[0040] [化学式 3]

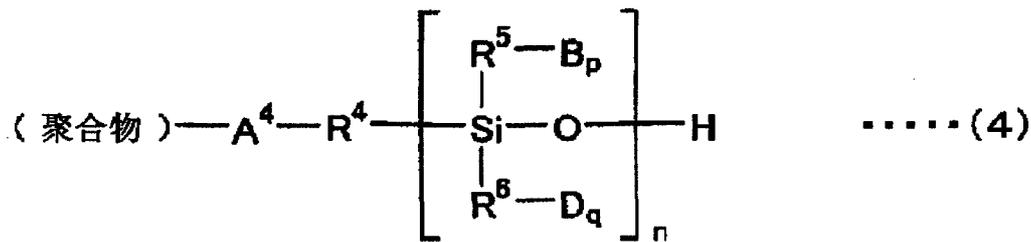
[0041]



[0042] 式中, R^1 是单键或碳原子数 1 ~ 20 的二价烃基, R^2 和 R^3 各自独立地是氢原子或碳原子数 1 ~ 20 的一价烃基, A^3 是促进硅烷醇基与补强性填料反应的官能团, m 是 1 ~ 10 的整数;

[0043] [化学式 4]

[0044]



[0045] 式中, R^4 是单键或碳原子数 1 ~ 20 的烃基, R^5 和 R^6 各自独立地是单键、氢原子或碳原子数 1 ~ 20 的烃基, A^4 是单键、碳原子数 1 ~ 20 的烃基或促进硅烷醇基与补强性填料反应的官能团, B 和 D 各自独立地是至少含有一个促进硅烷醇基与补强性填料反应的官能团的基团, p 和 q 各自独立地是 0 ~ 5 的整数, $(p+q)$ 为 1 以上, n 为 1 ~ 10 的整数。

[0046] 6. 一种橡胶组合物, 其包含上述第 4 或第 5 项所述的改性共轭二烯(共)聚合物。

[0047] 7. 一种橡胶组合物, 其中, 相对于 100 质量份的由 10 ~ 100 质量%上述第 4 或第 5 项所述的改性共轭二烯(共)聚合物和 90 ~ 0 质量%二烯系橡胶构成的橡胶成分, 含有 10 ~ 200 质量份的补强性填料。

[0048] 8. 一种充气轮胎, 其是使用上述第 6 或第 7 项所述的橡胶组合物而成的。

[0049] 9. 一种橡胶组合物, 其包括: 包含上述第 4 或第 5 项所述的改性共轭二烯(共)聚合物的橡胶成分和相对于 100 质量份该橡胶成分为 10 ~ 100 质量份的 (B) 氮吸附比表面积 (N_2SA) 为 20 ~ 100 m^2/g 的炭黑。

[0050] 10. 根据上述第 9 项所述的橡胶组合物, 其中, (A) 改性共轭二烯(共)聚合物是具有下述通式 (11) 所示的结构改性共轭二烯系聚合物 (a-1) 和 / 或具有下述通式 (12) 所示的结构改性共轭二烯系聚合物 (a-2),

[0051] [化学式 5]

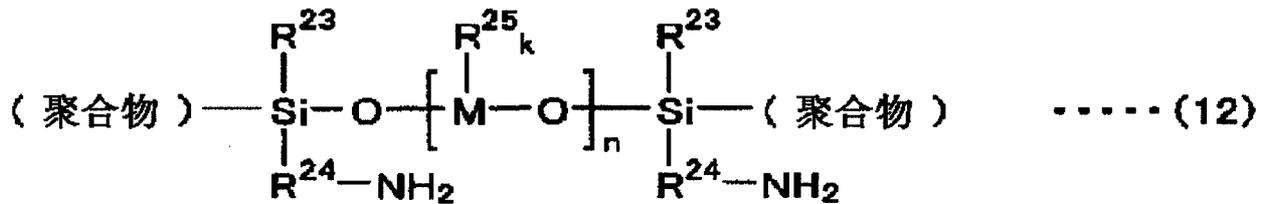
[0052]



[0053] 式中, R^{21} 表示碳原子数 1 ~ 20 的烃基, R^{22} 表示碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基;

[0054] [化学式 6]

[0055]



[0056] 式中, R^{23} 表示碳原子数 1 ~ 20 的烃基, R^{24} 表示碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, R^{25} 表示碳原子数 1 ~ 20 的烃基、碳原子数 2 ~ 20 的烃基羧基、-OH 基或碳原子数 5 ~ 20 的含 1, 3- 二羰基的基团, 多个 R^{25} 彼此可以相同也可以不同, M 表示 Ti、Sn、Al、Si 或 Bi, k 是 (M 的价数) - 2, n 是 0 或 1。

[0057] 11. 根据上述第 9 项所述的橡胶组合物, 其中, (A) 改性共轭二烯 (共) 聚合物是具有下述通式 (11) 所示的末端结构的改性共轭二烯系聚合物 (a-1),

[0058] [化学式 7]

[0059]



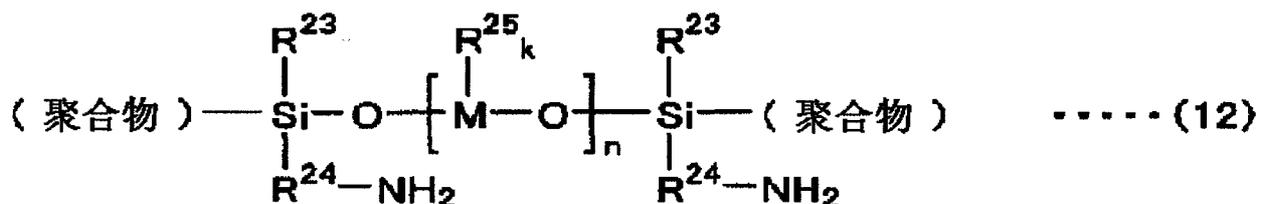
[0060] 式中, R^{21} 表示碳原子数 1 ~ 20 的烃基, R^{22} 表示碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基,

[0061] 其中, 所述改性共轭二烯系聚合物 (a-1) 如下获得: 使含有二官能性硅原子的化合物与具有活性末端的共轭二烯系聚合物的该活性末端反应, 从而进行改性, 然后, 进行水解反应和脱保护反应, 其中所述二官能性硅原子是一个羟基和一个反应性基团直接键合于硅原子、且一个受保护的伯氨基通过亚烷基键合于该硅原子而构成的。

[0062] 12. 根据上述第 9 项所述的橡胶组合物, 其中, (A) 改性共轭二烯 (共) 聚合物是下述通式 (12) 所示的改性共轭二烯系聚合物 (a-2),

[0063] [化学式 8]

[0064]



[0065] 式中, R^{23} 表示碳原子数 1 ~ 20 的烃基, R^{24} 表示碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, R^{25} 表示碳原子数 1 ~ 20 的烃基、碳原子数 2 ~ 20 的烃基羧基、-OH 基或碳原子数 5 ~ 20 的含 1, 3- 二羰基的基团, 多个 R^{25} 彼此可以相同也可以不同, M 表示 Ti、Sn、Al、Si 或 Bi, k 是 (M 的价数) - 2, n 是 0 或 1,

[0066] 其中, 所述改性共轭二烯系聚合物 (a-2) 通过实施以下工序来获得:

[0067] (a) 使含有二官能性硅原子的化合物与具有活性末端的共轭二烯系聚合物的该活性末端反应, 从而进行改性的工序, 其中所述二官能性硅原子是一个羟基和一个反应性基团直接键合于硅原子、且一个受保护的伯氨基通过亚烷基键合于该硅原子而构成的;

[0068] (b) 在选自钛系、锡系、铝系、硅系、锆系和铋系中的至少一种缩合促进剂的存在下, 进行所述含有二官能性硅原子的化合物参与的缩合反应的工序; 以及

[0069] (c) 进行水解反应和脱保护反应的工序。

[0070] 13. 一种轮胎,其是使用上述第 9 ~ 12 项的任一项所述的橡胶组合而成的。

[0071] 14. 一种轮胎,其为具有胎圈芯、胎体层、胎面橡胶层、气密层、胎侧补强层和胎圈填胶的轮胎,且在该胎侧补强层和 / 或该胎圈填胶中使用橡胶组合,其中所述橡胶组合是相对于 100 质量份的含有 10 质量%以上的上述第 4 或第 5 项所述的改性共轭二烯(共)聚合物的橡胶成分,配合 10 ~ 100 质量份的氮吸附比表面积为 20 ~ 90m²/g 的炭黑而成的。

[0072] 15. 根据上述第 14 项所述的轮胎,其中,改性共轭二烯(共)聚合物是如下获得的改性共轭二烯系聚合物:通过共轭二烯系聚合物的末端与具有伯氨基或通过水解能生成伯氨基的前体的烷氧基硅烷化合物的改性反应,在该末端引入伯氨基或通过水解能生成伯氨基的前体,进一步在该改性反应的中途和 / 或结束之后在该改性反应体系中添加缩合促进剂。

[0073] 16. 根据上述第 14 或第 15 项所述的轮胎,其中,橡胶组合是相对于 100 质量份橡胶成分配合 1 ~ 10 质量份硫而成的。

[0074] 发明的效果

[0075] 根据本发明,可以提供低生热性优异且不产生挥发性有机化合物(VOC)的改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法、具有上述性状的改性共轭二烯(共)聚合物、使用其的橡胶组合、以及使用该橡胶组合的轮胎,尤其可以同时提高缺气行驶时的耐久性和通常行驶时的滚动阻力性能的轮胎。

附图说明

[0076] 图 1 是表示本发明的轮胎的一个实施方案的截面的示意图。

具体实施方式

[0077] 首先,说明本发明的改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法。

[0078] [改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法]

[0079] 本发明的改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法,其特征在于,包括改性反应工序和在改性反应工序结束之后实施的水解工序,并优选进一步包括在缩合促进剂的存在下进行缩合反应的缩合反应工序,其中,所述改性反应工序是如下工序:使有机硅烷化合物与具有活性部位的共轭二烯(共)聚合物的该活性部位反应,该有机硅烷化合物具有通过水解生成硅烷醇基的特性基团,并且在该特性基团的附近具有(i)通过在该活性部位上进行加成或取代反应使有机硅烷化合物与该共轭二烯(共)聚合物键合、且在该反应后促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团,或(ii)促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团。通过经由这些工序,可赋予本发明的改性共轭二烯(共)聚合物的分子链末端以硅烷醇基。

[0080] 在本发明中,从本发明的效果的观点来看,前述通过水解生成硅烷醇基的特性基团优选为烷氧基硅烷基,通过水解,其 10%以上生成硅烷醇基。

[0081] 另外,在本发明中,共轭二烯(共)聚合物是指包含共轭二烯聚合物和共轭二烯共聚物的物质。

[0082] 通过水解生成硅烷醇基的特性基团与补强性填料,尤其是硅石反应时,通过反应

而成为硅烷醇基是必要的,如果最初为硅烷醇基,则发挥与硅石的反应性变得更高、硅石在橡胶组合物中的分散性提高、且橡胶组合物的低生热性改善等大的效果。此外,通过水解生成硅烷醇基的特性基团为烷氧基时,会产生挥发性有机化合物(VOC,尤其是醇),而硅烷醇基不产生挥发性有机化合物,因此在作业环境上是优选的。

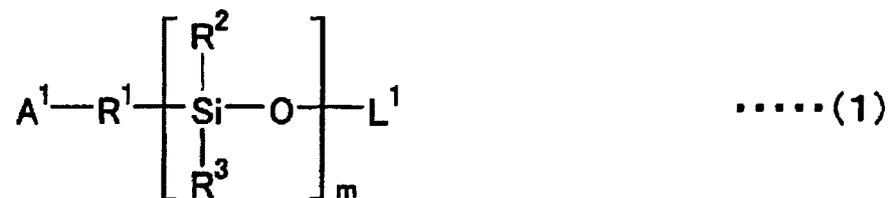
[0083] 另外,在本发明中,“在某一有机硅烷化合物中,某一官能团存在于生成硅烷醇基的特性基团的附近”是指,在该有机硅烷化合物中,优选的是,该官能团存在于自该特性基团起以碳原子数计为1~20的范围(也可以经由硅原子)内,更优选的是,以碳原子数计为1~15的范围(也可以经由硅原子)内,进一步优选的是,以碳原子数计为1~12的范围(也可以经由硅原子)内,特别优选的是,以碳原子数计为1~10的范围(也可以经由硅原子)内,进一步特别优选的是,以碳原子数计为1~5的范围(也可以经由硅原子)内。

[0084] “硅烷醇基以及位于该硅烷醇基的附近的官能团”时的“附近”与上述同义。

[0085] 有机硅烷化合物优选为下述通式(1)或下述通式(2)所示的有机硅烷化合物,其中所述有机硅烷化合物具有通过水解生成硅烷醇基的特性基团,并且在该特性基团的附近具有(i)通过在前述活性部位上进行加成或取代反应使有机硅烷化合物与前述共轭二烯(共)聚合物键合、且在该反应后促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团,或(ii)促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团。

[0086] [化学式9]

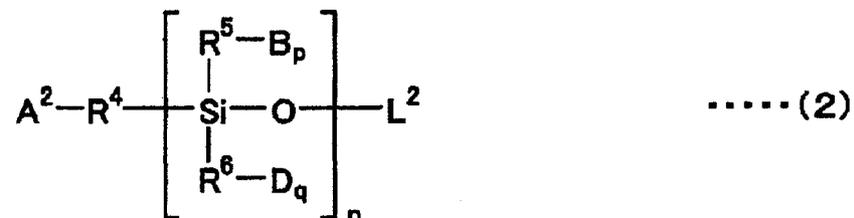
[0087]



[0088] 其中, R^1 是单键或碳原子数1~20的二价烃基, R^2 和 R^3 各自独立地是氢原子或碳原子数1~20的一价烃基, $-OL^1$ 是通过水解与Si一起生成硅烷醇基的水解性官能团, A^1 是通过在所述活性部位上进行加成或取代反应使所述有机硅烷化合物与所述共轭二烯(共)聚合物键合、且在该反应后促进该硅烷醇基与所述补强性填料反应的官能团, m 是1~10的整数。另外,“ R^1 是单键”是指,例如在上述通式(1)中, A^1 与Si直接通过单键键合。以下, R^4 、 R^5 、 R^6 和 A^4 也是同样的。

[0089] [化学式10]

[0090]



[0091] 其中, R^4 是单键或碳原子数1~20的烃基, R^5 和 R^6 各自独立地是单键、氢原子或碳原子数1~20的烃基, $-OL^2$ 是通过水解与Si一起生成硅烷醇基的水解性官能团, A^2 是与所述活性部位反应的官能团、或者通过在前述活性部位上进行加成或取代反应使所述有机硅烷化合物与所述共轭二烯(共)聚合物键合的官能团,B和D各自独立地是至少含有

一个促进所述硅烷醇基与所述补强性填料反应的官能团的基团, p 和 q 各自独立地是 $0 \sim 5$ 的整数, $(p+q)$ 为 1 以上, n 为 $1 \sim 10$ 的整数。

[0092] 在这里, 作为通过水解与 Si 一起生成硅烷醇基的水解性官能团, 例如可适当列举出碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷氧基、苯氧基、苄氧基、 $-OM_{(1/x)}$ 等。碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷氧基是进一步优选的, 碳原子数 $1 \sim 12$ 的烷氧基是特别优选的。作为碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷氧基, 具体地说, 可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基等。

[0093] 在前述式 $-OM_{(1/x)}$ 中, M 是选自除氢以外的第 1 族 (IA 族) 元素 (即, 碱金属)、第 2 \sim 12 族 (IIA- II_B 族) 元素、除硼以外的第 13 族 (IIIA 族) 元素、除碳和硅以外的第 14 族 (IVA 族) 元素、除氮、磷和砷以外的第 15 族 (VA 族) 元素和稀土元素中的金属原子, x 是该金属原子的价数。第 2 族 (IIA 族) 元素是 Be、Mg 和碱土金属。在这些金属原子中, 碱金属、Mg、碱土金属、Sn、Al、Ti、Fe 是更优选的, Li、Na、K、Mg、Ca、Ba、Sn、Al、Ti、Fe 是特别优选的。

[0094] 在上述通式 (1) 中, 作为通过在所述活性部位上进行加成或取代反应使所述有机硅烷化合物与所述共轭二烯 (共) 聚合物键合、且在该反应后促进所述硅烷醇基与所述补强性填料反应的官能团 A^1 , 例如可列举出 (硫代) 环氧基 (包括环氧丙氧基 (glycidoxy))、(硫代) 异氰酸酯基、腈基 (氰基)、吡啶基、 N - 烷基吡咯烷酮基、 N - 烷基咪唑基、 N - 烷基吡唑基、(硫代) 酮基、(硫代) 醛基、亚胺残基、酰胺基、酮亚胺基、异氰脲酸三酯残基、碳原子数 $1 \sim 20$ 的 (硫代) 羧酸烃基酯残基、碳原子数 $1 \sim 20$ 的 (硫代) 羧酸金属盐的残基、碳原子数 $1 \sim 20$ 的羧酸酐残基、碳原子数 $1 \sim 20$ 的羧酸卤化物残基或碳酸二烃基酯残基。作为碳原子数 $1 \sim 20$ 的羧酸卤化物残基的卤素, 氯、溴或氟是优选的。作为碳原子数 $1 \sim 20$ 的羧酸酐残基, 马来酸酐残基、苯二甲酸酐残基、醋酸酐残基等是优选的。这些基团既是键合于共轭二烯 (共) 聚合物的活性部位的基团, 同时也是促进与硅石反应的基团。

[0095] 在前述通式 (2) 中, 作为与所述活性部位反应的官能团、或者通过在所述活性部位上进行加成或取代反应使该有机硅烷化合物与所述共轭二烯 (共) 聚合物键合的官能团 A^2 , 可列举出下述式 (2-a) 所示的官能团、或者 (硫代) 环氧基、(硫代) 异氰酸酯基、腈基、咪唑基、酮亚胺基、(硫代) 酮基或受保护的伯氨基或仲氨基。

[0096] $-R^dSiX_3 \cdot \cdot \cdot \cdot (2-a)$

[0097] [式中, R^d 表示单键、碳原子数 $1 \sim 10$ 的取代或未取代的亚烷基或 $-OR^e$ (R^e 是碳原子数 $1 \sim 10$ 的取代或未取代的亚烷基), X 表示卤素原子或碳原子数 $1 \sim 10$ 的烷氧基, 多个 X 可以相同也可以不同。]

[0098] 另外, 在本发明的改性共轭二烯 (共) 聚合物的制造方法中, 与共轭二烯 (共) 聚合物的活性部位反应的官能团 A^2 是指能与活性部位化学反应的官能团 A^2 , 例如可适当列举出碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷氧基、苯氧基、苄氧基、卤素基团等。碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷氧基是进一步优选的, 碳原子数 $1 \sim 12$ 的烷氧基是特别优选的。作为碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷氧基, 具体可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基等。作为卤素, 氯、溴或氟是优选的。

[0099] 另外, 在前述通式 (2) 中, 作为至少含有一个促进硅烷醇基与补强性填料反应的官能团的基团 B 和 D, 例如可各自独立地列举出伯氨基、仲氨基、受保护的伯氨基或仲氨基、叔氨基、环状氨基、噁唑基、咪唑基、吡啶基、(硫代) 酮基、(硫代) 醛基、酰胺基、(硫代)

环氧基（包括环氧丙氧基）、（硫代）异氰酸酯基、腈基（氰基）、吡啶基、N-烷基吡咯烷酮基、N-烷基咪唑基、N-烷基吡唑基、亚氨基、酰胺基、酮亚胺基、亚胺残基、异氰脲酸三酯残基、碳原子数 1～20 的（硫代）羧酸烃基酯残基、碳原子数 1～20 的（硫代）羧酸金属盐的残基、碳原子数 1～20 的羧酸酐残基、碳原子数 1～20 的羧酸卤化物残基、碳酸二烷基酯残基或通式 -E-F-G 所示的官能团。

[0100] 其中，E 是亚氨基、二价的亚氨残基、二价的吡啶残基或二价的酰胺残基，F 是碳原子数 1～20 的亚烷基、亚苯基或碳原子数 8～20 的亚芳烷基，G 是伯氨基、仲氨基、受保护的伯氨基或仲氨基、叔氨基、环状氨基、噁唑基、咪唑基、吡丙啶基、酮亚胺基、腈基（氰基）、酰胺基、吡啶基或（硫代）异氰酸酯基。

[0101] 作为通式 -E-F-G 所示的官能团的具体例子，例如可列举出 $-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、以及将它们 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 取代为 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 或亚苯基的官能团等。

[0102] 在前述通式 (2) 中，硅原子上键合有卤素原子或烷氧基的含硅基团以及式 (2-a) 所示的 $-\text{R}^d\text{SiX}_3$ 基团是键合于共轭二烯（共）聚合物的活性部位的基团，另一方面，（硫代）环氧基、（硫代）异氰酸酯基、腈基、咪唑基、酮亚胺基、（硫代）酮基或受保护的伯氨基或仲氨基是促进与硅石反应的基团。

[0103] 据认为，促进硅烷醇基与补强性填料反应的官能团存在于硅烷醇基的附近时，通过补强性填料，尤其是硅石表面的羟基、硅烷醇基和促进硅烷醇基与补强性填料反应的官能团中的具有不成对电子的原子（氧原子、硫原子或氮原子）这三者可形成稳定结构，从而提高硅烷醇基与硅石的反应性。由此，可提高使用本发明的改性共轭二烯（共）聚合物的本发明橡胶组合物的低生热性。

[0104] 在上述通式 (1) 和上述通式 (2) 中，作为 R^1 、 R^4 、p 为 1 时的 R^5 或 q 为 1 时的 R^6 的碳原子数 1～20 的烃基的具体例子，可列举出亚甲基、亚乙基、丙烷 -1,3- 二基、丁烷 -1,3- 二基、丁烷 -1,4- 二基、戊烷 -1,3- 二基、戊烷 -1,5- 二基、己烷 -1,3- 二基、己烷 -1,6- 二基、庚烷 -1,3- 二基、庚烷 -1,7- 二基、辛烷 -1,8- 二基、壬烷 -1,9- 二基、癸烷 -1,10- 二基、环戊烷 -1,3- 二基、环己烷 -1,4- 二基等。在这些当中，丙烷 -1,3- 二基是特别优选的。

[0105] 在这里，p 为 0 时的 R^5 和 q 为 0 时的 R^6 ，与 R^2 和 R^3 同样为氢原子或碳原子数 1～20 的一价烃基。即， R^5 的价数为 (p+1)， R^6 的价数为 (q+1)。

[0106] 另外，在上述通式 (1) 和上述通式 (2) 中，作为 R^2 、 R^3 、p 为 0 时的 R^5 或 q 为 0 时的 R^6 的碳数 1～20 的一价烃基的具体例子，可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、硬脂基等。在这些当中，甲基或乙基是特别优选的。

[0107] 作为上述通式 (1) 表示的有机硅烷化合物的具体例子，可列举出作为含（硫代）环氧基硅烷化合物的 (2- 环氧丙氧基乙基) 二甲基甲氧基硅烷、(2- 环氧丙氧基乙基) 二乙基甲氧基硅烷、(2- 环氧丙氧基乙基) 二甲基乙氧基硅烷、(2- 环氧丙氧基乙基) 二乙基乙氧基硅烷、(3- 环氧丙氧基丙基) 二甲基甲氧基硅烷、(3- 环氧丙氧基丙基) 二乙基甲氧基硅烷、(3- 环氧丙氧基丙基) 二甲基乙氧基硅烷、(3- 环氧丙氧基丙基) 二乙基乙氧基硅烷、2-(3,4- 环氧环己基) 乙基（二甲基）甲氧基硅烷、2-(3,4- 环氧环己基) 乙基（二乙基）甲氧基硅烷、2-(3,4- 环氧环己基) 乙基（二甲基）乙氧基硅烷、2-(3,4- 环氧环己基)

乙基（二乙基）乙氧基硅烷以及将这些化合物中的环氧基取代为硫代环氧基的硅烷。在这些当中，(3-环氧丙氧基丙基)二甲基甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)二乙基甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基（二甲基）甲氧基硅烷和 2-(3,4-环氧环己基)乙基（二乙基）甲氧基硅烷是特别适合的。

[0108] 另外，作为上述通式 (1) 表示的有机硅烷化合物的其他具体例子，可列举出作为含亚胺残基硅烷化合物的 N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-(二甲基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-(二乙基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(1-甲基亚乙基)-3-(二甲基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(1-甲基亚乙基)-3-(二乙基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-亚乙基-3-(二甲基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-亚乙基-3-(二乙基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(1-甲基亚丙基)-3-(二甲基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(1-甲基亚丙基)-3-(二乙基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(4-N,N-二甲基氨基亚苄基)-3-(二甲基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(4-N,N-二甲基氨基亚苄基)-3-(二乙基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(环亚己基)-3-(二甲基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(环亚己基)-3-(二乙基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺等。在这些当中，N-(1-甲基亚丙基)-3-(二甲基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(1-甲基亚丙基)-3-(二乙基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-(二甲基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺和 N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-(二乙基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺是特别适合的。

[0109] 作为上述通式 (1) 表示的有机硅烷化合物的其他具体例子，可列举出作为含亚氨基（脒）基化合物的 1-[3-(二甲基乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑、1-[3-(二乙基乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑、1-[3-(二甲基甲氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑、1-[3-(二乙基甲氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑、3-[10-(二甲基乙氧基甲硅烷基)癸基]-4-噁唑啉、3-[10-(二乙基乙氧基甲硅烷基)癸基]-4-噁唑啉、3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基（二甲基乙氧基）硅烷、3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基（二乙基乙氧基）硅烷、(1-六亚甲基亚氨基)甲基（二甲基甲氧基）硅烷、(1-六亚甲基亚氨基)甲基（二乙基甲氧基）硅烷、1-[3-(二甲基乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑、1-[3-(二乙基乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑、1-[3-(二甲基甲氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑和 1-[3-(二乙基甲氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑等，在这些当中，可优选列举出 3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基（二甲基乙氧基）硅烷、3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基（二乙基乙氧基）硅烷、(1-六亚甲基亚氨基)甲基（二甲基甲氧基）硅烷、(1-六亚甲基亚氨基)甲基（二乙基甲氧基）硅烷、1-[3-(二甲基乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑、1-[3-(二乙基乙氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑、1-[3-(二甲基甲氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑和 1-[3-(二乙基甲氧基甲硅烷基)丙基]-4,5-二氢咪唑。

[0110] 而且，作为上述通式 (1) 表示的有机硅烷化合物的其他具体例子，可列举出作为含羧酸酯基化合物的 (3-甲基丙烯酰氧基丙基)二甲基乙氧基硅烷、(3-甲基丙烯酰氧基丙基)二乙基乙氧基硅烷、(3-甲基丙烯酰氧基丙基)二甲基甲氧基硅烷、(3-甲基丙烯酰氧基丙基)二乙基甲氧基硅烷、(3-甲基丙烯酰氧基丙基)二甲基异丙氧基硅烷、(3-甲基丙烯酰氧基丙基)二乙基异丙氧基硅烷等，在这些当中，优选的是 (3-甲基丙烯酰氧基丙基)二甲基甲氧基硅烷和 (3-甲基丙烯酰氧基丙基)二乙基甲氧基硅烷。

[0111] 此外，作为上述通式 (1) 表示的有机硅烷化合物的其他具体例子，可列举出作为

含异氰酸酯基化合物的(3-异氰酸根合丙基)二甲基甲氧基硅烷、(3-异氰酸根合丙基)二乙基甲氧基硅烷、(3-异氰酸根合丙基)二甲基乙氧基硅烷、(3-异氰酸根合丙基)二乙基乙氧基硅烷、(3-异氰酸根合丙基)二甲基异丙氧基硅烷、(3-异氰酸根合丙基)二乙基异丙氧基硅烷等,在这些当中,优选的是(3-异氰酸根合丙基)二甲基乙氧基硅烷和(3-异氰酸根合丙基)二乙基乙氧基硅烷。

[0112] 另外,作为上述通式(1)表示的有机硅烷化合物的其他具体例子,可列举出作为含羧酸酐化合物的3-(二甲基乙氧基)甲硅烷基丙基琥珀酸酐、2-(二乙基乙氧基)甲硅烷基丙基琥珀酸酐、3-(二甲基甲氧基)甲硅烷基丙基琥珀酸酐、3-(二乙基甲氧基)甲硅烷基丙基琥珀酸酐等,在这些当中,优选的是3-(二甲基乙氧基)甲硅烷基丙基琥珀酸酐和3-(二乙基乙氧基)甲硅烷基丙基琥珀酸酐。

[0113] 作为上述通式(2)表示的有机硅烷化合物,可举出具有受保护的伯氨基的烃氧基硅烷化合物,所述受保护的伯氨基具有2个以 $-\text{SiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ (其中, R^a 、 R^b 和 R^c 各自独立地表示碳原子数1~12的烷基,优选为甲基、乙基、丙基或丁基)表示的三烷基甲硅烷基作为保护基。作为该具有受保护的伯氨基的烃氧基硅烷化合物的具体例子,可优选列举出N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二乙氧基硅烷等。在这些当中,特别优选的是N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷或N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷。

[0114] 作为上述通式(2)表示的有机硅烷化合物的其他例子,可举出具有受保护的仲氨基的烃氧基硅烷化合物,所述受保护的仲氨基具有1个以 $-\text{SiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ (R^a 、 R^b 和 R^c 与上述相同)表示的三烷基甲硅烷基作为保护基。作为该具有受保护的仲氨基的烃氧基硅烷化合物的具体例子,可优选列举出N,N-甲基(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N,N-乙基(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N,N-甲基(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N,N-乙基(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N,N-甲基(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二甲氧基硅烷、N,N-乙基(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二甲氧基硅烷、N,N-甲基(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二乙氧基硅烷、N,N-乙基(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二乙氧基硅烷等。

[0115] 另外,作为上述通式(2)表示的有机硅烷化合物的其他具体例子,例如可优选列举出N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-(甲基二乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(1-甲基亚乙基)-3-(甲基二乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-亚乙基-3-(甲基二乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(1-甲基亚丙基)-3-(甲基二乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(4-N,N-二甲基氨基亚苳基)-3-(甲基二乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺、N-(环亚己基)-3-(甲基二乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺以及对应于这些甲基二乙氧基甲硅烷基化合物的甲基二甲氧基甲硅烷基化合物、乙基二乙氧基甲硅烷基化合物、乙基二甲氧基甲硅烷基化合物等含亚胺残基的烃氧基硅烷化合物,在这些当中,N-(1-甲基亚丙基)-3-(甲基二乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺和N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-(甲基二乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺是特别适合的。

[0116] 此外,作为上述通式(2)表示的有机硅烷化合物的其他具体例子,例如可优选列举出3-二甲基氨基丙基(二乙氧基)甲基硅烷、3-二甲基氨基丙基(二甲氧基)甲基硅

烷、3-二乙基氨基丙基(二乙氧基)甲基硅烷、3-二乙基氨基丙基(二甲氧基)甲基硅烷、2-二甲基氨基乙基(二乙氧基)甲基硅烷、2-二甲基氨基乙基(二甲氧基)甲基硅烷等含非环状叔氨基的烃氧基硅烷化合物,在这些当中,3-二甲基氨基丙基(二甲氧基)甲基硅烷和3-二甲基氨基丙基(二乙氧基)甲基硅烷是特别适合的。

[0117] 另外,作为上述通式(2)表示的有机硅烷化合物的其他具体例子,例如可优选列举出3-甲基氨基丙基(二乙氧基)甲基硅烷、3-甲基氨基丙基(二甲氧基)甲基硅烷、3-乙基氨基丙基(二乙氧基)甲基硅烷、3-乙基氨基丙基(二甲氧基)甲基硅烷、2-甲基氨基乙基(二乙氧基)甲基硅烷、2-甲基氨基乙基(二甲氧基)甲基硅烷等含非环状仲氨基的烃氧基硅烷化合物,在这些当中,3-甲基氨基丙基(二乙氧基)甲基硅烷和3-甲基氨基丙基(二甲氧基)甲基硅烷是特别适合的。

[0118] 另外,作为上述通式(2)表示的有机硅烷化合物的其他具体例子,例如可优选列举出3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基(甲基二乙氧基)硅烷、3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基(甲基二甲氧基)硅烷、(1-六亚甲基亚氨基)甲基(甲基二甲氧基)硅烷、(1-六亚甲基亚氨基)甲基(甲基二乙氧基)硅烷、2-(1-六亚甲基亚氨基)乙基(甲基二乙氧基)硅烷、2-(1-六亚甲基亚氨基)乙基(甲基二甲氧基)硅烷、3-(1-吡咯烷基)丙基(甲基二乙氧基)硅烷、3-(1-吡咯烷基)丙基(甲基二甲氧基)硅烷、3-(1-七亚甲基亚氨基)丙基(甲基二乙氧基)硅烷、3-(1-十二亚甲基亚氨基)丙基(甲基二乙氧基)硅烷、3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基(乙基二乙氧基)硅烷、3-[10-(甲基二乙氧基甲硅烷基)癸基]-4-噁唑啉等含环状叔氨基的烃氧基硅烷化合物,在这些当中,可更优选列举出3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基(甲基二乙氧基)硅烷和(1-六亚甲基亚氨基)甲基(甲基二甲氧基)硅烷。3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基(甲基二乙氧基)硅烷是特别适合的。

[0119] 而且,作为上述通式(2)表示的有机硅烷化合物的其他具体例子,例如可列举出N-(3-甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑、N-(3-甲基二乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑等含脒基的烃氧基硅烷化合物,在这当中,N-(3-甲基二乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑是优选的。

[0120] 另外,作为上述通式(2)表示的有机硅烷化合物的其他具体例子,例如可优选列举出(2-环氧丙氧基乙基)甲基二甲氧基硅烷、(2-环氧丙氧基乙基)甲基二乙氧基硅烷、(2-环氧丙氧基乙基)乙基二甲氧基硅烷、(2-环氧丙氧基乙基)乙基二乙氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)甲基二乙氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)乙基二甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)乙基二乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基(甲基二甲氧基)硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基(甲基二乙氧基)硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基(乙基二甲氧基)硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基(乙基二乙氧基)硅烷等含环氧基的烃氧基硅烷化合物,其中,(3-环氧丙氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷和(3-环氧丙氧基丙基)甲基二乙氧基硅烷是特别适合的。

[0121] 而且,还可优选列举出将上述含环氧基的烃氧基硅烷化合物的环氧基取代为环硫基的含环硫基的烃氧基硅烷化合物。

[0122] 另外,作为上述通式(2)表示的有机硅烷化合物的其他具体例子,例如可列举出(3-异氰酸根合丙基)甲基二甲氧基硅烷、(3-异氰酸根合丙基)甲基二乙氧基硅烷、(3-异氰酸根合丙基)乙基二甲氧基硅烷、(3-异氰酸根合丙基)乙基二乙氧基硅烷、(3-异氰酸

根合丙基) 甲基二异丙氧基硅烷、3-(异氰酸根合丙基) 乙基二异丙氧基硅烷等含异氰酸酯基的烃氧基硅烷化合物,其中,(3-异氰酸根合丙基) 甲基二乙氧基硅烷是优选的。

[0123] 另外,作为上述通式(2)表示的有机硅烷化合物的其他具体例子,例如可列举出3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基乙基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基乙基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二异丙氧基硅烷等含羧酸烷基酯残基的烃氧基硅烷化合物,其中,3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷是优选的。

[0124] 另外,作为上述通式(2)表示的有机硅烷化合物的其他的具体例子,例如可列举出3-(甲基二乙氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐、3-(甲基二甲氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐等含羧酸酐残基的烃氧基硅烷化合物,其中,3-(甲基二乙氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐是优选的。

[0125] 此外,可列举出2-(甲基二甲氧基甲硅烷基乙基)吡啶、2-(甲基二乙氧基甲硅烷基乙基)吡啶、2-氰基乙基甲基二乙氧基硅烷等。

[0126] 在上述通式(2)表示的各种有机硅烷化合物当中,从提高低生热性的观点考虑,具有氰基或亚胺残基的烃氧基硅烷化合物是优选的,在这些当中,上述具有受保护的伯氨基的烃氧基硅烷化合物是特别优选的。这是因为,通过在改性共轭二烯(共)聚合物的分子链末端引入伯氨基,大幅提高了配合有改性共轭二烯(共)聚合物的橡胶组合物的低生热性。

[0127] 本发明的改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法根据需要可以在使前述有机硅烷化合物反应的改性反应工序之前,进一步包括使烃氧基硅烷化合物与前述共轭二烯(共)聚合物的前述活性部位反应的预备改性反应工序。

[0128] 在这里,预备改性反应工序中使用的烃氧基硅烷化合物优选具有多个烃氧基甲硅烷基。这是因为,即使通过与前述共轭二烯(共)聚合物的所述活性部位反应使得一个烃氧基甲硅烷基被消耗,也可以通过残留的烃氧基甲硅烷基实施本发明的改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法中所需的改性反应工序。

[0129] 作为本发明的改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法中的用于共轭二烯(共)聚合物的共轭二烯单体,例如可列举出1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、1,3-己二烯等。它们可以单独使用,也可以将两种以上组合使用,在这些当中,1,3-丁二烯是特别优选的。

[0130] 另外,作为用于共轭二烯(共)聚合物的芳香族乙烯基单体,例如可列举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、1-乙烯基萘、3-乙烯基甲苯、乙基乙烯基苯、二乙烯基苯、4-环己基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯等。它们可以单独使用,也可以将两种以上组合使用,在这些当中,苯乙烯是特别优选的。

[0131] 本发明的改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法中的共轭二烯(共)聚合物优选为聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物或苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚物,在这些当中,聚丁二烯和苯乙烯-丁二烯共聚物是特别优选的。

[0132] 以下详述本发明的改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法。在本发明的制造方法

的改性反应工序中,为了使共轭二烯(共)聚合物的活性部位与上述通式(1)或上述通式(2)所示的有机硅烷化合物反应,所使用的共轭二烯(共)聚合物优选至少10%的聚合物链具有活性或假活性(pseudoliving)。作为具有这种活性的聚合反应,阴离子聚合或配位阴离子聚合是优选的,从不需要上述预备改性反应工序的观点来看,阴离子聚合是特别优选的。

[0133] 在本发明的制造方法的改性反应工序中,共轭二烯(共)聚合物的活性部位可以是共轭二烯(共)聚合物的活性末端(分子链末端的活性部位)、主链中的活性部位、侧链中的活性部位中的任意活性部位,在通过阴离子聚合或配位阴离子聚合获得共轭二烯(共)聚合物的活性部位时,活性末端是优选的。

[0134] 对于用作上述阴离子聚合的引发剂的有机碱金属化合物,有机锂化合物是优选的。作为有机锂化合物,没有特别限制,优选使用烷基锂和氨基化锂化合物,在使用前者的烷基锂时,可以获得在聚合开始末端具有烷基且另一末端为聚合活性末端的共轭二烯(共)聚合物。另外,在使用后者的氨基化锂化合物时,可以获得在聚合开始末端具有含氮基团且另一末端为聚合活性末端的共轭二烯(共)聚合物。

[0135] 作为前述烷基锂,具有碳原子数2~20的烷基的烷基锂是优选的,例如可列举出乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔辛基锂、正癸基锂、苯基锂、2-萘基锂、2-丁基苯基锂、4-苯基丁基锂、环己基锂、环戊基锂、二异丙烯基苯与丁基锂的反应产物等,在这些当中,正丁基锂是特别优选的。

[0136] 另一方面,作为氨基化锂化合物,例如可列举出六亚甲基亚氨基化锂、吡咯烷锂、哌啶锂、七亚甲基亚氨基化锂、十二亚甲基亚氨基化锂、二甲基氨基化锂、二乙基氨基化锂、二丁基氨基化锂、二丙基氨基化锂、二庚基氨基化锂、二己基氨基化锂、二辛基氨基化锂、二-2-乙基己基氨基化锂、二癸基氨基化锂、N-甲基哌嗪锂(lithium N-methyl piperazide)、乙基丙基氨基化锂、乙基丁基氨基化锂、乙基苄基氨基化锂、甲基苯乙基氨基化锂等。在这些当中,从其与炭黑的相互作用效果和聚合引发能力的观点来看,六亚甲基亚氨基化锂、吡咯烷锂、哌啶锂、七亚甲基亚氨基化锂、十二亚甲基亚氨基化锂等环状氨基化锂是优选的,六亚甲基亚氨基化锂和吡咯烷锂是特别适合的。

[0137] 一般,可以在聚合中使用预先由仲胺和锂化合物制备的这些氨基化锂化合物,也可以在聚合体系中(就地,in-situ)制备。另外,该聚合引发剂的用量优选在每100g单体为0.2~20毫摩尔的范围内选定。

[0138] 作为使用前述有机锂化合物作为聚合引发剂、通过阴离子聚合制造共轭二烯(共)聚合物的方法,没有特别限制,可以采用现有公知的方法。

[0139] 具体地说,在反应中,在惰性有机溶剂,例如脂肪族、脂环族、芳香族烃化合物等烃系溶剂中,以前述锂化合物为聚合引发剂,在根据需要使用的无规化剂的存在下,使共轭二烯单体进行阴离子聚合或者使共轭二烯单体与芳香族乙烯基单体进行阴离子聚合,从而获得目标的具有活性末端的共轭二烯(共)聚合物。

[0140] 另外,与前述使用含有镧系稀土元素化合物的催化剂的情况相比,使用有机锂化合物作为聚合引发剂时,不仅可以有效地获得具有活性末端的共轭二烯聚合物,还可以有效地获得具有活性末端的共轭二烯-芳香族乙烯基共聚物。

[0141] 作为前述烃系溶剂,碳原子数3~8的烃系溶剂是优选的,例如可列举出丙烷、

正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、环己烷、丙烯、1-丁烯、异丁烯、反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、2-己烯、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等。这些可以单独使用,也可以将两种以上混合使用。

[0142] 另外,溶剂中的单体浓度优选为 5 ~ 50 质量%,更优选为 10 ~ 30 质量%。此外,使用共轭二烯单体与芳香族乙烯基单体进行共聚时,投加的单体混合物中的芳香族乙烯基单体的含量优选为 55 质量%以下的范围。

[0143] 另外,根据需要使用的无规化剂是指具有如下作用的化合物:控制共轭二烯(共)聚合物的微结构,例如控制苯乙烯-丁二烯共聚物中的丁二烯部分的 1,2-键、异戊二烯聚合物中的 3,4-键的增加等;或者控制共轭二烯-芳香族乙烯基共聚物中的单体单元的组成分布,例如控制苯乙烯-丁二烯共聚物中的丁二烯单元、苯乙烯单元的无规化等。对该无规化剂没有特别限制,可以从目前通常作为无规化剂使用的公知化合物中适当选择和使用任意化合物。具体地说,可列举出二甲氧基苯、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二乙二醇二丁基醚、二乙二醇二甲基醚、2,2-双(2-四氢呋喃基)-丙烷、三乙胺、吡啶、N-甲基吗啉、N,N',N'-四甲基乙二胺、1,2-二哌啶基乙烷(1,2-dipiperidinoethane)等醚类和叔胺类等。另外,还可以使用叔戊醇钾(potassium tert-amylate)、叔丁醇钾等钾盐类,叔戊醇钠等钠盐类。

[0144] 这些无规化剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。另外,其用量优选在每摩尔锂化合物为 0.01 ~ 1000 摩尔当量的范围内选定。

[0145] 该聚合反应的温度优选在 0 ~ 150°C 的范围内选定,更优选在 20 ~ 130°C 的范围内选定。聚合反应可以在自生压力下进行,通常理想的是在足以将单体基本上保持为液相的压力下操作。即,压力取决于聚合的各种物质、所使用的聚合介质和聚合温度,但如果需要可以使用更高压力,对于聚合反应,这种压力可以通过用惰性气体对反应器加压等适当方法来获得。

[0146] 接着,说明配位阴离子聚合的聚合催化体系。作为配位阴离子聚合的聚合催化体系,可以使用在有机溶剂中含有镧系稀土元素化合物的催化剂。

[0147] 优选使用作为含有镧系稀土元素化合物的催化剂的、由下列(A)成分、(B)成分和(C)成分构成的催化体系来使共轭二烯单体聚合:

[0148] (A)成分:含周期表原子序号 57 ~ 71 的稀土元素的化合物、或这些化合物与路易斯碱的反应物;

[0149] (B)成分:下述通式(5)所示的有机铝化合物,

[0150] $AlR^7R^8R^9 \cdots (5)$

[0151] (其中, R^7 和 R^8 可以相同也可以不同、是碳原子数 1 ~ 10 的烃基或氢原子, R^9 是碳原子数 1 ~ 10 的烃基,其中, R^9 可以与上述 R^7 或 R^8 相同也可以不同);

[0152] (C)成分:路易斯酸、金属卤化物与路易斯碱的络合物和含有活性卤素的有机化合物中的至少一种。

[0153] 另外,在本发明中,在含有镧系稀土元素化合物的催化体系中,除了上述(A)~(C)成分以外,优选进一步添加作为(D)成分的有机铝氧化物,所谓的铝氧烷。在这里,前述催化体系进一步优选在前述(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分和共轭二烯单体的存在下进行预备制备。

[0154] 在本发明中,含有镧系稀土元素化合物的催化体系的(A)成分是含有周期表原子序号 57 ~ 71 的稀土元素的化合物、或这些化合物与路易斯碱的反应物。在这里,原子序号 57 ~ 71 的稀土元素中,钆、镨、铈、镧、钷、钆、钇等或它们的混合物是优选的,钆是特别优选的。

[0155] 作为前述含稀土元素化合物,可溶于烃溶剂的盐是优选的,具体地说,可列举出前述稀土元素的羧酸盐、醇盐、 β -二酮络合物、磷酸盐和亚磷酸盐,在这些当中,羧酸盐和磷酸盐是优选的,羧酸盐是特别优选的。

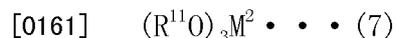
[0156] 在这里,作为烃溶剂,可列举出丁烷、戊烷、己烷、庚烷等碳原子数 4 ~ 10 的饱和脂肪族烃,环戊烷、环己烷等碳原子数 5 ~ 20 的饱和脂环式烃,1-丁烯、2-丁烯等单烯烃类,苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃,二氯甲烷、氯仿、三氯乙烯、全氯乙烯、1,2-二氯乙烷、氯苯、溴苯、氯甲苯等卤化烃。

[0157] 作为上述稀土元素的羧酸盐,可举出下述通式(6)所示的化合物:



[0159] (式中, R^{10} 是碳原子数 1 ~ 20 的烃基, M^1 是周期表的原子序号 57 ~ 71 的稀土元素)。在这里, R^{10} 可以是饱和的也可以是不饱和的,优选为烷基和烯基,可以是直链状、支链状和环状的任何一种。另外,羧基键合于伯碳原子、仲碳原子或叔碳原子。作为该羧酸盐,具体地说,可列举出辛酸、2-乙基己酸、油酸、新癸酸、硬脂酸、苯甲酸、环烷酸、叔碳酸(versatic acid)[Shell Chemicals 生产的商品名,羧基键合于叔碳原子的羧酸]等的盐,在这些当中,2-乙基己酸、新癸酸、环烷酸、叔碳酸的盐是优选的。

[0160] 作为上述稀土元素的醇盐,可举出下述通式(7)所示的化合物:



[0162] (式中, R^{11} 是碳原子数 1 ~ 20 的烃基, M^2 是周期表原子序号 57 ~ 71 的稀土元素)。作为 $R^{11}O$ 所示的烷氧基,可列举出 2-乙基己氧基、油氧基、硬脂氧基、苯氧基、苄氧基等。在这些当中,2-乙基己氧基、苄氧基是优选的。

[0163] 作为上述稀土元素的 β -二酮络合物,可列举出上述稀土元素的乙酰丙酮络合物、苯甲酰丙酮络合物、丙腈丙酮络合物、戊酰丙酮络合物、乙基乙酰丙酮络合物等。在这些当中,乙酰丙酮络合物、乙基乙酰丙酮络合物是优选的。

[0164] 作为上述稀土元素的磷酸盐和亚磷酸盐,可列举出上述稀土元素与磷酸双(2-乙基己基)酯、磷酸双(1-甲基庚基)酯、磷酸双(对-壬基苯基)酯、磷酸双(聚乙二醇-对壬基苯基)酯、磷酸(1-甲基庚基)(2-乙基己基)酯、磷酸(2-乙基己基)(对壬基苯基)酯、2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯、2-乙基己基磷酸单-对壬基苯基酯、双(2-乙基己基)次磷酸(bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid)、双(1-甲基庚基)次磷酸、双(对壬基苯基)次磷酸、(1-甲基庚基)(2-乙基己基)次磷酸、(2-乙基己基)(对壬基苯基)次磷酸等的盐,在这些当中,上述稀土元素与磷酸双(2-乙基己基)酯、磷酸双(1-甲基庚基)酯、2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯、双(2-乙基己基)次磷酸的盐是优选的。

[0165] 在上述含稀土元素化合物中,钆的磷酸盐以及钆的羧酸盐是进一步优选的,尤其,钆的 2-乙基己酸盐、钆的新癸酸盐、钆的叔碳酸盐等钆的支链羧酸盐是最优选的。

[0166] 另外,(A)成分可以是上述含稀土元素化合物与路易斯碱的反应物。该反应物通过路易斯碱而提高了含稀土元素化合物在溶剂中的溶解性,另外,可以长时间稳定储藏。对于用于使上述含稀土元素化合物容易在溶剂中溶解以及长时间稳定储藏的路易斯碱,可以以

每摩尔稀土元素为 0 ~ 30 摩尔路易斯碱的比例使用这两者的混合物,优选以每摩尔稀土元素为 1 ~ 10 摩尔路易斯碱的比例使用,或者使用预先使路易斯碱与稀土元素反应的产物。在这里,作为路易斯碱,可列举出乙酰丙酮、四氢呋喃、吡啶、N,N- 二甲基甲酰胺、噻吩、二苯醚、三乙胺、有机磷化合物、一元醇或二元醇。

[0167] 作为上述 (A) 成分的含稀土元素化合物或这些化合物与路易斯碱的反应物可以单独使用一种,也可以将两种以上混合使用。

[0168] 在本发明中,对于作为用于末端活性聚合物的聚合的催化体系的 (B) 成分的上述通式 (5) 所示的有机铝化合物,可列举出三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三叔丁基铝、三戊基铝、三己基铝、三环己基铝、三辛基铝,氢化二乙基铝、氢化二正丙基铝、氢化二正丁基铝、氢化二异丁基铝、氢化二己基铝、氢化二异己基铝、氢化二辛基铝、氢化二异辛基铝,二氢化乙基铝、二氢化正丙基铝、二氢化异丁基铝等,在这些当中,三乙基铝、三异丁基铝、氢化二乙基铝、氢化二异丁基铝是优选的。作为上述 (B) 成分的有机铝化合物可以单独使用一种,也可以将两种以上混合使用。

[0169] 本发明中,用于末端活性聚合物的聚合的催化体系的 (C) 成分是选自由路易斯酸、金属卤化物与路易斯碱的络合物和含有活性卤素的有机化合物组成的组中的至少一种卤素化合物。

[0170] 上述路易斯酸具有路易斯酸性,可溶于烃。具体地说,可例举出二溴化甲基铝、二氯化甲基铝、二溴化乙基铝、二氯化乙基铝、二溴化丁基铝、二氯化丁基铝、溴化二甲基铝、氯化二甲基铝、溴化二乙基铝、氯化二乙基铝、溴化二丁基铝、氯化二丁基铝、倍半溴化甲基铝、倍半氯化甲基铝、倍半溴化乙基铝、倍半氯化乙基铝、二氯化二丁基锡、三溴化铝、三氯化铈、五氯化铈、三氯化磷、五氯化磷、四氯化锡、四氯化硅等。在这些当中,氯化二乙基铝、倍半氯化乙基铝、二氯化乙基铝、溴化二乙基铝、倍半溴化乙基铝和二溴化乙基铝是优选的。

[0171] 另外,还可以使用诸如三乙基铝与溴的反应产物之类的烷基铝与卤素的反应产物。

[0172] 作为构成上述金属卤化物与路易斯碱的络合物的金属卤化物,可列举出氯化铍、溴化铍、碘化铍、氯化镁、溴化镁、碘化镁、氯化钙、溴化钙、碘化钙、氯化钡、溴化钡、碘化钡、氯化锌、溴化锌、碘化锌、氯化镉、溴化镉、碘化镉、氯化汞、溴化汞、碘化汞、氯化锰、溴化锰、碘化锰、氯化镉、溴化镉、碘化镉、氯化铜、碘化铜、氯化银、溴化银、碘化银、氯化金、碘化金、溴化金等,在这些当中,氯化镁、氯化钙、氯化钡、氯化锰、氯化锌、氯化铜是优选的,氯化镁、氯化锰、氯化锌、氯化铜是特别优选的。

[0173] 另外,作为构成上述金属卤化物与路易斯碱的络合物的路易斯碱,磷化合物、羰基化合物、氮化合物、醚化合物、醇等是优选的。具体地说,可列举出磷酸三丁酯、磷酸三(2- 乙基己基) 酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、三乙基膦、三丁基膦、三苯基膦、二乙基膦基乙烷、二苯基膦基乙烷、乙酰丙酮、苯甲酰丙酮、丙腈丙酮、戊酰丙酮、乙基乙酰丙酮、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸苯酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二苯酯、乙酸、辛酸、2- 乙基己酸、油酸、硬脂酸、苯甲酸、环烷酸、叔碳酸、三乙胺、N, N- 二甲基乙酰胺、四氢呋喃、二苯醚、2- 乙基己醇、油醇、硬脂醇、苯酚、苄醇、1- 癸醇、月桂醇等,在这些当中,磷酸三(2- 乙基己基) 酯、磷酸三甲苯酯、乙酰丙酮、2- 乙基己酸、叔碳酸、2- 乙基己醇、1- 癸

醇、月桂醇是优选的。

[0174] 上述路易斯碱通常以每摩尔上述金属卤化物为 0.01 ~ 30 摩尔路易斯碱的比例反应, 优选以每摩尔上述金属卤化物为 0.5 ~ 10 摩尔路易斯碱的比例反应。使用该金属卤化物与路易斯碱的反应物时, 可以降低聚合物中残留的金属。

[0175] 作为上述含有活性卤素的有机化合物, 可举出苜基氯等。

[0176] 另外, 对于作为 (D) 成分的铝氧烷, 可列举出甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、丙基铝氧烷、丁基铝氧烷、氯铝氧烷等。通过添加铝氧烷作为 (D) 成分, 使分子量分布变得尖锐, 作为催化剂的活性也提高。

[0177] 本发明中使用的催化体系的各成分的量或组成比可以根据其目的或必要性来适当选择。在这当中, (A) 成分相对于 100g1,3-丁二烯优选使用 0.00001 ~ 1.0 毫摩尔, 进一步优选使用 0.0001 ~ 0.5 毫摩尔。通过将 (A) 成分的用量设定在上述范围内, 获得了优异的聚合活性, 不需要脱灰工序。

[0178] 另外, 对于 (A) 成分与 (B) 成分的比例, 按摩尔比计, (A) 成分 : (B) 成分通常为 1 : 1 ~ 1 : 700, 优选为 1 : 3 ~ 1 : 500。

[0179] 再有, 对于 (A) 成分与 (C) 成分中的卤素的比例, 按摩尔比计, 通常为 1 : 0.1 ~ 1 : 30, 优选为 1 : 0.2 ~ 1 : 15, 进一步优选为 1 : 2.0 ~ 1 : 5.0。

[0180] 另外, 对于 (D) 成分中的铝与 (A) 成分的比例, 按摩尔比计, 通常为 1 : 1 ~ 700 : 1, 优选为 3 : 1 ~ 500 : 1。通过设定在这些催化剂量或构成成分比的范围内, 可作为高活性的催化剂起作用, 另外, 不需要除去催化剂残渣的工序, 故优选。

[0181] 另外, 除了上述 (A) ~ (C) 成分以外, 为了调节聚合物的分子量, 还可以在氢气共存下进行聚合反应。

[0182] 作为催化剂成分, 除了上述 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分和根据需要使用的 (D) 成分以外, 根据需要还可以使用少量的 1,3-丁二烯等共轭二烯单体, 具体地说, 以每摩尔 (A) 成分的化合物为 0 ~ 1000 摩尔共轭二烯单体的比例使用。作为催化剂成分的 1,3-丁二烯等共轭二烯单体不是必需的, 在组合使用该共轭二烯单体时, 具有进一步提高催化活性的优点。

[0183] 上述催化剂的制造例如使 (A) 成分 ~ (C) 成分溶解在溶剂中, 根据需要进一步使 1,3-丁二烯等共轭二烯单体反应。

[0184] 此时, 对各成分的添加顺序没有特别限制, 此外可以添加铝氧烷作为 (D) 成分。从提高聚合活性、缩短聚合初始诱导期的观点来看, 优选的是, 将这些成分预先混合, 使之反应, 熟化。

[0185] 在这里, 熟化温度为 0 ~ 100°C 左右, 优选为 20 ~ 80°C。低于 0°C 时, 难以充分进行熟化, 超过 100°C 时, 有可能引起催化活性降低、分子量分布增宽。

[0186] 另外, 对熟化时间没有特别限制, 可以通过在聚合反应槽中添加之前在管线中接触来进行熟化, 通常 0.5 分钟以上即是充分的, 进行几天则是稳定的。

[0187] 在上述具有活性末端的共轭二烯 (共) 聚合物的制造中, 通过使用前述包括含镧系稀土元素化合物的催化体系, 在有机溶剂中, 使单独的共轭二烯单体或者共轭二烯单体与其他共轭二烯单体进行溶液聚合, 可得到具有活性末端的共轭二烯 (共) 聚合物。在这里, 作为聚合溶剂, 使用惰性的有机溶剂。作为惰性的有机溶剂, 可列举出丁烷、戊烷、己烷、

庚烷等碳原子数 4 ~ 10 的饱和脂肪族烃,环戊烷、环己烷等碳原子数 5 ~ 20 的饱和脂环式烃,1-丁烯、2-丁烯等单烯烃类,苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃,二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、全氯乙烯、1,2-二氯乙烷、氯苯、溴苯、氯甲苯等卤化烃。

[0188] 在这些当中,碳原子数 5 ~ 6 的脂肪族烃、脂环式烃是特别优选的。这些溶剂可以单独使用一种,也可以将两种以上混合使用。

[0189] 用于该配位阴离子聚合的溶剂中的单体浓度优选为 5 ~ 50 质量%,更优选为 10 ~ 30 质量%。

[0190] 在本发明中,配位阴离子聚合反应中的温度优选在 -80 ~ 150℃ 的范围内选定,更优选在 -20 ~ 120℃ 的范围内选定。聚合反应可以在自生压力下进行,而通常理想的是在足以将单体基本上保持为液相的压力下操作。即,压力取决于聚合的各种物质、所使用的聚合介质和聚合温度,但如果需要,可以使用更高压力,对于聚合反应,这种压力可以通过用惰性气体对反应器加压等适当的方法来获得。

[0191] 在对通过配位阴离子聚合反应获得的、具有活性末端的共轭二烯(共)聚合物的该活性末端进行改性时,从顺利进行改性反应的观点来看,优选的是,在上述预备改性反应工序中,预先使烃氧基硅烷化合物反应,然后使有机硅烷化合物反应,该有机硅烷化合物具有通过水解生成硅烷醇基的特性基团,并且在该特性基团的附近具有(i)通过在该活性部位上进行加成或取代反应使有机硅烷化合物与该共轭二烯(共)聚合物键合、且在该反应后促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团,或(ii)促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团。

[0192] 在上述阴离子聚合和配位阴离子聚合中,理想的是,聚合引发剂、溶剂、单体等参与聚合的全部原料使用除去了水、氧、二氧化碳、质子性化合物等反应抑制物质的材料。

[0193] 上述聚合反应可以以间歇式和连续式的任何一种进行。

[0194] 这样获得了具有活性末端的共轭二烯(共)聚合物。

[0195] 在本发明的改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法的改性反应工序中,优选相对于该共轭二烯(共)聚合物的活性末端,以化学计算量(stoichiometry)或比化学计算量过剩的量,将上述通式(1)或上述通式(2)所示的有机硅烷化合物添加到如上所述获得的具有活性末端的共轭二烯(共)聚合物中,使其与键合于该聚合物的活性末端反应。

[0196] 本发明的改性反应工序和预备改性反应工序通常与聚合反应在相同的温度、压力条件下实施。

[0197] 接着,说明本发明的改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法的水解工序。对于水解工序,改性反应工序结束后,在水的存在下,在酸性、中性或碱性的条件下进行水解反应。由此,键合于改性共轭二烯(共)聚合物上的水解性官能团可有效地水解,在改性共轭二烯(共)聚合物的末端或侧链上生成硅烷醇基。

[0198] 该水解反应中使用的水量优选为相对于引发剂的 Li 等的摩尔量过剩的摩尔量,例如为 2 ~ 4 倍的摩尔量。水解时间通常是 10 分钟~数小时左右。

[0199] 另外,在碱性条件下进行水解反应时,理想的是,添加作为碱性化合物的氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物,优选为氢氧化钠;在酸性条件下进行水解反应时,理想的是,添加作为酸性化合物的盐酸、硫酸、硝酸等无机酸,乙酸、甲酸等羧酸,四氯化硅等。

[0200] 在本发明中,在前述改性反应工序与水解工序之间、或水解工序之后,可以进一步

设置在缩合促进剂的存在下进行缩合反应的缩合反应工序。

[0201] 缩合反应中使用的缩合促进剂优选在改性反应后和缩合反应开始前添加。在改性反应前添加时,引起与活性末端的直接反应,有可能无法在活性末端引入炔氧基。另外,在缩合反应开始后添加时,有可能缩合促进剂不均匀分散、其催化性能降低。

[0202] 作为缩合促进剂的添加时期,在改性反应工序与水解工序之间设置缩合反应工序时,通常是在改性反应开始 5 分钟~5 小时之后,优选为改性反应开始 15 分钟~1 小时之后。在水解工序之后设置缩合反应工序时,通常是在水解反应开始 5 分钟~5 小时之后,优选在 10 分钟~2 小时之后。

[0203] 作为缩合促进剂,含有金属元素的缩合促进剂是优选的,至少含有一种属于周期表的 2 族~15 族(IIA 族~VA 族)金属的化合物是更优选的。

[0204] 作为前述含有金属元素的缩合促进剂,含有选自 Ti、Sn、Bi、Zr 和 Al 中的至少一种,且为前述金属的醇盐、羧酸盐或乙酰丙酮络盐是适合的。

[0205] 作为含有 Ti 作为金属成分的缩合促进剂,优选使用钛(Ti)的醇盐、羧酸盐和乙酰丙酮络盐。

[0206] 具体地说,可列举出四(2-乙基-1,3-己二醇)钛(Tetrakis(2-ethyl-1,3-hexanediolato)titanium)、四(2-甲基-1,3-己二醇)钛、四(2-丙基-1,3-己二醇)钛、四(2-丁基-1,3-己二醇)钛、四(1,3-己二醇)钛、四(1,3-戊二醇)钛、四(2-甲基-1,3-戊二醇)钛、四(2-乙基-1,3-戊二醇)钛、四(2-丙基-1,3-戊二醇)钛、四(2-丁基-1,3-戊二醇)钛、四(1,3-庚二醇)钛、四(2-甲基-1,3-庚二醇)钛、四(2-乙基-1,3-庚二醇)钛、四(2-丙基-1,3-庚二醇)钛、四(2-丁基-1,3-庚二醇)钛、四(2-乙基己氧基)钛、四甲氧基钛、四乙氧基钛、四正丙氧基钛、四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四正丁氧基钛低聚物、四异丁氧基钛、四仲丁氧基钛、四叔丁氧基钛、双(油酸)双(2-乙基己酸)钛、双(三乙醇胺)二丙氧基钛(titanium dipropoxy bis(triethanolamino))、双(三乙醇胺)二丁氧基钛、硬脂酸三丁氧基钛、硬脂酸三丙氧基钛、乙酰丙酮三丙氧基钛、双(乙酰丙酮)二丙氧基钛、(乙基乙酰乙酸)三丙氧基钛、乙酰丙酮双(乙基乙酰乙酸)丙氧基钛、乙酰丙酮三丁氧基钛、双(乙酰丙酮)二丁氧基钛、乙基乙酰乙酸三丁氧基钛、乙酰丙酮双(乙基乙酰乙酸)丁氧基钛、四(乙酰丙酮)钛、二乙酰丙酮双(乙基乙酰乙酸)钛、双(2-乙基己酸)氧化钛、双(月桂酸)氧化钛、双(环烷酸)氧化钛、双(硬脂酸)氧化钛、双(油酸)氧化钛、双(亚油酸)氧化钛、四(2-乙基己酸)钛、四(月桂酸)钛、四(环烷酸)钛、四(硬脂酸)钛、四(油酸)钛、四(亚油酸)钛、(双-2,4-戊二酮)二正丁氧基钛、双(硬脂酸)氧化钛、双(四甲基庚二酮)氧化钛、双(戊二酮)氧化钛、四(乳酸)钛等。

[0207] 其中,四(2-乙基-1,3-己二醇)钛、四(2-乙基己氧基)钛、(双-2,4-戊二酮)二正丁氧基钛是优选的。

[0208] 对于含有 Sn 作为金属成分的缩合促进剂, $\text{Sn}(\text{OCOR}^{31})_2$ 所示的氧化数 2 的锡化合物(式中, R^{31} 是碳原子数 2~19 的烷基)、 $\text{R}^{32}_x\text{SnA}^5_y\text{B}^{1}_{4-y-x}$ 所示的氧化数 4 的锡化合物(式中, R^{32} 是碳原子数 1~30 的脂肪族烃基,x 是 1~3 的整数,y 是 1 或 2, A^5 是选自用碳原子数 2~30 的羧基、碳原子数 5~20 的 β -二羰基、碳原子数 3~20 的炔氧基和碳原子数 1~20 的烃基和 / 或碳原子数 1~20 的炔氧基进行三取代的甲硅烷氧基中的基团, B^1

是羟基或卤素)是优选的。

[0209] 更具体地说,作为前述锡的羧酸盐,可以适当使用二价锡的二羧酸盐,四价的二烷基锡的二羧酸盐(包括双(烷基二羧酸)盐)、双(β -二酮酯)、烷氧基卤化物、单羧酸盐氢氧化物、烷氧基(三烷基硅氧化物)(alkoxy(hydrocarbyl siloxide))、烷氧基(二烷基烷氧基硅氧化物)、双(三烷基硅氧化物)、双(二烷基烷氧基硅氧化物)等。作为键合于锡的烷基,碳原子数为4以上的烷基是理想的,碳原子数4~碳原子数8的烷基是特别优选的。

[0210] 另外,对于含有 Zr、Bi 或 Al 作为金属成分的缩合促进剂(例如这些金属的醇盐、羧酸盐或乙酰丙酮络盐),可列举出下述(a)~(e)。

[0211] (a) 铋的羧酸盐

[0212] (b) 锆的醇盐

[0213] (c) 锆的羧酸盐

[0214] (d) 铝的醇盐

[0215] (e) 铝的羧酸盐

[0216] 具体地,可列举出三(2-乙基己酸)铋、三(月桂酸)铋、三(环烷酸)铋、三(硬脂酸)铋、三(油酸)铋、三(亚油酸)铋;

[0217] 四乙氧基锆、四正丙氧基锆、四异丙氧基锆、四正丁氧基锆、四仲丁氧基锆、四叔丁氧基锆、四(2-乙基己氧基)锆、硬脂酸三丁氧基锆、乙酰丙酮三丁氧基锆、双(乙酰丙酮)丁氧基锆、乙基乙酰乙酸三丁氧基锆、乙酰丙酮双(乙基乙酰乙酸)丁氧基锆、四(乙酰丙酮)锆、二乙酰丙酮双(乙基乙酰乙酸)锆、双(2-乙基己酸)氧化锆、双(月桂酸)氧化锆、双(环烷酸)氧化锆、双(硬脂酸)氧化锆、双(油酸)氧化锆、双(亚油酸)氧化锆、四(2-乙基己酸)锆、四(月桂酸)锆、四(环烷酸)锆、四(硬脂酸)锆、四(油酸)锆、四(亚油酸)锆;

[0218] 三乙氧基铝、三正丙氧基铝、三异丙氧基铝、三正丁氧基铝、三仲丁氧基铝、三叔丁氧基铝、三(2-乙基己氧基)铝、硬脂酸二丁氧基铝、乙酰丙酮二丁氧基铝、双(乙酰丙酮)丁氧基铝、乙基乙酰乙酸二丁氧基铝、三(乙酰丙酮)铝、三(乙基乙酰乙酸)铝、三(2-乙基己酸)铝、三(月桂酸)铝、三(环烷酸)铝、三(硬脂酸)铝、三(油酸)铝、三(亚油酸)铝等。

[0219] 在这些当中,三(2-乙基己酸)铋、四正丙氧基锆、四正丁氧基锆、双(2-乙基己酸)氧化锆、双(油酸)氧化锆、三异丙氧基铝、三仲丁氧基铝、三(2-乙基己酸)铝、三(硬脂酸)铝、四(乙酰丙酮)锆、三(乙酰丙酮)铝是优选的。

[0220] 作为缩合促进剂的配合量(用量),相对于100质量份的上述橡胶组合物中的橡胶成分,优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份。通过将缩合促进剂的用量设定在上述范围内,缩合反应可有效地进行。

[0221] 缩合反应优选在水溶液中进行,缩合反应时的温度优选为85~180°C,进一步优选为100~170°C,特别优选为110~150°C。通过将缩合反应时的温度设定在上述范围内,缩合反应可以有效地进行、完成,可以抑制由所得改性共轭二烯系聚合物的经时变化带来的聚合物的老化反应等所造成的品质降低等。

[0222] 另外,缩合反应时间优选为5分钟~10小时,更优选为15分钟~5小时左右。通

过将缩合反应时间设定在上述范围内,可顺利地完 成缩合反应。

[0223] 缩合反应时的反应体系的压力优选为 0.01 ~ 20MPa,更优选为 0.05 ~ 10MPa。

[0224] 对缩合反应的形式没有特别限制,可以使用间歇式反应器,也可以使用多级连续式反应器等装置连续式地进行。另外,该缩合反应与脱溶剂可以同时进行。

[0225] 在上述水解工序或水解工序与缩合反应工序结束之后,将 2,6-二叔丁基-对甲酚(BHT)的异丙醇溶液等添加到聚合反应体系中,停止聚合反应。

[0226] 此后,经过吹入水蒸汽以降低溶剂分压的蒸汽汽提等脱溶剂处理、真空干燥处理,获得本发明的改性共轭二烯(共)聚合物。

[0227] 在这里,在前述改性反应工序中,使用具有受保护的伯氨基的烷氧基硅烷化合物作为上述通式(2)所示的有机硅烷化合物时,在上述水解工序、蒸汽汽提等使用水蒸汽的脱溶剂处理工序中,同时进行使受保护的氮原子的保护基脱离、生成伯氨基的脱保护处理,除此以外,在从改性反应工序结束后到脱溶剂而形成干燥聚合物为止的任何一个阶段中,根据需要,可以用各种方法将伯氨基上的保护基水解,从而将其转化为游离的伯氨基,进行源于烷氧基硅烷化合物的受保护的伯氨基的脱保护处理。

[0228] 接着,说明通过上述本发明的制造方法获得的改性共轭二烯(共)聚合物(以下称为改性共轭二烯(共)聚合物 I)。

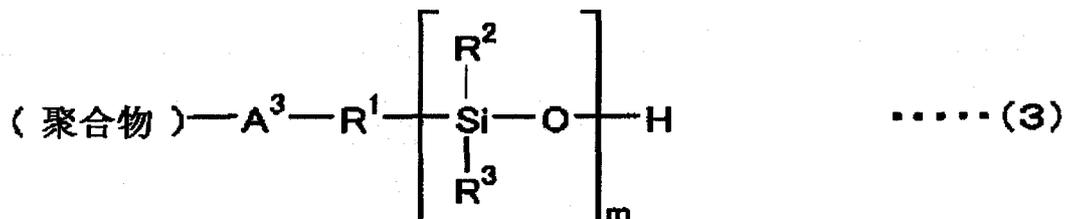
[0229] [改性共轭二烯(共)聚合物 I]

[0230] 本发明的改性共轭二烯(共)聚合物 I 在分子链末端具有硅烷醇基以及位于该硅烷醇基的附近且促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团。

[0231] 另外,更具体地说,本发明的改性共轭二烯(共)聚合物 I 是下述通式(3)或下述通式(4)所示的改性共轭二烯(共)聚合物。

[0232] [化学式 11]

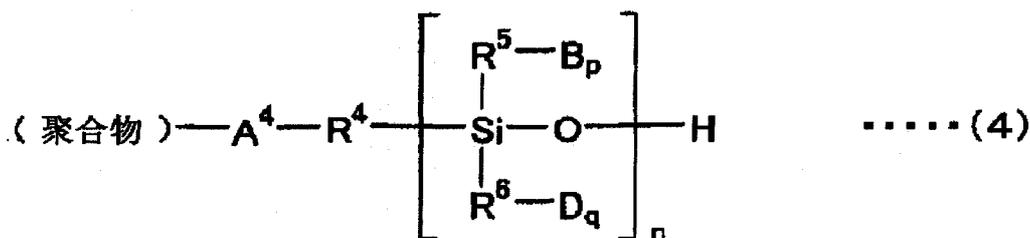
[0233]



[0234] 其中, R^1 是单键或碳原子数 1 ~ 20 的二价烷基, R^2 和 R^3 各自独立地是氢原子或碳原子数 1 ~ 20 的一价烷基, A^3 是促进硅烷醇基与补强性填料反应的官能团, m 是 1 ~ 10 的整数,

[0235] [化学式 12]

[0236]



[0237] 式中, R^4 是单键或碳原子数 1 ~ 20 的烷基, R^5 和 R^6 各自独立地是单键、氢或碳原

子数 1 ~ 20 的烃基, A^4 是单键、碳原子数 1 ~ 20 的烃基或促进硅烷醇基与补强性填料反应的官能团, B 和 D 各自独立地是至少含有一个促进硅烷醇基与补强性填料反应的官能团的基团, p 和 q 各自独立地是 0 ~ 5 的整数, (p+q) 为 1 以上, n 为 1 ~ 10 的整数、优选为 1 ~ 6 的整数。

[0238] 另外, (聚合物)- 是改性共轭二烯(共)聚合物的聚合物链。

[0239] 在上述通式(3)和上述通式(4)中, 作为 R^1 、 R^4 、p 为 1 时的 R^5 或 q 为 1 时的 R^6 的碳原子数 1 ~ 20 的二价烃基的具体例子, 可列举出与上述通式(1)和上述通式(2)中的 R^1 、 R^4 、p 为 1 时的 R^5 或 q 为 1 时的 R^6 相同的具体例子。

[0240] 另外, 在上述通式(3)和上述通式(4)中, 作为 R^2 、 R^3 、p 为 0 时的 R^5 或 q 为 0 时的 R^6 的碳数 1 ~ 20 的一价烃基的具体例子, 可列举出与上述通式(1)和上述通式(2)中的 R^2 、 R^3 、p 为 0 时的 R^5 或 q 为 0 时的 R^6 的碳原子数 1 ~ 20 的一价烃基相同的具体例子。

[0241] 在上述通式(3)和上述通式(4)中, 促进硅烷醇基与补强性填料反应的官能团 A^3 和 A^4 例如各自独立地是选自下列之中的至少一种二价官能团: 具有选自(硫代)醚键、(硫代)氨基甲酸酯键、亚氨基键和酰胺键中的至少一种键的二价官能团; 源于选自腈基(氰基)、吡啶基、N-烷基吡咯烷酮基、N-烷基咪唑基、N-烷基吡唑基、(硫代)酮基、(硫代)醛基、异氰脲酸三酯残基、碳原子数 1 ~ 20 的(硫代)羧酸烃基酯残基、碳原子数 1 ~ 20 的(硫代)羧酸金属盐的残基、碳原子数 1 ~ 20 的羧酸酐残基、碳原子数 1 ~ 20 的羧酸卤化物残基和碳酸二烷基酯残基中的官能团的二价官能团。

[0242] 在这里, 具有选自(硫代)醚键、(硫代)氨基甲酸酯键、亚氨基键和酰胺键中的至少一种键的二价官能团可以是(硫代)醚键、(硫代)氨基甲酸酯键、亚氨基键或酰胺键, 也可以是具有(硫代)醚键、(硫代)氨基甲酸酯键、亚氨基键和/或酰胺键的碳原子数 1 ~ 20 的二价烃基。作为该碳原子数 1 ~ 20 的二价烃基, 可列举出与上述通式(1)和上述通式(2)中的 R^1 、 R^4 、p 为 1 时的 R^5 或 q 为 1 时的 R^6 相同的具体例子。

[0243] 上述通式(3)和通式(4)中的 A^3 和 A^4 各自表示通式(1)的 A^1 和通式(2)的 A^2 键合于改性共轭二烯(共)聚合物的活性部位的官能团, 具有促进水解反应工序中形成的硅烷醇基与补强性填料反应的作用。

[0244] 在上述通式(4)中, 至少含有一个促进硅烷醇基与补强性填料反应的官能团的基团 B 和 D 各自独立地是选自下列之中的至少一种官能团: 伯氨基、仲氨基、受保护的伯氨基或仲氨基、叔氨基、环状氨基、噁唑基、咪唑基、吡丙啶基、(硫代)酮基、(硫代)醛基和酰胺基、(硫代)环氧基、环氧丙氧基、(硫代)异氰酸酯基、腈基(氰基)、吡啶基、N-烷基吡咯烷酮基、N-烷基咪唑基、N-烷基吡唑基、亚氨基、酰胺基、酮亚胺基、亚胺残基、异氰脲酸三酯残基、碳原子数 1 ~ 20 的(硫代)羧酸烃基酯残基、碳原子数 1 ~ 20 的(硫代)羧酸金属盐的残基、碳原子数 1 ~ 20 的羧酸酐残基、碳原子数 1 ~ 20 的羧酸卤化物残基、碳酸二烷基酯残基和通式 -E-F-G 所示的官能团。

[0245] 其中, E 是亚氨基、二价的亚氨基残基、二价的吡啶残基或二价的酰胺残基, F 是碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基、亚苯基或碳原子数 8 ~ 20 的亚芳烷基, G 是伯氨基、仲氨基、受保护的伯氨基或仲氨基、叔氨基、环状氨基、噁唑基、咪唑基、吡丙啶基、酮亚胺基、腈基(氰基)、酰胺基、吡啶基或(硫代)异氰酸酯基。

[0246] 通式 -E-F-G 所示的官能团的具体例子如上所述。

[0247] 另外,受保护的伯氨基或仲氨基的可脱离的官能团可以不脱保护地残留在本发明的改性共轭二烯(共)聚合物上。

[0248] 如上述通式(3)或上述通式(4)所示,本发明的改性共轭二烯(共)聚合物优选存在于分子链中的硅烷醇基仅为一个。这是因为,分子链中存在两个以上硅烷醇基时,有时会引起硅烷醇基相互缩合,改性共轭二烯(共)聚合物的粘度增高,混炼操作变得困难。

[0249] 另外,与仅具有硅烷醇基、不具有促进硅烷醇基与补强性填料反应的官能团的改性共轭二烯(共)聚合物,或者仅具有促进硅烷醇基与补强性填料反应的官能团、不具有硅烷醇基的改性共轭二烯(共)聚合物相比,本发明的改性共轭二烯(共)聚合物由于具有硅烷醇基以及位于硅烷醇基的附近并促进该硅烷醇基与补强性填料反应的官能团这二者,因此其在配合硅石橡胶组合物和配合炭黑橡胶组合物的任一个中,低生热性均得到改善。

[0250] 本发明的改性共轭二烯(共)聚合物对共轭二烯部的乙烯基键含量没有限制,优选为70%以下。如果为70%以下,则在胎面中使用,破坏特性、磨耗特性改善,故优选。

[0251] 另外,苯乙烯含量优选为0~50质量%。这是因为,如果为50质量%以下,则低生热性和湿抓着性的平衡变好。

[0252] 另外,乙烯基键含量通过红外法(Morello法)求出,苯乙烯含量通过用¹H-NMR算出谱的积分比来求出。

[0253] 接着,说明本发明的橡胶组合物(以下称为橡胶组合物I)。

[0254] [橡胶组合物I]

[0255] 本发明的橡胶组合物I包含前述本发明的改性共轭二烯(共)聚合物I,优选地进一步包含缩合促进剂。

[0256] 在本发明的橡胶组合物I中,作为必需成分含有的改性共轭二烯(共)聚合物I可以由前述本发明的制造方法获得的、进行改性反应、水解反应和根据情况使用缩合促进剂的缩合反应而成的改性共轭二烯(共)聚合物,也可以是不进行使用上述缩合促进剂的缩合反应的改性共轭二烯(共)聚合物。作为该改性共轭二烯(共)聚合物I,可以优选使用具有促进硅石与硅烷醇反应的极性基团的材料。

[0257] 作为用于获得前述改性共轭二烯(共)聚合物I的硅烷化合物,可列举出前述通式(1)或通式(2)所示的化合物。该通式(1)中的A¹、R¹~R³、-OL¹和m、通式(2)中的A²、R⁴~R⁶、B、D、-OL²、n、p和q如以上所述。

[0258] 在本发明的橡胶组合物I中,可以进一步含有缩合促进剂。

[0259] 如上述本发明的制造方法那样,该缩合促进剂可以在改性共轭二烯(共)聚合物的合成时添加,也可以在橡胶组合物I的制备时添加,或者也可以将这些操作组合。

[0260] 关于该缩合促进剂的组成,如上述改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法的缩合反应中所说明的那样。

[0261] 在橡胶组合物I的制备时添加该缩合促进剂的情况下,优选的是,在第一阶段中,该缩合促进剂与其他成分通常在20~185℃左右,优选在60~175℃的温度下混炼。

[0262] 从硅石与硅烷醇的反应性的观点来看,橡胶组合物I中的该缩合促进剂的含量相对于100质量份橡胶成分优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份。

[0263] 本发明的橡胶组合物I的橡胶成分优选由10~100质量%的上述通式(3)或上述通式(4)所示的改性共轭二烯(共)聚合物I和90~0质量%的二烯系橡胶构成。这是

因为,如果改性共轭二烯(共)聚合物 I 为 10 质量%以上,则可以享有本发明的效果。在这里,作为二烯系橡胶,可列举出除了本发明的改性共轭二烯(共)聚合物 I 以外的聚丁二烯、聚异戊二烯、聚丁二烯-聚异戊二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚物、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、丁基橡胶、卤化丁基橡胶等。

[0264] 相对于 100 质量份的由 10 ~ 100 质量%的改性共轭二烯(共)聚合物 I 和 90 ~ 0 质量%的二烯系橡胶构成的橡胶成分,本发明的橡胶组合物 I 优选包含 10 ~ 200 质量份补强性填料,更优选包含 20 ~ 120 质量份补强性填料,特别优选包含 30 ~ 100 质量份补强性填料。另外,补强性填料优选为炭黑和 / 或硅石。补强性填料特别优选为硅石。

[0265] 作为用作补强性填料的炭黑,没有特别限制,例如可以使用 GPF、FEF、SRF、HAF、N339、IISAF、ISAF、SAF 等,氮吸附比表面积 (N_2SA , 根据 JIS K 6217-2 :2001 测定) 优选为 20 ~ 250 m^2/g 。

[0266] 作为根据需要与炭黑一起或单独作为补强性填料使用的硅石,可以使用市售的所有硅石,其中,优选使用湿式硅石、干式硅石、胶态硅石 (colloidal silica), 特别优选使用湿式硅石。作为硅石的 BET 比表面积 (根据 ISO 5794/1 测定), 优选为 100 m^2/g 以上,更优选为 150 m^2/g 以上,特别优选为 170 m^2/g 以上。作为这种硅石,可以使用 TOSOH SILICA CORPORATION 制造的商品名“Nipsil AQ”(BET 比表面积 = 190 m^2/g)、“Nipsil KQ”, Degussa 公司制造的商品名“Ultrasil VN3”(BET 比表面积 = 175 m^2/g) 等市售产品。

[0267] 在本发明的橡胶组合物 I 中,使用硅石作为填料时,为了进一步提高其补强性和低生热性,可以配合硅烷偶联剂。

[0268] 作为该硅烷偶联剂,例如可列举出双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(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、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、2-巯基乙基三乙氧基硅烷、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、2-三乙氧基甲硅烷基乙基-N, N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物 (3-Triethoxysilylpropyl benzoyl tetrasulfide)、3-三乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫化物、双(3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)四硫化物、3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基-N, N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、二甲氧基甲基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物等,在这些当中,从补强性改善效果等观点来看,双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物和 3-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物是适合的。

[0269] 这些硅烷偶联剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0270] 在本发明的橡胶组合物 I 中,作为橡胶成分,使用在分子活性部位引入了与硅石的亲和性高的官能团的改性聚合物,因而,与通常的情况相比可以减少硅烷偶联剂的配合量。优选的硅烷偶联剂的配合量根据硅烷偶联剂的种类等而不同,优选在相对于硅石为 1 ~ 20 质量%的范围内选定。通过设定为这种范围,可以充分地发挥作为偶联剂的效果,同

时防止橡胶成分的凝胶化。从作为偶联剂的效果以及防止凝胶化等观点来看,该硅烷偶联剂的优选配合量为 5 ~ 15 质量%的范围。

[0271] 本发明的橡胶组合物 I 优选具有硫交联性,作为硫化胶,适宜使用硫。作为硫化胶的用量,优选相对于 100 质量份橡胶成分配合 0.1 ~ 10 质量份硫成分(硫和给硫剂的硫成分的合计量)。这是因为,如果在该范围内,可以确保硫化橡胶组合物所需的弹性模量和强度,同时获得低燃料消耗性。从该观点考虑,进一步优选配合 0.2 ~ 8 质量份硫成分。

[0272] 在不损害本发明的目的的范围内,根据需要,在本发明的橡胶组合物 I 中可以含有橡胶工业界中使用的各种药剂,例如除硫以外的硫化剂、硫化促进剂、操作油、增塑剂、防老剂、防焦剂、氧化锌、硬脂酸、热固性树脂、热塑性树脂等。

[0273] 对可在本发明中使用的硫化促进剂没有特别限制,例如可列举出 M(2-巯基苯并噻唑)、DM(二苯并噻唑基二硫化物)、CZ(N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺)等噻唑系,或者 DPG(二苯胍)等胍系硫化促进剂等,其用量相对于 100 质量份橡胶成分优选为 0.1 ~ 5.0 质量份,进一步优选为 0.2 ~ 3.0 质量份。

[0274] 另外,作为可在本发明的橡胶组合物 I 中使用的软化剂的操作油,例如可列举出链烷烃系、环烷烃系、芳烃系等。在重视拉伸强度、耐磨耗性的用途中,使用芳烃系操作油;在重视滞后损失、低温特性的用途中,使用环烷烃系或链烷烃系操作油。其用量相对于 100 质量份橡胶成分优选为 0 ~ 100 质量份,如果为 100 质量份以下,则能够抑制硫化橡胶的拉伸强度、低生热性(低燃料消耗性)的恶化。

[0275] 此外,作为可在本发明的橡胶组合物 I 中使用的防老剂,例如可列举出 3C(N-异丙基-N'-苯基-对亚苯基二胺)、6C[N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对亚苯基二胺]、AW(6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉)、二苯基胺与丙酮的高温缩合物等。其用量相对于 100 质量份橡胶成分优选为 0.1 ~ 6.0 质量份,进一步优选为 0.3 ~ 5.0 质量份。

[0276] 本发明的橡胶组合物 I 根据前述配合处方使用班伯里密炼机(Banbury mixer)、辊、密炼机(internal mixer)等混炼机混炼来获得,成型加工后进行硫化,从而可用于充气轮胎的各种部件,输送带、橡胶软管等各种工业用橡胶制品。

[0277] 本发明还另外提供了使用前述本发明的橡胶组合物 I 而获得的充气轮胎(以下称为轮胎 I)。

[0278] 接着,说明本发明的橡胶组合物 II。

[0279] [橡胶组合物 II]

[0280] 对于本发明的橡胶组合物 II,其特征在于,包括(A)含有前述本发明的改性共轭二烯(共)聚合物 I 的橡胶成分和相对于 100 质量份该橡胶成分为 10 ~ 100 质量份的(B)氮吸附比表面积(N_2SA)为 20 ~ 100 m^2/g 的炭黑。

[0281] 在本发明的橡胶组合物 II 中,前述(A)改性共轭二烯(共)聚合物 I 优选为具有下述通式(11)所示的结构改性共轭二烯系聚合物(a-1)和/或具有下述通式(12)所示的结构改性共轭二烯系聚合物(a-2)。

[0282] (改性共轭二烯系聚合物(a-1))

[0283] 在本发明的橡胶组合物中,用于(A)成分的橡胶成分的改性共轭二烯系聚合物(a-1)的分子链末端具有下述通式(11)所示的结构。

[0284] [化学式 13]

[0285]



[0286] [式中, R^{21} 表示碳原子数 1 ~ 20 的烃基, R^{22} 表示碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基。]

[0287] 对于上述 R^{21} 所示的碳原子数 1 ~ 20 的烃基, 可列举出碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 2 ~ 20 的链烯基、碳原子数 6 ~ 20 的芳基、碳原子数 7 ~ 20 的芳烷基等。在这些当中, 碳原子数 1 ~ 20 的烷基是优选的。碳原子数 1 ~ 20 的烷基可以是直链状、支链状、环状的任何一种, 例如可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、各种戊基、各种己基、各种辛基、各种癸基、各种十二烷基、各种十四烷基、各种十六烷基、各种十八烷基、各种二十烷基、环戊基、环己基、甲基环戊基、环戊基甲基、甲基环己基、环己基甲基等。在这些当中, 从原料容易获得等观点考虑, 甲基和乙基是优选的。

[0288] 另一方面, R^{22} 是碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, 该亚烷基可以是直链状、支链状、环状的任何一种, 作为其具体例子, 可列举出亚甲基、亚乙基、丙烷 -1, 3- 二基、丁烷 -1, 3- 二基、丁烷 -1, 4- 二基、戊烷 -1, 3- 二基、戊烷 -1, 5- 二基、己烷 -1, 3- 二基、己烷 -1, 6- 二基、庚烷 -1, 3- 二基、庚烷 -1, 7- 二基、辛烷 -1, 8- 二基、壬烷 -1, 9- 二基、癸烷 -1, 10- 二基、环戊烷 -1, 3- 二基、环己烷 -1, 4- 二基等。在这些当中, 从原料容易获得和性能等观点考虑, 亚乙基和丙烷 -1, 3- 二基是优选的。

[0289] 另外, -(聚合物) 是共轭二烯系聚合物的聚合物链。

[0290] (改性共轭二烯系聚合物 (a-1) 的制造)

[0291] 根据本发明, 可以有效地制造前述分子量末端具有前述通式 (11) 所示的结构 of 的改性共轭二烯系聚合物 (a-1)。

[0292] 本发明的改性共轭二烯系聚合物 (a-1) 的制造方法使含有二官能性硅原子的化合物与具有活性末端的共轭二烯系聚合物的该活性末端反应, 进行改性, 然后, 进行水解反应和脱保护反应, 从而可以获得具有上述通式 (11) 所示的末端结构的改性共轭二烯系聚合物 (a-1), 其中所述二官能性硅原子是一个羟基和一个反应性基团直接键合于硅原子, 且一个受保护的伯氨基通过亚烷基键合于该硅原子而构成的。

[0293] < 具有活性末端的共轭二烯系聚合物 >

[0294] 本发明的方法中使用的具有活性末端的共轭二烯系聚合物通过使二烯系单体单独聚合或者使二烯系单体与其他单体共聚来获得, 对其制造方法没有特别限制, 可以使用溶液聚合法、气相聚合法、本体聚合法的任何一种, 溶液聚合法是特别优选的。另外, 聚合形式可以是间歇式和连续式的任何一种。

[0295] 另外, 共轭二烯系聚合物的分子中存在的活性部位的金属优选为选自碱金属和碱土金属中的一种, 碱金属是优选的, 锂金属是特别优选的。

[0296] 在上述溶液聚合法中, 例如, 以有机碱金属化合物, 尤其以锂化合物为聚合引发剂, 通过使共轭二烯化合物单独进行阴离子聚合或者使共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物进行阴离子聚合, 可以制造目标的聚合物。

[0297] 此外, 混合含卤素单体, 利用有机金属化合物使聚合物中的卤素原子活性化也是

有效的。例如,使含有异丁烯单元、对甲基苯乙烯单元和对溴甲基苯乙烯单元的共聚物的溴部分锂化来形成活性部位也是有效的。

[0298] 作为上述共轭二烯化合物,可列举出例如 1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、1,3-己二烯等。它们可以单独使用,也可以将两种以上组合使用,在这些当中,1,3-丁二烯、异戊二烯和 2,3-二甲基-1,3-丁二烯是特别优选的。

[0299] 另外,作为用于与这些共轭二烯化合物共聚的芳香族乙烯基化合物,例如可列举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、1-乙烯基萘、3-乙烯基甲苯、乙基乙烯基苯、二乙烯基苯、4-环己基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯等。这些可以单独使用,也可将两种以上组合使用,在它们当中,苯乙烯是特别优选的。

[0300] 此外,使用共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物作为单体进行共聚时,从单体容易获得等实用性方面以及阴离子聚合特性在活性等方面优异的观点来看,分别使用 1,3-丁二烯和苯乙烯是特别适合的。

[0301] 另外,在使用溶液聚合法时,溶剂中的单体浓度优选为 5~50 质量%,更优选为 10~30 质量%。其中,使用共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物进行共聚时,投加的单体混合物中的芳香族乙烯基化合物的含量优选为 0~55 质量%的范围。

[0302] 作为聚合引发剂的锂化合物,没有特别限制,优选使用烷基锂和氨基化锂化合物,在使用前者的烷基锂时,可获得在聚合开始末端具有烷基且另一末端为聚合活性部位的共轭二烯系聚合物。另外,在使用后者的氨基化锂化合物时,可获得在聚合开始末端具有含氮基团且另一末端为聚合活性部位的共轭二烯系聚合物。

[0303] 关于前述烷基锂和氨基化锂化合物,如前述本发明的改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法中所述。

[0304] 作为使用前述锂化合物作为聚合引发剂、通过阴离子聚合制造共轭二烯系聚合物的方法,没有特别限制,可以使用现有公知的方法。

[0305] 具体而言,在对反应为惰性的有机溶剂,例如脂肪族、脂环族、芳香族烃化合物等烃系溶剂中,以前述锂化合物为聚合引发剂,在根据需要使用的无规化剂的存在下,使共轭二烯化合物进行阴离子聚合或者使共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物进行阴离子聚合,从而获得目标的共轭二烯系聚合物。

[0306] 作为前述烃系溶剂,碳原子数 3~8 的烃系溶剂是优选的,例如可列举出丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、环己烷、丙烯、1-丁烯、异丁烯、反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、2-己烯、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等。这些可以单独使用,也可以将两种以上混合使用。

[0307] 另外,根据需要使用的无规化剂是具有下列作用的化合物:控制共轭二烯系聚合物的微结构,例如增加苯乙烯-丁二烯共聚物中的丁二烯部分的 1,2-键、异戊二烯聚合物中的 3,4-键等;或者共轭二烯化合物-芳香族乙烯基化合物共聚物中的单体单元的组成分布,例如苯乙烯-丁二烯共聚物中的丁二烯单元、苯乙烯单元的无规化等。对该无规化剂没有特别限制,可以从目前通常作为无规化剂使用的公知化合物中适当选择和使用任意化合物。具体而言,可列举出二甲氧基苯、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二乙二醇二丁基醚、二乙二醇二甲基醚、氧杂戊环基(oxoranyl)丙烷低聚物类[尤其含有 2,2-双(2-四氢呋喃

基)-丙烷的物质等]、三乙胺、吡啶、N-甲基吗啉、N, N, N', N' - 四甲基乙二胺、1,2-二哌啶基乙烷等醚类和叔胺类等。另外,还可以使用叔戊醇钾、叔丁醇钾等钾盐类、叔戊醇钠等钠盐类。

[0308] 这些无规化剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。另外,其用量优选在每摩尔锂化合物为 0.01 ~ 1000 摩尔当量的范围内选择。

[0309] 该聚合反应的温度优选在 0 ~ 150°C 的范围内选择,更优选在 20 ~ 130°C 的范围内选择。聚合反应可以在自生压力下进行,通常理想的是在足以将单体基本上保持为液相的压力下操作。即,压力取决于聚合的各种物质、所使用的聚合介质和聚合温度,但如果需要可以使用更高压力,对于聚合反应,这种压力可以通过用惰性气体对反应器加压等适当方法来获得。

[0310] 在该聚合中,理想的是,聚合引发剂、溶剂、单体等参与聚合的全部原材料在除去水、氧、二氧化碳、质子性化合物等反应阻碍物质之后使用。

[0311] 另外,在获得作为弹性体的聚合物的情况下,所得聚合物或共聚物的通过差示热分析法求出的玻璃化转变温度 (T_g) 优选为 -95°C ~ -15°C。通过将玻璃化转变温度设定在上述范围内,可以抑制粘度增高,获得容易处理的聚合物。

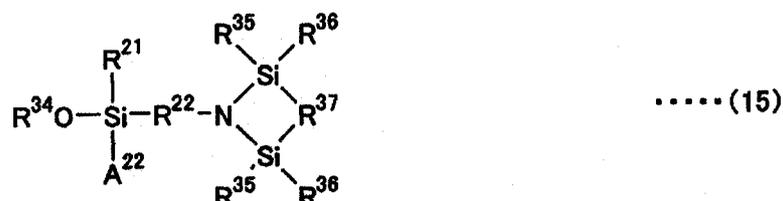
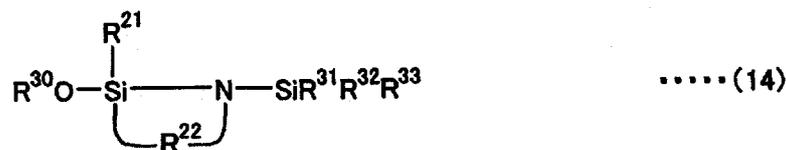
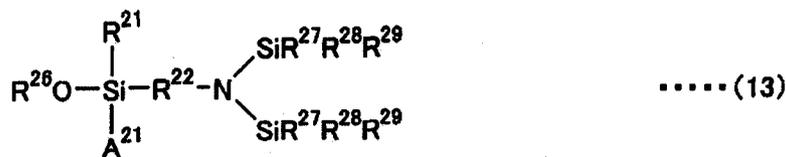
[0312] < 含有二官能性硅原子的化合物 >

[0313] 在本发明中,使含有二官能性硅原子的化合物(以下有时称为“改性剂”)与如上所述获得的共轭二烯系聚合物的活性末端反应,从而进行改性反应,其中所述二官能性硅原子是一个烃氧基和一个反应性基团直接键合于硅原子、且一个受保护的伯氨基通过亚烷基键合于该硅原子而构成的。

[0314] 作为该改性剂,例如可列举出通式 (13)、通式 (14) 和通式 (15) 所示的硅化合物。

[0315] [化学式 14]

[0316]



[0317] [式中, R²⁶ ~ R³⁶ 各自独立地是碳原子数 1 ~ 20 的烃基、R³⁷ 是碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, A²¹ 和 A²² 各自独立地是反应性基团、表示卤素原子或碳原子数 1 ~ 20 的烃氧基, R²¹ 和 R²² 与前述相同。]

[0318] 关于上述碳原子数 1 ~ 20 的烃基,与前述通式 (11) 的 R²¹、通式 (12) 的 R²³ 中所

说明的相同。另外,作为 R^{37} 所示的碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基,可列举出亚甲基、亚乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,3-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,3-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,3-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、环戊烷-1,3-二基、环己烷-1,4-二基等。

[0319] 该改性剂中的上述反应性基团 A^{21} 、 A^{22} 为烃氧基时,作为该改性剂,例如可列举出 N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二乙氧基硅烷、1-三甲基甲硅烷基-2,2-乙氧基甲基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷和 3-(2,2,5,5-四甲基(1-氮杂-2,5-二硅杂环戊烷)-1-基)丙基甲基二乙氧基硅烷等。

[0320] 另外,上述反应性基团 A^{21} 、 A^{22} 为卤素原子时,作为该改性剂,例如可列举出 N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基甲氧基氯硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基乙氧基氯硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基甲氧基氯硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基乙氧基氯硅烷等。

[0321] 作为优选的该改性剂,有 N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、1-三甲基甲硅烷基-2,2-乙氧基甲基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、3-(2,2,5,5-四甲基(1-氮杂-2,5-二硅杂环戊烷)-1-基)丙基甲基二乙氧基硅烷。

[0322] 这些改性剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。另外,该改性剂可以是部分缩合物。

[0323] 在这里,部分缩合物是指改性剂的 Si-OR 的一部分(不是全部)通过缩合形成 Si-O-Si 键而得到的产物。

[0324] 在上述改性反应中,优选的是,所使用的共轭二烯系聚合物的至少 10% 的聚合物链具有活性。

[0325] 在利用该改性剂的改性反应中,该改性剂的用量优选为 0.5 ~ 200mmol/kg · 共轭二烯系聚合物。该含量进一步优选为 1 ~ 100mmol/kg · 共轭二烯系聚合物,特别优选为 2 ~ 50mmol/kg · 共轭二烯系聚合物。在这里,共轭二烯系聚合物是指在制备时或制备后不含所添加的防老剂等添加剂的聚合物本身的质量。通过将改性剂的用量设定在上述范围内,炭黑的分散性优异,硫化后的机械特性、耐磨耗性、低生热性得到改善。

[0326] 另外,对上述改性剂的添加方法没有特别限制,可列举出一起添加的方法、分开添加的方法或者连续添加的方法等,一起添加的方法是优选的。

[0327] 在本发明中,像这样对共轭二烯系聚合物的活性末端进行改性反应,然后进行水解反应和脱保护反应,将键合于 Si 原子的烃氧基或卤素原子等水解性官能团转化为羟基,同时,进行受保护的伯氨基的脱保护,从而转化为游离的伯胺。

[0328] 上述水解反应优选添加碱性化合物和水来进行。可以同时添加碱性化合物和水,首先,可以将碱性化合物或碱性化合物水溶液添加到聚合反应体系中,确认 pH 变为 9 ~ 13,优选为 10 ~ 11 之后,添加相对于引发剂的 Li 摩尔量过剩的摩尔量的水,例如 2 ~ 4 倍摩尔量的水,搅拌聚合反应体系直至水解结束,例如搅拌 10 分钟 ~ 数小时。

[0329] 作为前述碱性化合物,从成本方面来看,氢氧化钠、氢氧化钾等氢氧化碱金属是优

选的,氢氧化钠是特别优选的。

[0330] 这样,在水解反应和脱保护反应结束之后,将 2,6-二叔丁基-对甲酚(BHT)的异丙醇溶液等添加到聚合反应体系中,停止聚合反应。

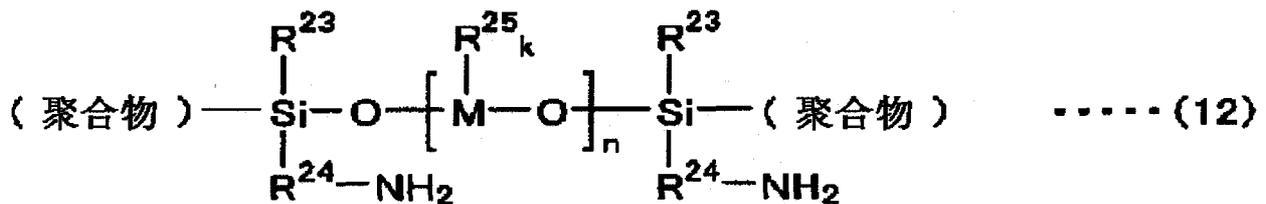
[0331] 此后,通过吹入水蒸汽来实施降低溶剂分压的蒸汽汽提等脱溶剂处理、真空干燥处理,可获得分子链末端具有前述通式(11)所示的结构改性共轭二烯系聚合物(a-1)。

[0332] (改性共轭二烯系聚合物(a-2))

[0333] 在本发明的橡胶组合物II中,用于(A)成分的橡胶成分的改性共轭二烯系聚合物(a-2)的分子链末端具有下述通式(12)所示的结构。

[0334] [化学式 15]

[0335]



[0336] [式中, R^{23} 表示碳原子数 1 ~ 20 的烃基, R^{24} 表示碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基, R^{25} 表示碳原子数 1 ~ 20 的烃基、碳原子数 2 ~ 20 的烃基羧基、-OH 基或碳原子数 5 ~ 20 的含有 1,3-二羰基的基团,多个 R^{25} 彼此可以相同也可以不同(其中,优选的是,一个 R^{25} 为 -OH 时,其他 R^{25} 为除 -OH 基以外的基团)。M 表示 Ti、Sn、Al、Si 或 Bi, k 是 (M 的价数) - 2, n 是 0 或 1。]

[0337] 上述 R^{23} 所示的碳原子数 1 ~ 20 的烃基和 R^{25} 中的碳原子数 1 ~ 20 的烃基与前述通式(11)的 R^{21} 中所说明的相同。另外, R^{24} 所示的碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基与前述通式(11)的 R^{22} 中所说明的相同。

[0338] 另外, -(聚合物) 是共轭二烯系聚合物的聚合物链。

[0339] (改性共轭二烯系聚合物(a-2)的制造)

[0340] 根据本发明,可以有效地制造前述分子链末端具有前述通式(12)所示的结构改性共轭二烯系聚合物(a-2)。

[0341] 本发明的改性共轭二烯系聚合物(a-2)的制造方法通过实施以下工序,可以获得前述通式(12)所示的改性共轭二烯系聚合物(a-2):

[0342] (a) 使含有二官能性硅原子的化合物与具有活性末端的共轭二烯系聚合物的该活性末端反应,从而进行改性的工序,所述二官能性硅原子是一个烃氧基和一个反应性基团直接键合于硅原子、且一个受保护的伯氨基通过亚烷基键合于该硅原子而形成的;

[0343] (b) 在选自钛系、锡系、铝系、硅系、锆系和铋系中的至少一种缩合促进剂的存在下,进行前述含有二官能性硅原子的化合物参与的缩合反应的工序;以及

[0344] (c) 进行水解反应和脱保护反应的工序。

[0345] 在该改性共轭二烯系聚合物(a-2)的制造方法中,到(a)工序的改性反应工序为止与前述改性共轭二烯系聚合物(a-1)的制造方法中的改性反应相同,在该制造方法中,(a)工序的改性反应工序之后,作为(b)工序,在缩合促进剂的存在下,进行(a)工序中使用的含有二官能性硅原子的化合物参与的缩合反应。

[0346] <缩合促进剂>

[0347] 在该 (b) 工序中,作为缩合促进剂,选自钛系、锡系、铝系、硅系、锆系和铋系中的至少一种金属化合物是优选的。更具体地说,作为钛系缩合促进剂,可适当地列举出四价钛的醇盐、羧酸盐和乙酰丙酮络盐或它们的混合盐等,作为锡系缩合促进剂,可适当地列举出二价锡的二羧酸盐 { 尤其是双 (烃基羧酸) 盐 }, 四价锡的二烃基锡的二羧酸盐 { 包括双 (烃基羧酸) 盐 }、双 (β -二酮酯)、烷氧基卤化物、单羧酸盐氢氧化物等。作为键合于锡的烃基,碳原子数 4 以上的烃基是理想的,碳原子数 4 ~ 碳原子数 8 的烃基是特别优选的。

[0348] 另外,作为铝系缩合促进剂,可适当地列举出三价铝的醇盐、羧酸盐和乙酰丙酮络盐或它们的混合盐等。

[0349] 从以上可以看出,作为缩合促进剂,选自从钛、锡和铝中选择的金属的醇盐、羧酸盐和乙酰丙酮络盐或它们的混合盐中的至少一种是适合的。

[0350] 上述缩合促进剂中,钛系缩合促进剂是特别适合的,优选使用钛 (Ti) 的醇盐、羧酸盐和乙酰丙酮络盐。

[0351] 作为钛系缩合促进剂、锡系缩合促进剂、铝系缩合促进剂、铋系缩合促进剂和锆系缩合促进剂的具体例子,可列举出上述本发明的改性共轭二烯 (共) 聚合物的制造方法中例举的物质。

[0352] 在本发明的缩合反应中,将前述缩合促进剂与水组合使用。作为水,可以适当地使用单质水、醇等的溶液、烃溶剂中的分散胶束等形式,此外,根据需要,可以有效地使用固体表面的吸附水、水合物的水合水等能在反应体系中释放水的化合物所潜在含有的水分。因此,作为优选实施方式,可举出将具有吸附水的固体、水合物等能容易地释放出的化合物与前述缩合促进剂组合使用的方式。

[0353] 可以将前述缩合促进剂与水分别投入到反应体系中,也可以在即将使用之前混合,作为混合物投入。混合物的长期保存会导致金属化合物的分解,故不优选。

[0354] 另外,水可以作为醇等的与水具有相容性的有机溶剂的溶液投入到反应体系中,也可以使用各种化学工程方法将水直接注入 • 分散到烃溶液中。另外,水在缩合反应结束之后可以通过蒸汽汽提等来添加。

[0355] 作为前述缩合促进剂的用量,该缩合促进剂的摩尔数与反应体系内存在的烃氧基总量的摩尔比优选为 0.1 ~ 10,特别优选为 0.5 ~ 5。通过将缩合促进剂的用量设定在上述范围内,缩合反应可有效地进行。

[0356] 另外,水的摩尔数与反应体系内存在的烃氧基甲硅烷基的总量的摩尔比同样优选为 0.1 以上。上限根据目的或反应条件而不同,在缩合处理以前的阶段中,相对于键合于聚合物活性部位的烃氧基甲硅烷基的量,优选存在 0.5 ~ 3 摩尔当量的有效水。

[0357] 另外,使用该缩合促进剂的缩合反应优选在 20℃ 以上的温度下进行,进一步优选在 30 ~ 120℃ 的范围进行。反应时间为 0.5 分钟 ~ 10 小时,优选为 0.5 分钟 ~ 5 小时,更优选为 0.5 ~ 120 分钟左右,进一步优选为 3 ~ 60 分钟的范围。

[0358] 另外,缩合反应时的反应体系的压力通常为 0.01 ~ 20MPa,优选为 0.05 ~ 10MPa。

[0359] 在本发明中,对缩合反应的形式没有特别限制,可以使用间歇式反应器,也可以使用多级连续式反应器等装置以连续式进行。另外,该缩合反应可以与脱溶剂同时进行。

[0360] 在这样进行缩合反应之后,作为 (c) 工序,进行水解反应和脱保护反应。该水解反应和脱保护反应可以与前述改性共轭二烯系聚合物 (a-1) 的制造中的说明同样地进行。

[0361] 在 (c) 工序的水解反应与脱保护反应结束之后,与前述改性共轭二烯系聚合物 (a-1) 的情况同样地,将 2,6-二叔丁基-对甲酚 (BHT) 的异丙醇溶液等加入到聚合反应体系中,停止聚合反应。此后,通过实施蒸汽汽提等脱溶剂处理、热辊干燥、真空干燥等干燥处理,获得了分子链末端具有前述通式 (12) 所示的结构改性共轭二烯系聚合物 (a-2)。

[0362] ((A) 橡胶成分)

[0363] 本发明的橡胶组合物 II 中的 (A) 橡胶成分可以使用一种如上所述地获得的分子链末端为前述通式 (11) 所示的改性共轭二烯系聚合物 (a-1),也可以将两种以上组合使用。另外,可以使用一种前述通式 (12) 所示的改性共轭二烯系聚合物 (a-2),也可以将两种以上组合使用。或者,可以将一种以上改性共轭二烯系聚合物 (a-1) 与一种以上改性共轭二烯系聚合物 (a-2) 组合使用。

[0364] 该 (A) 橡胶成分中的改性共轭二烯系聚合物 (a-1) 和 / 或 (a-2) 的含量优选为 10 质量%以上,更优选为 50 质量%以上。如果改性共轭二烯系聚合物的含量为 10 质量%以上,则可以良好地发挥本发明的效果。

[0365] 另外,作为与本发明的橡胶组合物 II 中使用的改性共轭二烯系聚合物 (a-1) 和 / 或 (a-2) 组合使用的其他橡胶成分,可列举出天然橡胶、合成异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、乙烯- α -烯烃共聚橡胶、乙烯- α -烯烃-二烯共聚橡胶、丙烯腈-丁二烯共聚橡胶、氯丁二烯橡胶、卤化丁基橡胶和它们的混合物等。另外,其一部分是可以通过使用多官能型的,例如四氯化锡、四氯化硅之类的改性剂而具有支链结构。

[0366] 本发明的橡胶组合物 II 中使用的改性共轭二烯系聚合物 (a-1) 和 (a-2) 优选重均分子量 (M_w) 为 $50 \times 10^3 \sim 1000 \times 10^3$,进一步优选为 $100 \times 10^3 \sim 600 \times 10^3$ 。另外,分子量分布 (M_w/M_n) 优选为 5 以下,更优选为 3 以下。通过将改性共轭二烯系聚合物的重均分子量设定在前述范围内,可抑制硫化胶的弹性模量降低、滞后损失升高而获得优异的耐破坏特性,同时,含有改性共轭二烯系聚合物的橡胶组合物可获得优异的混炼操作性。另外,通过将改性共轭二烯系聚合物的分子量分布设定在前述范围内,即使在橡胶组合物中配合改性共轭二烯系聚合物,橡胶组合物的操作性也不会降低,混炼容易,且可以充分提高橡胶组合物的物性。

[0367] 在这里,重均分子量 (M_w) 和分子量分布通过 GPC[TOSOH CORPORATION 制造, HLC-8020] 使用折射计作为检测器来测定,用以单分散聚苯乙烯为标准的聚苯乙烯换算值表示。另外,柱为 GMXL[TOSOH CORPORATION 制造],洗脱剂为四氢呋喃。

[0368] 另外,从提高橡胶组合物的耐久性的观点来看,本发明的橡胶组合物 II 中使用的改性共轭二烯系聚合物 (a-1) 和 (a-2) 的共轭二烯部的乙烯基键含量优选为 50%以下,更优选为 30%以下。

[0369] 另外,乙烯基键含量通过红外法 (Morello 方法) 来求出。

[0370] 社团法人日本橡胶协会以将挥发性有机化合物 (VOC) 的产生量降低至现行的 65%为目标。因此,本发明的橡胶组合物 II 用下述方法测定的挥发性有机化合物 (VOC) 的产生量优选为现行的 65%以下,进一步优选为 50%以下,特别优选为 35%以下。该 VOC 的产生量超过现行的 65%时,在挤出工序中,有可能在橡胶材料中产生气泡,另外,对环境的负荷增大,故不优选。

[0371] <VOC 测定方法>

[0372] 用包含 15 质量%正丁醇和 85 质量%甲苯的溶剂中的 0.2 摩尔/升甲苯磺酸/0.24 摩尔/升水构成的硅氧烷水解试剂来处理试样,通过顶空气相色谱法测定源于残留在未硫化橡胶组合物中的 [EtOSi] 的乙醇的化学计算量。

[0373] (炭黑)

[0374] 在本发明的橡胶组合物 II 中,相对于 100 质量份前述 (A) 橡胶成分,以 10 ~ 100 质量份的比例使用 (B) 氮吸附比表面积 (N_2SA) 为 20 ~ 100 m^2/g 的炭黑。

[0375] 本发明的橡胶组合物 II 中使用的改性共轭二烯系聚合物 (a-1) 和 (a-2) 在分子链末端具有游离的伯氨基,该伯氨基尤其对于 N_2SA 为 100 m^2/g 以下的炭黑显示极高的相互作用,可提供低生热性能(低燃料消耗性能)优异的橡胶组合物,对于 N_2SA 超过 100 m^2/g 的炭黑,不能充分发挥效果。另外, N_2SA 低于 20 m^2/g 时,补强性不足,不能获得充分的耐久性。该 N_2SA 优选为 20 ~ 95 m^2/g ,更优选为 25 ~ 90 m^2/g 。另外,该 N_2SA 是根据 JIS K6217-2 : 2001 测定的值。

[0376] 作为这种炭黑,例如可列举出 HAF、FEF、GPF、SRF、N339、IISAF-HS(N285) 等。

[0377] 相对于 100 质量份 (A) 橡胶成分,该炭黑的含量低于 10 质量份时,不能获得充分的补强效果,超过 100 质量份时,混炼、挤出变得困难。优选的炭黑含量为 20 ~ 80 质量份,更优选为 30 ~ 70 质量份。

[0378] (其他配合成分)

[0379] 本发明的橡胶组合物 II 优选具有硫交联性,且适宜使用硫作为硫化剂。作为其用量,优选相对于 100 重量份橡胶成分配合 0.1 ~ 10 质量份硫成分(硫和给硫剂的硫成分的合计量)。这是因为,如果在该范围内,可以确保硫化橡胶组合物所需的弹性模量和强度,同时获得低燃料消耗性。从该观点考虑,进一步优选配合 0.5 ~ 5 质量份硫成分。

[0380] 在不损害本发明的目的的范围,根据需要,在本发明的橡胶组合物 II 中可以含有橡胶工业界中通常使用的各种药剂,例如除硫以外的硫化剂、硫化促进剂、操作油、增塑剂、防老剂、防焦剂、氧化锌、硬脂酸、热固性树脂、热塑性树脂等。

[0381] 对可在本发明中使用的硫化促进剂没有特别限制,例如可列举出 M(2- 巯基苯并噻唑)、DM(二苯并噻唑基二硫化物)、CZ(N- 环己基 -2- 苯并噻唑基次磺酰胺) 等噻唑系,或 DPG(二苯胍) 等胍系硫化促进剂等,其用量相对于 100 质量份橡胶成分优选为 0.1 ~ 5.0 质量份,进一步优选为 0.2 ~ 3.0 质量份。

[0382] 另外,作为可在本发明的橡胶组合物 II 中使用的软化剂的操作油,例如可列举出链烷烃系、环烷烃系、芳烃系等。在重视拉伸强度、耐磨耗性的用途中,使用芳烃系操作油;在重视滞后损失、低温特性的用途中,使用环烷烃系或链烷烃系操作油。其用量相对于 100 质量份橡胶成分优选为 0 ~ 100 质量份,如果为 100 质量份以下,则能够抑制硫化橡胶的拉伸强度、低生热性(低燃料消耗性)的恶化。

[0383] 此外,作为可在本发明的橡胶组合物 II 中使用的防老剂,例如可列举出 3C(N- 异丙基 -N' - 苯基 - 对亚苯基二胺)、6C[N-(1,3- 二甲基丁基) -N' - 苯基 - 对亚苯基二胺]、AW(6- 乙氧基 -2,2,4- 三甲基 -1,2- 二氢喹啉)、二苯基胺与丙酮的高温缩合物等。其用量相对于 100 质量份橡胶成分优选为 0.1 ~ 6.0 质量份,更优选为 0.3 ~ 5.0 质量份。

[0384] [橡胶组合物 II 的制备、轮胎 II 的制造]

[0385] 本发明的橡胶组合物 II 根据前述配合处方使用班伯里密炼机、辊、密炼机等混炼

机混炼来获得,成型加工后进行硫化,从而可以作为轮胎,尤其是充气轮胎的胎侧、胎侧补强层、胎圈填胶等使用。

[0386] 本发明的轮胎 II 在胎侧、胎侧补强层、胎圈填胶等中使用本发明的橡胶组合物 II,根据通常的充气轮胎或缺气保用轮胎等的制造方法来制造。即,如上所述,将含有各种药剂的本发明的橡胶组合物在未硫化的阶段中加工成各部件,在外胎成型机上通过通常的方法进行贴附成型,成型了生胎。将该生胎在硫化机中加热加压,获得轮胎。

[0387] 这样获得的本发明的轮胎 II 可减轻通常行驶时的滚动阻力性能,提高低燃料消耗性。另外,如果在缺气保用轮胎的胎侧补强层、胎圈填胶中使用,除了通常行驶时的低燃料消耗性以外,还可提高缺气保用耐久性。

[0388] 接下来说明本发明的轮胎 III。

[0389] [轮胎 III]

[0390] 首先,以下根据附图来说明本发明的轮胎 III。图 1 是表示本发明的轮胎的一个实施方式的截面的示意图。

[0391] 在图 1 中,本发明的轮胎 III 的适合的实施方式是一种轮胎,其特征在于,其具有:在一对胎圈芯 1,1' 之间环状相连,两端部围绕着该胎圈芯 1 从轮胎的内侧朝外侧卷起的、由至少一张子午线帘布层构成的胎体层 2;设置在该胎体层 2 侧部区域的轮胎轴方向外侧以形成外侧部的胎侧胶层 3;设置在该胎体层 2 胎冠区域的轮胎径向外侧以形成接地部的胎面胶层 4;设置在该胎面胶层 4 与该胎体层 2 胎冠区域之间以形成补强带的带束层 5;设置在该胎体层 2 的靠轮胎内侧的整个面上以形成气密膜的气密层 6;在由一个上述胎圈芯 1 向另一个上述胎圈芯 1' 延伸的该胎体层 2 主体部分与在该胎圈芯 1 上卷起的卷起部分之间设置的胎圈填胶 7;在从该胎体层的侧部区域的该胎圈填胶 7 侧部至胎肩区域 10 中,在该胎体层 2 和该气密层 6 之间设置的沿轮胎旋转轴的截面形状为大致月牙形的至少一张侧部补强层 8,其中,在胎侧补强层 8 和 / 或胎圈填胶 7 中,使用橡胶组合物 III,其中所述橡胶组合物 III 是相对于 100 质量份的含有 10 质量%以上上述本发明的改性共轭二烯(共)聚合物 I 的橡胶成分,配合 10 ~ 100 质量份的氮吸附比表面积为 20 ~ 90m²/g 的炭黑而成的。

[0392] 作为用于前述橡胶组合物 III 的改性共轭二烯(共)聚合物 I,如下获得的改性共轭二烯系聚合物 III 是优选的:通过共轭二烯系聚合物的末端与具有伯氨基或通过水解能生成伯氨基的前体的烷氧基硅烷化合物的改性反应,在该末端引入伯氨基或通过水解能生成伯氨基的前体,进一步在该改性反应的中途和 / 或结束之后在该改性反应体系中添加缩合促进剂。伯氨基通过改性反应在该末端以通过水解能生成伯氨基的前体的水解前的状态(即受保护的状态)引入,通过改性反应结束之后的蒸汽汽提等使用水蒸汽的脱溶剂处理或水处理等、或者有意地水解,从而生成伯氨基。然而,通过水解能生成伯氨基的前体即使未水解地存在于改性共轭二烯系聚合物中,在该改性共轭二烯系聚合物混炼时,保护伯氨基的保护基脱离,生成伯氨基,因此,能生成伯氨基的前体也可以不在混炼前的阶段中进行水解。

[0393] 通过没有伯氨基的烷氧基硅烷化合物改性的改性共轭二烯系聚合物与硅石的相互作用强,与炭黑的相互作用低,因此炭黑的补强性低。另一方面,通过具有伯氨基的烷氧基硅烷化合物改性的改性共轭二烯系聚合物的伯氨基与炭黑的相互作用强,因此炭黑的补

强性高。

[0394] 另外,通过烷氧基硅烷化合物改性的改性共轭二烯系聚合物通常聚合物之间会反应,进行多聚化,从而使未硫化橡胶组合物的粘度提高,使加工性恶化。与此相对,作为本发明的通过具有伯氨基的烷氧基硅烷化合物改性的改性共轭二烯系聚合物、即在改性反应的中途和/或结束之后在反应体系中添加缩合促进剂、在水蒸汽或水的存在下进行缩合反应的改性共轭二烯系聚合物 III,因为防止了过度多聚化,因此提高未硫化橡胶组合物的粘度而使加工性恶化的情况是没有的。

[0395] 在本发明的前述橡胶组合物 III 中,在 100 重量份橡胶成分中,优选含有 10 质量%以上的前述改性共轭二烯系聚合物 III。如果 100 质量份橡胶成分中的改性共轭二烯系聚合物 III 的含量为 10 质量%以上,则可发挥橡胶组合物的低生热性,提高缺气行驶时的耐久性和通常行驶时的滚动阻力性能。为了进一步提高橡胶组合物的低生热性,在 100 质量份橡胶成分中,改性共轭二烯系聚合物 III 的含量进一步优选为 52 质量%以上,特别优选为 55 质量%以上。

[0396] 本发明的共轭二烯系聚合物 III 是使共轭二烯化合物单独聚合或者使共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物共聚而获得的物质,对其制造方法没有特别限制,可以使用溶液聚合法、气相聚合法、本体聚合法的任何一种,溶液聚合法是特别优选的。另外,聚合形式可以是间歇式和连续式的任何一种,为了使分子量分布变窄,间歇式是理想的。

[0397] 另外,共轭二烯系聚合物的玻璃化转变温度优选为 -30°C 以下。

[0398] 作为前述共轭二烯化合物,例如可列举出 1,3-丁二烯,异戊二烯,1,3-戊二烯,2,3-二甲基-1,3-丁二烯,2-苯基-1,3-丁二烯,1,3-己二烯等。这些可以单独使用,也可以将两种以上组合使用,在这些当中,1,3-丁二烯是特别优选的。

[0399] 另外,作为用于与共轭二烯化合物共聚的芳香族乙烯基化合物,例如可列举出苯乙烯, α -甲基苯乙烯,1-乙烯基萘,3-乙烯基甲苯,乙基乙烯基苯,二乙烯基苯,4-环己基苯乙烯,2,4,6-三甲基苯乙烯等。这些可以单独使用,也可以将两种以上组合使用,在这些当中,苯乙烯是特别优选的。

[0400] 接着,说明聚合反应体系。为了通过聚合反应未停止状态的活性共轭二烯系聚合物的末端(以下有时称为“活性末端”)与改性剂的反应而引入伯氨基或通过水解能生成伯氨基的前体,优选的是,所使用的聚合物的至少 10% 的聚合物链具有活性或假活性。作为具有这种活性的聚合反应,可列举出以碱金属化合物为引发剂、在有机溶剂中使共轭二烯化合物单独进行阴离子聚合或者使共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物进行阴离子聚合的反应,或者利用含有镧系稀土元素化合物的催化剂使共轭二烯化合物单独进行配位阴离子聚合或者使共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物进行配位阴离子聚合的反应。

[0401] 作为用作上述阴离子聚合的引发剂的碱金属化合物,锂化合物是优选的。对锂化合物没有特别限制,优选使用烷基锂和氨基化锂化合物,在使用前者的烷基锂时,可以获得在聚合开始末端具有烷基且另一末端为聚合活性部位的共轭二烯系聚合物。另外,在使用后者的氨基化锂化合物时,可以获得在聚合开始末端具有含氮基团且另一末端为聚合活性部位的共轭二烯系聚合物。

[0402] 关于前述烷基锂和氨基化锂化合物,与前述本发明的改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法中所述的相同。

[0403] 作为优选的实施方式,可以如日本特开平 06-206920 号中所公开的、在可溶化成分(SOL)的存在下,或者,如日本特开平 06-199922 号中所公开的、在无可溶性成分的存在下,预先生成氨基化锂化合物后作为聚合引发剂使用,也可以如日本特开平 06-199921 号中所公开的、不预先调整,在聚合体系中(就地, *in situ*)生成氨基化锂化合物来作为聚合引发剂使用。

[0404] 另外,该聚合引发剂的用量优选在每 100g 单体为 0.2 ~ 20 毫摩尔的范围内选定。

[0405] 对使用前述有机锂化合物作为聚合引发剂、通过阴离子聚合制造共轭二烯系聚合物的方法没有特别限制,可以采用现有公知的方法。

[0406] 具体地说,在对反应为惰性的有机溶剂,例如脂肪族、脂环族、芳香族烃化合物等烃系溶剂中,以前述锂化合物为聚合引发剂,在根据需要使用时无规化剂的存在下,使共轭二烯化合物进行阴离子聚合或者使共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物进行阴离子聚合,从而获得目标的具有活性末端的共轭二烯系聚合物。

[0407] 另外,在使用锂化合物作为聚合引发剂时,与前述使用含有镧系稀土元素化合物的催化剂的情况相比,不仅可以有效地获得具有活性末端的共轭二烯系聚合物,而且可以有效地获得具有活性末端的共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物的共聚物。

[0408] 作为前述烃系溶剂,碳原子数 3 ~ 8 的烃系溶剂是优选的,例如可列举出丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、环己烷、丙烯、1-丁烯、异丁烯、反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、2-己烯、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、甲基环戊烷、甲基环己烷等。这些可以单独使用,也可以将两种以上混合使用。

[0409] 另外,溶剂中的单体浓度优选为 5 ~ 50 质量%,更优选为 10 ~ 30 质量%。其中,使用共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物进行共聚时,投加的单体混合物中的芳香族乙烯基化合物的含量优选为 55 质量%以下的范围。

[0410] 另外,根据需要使用时无规化剂是指具有如下作用的化合物:控制共轭二烯系聚合物的微结构,例如控制丁二烯-苯乙烯共聚物中的丁二烯部分的 1,2-键、异戊二烯聚合物中的 3,4-键的增加等;或者控制共轭二烯化合物-芳香族乙烯基化合物共聚物中的单体单元的组成分布,例如控制苯乙烯-丁二烯共聚物中的丁二烯单元、苯乙烯单元的无规化等。对该无规化剂没有特别限制,可以从目前通常作为无规化剂使用的公知化合物中适当选择和使用任意化合物。具体地说,可列举出二甲氧基苯、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二乙二醇二丁基醚、二乙二醇二甲基醚、氧杂戊环基(oxoranyl)丙烷低聚物类[尤其是含有 2,2-双(2-四氢呋喃基)-丙烷的物质等]、三乙胺、吡啶、N-甲基吗啉、N,N',N'-四甲基乙二胺、1,2-二哌啶基乙烷等醚类和叔胺类等。另外,还可以使用叔戊醇钾、叔丁醇钾等钾盐类,叔戊醇钠等钠盐类。

[0411] 这些无规化剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。另外,其用量优选在每摩尔锂化合物为 0.01 ~ 1000 摩尔当量的范围内选择。

[0412] 该聚合反应的温度优选在 0 ~ 150°C 的范围内选择,更优选在 20 ~ 130°C 的范围内选择。聚合反应可以在自生压力下进行,通常理想的是在足以将单体基本上保持为液相的压力下操作。即,压力取决于聚合的各种物质、所使用的聚合介质和聚合温度,但如果需要可以使用更高压力,对于聚合反应,这种压力可以通过用惰性气体对反应器加压等适当方法来获得。

[0413] 在本发明中,在这样获得的具有活性末端的聚合物中,优选相对于该聚合物的活性末端,以化学计算量或比化学计算量过剩的量添加下述改性剂,使之与键合于该聚合物的活性末端反应。

[0414] 作为在活性末端有效地引入伯氨基的改性剂,可使用具有通过水解能生成伯氨基的前体的烷氧基硅烷化合物。

[0415] 例如可列举出N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、1-三甲基甲硅烷基-2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基三甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基三乙氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基三甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基三乙氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二甲氧基硅烷和N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二乙氧基硅烷等,优选的是N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷或1-三甲基甲硅烷基-2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷。

[0416] 这些改性剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。另外,该改性剂可以是部分缩合物。

[0417] 在这里,部分缩合物是指改性剂的SiOR的一部分(不是全部)通过缩合形成SiOSi键而获得的产物。

[0418] 在使用前述改性剂的改性反应中,该改性剂的用量优选为0.5~200mmol/kg·共轭二烯系聚合物。该用量进一步优选为1~100mmol/kg·共轭二烯系聚合物,特别优选为2~50mmol/kg·共轭二烯系聚合物。在这里,共轭二烯系聚合物是指在制备时或制备后不含所添加的防老剂等添加剂的聚合物本身的质量。通过将改性剂的用量设定在前述范围内,填料的分散性优异,硫化后的耐破坏特性、低生热性得到改善。

[0419] 另外,对前述改性剂的添加方法没有特别限制,可列举出一起添加的方法、分开添加的方法或者连续添加的方法等,一起添加的方法是优选的。

[0420] 另外,改性剂也可键合于聚合开始末端、聚合终止末端、聚合物主链、侧链的任一个上,从抑制能量由聚合物末端消失、改善低生热性的观点来看,优选改性剂被引入到聚合开始末端或聚合终止末端。

[0421] 本发明中,为了促进作为前述改性剂使用的、具有通过水解能生成伯氨基的前体的烷氧基硅烷化合物参与的缩合反应,优选使用特定的缩合促进剂。

[0422] 作为这种缩合促进剂,可以使用具有叔氨基的化合物或含有一种以上的属于周期表(长周期型)的3族、4族、5族、12族、13族、14族和15族中的任何一族的元素的有机化合物。进一步,作为缩合促进剂,优选的是含有选自自由钛(Ti)、锆(Zr)、铋(Bi)、铝(Al)和锡(Sn)组成的组中的至少一种以上金属的醇盐、羧酸盐、三烷基硅氧烷或乙酰丙酮络盐。

[0423] 在这里使用的缩合促进剂可以在前述改性反应之前添加,但优选在改性反应中途和/或改性反应结束之后添加到改性反应体系中。在改性反应前添加时,引起与活性末端的直接反应,有可能无法将具有通过水解能生成伯氨基的前体的烷氧基引入到活性末端。

[0424] 作为缩合促进剂的添加时期,通常是在改性反应开始5分钟~5小时之后,优选在改性反应开始15分钟~1小时之后。

[0425] 作为含钛的缩合促进剂,含锡的缩合促进剂、含铝的缩合促进剂、含铋的缩合促进剂和含锆的缩合促进剂的具体例子,可列举出在前述本发明的改性共轭二烯(共)聚合物的制造方法中列举的化合物。

[0426] 在这些缩合促进剂当中,钛化合物是优选的,钛金属的醇盐、钛金属的羧酸盐或钛金属的乙酰丙酮络盐是特别优选的。

[0427] 作为该缩合促进剂的用量,前述化合物的摩尔数相对于反应体系内存在的羟基总量的摩尔比优选为 0.1 ~ 10,特别优选为 0.5 ~ 5。通过将缩合促进剂的用量设定在前述范围内,可有效地进行缩合反应。

[0428] 本发明的缩合反应在所述缩合促进剂和水蒸汽或水的存在下进行。作为在水蒸汽的存在下的情况,可列举出利用蒸汽汽提的脱溶剂处理,在蒸汽汽提过程中进行缩合反应。

[0429] 另外,可以在水以液滴状分散在有机溶剂中的体系或水溶液中进行缩合反应,缩合反应温度优选为 20 ~ 180°C,更优选为 30 ~ 170°C,进一步优选为 50 ~ 170°C,特别优选为 80 ~ 150°C。

[0430] 通过将缩合反应时的温度设定在前述范围内,缩合反应可以有效地进行完全,可以抑制由于所得改性共轭二烯系聚合物的经时变化带来的聚合物的老化反应等而造成的品质降低等。

[0431] 另外,缩合反应时间通常为 5 分钟 ~ 10 小时,优选为 15 分钟 ~ 5 小时左右。通过将缩合反应时间设定在前述范围内,可顺利地完成缩合反应。

[0432] 另外,缩合反应时的反应体系的压力通常为 0.01 ~ 20MPa,优选为 0.05 ~ 10MPa。

[0433] 对在水溶液中进行缩合反应时的形式没有特别限制,可以使用间歇式反应器,也可以使用多级连续式反应器等装置以连续式进行。另外,该缩合反应与脱溶剂可以同时进行。

[0434] 本发明的改性共轭二烯系聚合物 III 的源于改性剂的伯氨基如上所述通过进行水解处理来生成。即,通过水解将能生成伯氨基的前体水解,从而将伯氨基上的保护基转化为游离的伯氨基。除了上述蒸汽汽提等使用水蒸汽的脱溶剂处理以外,从包含前述缩合处理的阶段直到脱溶剂而干燥聚合物的任何一个阶段中,根据需要,可以进行源于改性剂的通过水解能生成伯氨基的前体的水解处理(即,受保护的伯氨基的脱保护处理)。然而,根据前述理由,改性共轭二烯系聚合物的能生成伯氨基的前体也可以不进行水解处理。

[0435] 不进行上述缩合反应的烷氧基硅烷改性丁二烯系聚合物会较大量地产生 VOC。与此相对,本发明的通过缩合反应获得的烷氧基硅烷改性丁二烯系聚合物可以减少挥发性有机化合物(VOC)的产生,因此在挤出工序中难以产生多孔等,工序操作性良好,同时对环境的负荷小。

[0436] 另外,一般的防老剂(N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对亚苯基二胺、BHT 等酚系防老剂等)也可以在改性后的任何阶段中投入。

[0437] 如上所述获得的改性共轭二烯系聚合物 III 的门尼粘度(ML_{1+4} , 100°C)优选为 10 ~ 150,更优选为 15 ~ 100。门尼粘度低于 10 时,无法充分获得以耐破坏特性为首的橡胶物性,而超过 150 时,作业性差,难以与配合剂一起混炼。

[0438] 另外,配合有前述改性共轭二烯系聚合物的本发明的未硫化橡胶组合物的门尼粘度(ML_{1+4} , 130°C)优选为 10 ~ 150,更优选为 15 ~ 100。

[0439] 用于本发明的橡胶组合物 III 的改性共轭二烯系聚合物 III 通过凝胶渗透色谱法测定的改性前的聚苯乙烯换算重均分子量 (Mw) 与数均分子量 (Mn) 之比 (Mw/Mn) 优选为 1.02 ~ 2.0, 更优选为 1.02 ~ 1.5。

[0440] 通过将改性共轭二烯系聚合物 III 的改性前的分子量分布 (Mw/Mn) 设定在前述范围内, 即使将该改性聚丁二烯橡胶配合到橡胶组合物中, 橡胶组合物的操作性也不会降低, 可以容易地混炼, 且可以充分提高橡胶组合物的物性。在这里, 改性前是指在使未改性共轭二烯系聚合物的活性末端与聚合终止剂或改性剂反应之前根据常法分离的情况。另外, 常法例如只要从聚合反应液中抽取测定所需量的未改性共轭二烯系聚合物即可。

[0441] 另外, 用于本发明的橡胶组合物 III 中的改性共轭二烯系聚合物 III 的改性前的数均分子量 (Mn) 优选为 100,000 ~ 500,000, 更优选为 120,000 ~ 300,000。通过将改性共轭二烯系聚合物 III 的改性前的数均分子量设定在前述范围内, 可以抑制硫化胶的弹性模量降低、抑制滞后损失上升, 获得优异的耐破坏特性, 同时, 可以获得含有该改性共轭二烯系聚合物的橡胶组合物的优异混炼操作性。

[0442] 本发明的橡胶组合物 III 中使用的改性共轭二烯系聚合物 III 可以使用一种, 也可以将两种以上组合使用。另外, 作为与该改性共轭二烯系聚合物 III 组合使用的橡胶成分, 可列举出天然橡胶和其他二烯系合成橡胶, 作为其他二烯系合成橡胶, 例如可列举出苯乙烯-丁二烯共聚物 (SBR)、聚丁二烯 (BR)、聚异戊二烯 (IR)、苯乙烯-异戊二烯共聚物 (SIR)、丁基橡胶 (IIR)、卤化丁基橡胶、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物 (EPDM) 以及它们的混合物。

[0443] 在本发明的橡胶组合物 III 中, 作为补强用填料, 使用氮吸附比表面积 (N_2SA) 为 20 ~ 90 m^2/g 的炭黑。作为该炭黑, 例如可列举出 GPF、FEF、SPF、HAF 等。炭黑的氮吸附比表面积优选为 25 ~ 90 m^2/g , 特别优选为 35 ~ 90 m^2/g 。这些炭黑的配合量相对于 100 质量份橡胶成分为 10 ~ 100 质量份, 优选为 30 ~ 90 质量份。通过使用这种炭黑量, 各种物性的改良效果增大, 尤其, 耐破坏特性和低生热性 (低燃料消耗性) 优异的 HAF 和 FEF 是优选的。

[0444] 通常, 随着炭黑的氮吸附比表面积变小, 该组合物变成低生热性 (低燃料消耗性), 通过与本发明的在活性末端引入伯氨基、进一步在改性反应的中途和 / 或改性反应结束之后在改性反应体系中添加缩合促进剂而成的改性共轭二烯系聚合物组合使用, 与使用未改性的共轭二烯系聚合物的情况相比, 即使减去前述炭黑的效果, 随着氮吸附比表面积减小, 本发明的橡胶组合物仍具有低生热性 (低燃料消耗性) 和耐破坏特性优异的特征。

[0445] 本发明的橡胶组合物 III 具有硫交联性, 可使用硫作为硫化剂。作为其用量, 优选相对于 100 重量份橡胶成分配合 1 ~ 10 质量份硫。这是因为, 硫低于 1 质量份时, 交联数不足, 耐破坏特性恶化, 而超过 10 质量份时, 耐热性恶化。从该观点考虑, 进一步优选配合 2 ~ 8 质量份硫。

[0446] 在不损害本发明的目的的范围内, 根据需要, 在本发明的橡胶组合物 III 中可以含有橡胶工业界中通常使用的各种药剂, 例如除硫以外的硫化剂、硫化促进剂、操作油、防老剂、防焦剂、氧化锌、硬脂酸、热固化性树脂、热塑性树脂等。

[0447] 对可在本发明中使用的硫化促进剂没有特别限制, 例如可列举出 M(2- 巯基苯并噻唑)、DM(二苯并噻唑基二硫化物)、CZ(N- 环己基 -2- 苯并噻唑基次磺酰胺) 等噻唑系

或者 DPG (二苯胍) 等胍系硫化促进剂等,其用量相对于 100 质量份橡胶成分优选为 0.1 ~ 6.0 质量份,进一步优选为 0.2 ~ 4.0 质量份。

[0448] 另外,作为可在本发明的橡胶组合物 III 中使用的软化剂的操作油,例如可列举出链烷烃系、环烷烃系、芳烃系等。在重视拉伸强度、耐磨耗性的用途中,使用芳烃系操作油;在重视滞后损失、低温特性的用途中,使用环烷烃系或链烷烃系操作油。其用量相对于 100 质量份橡胶成分优选为 0 ~ 50 质量份,如果为 50 质量份以下,则能够抑制硫化橡胶的拉伸强度、低生热性(低燃料消耗性)的恶化。

[0449] 此外,作为可在本发明的橡胶组合物 III 中使用的防老剂,例如可列举出 3C(N-异丙基-N'-苯基-对亚苯基二胺)、6C[N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对亚苯基二胺]、AW(6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉)、二苯基胺与丙酮的高温缩合物等。其用量相对于 100 质量份橡胶成分优选为 0.1 ~ 5.0 质量份,进一步优选为 0.3 ~ 4.0 质量份。

[0450] 本发明的橡胶组合物 III 根据前述配合处方使用班伯里密炼机、辊、密炼机等混炼机混炼来获得,成型加工后进行硫化,从而可以作为图 1 中的轮胎的胎侧补强层 8 和 / 或胎圈填胶 7 使用。

[0451] 本发明的轮胎 III 通过在胎侧补强层 8 和 / 或胎圈填胶 7 中使用本发明的橡胶组合物 III 并按照通常的补气保用轮胎的制造方法来制造。即,如上所述,将含有各种药剂的本发明的橡胶组合物在未硫化的阶段中加工为各部件,在外胎成型机上通过通常的方法进行贴附成型,成型了生胎。将该生胎在硫化机中加热加压,获得轮胎 III。

[0452] 这样获得的本发明的轮胎 III 在补气行驶时的耐久性与通常行驶时的滚动阻力性能这二者上均优异。

[0453] 实施例

[0454] 接着通过实施例来进一步详细说明本发明,然而本发明决不受这些实施例的限制。

[0455] 另外,下述各例中获得的改性共轭二烯(共)聚合物的醇挥发量、改性共轭二烯(共)聚合物的硅烷醇生成率和硫化橡胶组合物的动态损耗角正切($\tan \delta$)根据下述方法测定。

[0456] (1) 醇挥发量

[0457] 用包含 15 质量%正丁醇和 85 质量%甲苯的溶剂中的(0.2 摩尔 / 升甲苯磺酸) / (0.24 摩尔 / 升水)构成的硅氧烷水解试剂处理试样,通过顶空气相色谱法测定源于残留在供试改性共轭二烯(共)聚合物中的 $[\text{EtOSi}]$ 的乙醇的化学计算量。

[0458] (2) 改性共轭二烯(共)聚合物的硅烷醇生成率

[0459] 关于烷氧基硅烷基的水解量,用乙氧基甲硅烷基的例子来说明。在 $^1\text{H-NMR}$ 中,由改性聚合物的 $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ 所带来的特征性的 3.6 ~ 3.7ppm 附近的多重带和基础部分的数均分子量进行计算,算出聚合物的烷氧基硅烷量 $M(\%)$ 。由 GPC 的注入样品量对比的基础同等成分的峰面积计算 GPC 中的未偶联成分的比率 $R_{\text{GPC}}\%$ 。为了减少偶联等后反应成分,求出前述 $M(\%)$ 与 $R_{\text{GPC}}\%$ 的差,以硅烷醇生成数为 100 来进行计算。硅烷醇生成率中使用的数均分子量采用 Mark-Houwink 式校正的、由 GPC 求出的数均分子量。

[0460] (3) 动态损耗角正切 ($\tan \delta$)

[0461] 使用粘弹性测定装置 (Rheometrics Co. 制造),在温度 60°C、应变 5%、频率 15Hz

下测定 $\tan \delta$ 。在表 1 中,以比较例 1 的 $\tan \delta$ 为 100,根据下式用指数表示。指数值越小,表示生热性越低、滞后损失越小。

[0462] 动态损耗角正切 ($\tan \delta$) 指数 = $\{(\text{供试硫化橡胶组合物的 } \tan \delta) / (\text{比较例 1 的硫化橡胶组合物的 } \tan \delta)\} \times 100$

[0463] 另外,以下所示的例子中获得的未改性共轭二烯(共)聚合物和改性共轭二烯(共)聚合物的键合乙烯基含量、键合苯乙烯含量以及重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)和分子量分布(Mw/Mn)用下述方法测定。

[0464] (4) 键合乙烯基含量(相对于所有二烯部分的%)

[0465] 根据 270MHz $^1\text{H-NMR}$ 求出。

[0466] (5) 键合苯乙烯含量(聚合物中的质量%)

[0467] 根据 270MHz $^1\text{H-NMR}$ 求出。

[0468] (6) Mn、Mw 和 Mw/Mn

[0469] 通过 GPC[TOSOH CORPORATION 制造,HLC-8020] 使用折射计作为检测器来测定,用以单分散聚苯乙烯为标准的聚苯乙烯换算值表示。另外,柱为 GMHXL[TOSOH CORPORATION 制造],洗脱剂为四氢呋喃。

[0470] 合成例 1(改性反应工序中使用的有机硅烷化合物 a 的合成)

[0471] 在干燥、氮气置换过的 300 毫升的耐压玻璃容器内,制备 N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺的 1 摩尔/升环己烷溶液,以 2 倍于此的摩尔量滴加甲基锂(MeLi)的 2 摩尔/升二乙醚溶液,充分搅拌,制备有机硅烷化合物 a {N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-(二甲基乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺} 的改性剂溶液(a)。

[0472] 另外,N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺使用 Chisso Corporation 制造的、商标“Sila-Ace S340”的产品。

[0473] 合成例 2(改性反应工序中使用的有机硅烷化合物 b 的合成)

[0474] 在干燥、氮气置换过的 300 毫升的耐压玻璃容器内,制备 3-二甲基氨基丙基三甲氧基硅烷的 1 摩尔/升环己烷溶液,与此等摩尔的量滴加甲基锂(MeLi)的 1 摩尔/升二乙醚溶液,充分搅拌,制备有机硅烷化合物 b {3-二甲基氨基丙基(二甲氧基)甲基硅烷} 的改性剂溶液(b)。

[0475] 合成例 3(改性反应工序中使用的有机硅烷化合物 c 的合成)

[0476] 在干燥、氮气置换过的 300 毫升的耐压玻璃容器内,制备 N-(2-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑的 1 摩尔/升环己烷溶液,与此等摩尔的量滴加甲基锂(MeLi)的 1 摩尔/升二乙醚溶液,充分搅拌,制备有机硅烷化合物 c {N-(3-甲基二乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑} 的改性剂溶液(c)。

[0477] 合成例 4(改性反应工序中使用的有机硅烷化合物 d 的合成)

[0478] 在干燥、氮气置换过的 300 毫升的耐压玻璃容器内,制备 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的 1 摩尔/升环己烷溶液,以 2 倍于此的摩尔量滴加甲基锂(MeLi)的 2 摩尔/升二乙醚溶液,充分搅拌,制备有机硅烷化合物 d {(3-环氧丙氧基丙基)二甲基甲氧基硅烷} 的改性剂溶液(d)。

[0479] 合成例 5(改性工序中使用的有机硅烷化合物 e 的合成)

[0480] 在氮气气氛下,在设有搅拌机的玻璃烧瓶中的 400ml 二氯甲烷溶剂中,添加作为

氨基硅烷部位的 36g 的 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷 (Gelest 公司制造), 然后, 进一步在溶液中添加作为保护部位的 48ml 氯化三甲基硅烷 (Aldrich 公司制造)、53ml 三乙胺, 在室温下搅拌 17 小时, 此后, 通过将反应溶液加到蒸发器中, 除去溶剂, 获得反应混合物, 进一步通过将所得反应混合物在 5mm/Hg 的条件下减压蒸馏, 获得 40g 作为 130 ~ 135°C 馏分的有机硅烷化合物 e {N, N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷}。

[0481] 合成例 6 (改性反应工序中使用的有机硅烷化合物 f 的合成)

[0482] 除了使用 2-氰基乙基三乙氧基硅烷代替 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷作为原料以外, 与合成例 4 同样地制备硅烷化合物 f {2-氰基乙基二甲基乙氧基硅烷} 的改性剂溶液 (f)。

[0483] 制造实施例 1: 改性共轭二烯共聚物 A 的制造

[0484] < 具有活性末端的共轭二烯共聚物的制造 >

[0485] 在干燥、氮气置换过的 800mL 的耐压玻璃容器内, 以使得 1,3-丁二烯为 60g 和苯乙烯为 15g 的量添加 1,3-丁二烯的环己烷溶液和苯乙烯的环己烷溶液, 添加 0.70mmol 2,2-二(四氢呋喃基)丙烷, 进一步添加 0.70mmol 正丁基锂 (BuLi), 然后在 50°C 的温水浴中进行 1.5 小时的聚合反应。此时的聚合转化率基本为 100%。

[0486] < 改性反应工序 >

[0487] 接着, 在聚合反应体系中, 以相对于锂 (Li) 等摩尔的量添加合成例 1 中获得的有机硅烷化合物 a, 进一步在 50°C 下进行 30 分钟的改性反应。

[0488] < 水解工序和其后的工序 >

[0489] 此后, 在聚合反应体系中, 一点一点地添加 1.5ml 稀盐酸, 接着, 添加 3 倍于锂 (Li) 的摩尔量的水, 搅拌 30 分钟。接着, 在聚合反应体系中添加 2,6-二叔丁基-对甲酚 (BHT) 的异丙醇溶液, 停止聚合反应。此后, 吹入水蒸汽、降低溶剂的分压 (蒸汽汽提) 来脱溶剂, 之后进行真空干燥, 获得改性共轭二烯共聚物 A。表 1 中示出所得改性共轭二烯共聚物 A 的苯乙烯含量和丁二烯部分的乙烯基键含量以及重均分子量。

[0490] 另外, 重均分子量 (Mw) 通过 GPC [TOSOH CORPORATION 制造, HLC-8020] 使用折射计作为检测器来测定, 用以单分散聚苯乙烯为标准的聚苯乙烯换算值表示。另外, 柱为 GMHXL [TOSOH CORPORATION 制造], 洗脱剂为四氢呋喃。

[0491] 制造实施例 2: 改性共轭二烯共聚物 B 的制造

[0492] 除了使用合成例 2 的有机硅烷化合物 b 代替制造实施例 1 中使用的有机硅烷化合物 a 以外, 与制造实施例 1 同样地进行, 获得改性共轭二烯共聚物 B。表 1 中示出所得改性共轭二烯共聚物 B 的苯乙烯含量和丁二烯部分的乙烯基键含量以及重均分子量。

[0493] 制造实施例 3: 改性共轭二烯共聚物 C 的制造

[0494] 除了使用合成例 3 的有机硅烷化合物 c 代替制造实施例 1 中使用的有机硅烷化合物 a 以外, 与制造实施例 1 同样地进行, 获得改性共轭二烯共聚物 C。表 1 中示出所得改性共轭二烯共聚物 C 的苯乙烯含量和丁二烯部分的乙烯基键含量以及重均分子量。

[0495] 制造实施例 4: 改性共轭二烯共聚物 D 的制造

[0496] 除了使用合成例 5 的有机硅烷化合物 e 代替制造实施例 1 中使用的有机硅烷化合物 a 以外, 与制造实施例 1 同样地进行, 获得改性共轭二烯共聚物 D。表 1 中示出所得改性共轭二烯共聚物 D 的苯乙烯含量和丁二烯部分的乙烯基键含量以及重均分子量。

[0497] 制造实施例 5 :改性共轭二烯聚合物 E 的制造

[0498] < 催化剂的制备 >

[0499] 在干燥·氮气置换过的带橡胶塞的容积 100 毫升的玻璃瓶内,按以下顺序投入 7.11g 丁二烯的环己烷溶液(15.2 重量%)、0.59 毫升新癸酸钨的环己烷溶液(0.56M)、10.32 毫升的甲基铝氧烷 MAO(Tosoh Akzo Co.,Ltd. 制造的 PMAO)的甲苯溶液(铝浓度为 3.23M)、7.77 毫升氢化二异丁基铝(关东化学制造)的己烷溶液(0.90M),在室温下熟化 2 分钟,然后,添加 1.45 毫升氯化二乙基铝(关东化学制造)的己烷溶液(0.95M),在室温下时而搅拌的同时,熟化 15 分钟。这样获得的催化剂溶液中的钨的浓度为 0.011M(摩尔/升)。

[0500] < 具有活性末端的共轭二烯聚合物的制造 >

[0501] 将约 900 毫升容积的带橡胶塞的玻璃瓶干燥·氮气置换,分别投入干燥纯化过的丁二烯的环己烷溶液和干燥环己烷,达到投入 400g 的丁二烯的 12.5wt% 环己烷溶液的状态。接着,投入 2.28 毫升(钨换算值 0.025mmol) 前述制备的催化剂溶液,在 50℃ 温水浴中聚合 1.0 小时。

[0502] < 改性反应工序 >

[0503] 接着,在聚合反应体系中,以相对于钨的摩尔当量的量投入合成例 4 中获得的有机硅烷化合物 d,在 50℃ 下处理 60 分钟。

[0504] < 水解工序和其后的工序 >

[0505] 此后,在聚合反应体系中,一点一点地添加 1 摩尔/升的氢氧化钠(NaOH)水溶液,在 pH 变成 10.5 的阶段中,添加 3 倍于钨的摩尔量的水,搅拌 30 分钟(水解工序)。接着,在聚合体系中,添加 2 毫升防老剂 2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)(NS-5)的 5% 异丙醇溶液,停止反应,进一步在含有微量的 NS-5 的异丙醇中进行再沉淀,转鼓干燥,从而获得改性共轭二烯聚合物 E。表 2 中示出所得改性共轭二烯聚合物 E 的乙烯基键含量和重均分子量。

[0506] 制造比较例 1 :未改性共轭二烯共聚物 F 的制造

[0507] 在干燥、氮气置换过的 800mL 的耐压玻璃容器内,以使得 1,3-丁二烯为 60g 和苯乙烯为 15g 的量添加 1,3-丁二烯的环己烷溶液和苯乙烯的环己烷溶液,添加 0.70mmol 2,2-二(四氢呋喃基)丙烷,进一步添加 0.70mmol 正丁基锂(BuLi),然后在 50℃ 的温水浴中进行 1.5 小时的聚合反应。此时的聚合转化率基本为 100%。接着,在聚合反应体系中,添加 2,6-二叔丁基-对甲酚(BHT)的异丙醇溶液,停止聚合反应。此后,进行真空干燥,获得未改性共轭二烯共聚物 F。表 1 中示出所得未改性共轭二烯共聚物 F 的苯乙烯含量和丁二烯部分的乙烯基键含量以及重均分子量。

[0508] 制造比较例 2 :改性共轭二烯共聚物 G 的制造

[0509] 在干燥、氮气置换过的 800mL 的耐压玻璃容器内,以使得 1,3-丁二烯为 60g 和苯乙烯为 15g 的量添加 1,3-丁二烯的环己烷溶液和苯乙烯的环己烷溶液,添加 0.70mmol 2,2-二(四氢呋喃基)丙烷,进一步添加 0.70mmol 正丁基锂(BuLi),然后在 50℃ 的温水浴中进行 1.5 小时的聚合反应。此时的聚合转化率基本为 100%。接着,在聚合反应体系中,以相对于锂(Li)等摩尔的量添加二甲基二氯硅烷,进一步在 50℃ 下进行 30 分钟的改性反应。此后,在聚合反应体系中添加 2,6-二叔丁基-对甲酚(BHT)的异丙醇溶液,停止聚合

反应,然后吹入水蒸汽、降低溶剂的分压(蒸汽汽提)来脱溶剂,之后进行真空干燥,获得改性共轭二烯共聚物 G。表 1 中示出所得改性共轭二烯共聚物 G 的苯乙烯含量和丁二烯部分的乙烯基键含量以及重均分子量。

[0510] 制造比较例 3:改性共轭二烯共聚物 H 的制造

[0511] 在干燥、氮气置换过的 800mL 的耐压玻璃容器内,以使得 1,3-丁二烯为 60g 和苯乙烯为 15g 的量添加 1,3-丁二烯的环己烷溶液和苯乙烯的环己烷溶液,添加 0.70mmol 2,2-二(四氢呋喃基)丙烷,进一步添加 0.70mmol 正丁基锂(BuLi),然后在 50℃的温水中进行 1.5 小时的聚合反应。此时的聚合转化率基本为 100%。接着,在聚合反应体系中,以相对于锂(Li)等摩尔的量添加合成例 1 中获得的有机硅烷化合物 a,进一步在 50℃下进行 30 分钟的改性反应。此后,在聚合反应体系中添加 2,6-二叔丁基-对甲酚(BHT)的异丙醇溶液,停止聚合反应。此后,进行真空干燥,获得改性共轭二烯共聚物 H。表 1 中示出所得改性共轭二烯共聚物 H 的苯乙烯含量和丁二烯部分的乙烯基键含量以及重均分子量。

[0512] 制造比较例 4:改性共轭二烯共聚物 I 的制造

[0513] 除了使用合成例 2 的有机硅烷化合物 b 代替制造比较例 3 中使用的有机硅烷化合物 a 以外,与制造比较例 3 同样地进行,获得改性共轭二烯共聚物 I。表 1 中示出所得改性共轭二烯共聚物 I 的苯乙烯含量和丁二烯部分的乙烯基键含量以及重均分子量。

[0514] 制造比较例 5:改性共轭二烯共聚物 J 的制造

[0515] 除了使用合成例 3 的有机硅烷化合物 c 代替制造比较例 3 中使用的有机硅烷化合物 a 以外,与制造比较例 3 同样地进行,获得改性共轭二烯共聚物 J。表 1 中示出所得改性共轭二烯共聚物 J 的苯乙烯含量和丁二烯部分的乙烯基键含量以及重均分子量。

[0516] 制造比较例 6:改性共轭二烯共聚物 K 的制造

[0517] 除了使用合成例 5 的有机硅烷化合物 e 代替制造比较例 3 中使用的有机硅烷化合物 a 以外,与制造比较例 3 同样地进行,获得改性共轭二烯共聚物 K。表 1 中示出所得改性共轭二烯共聚物 K 的苯乙烯含量和丁二烯部分的乙烯基键含量以及重均分子量。

[0518] 制造比较例 7:改性共轭二烯共聚物 L 的制造

[0519] 除了使用四乙氧基硅烷代替制造比较例 3 中使用的有机硅烷化合物 a 以外,与制造比较例 3 同样地进行,获得改性共轭二烯共聚物 L。表 1 中示出所得改性共轭二烯共聚物 L 的苯乙烯含量和丁二烯部分的乙烯基键含量以及重均分子量。

[0520] 制造比较例 8:改性共轭二烯聚合物 M 的制造

[0521] 与制造实施例 5 的改性共轭二烯共聚物 E 的制造同样地进行,制造具有活性末端的共轭二烯聚合物,实施改性反应工序。接着,不实施水解工序,取而代之,添加 1.2ml 的单质的脱水山梨醇三油酸酯(糖酯:关东化学制造),进一步在 50℃下进行 1 小时的改性反应,然后,在聚合体系中,添加 2 毫升防老剂 2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)(NS-5)的 5%异丙醇溶液,停止反应,进一步在含有微量的 NS-5 的异丙醇中进行再沉淀,转鼓干燥,从而获得改性共轭二烯聚合物 M。表 2 中示出所得改性共轭二烯聚合物 M 的乙烯基键含量以及重均分子量。

[0522] 实施例 1~5 和比较例 1~8

[0523] 使用制造实施例 1~4 和制造比较例 2~7 中获得的改性共轭二烯共聚物 A~D 和 G~L 以及制造比较例 1 中获得的未改性共轭二烯共聚物 F,测定醇挥发量和硅烷醇生成

率,同时按照表 3 和表 4 中所示的配合处方,制备实施例 1~4 和比较例 1~7 的 22 种橡胶组合物。将这 22 种未硫化橡胶组合物在 165℃ 下硫化 15 分钟,然后测定动态损耗角正切 ($\tan \delta$)。结果在表 1 中示出。

[0524] 进一步,使用制造实施例 5 和制造比较例 8 中获得的改性共轭二烯聚合物 E 和 M,测定醇挥发量,同时按照表 3 和表 4 中所示的配合处方,制备实施例 5 和比较例 8 的两种橡胶组合物。将这 2 种未硫化橡胶组合物在 165℃ 下硫化 15 分钟,然后测定动态损耗角正切 ($\tan \delta$)。结果在表 2 中示出。

[0525] [表 1]

[0526]

	实施例				比较例						
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
改性共轭二烯共聚物的种类	A	B	C	D	F	G	H	I	J	K	L
苯乙烯含量 / 乙烯基键含量 (St/Vi) (质量 %)	20 / 54	20 / 54	20 / 56	20 / 56	20 / 55	20 / 54	20 / 56	20 / 55	20 / 55	20 / 56	20 / 53
重均分子量	184 × 10 ³	185 × 10 ³	183 × 10 ³	186 × 10 ³	188 × 10 ³	283 × 10 ³	187 × 10 ³	190 × 10 ³	186 × 10 ³	190 × 10 ³	322 × 10 ³
改性共轭二烯共聚物产生的醇挥发量	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.2	6.9	7.5	6.7	19.4
硅烷醇生成率 (%)	72	70	68	70	-	-	1	2	1	0	2
基于表 3 的硅石配合处方的硫化橡胶组合物的 tan δ 指数	83	78	80	75	100	97	86	83	98	80	98
基于表 4 的炭黑配合处方的硫化橡胶组合物的 tan δ 指数	90	85	87	80	100	102	90	85	99	80	100
改性剂	a	b	c	e	未改性	二甲基氯硅烷	a	b	c	e	四乙氧基硅烷
水解	有	有	有	有		无	无	无	无	无	无

[0527] [表 2]

[0528]

	实施例5	比较例8
改性共轭二烯聚合物的种类	E	M
乙烯基键含量(%)	1	1
重均分子量	375×10^3	377×10^3
硅烷醇生成率(%)	70	1
改性共轭二烯共聚物产生的醇挥发量	0.0	7.2
基于表3的硅石配合处方的硫化橡胶组合物的tan δ 指数	93	100
基于表4的炭黑配合处方的硫化橡胶组合物的tan δ 指数	98	100
改性剂	d	d
水解	有	无

[0529] [表3]

硅石配合处方		质量份
第一混炼阶段	改性共轭二烯(共)聚合物 ¹⁾	80
	聚异戊二烯橡胶 ²⁾	20
	芳烃油 ³⁾	10
	硅石 ⁴⁾	55
	硅烷偶联剂 ⁵⁾	5.5
	硬脂酸	2.0
	防老剂6C ⁶⁾	1.0
第二混炼阶段	氧化锌	3.0
	硫化促进剂DPG ⁷⁾	1.0
	硫化促进剂DM ⁸⁾	1.0
	硫化促进剂CZ ⁹⁾	1.0
	硫	1.5

[0531] [注]

[0532] 1) 改性共轭二烯(共)聚合物:制造实施例1~4和制造比较例2~7中获得的改性共轭二烯共聚物A~D和F~K、制造比较例1中获得的未改性共轭二烯共聚物F以及制造实施例5和制造比较例8中获得的改性共轭二烯共聚物E和M

[0533] 2) 聚异戊二烯橡胶:JSR Corporation制造,商品名“IR2200”

[0534] 3) 芳烃油:富士兴产(株)制造,商标“Aromax#3”

[0535] 4) 硅石:TOSOH SILICA CORPORATION制造,商标“Nipsil AQ”

[0536] 5) 硅烷偶联剂:双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物, Degussa公司制造, 商标“Si69”

[0537] 6) 防老剂6C:N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对亚苯基二胺,精工化学(株)制造,商标“OZONONE 6C”

[0538] 7) 硫化促进剂DPG:二苯胍,大内新兴化学工业(株)制造,商标“NOCCELER D”

[0539] 8) 硫化促进剂DM:二硫化二苯并噻唑,大内新兴化学工业(株)制造,商标

“NOCCELER DM”

[0540] 9) 硫化促进剂 CZ :N- 环己基 -2- 苯并噻唑基次磺酰胺, 大内新兴化学工业 (株) 制造, 商标“NOCCELER CZ”

[0541] [表 4]

炭黑配合处方		质量份
第一混炼阶段	改性共轭二烯(共)聚合物 ¹⁾	80
	聚异戊二烯橡胶 ²⁾	20
	芳烃油 ³⁾	10
	炭黑 ⁴⁾	50
	硬脂酸	2.0
	防老剂 6C ⁶⁾	1.0
第二混炼阶段	氧化锌	3.0
	硫化促进剂 DPG ⁷⁾	0.5
	硫化促进剂 DM ⁸⁾	0.5
	硫化促进剂 CZ ⁹⁾	0.5
	硫	1.5

[0543] [注]

[0544] 1) ~ 3) 和 6) ~ 9) 与表 3 相同。

[0545] 4) 炭黑 : ISAF {N₂SA (m²/g) = 115 (m²/g)}, ASAHI CARBON CO., LTD. 制造, 商标“旭 #80”

[0546] 从表 1 可以看出, 本发明的实施例 1 ~ 4 的改性共轭二烯共聚物未检测到醇挥发量。另一方面, 比较例 3 ~ 7 的改性共轭二烯共聚物检测到大量的醇挥发量。

[0547] 另外, 由于本发明的改性共轭二烯共聚物含有硅烷醇基、和促进硅烷醇基与补强性填料反应的官能团这二者, 因此与比较例 1、2 和 7 的橡胶组合物相比, 在硅石配合处方和炭黑配合处方的任一个中, 实施例 1 ~ 4 的橡胶组合物的 tan δ 指数均低 (即, tan δ 小), 低生热性均得到改善。而且, 实施例 1 的橡胶组合物与比较例 3 的橡胶组合物相比, 实施例 2 的橡胶组合物与比较例 4 的橡胶组合物相比, 实施例 3 的橡胶组合物与比较例 5 的橡胶组合物相比, 实施例 4 的橡胶组合物与比较例 6 的橡胶组合物相比, 在硅石配合处方中, tan δ 指数低 (即, tan δ 小), 低生热性得到改善。

[0548] 接着, 将这 22 种橡胶组合物配设在充气轮胎的胎冠 (胎面的接地面侧) 中, 分别根据常法制造轮胎尺寸 215/45ZR17 的轿车用充气轮胎, 根据 SAE J2452 测定这 22 种充气轮胎的滚动阻力, 结果, 与比较例 1、2、4 ~ 7 的充气轮胎相比, 在硅石配合处方中, 实施例 1 ~ 4 的充气轮胎的滚动阻力低, 低燃料消耗性优异。另外, 在炭黑配合处方中, 其滚动阻力相同或更小, 低燃料消耗性优异。此外, 与比较例 3 的充气轮胎相比, 在硅石配方处方中, 实施例 1 的充气轮胎的滚动阻力低, 低燃料消耗性优异。

[0549] 另外, 从表 2 可以看出, 本发明的实施例 5 的改性共轭二烯聚合物未检测到醇挥发量。另一方面, 比较例 8 的改性共轭二烯聚合物检测到大量的醇挥发量。

[0550] 另外, 由于本发明的改性共轭二烯聚合物含有硅烷醇基、和促进硅烷醇基与补强性填料反应的官能团这二者, 因此, 与比较例 8 的橡胶组合物相比, 在硅石配合处方和炭黑

配合处方的任一个中,实施例 5 的橡胶组合物的 $\tan \delta$ 指数均低(即, $\tan \delta$ 小),低生热性均得到改善。

[0551] 接着,将这 2 种橡胶组合物配设在充气轮胎的胎冠(胎面的接地面侧)中,分别按照常法制造轿车用轮胎尺寸 215/45ZR17 的冬用充气轮胎,根据 SAE J2452 测定这 2 种充气轮胎的滚动阻力,结果,与比较例 8 的充气轮胎相比,在硅石配合处方和炭黑配合处方的任一个中,实施例 5 的充气轮胎的滚动阻力均低,低燃料消耗性均优异。

[0552] 实施例 6

[0553] <以活性末端作为活性部位的共轭二烯共聚物的制造>

[0554] 在干燥、氮气置换过的 800mL 的耐压玻璃容器内,以使得 1,3-丁二烯为 60g 和苯乙烯为 15g 的量添加 1,3-丁二烯的环己烷溶液和苯乙烯的环己烷溶液,添加 0.70mmol 2,2-二(四氢呋喃基)丙烷,进一步添加 0.70mmol 正丁基锂(BuLi),然后在 50℃的温水浴中进行 1.5 小时的聚合反应。此时的聚合转化率基本为 100%。

[0555] <改性反应工序>

[0556] 接着,在聚合反应体系中,以相对于锂(Li)等摩尔的量添加合成例 2 中获得的作为有机硅烷化合物的硅烷化合物 b,在 50℃下进行 30 分钟的改性反应。

[0557] <水解工序>

[0558] 此后,在聚合反应体系中,一点一点地添加 1.5ml 稀盐酸,接着添加 3 倍于锂(Li)的摩尔量的水,搅拌 30 分钟。(水解工序)。

[0559] 水解反应后,在聚合反应体系中添加 2,6-二叔丁基-对甲酚(BHT)的异丙醇溶液。此后,吹入水蒸汽、降低溶剂的分压(蒸汽汽提)来脱溶剂,之后真空干燥,获得改性共轭二烯系聚合物。

[0560] 测定改性共轭二烯系聚合物的醇挥发量和硅烷醇生成率,同时,按下述表 5 所示的配比配合硅石与缩合促进剂的 $\text{Sn}(\text{EHA})_2$,制备橡胶组合物。将其在 165℃下硫化 15 分钟,然后测定动态损耗角正切($\tan \delta$)。

[0561] 进一步与不添加缩合促进剂的改性共轭二烯系聚合物的结果比较,求出由缩合促进剂带来的 $\tan \delta$ 的变化幅度。这些结果在下述表 6 中示出。

[0562] 实施例 7

[0563] 除了在橡胶组合物的制备时使用 $\text{Ti}(\text{EHDO})_4$ 作为缩合促进剂以外,与实施例 6 同样地进行,制备改性共轭二烯系聚合物和橡胶组合物。另外,进行与实施例 6 同样的评价。结果在下述表 6 中示出。

[0564] 实施例 8

[0565] 除了在橡胶组合物的制备时使用 $\text{Ti}(\text{EHO})_4$ 作为缩合促进剂以外,与实施例 6 同样地进行,制备改性共轭二烯系聚合物和橡胶组合物。另外,进行与实施例 6 同样的评价。结果在下述表 6 中示出。

[0566] 实施例 9

[0567] 除了在橡胶组合物的制备时使用 $\text{ZrO}(\text{EHA})_2$ 作为缩合促进剂以外,与实施例 6 同样地进行,制备改性共轭二烯系聚合物和橡胶组合物。另外,进行与实施例 6 同样的评价。结果在下述表 6 中示出。

[0568] 实施例 10

[0569] 除了使用硅烷化合物 a 作为有机硅烷化合物并在橡胶组合物的制备时使用 $\text{Ti}(\text{EHO})_4$ 作为缩合促进剂以外,与实施例 6 同样地进行,制备改性共轭二烯系聚合物和各种橡胶组合物。另外,进行与实施例 6 同样的评价。结果在下述表 6 中示出。

[0570] 实施例 11

[0571] 除了使用硅烷化合物 e 作为有机硅烷化合物并在橡胶组合物的制备时使用 $\text{Ti}(\text{EHO})_4$ 作为缩合促进剂以外,与实施例 6 同样地进行,制备改性共轭二烯系聚合物和橡胶组合物。另外,进行与实施例 6 同样的评价。结果在下述表 6 中示出。

[0572] 实施例 12

[0573] 除了使用硅烷化合物 c 作为有机硅烷化合物并在橡胶组合物的制备时使用 $\text{Ti}(\text{EHO})_4$ 作为缩合促进剂以外,与实施例 6 同样地进行,制备改性共轭二烯系聚合物和橡胶组合物。另外,进行与实施例 6 同样的评价。结果在下述表 6 中示出。

[0574] 实施例 13

[0575] 除了使用硅烷化合物 f 作为有机硅烷化合物并在橡胶组合物的制备时使用 $\text{Ti}(\text{EHO})_4$ 作为缩合促进剂以外,与实施例 6 同样地进行,制备改性共轭二烯系聚合物和橡胶组合物。另外,进行与实施例 6 同样的评价。结果在下述表 6 中示出。

[0576] 比较例 9

[0577] 使用四氯化锡作为改性剂,不设置水解工序和缩合工序,且在橡胶组合物的制备时不添加缩合促进剂,除此以外,与实施例 6 同样地进行,制备改性共轭二烯系聚合物和橡胶组合物。另外,进行与实施例 6 同样的评价。结果在下述表 7 中示出。

[0578] 比较例 10

[0579] 使用硅烷化合物 a 作为有机硅烷化合物,不设置水解工序和缩合工序,且在橡胶组合物的制备时不添加缩合促进剂,除此以外,与实施例 6 同样地进行,制备改性共轭二烯系聚合物和橡胶组合物。另外,进行与实施例 6 同样的评价。结果在下述表 7 中示出。

[0580] 比较例 11

[0581] 使用硅烷化合物 b 作为有机硅烷化合物,不设置水解工序和缩合工序,且在橡胶组合物的制备时不添加缩合促进剂,除此以外,与实施例 6 同样地进行,制备改性共轭二烯系聚合物和橡胶组合物。另外,进行与实施例 6 同样的评价。结果在下述表 7 中示出。

[0582] 比较例 12

[0583] 使用硅烷化合物 c 作为有机硅烷化合物,不设置水解工序和缩合工序,且在橡胶组合物的制备时不添加缩合促进剂,除此以外,与实施例 6 同样地进行,制备改性共轭二烯系聚合物和橡胶组合物。另外,进行与实施例 6 同样的评价。结果在下述表 7 中示出。

[0584] 比较例 13

[0585] 除了不设置水解工序和缩合工序且在橡胶组合物的制备时不添加缩合促进剂以外,与实施例 6 同样地进行,制备改性共轭二烯系聚合物和橡胶组合物。另外,进行与实施例 6 同样的评价。结果在下述表 7 中示出。

[0586] 比较例 14

[0587] 使用硅烷化合物 f 作为有机硅烷化合物,不设置水解工序和缩合工序,且在橡胶组合物的制备时不添加缩合促进剂,除此以外,与实施例 6 同样地进行,制备改性共轭二烯系聚合物和橡胶组合物。另外,进行与实施例 6 同样的评价。结果在下述表 7 中示出。

[0588] 比较例 15

[0589] 使用 ST0 作为改性剂,不设置水解工序和缩合工序,且在橡胶组合物的制备时不添加缩合促进剂,除此以外,与实施例 6 同样地进行,制备改性共轭二烯系聚合物和橡胶组合物。另外,进行与实施例 6 同样的评价。结果在下述表 7 中示出。

[0590] 比较例 16

[0591] 除了不设置水解工序和缩合工序以外,与实施例 18 同样地进行,制备改性共轭二烯系聚合物和橡胶组合物。另外,进行与实施例 6 同样的评价。结果在下述表 7 中示出。

[0592] [表 5]

		硅石配合处方(质量份)	
[0593]	第一阶段	改性共轭二烯系或未改性聚合物	80
		聚异戊二烯橡胶	20
		芳烃油	10
		硅石	55
		硅烷偶联剂	5.5
		缩合促进剂	2
		硬脂酸	2.0
		防老剂 6C	1.0
第二阶段	硫化促进剂	氧化锌	3.0
		DPG	1.0
		DM	1.0
		NS	1.0
	硫	1.5	

[0594] [注]

[0595] 1) 改性共轭二烯系或未改性共轭二烯系聚合物:经过改性反应工序的聚合物或未改性的聚合物

[0596] 2) 聚异戊二烯橡胶:JSR Corporation 制造,商品名“IR2200”

[0597] 3) 芳烃油:富士兴产(株)制造,商标“Aromax#3”

[0598] 4) 硅石:TOSOH SILICA CORPORATION 制造,商标“Nipsil AQ”

[0599] 5) 硅烷偶联剂:双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物, Degussa 公司制造,商标“Si69”

[0600] 6) 防老剂 6C:N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对亚苯基二胺,精工化学(株)制造,商标“OZONONE 6C”

[0601] 7) 硫化促进剂 DPG:二苯胍,大内新兴化学工业(株)制造,商标“NOCCELER D”

[0602] 8) 硫化促进剂 DM:二硫化二苯并噻唑,大内新兴化学工业(株)制造,商标“NOCCELER DM”

[0603] 9) 硫化促进剂 NS:N-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酰胺

[0604] [表 6]

[0605]

	改性剂的种类	缩合促进剂		tan δ (指数)		醇挥发量	硅烷醇生成率 (%)
		种类	含量 (质量份)	填料 [硅石]	缩合促进剂带来的变化幅度		
实施例6	b	Sn(EHA) ₂	2	61	17	0	70
实施例7	b	Ti(EHDO) ₄	2	64	14	0	70
实施例8	b	Ti(EHO) ₄	2	59	19	0	70
实施例9	b	ZrO(EHA) ₂	2	66	12	0	70
实施例10	a	Ti(EHO) ₄	2	65	18	0	72
实施例11	e	Ti(EHO) ₄	2	59	16	0	70
实施例12	c	Ti(EHO) ₄	2	64	16	0	69
实施例13	f	Ti(EHO) ₄	2	60	18	0	70

[0606] [实施例 6 ~ 13 在橡胶组合物制备时配合缩合促进剂。]

[0607] [注]

[0608] 1) 改性剂 e : 合成例 5 中获得的硅烷化合物 e, N, N- 双 (三甲基甲硅烷基) 氨基丙基甲基二乙氧基硅烷

[0609] 2) 改性剂 a : 合成例 1 中获得的硅烷化合物 a, N-(1,3- 二甲基亚丁基)-3-(二甲基乙氧基甲硅烷基)-1- 丙胺

[0610] 3) 改性剂 b : 合成例 2 中获得的硅烷化合物 b, 3- 二甲基氨基丙基 (二甲氧基) 甲基硅烷

[0611] 4) 改性剂 c : 合成例 3 中获得的硅烷化合物 c, N-(3- 甲基二乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5- 二氢咪唑

[0612] 5) 改性剂 f : 合成例 6 中获得的硅烷化合物 f, 2- 氰基乙基二甲基乙氧基硅烷

[0613] 6) 改性剂 d : 合成例 4 中获得的硅烷化合物 d, (3- 环氧丙氧基丙基) 二甲基甲氧基硅烷

[0614] 7) Sn(EHA)₂ : 双 (2- 乙基己酸) 锡 (Gelest 公司制造)

[0615] 8) Ti(EHDO)₄ : 四 (2- 乙基-1,3- 己二醇) 钛

[0616] 9) Ti(EHO)₄ : 四 (2- 乙基己氧基) 钛

[0617] 10) ZrO(EHA)₂ : 双 (2- 乙基己酸) 氧化锆

[0618] 另外, 表 6 中的缩合促进剂的含量是相对于橡胶组合物中的 100 质量份橡胶成分的值。

[0619] 另外, tan δ 是以前述比较例 1 的橡胶组合物的 tan δ 为 100 时的指数值。

[0620] 从表 6 可以看出, 实施例 6 ~ 18 的醇挥发量均为 0, 另外, 通过含有缩合促进剂, 与不含缩合促进剂的橡胶组合物相比, tan δ 的指数值大幅降低。

[0621] [表 7]

	改性剂 的种类	缩合促进剂		tanδ(指数)		醇挥 发量
		种类	含量 (质量份)	填料 [硅石]	缩合促进剂带 来的变化幅度	
比较例1	未改性	-	-	100	-	0
比较例9	i	-	-	100	-	0
比较例10	a	-	-	83	-	0
比较例11	b	-	-	78	-	0
比较例12	c	-	-	80	-	0
比较例13	e	-	-	75	-	0
比较例14	f	-	-	78	-	0
比较例15	j	-	-	100	-	7.2
比较例16	d	-	-	93	-	0

[0622] [注]

[0624] 1) 改性剂 a ~ f 与表 6 的脚注相同。

[0625] 2) i : 四氯化锡 (关东化学公司制造)

[0626] 3) j : 脱水山梨醇三油酸酯 (关东化学公司制造的“STO”)

[0627] 另外, 表 7 中的缩合促进剂的含量是相对于橡胶组合物中的 100 质量份橡胶成分的值。

[0628] 从表 7 可以看出, 与表 6 所示的实施例 6 ~ 13 的橡胶组合物相比, 比较例 9 ~ 16 的橡胶组合物的 tan δ 大。另外, 使用脱水山梨醇三油酸酯作为改性剂的比较例 15 的改性共轭二烯系聚合物的醇挥发量多。

[0629] 以下所示各例中获得的硫化橡胶组合物的 3% 动态损耗角正切 (tan δ) 和未硫化橡胶组合物产生的挥发性有机化合物 (VOC) 量根据下述方法测定。

[0630] (1) 3% 动态损耗角正切 (tan δ)

[0631] 使用粘弹性测定装置 (Rheometrics Co. 制造), 在温度 60°C、应变 3%、频率 15Hz 下测定 tan δ。以比较例 19、21 或 22 的 tan δ 为 100, 根据下式用指数表示。指数值越小, 表示生热性越低、滞后损失越小。

[0632] 3% tan δ 指数 = { (供试硫化橡胶组合物的 3% tan δ) / (比较例 19、21 或 22 的硫化橡胶组合物的 3% tan δ) } × 100

[0633] (2) 未硫化橡胶组合物的 VOC 产生量

[0634] 用包含 15 质量% 正丁醇和 85 质量% 甲苯的溶剂中的 (0.2 摩尔 / 升甲苯磺酸) / (0.24 摩尔 / 升水) 构成的硅氧烷水解试剂处理试样, 通过顶空气相色谱法测定源于残留在未硫化橡胶组合物中的 [EtOSi] 的乙醇的化学计算量。

[0635] 制造例 1 改性 BR-a 的制造

[0636] 在氮气置换过的 5L 高压釜内, 在氮气下, 以环己烷溶液注入 1.4kg 环己烷、250g 1,3-丁二烯、0.0285mmol 2,2-二(四氢呋喃基)丙烷, 在该溶液中添加 2.85mmol 正丁基锂 (BuLi), 然后, 在设有搅拌装置的 50°C 温水浴中聚合 4.5 小时。1,3-丁二烯的反应转化率基本为 100%。接着, 将该聚合物溶液保持在温度 60°C, 添加 2.85mmol N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷, 反应 15 分钟, 然后在将聚合物溶液保持在温度

60℃的状态下,添加 2.85mmol 四(2-乙基-1,3-己二醇)钛,进一步搅拌和反应 15 分钟。此后,将其抽取到含有 1.3g 2,6-二叔丁基-对甲酚的甲醇溶液中,聚合停止之后,通过蒸汽汽提来脱溶剂,用 110℃的辊干燥,获得改性 BR-a。

[0637] 制造例 2 改性 BR-b 的制造

[0638] 在制造例 1 中,除了使用 2.85mmol 2-乙基己酸锡代替 2.85mmol 四(2-乙基-1,3-己二醇)钛以外,与制造例 1 同样地进行,获得改性 BR-b。

[0639] 制造例 3 改性 BR-c 的制造

[0640] 在制造例 1 中,除了使用 2.85mmol 三(硬脂酸)铝代替 2.85mmol 四(2-乙基-1,3-己二醇)钛以外,与制造例 1 同样地进行,获得改性 BR-c。

[0641] 制造例 4 改性 BR-d 的制造

[0642] 在氮气置换过的 5L 高压釜内,在氮气下,以环己烷溶液注入 1.4kg 环己烷、250g 1,3-丁二烯、0.0285mmol 2,2-二(四氢呋喃基)丙烷,在该溶液中添加 2.85mmol 正丁基锂(BuLi),然后,在设有搅拌装置的 50℃温水浴中聚合 4.5 小时。1,3-丁二烯的反应转化率基本为 100%。接着,将该聚合物溶液保持在温度 60℃,添加 2.85mmol N,N-双(三甲基硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷,反应 30 分钟,然后在聚合反应体系中,一点一点地添加 1 摩尔/升的氢氧化钠(NaOH)水溶液,在 pH 变成 10.5 的阶段中,添加 3 倍于锂(Li)的摩尔量的水,搅拌 30 分钟。此后,将其抽取到含有 1.3g 2,6-二叔丁基-对甲酚的甲醇溶液中,聚合停止之后,通过蒸汽汽提来脱溶剂,用 110℃的辊干燥,获得改性 BR-d。

[0643] 制造例 5 改性 BR-e 的制造

[0644] 在氮气置换过的 5L 高压釜内,在氮气下,以环己烷溶液注入 1.4kg 环己烷、250g 1,3-丁二烯、0.0285mmol 2,2-二(四氢呋喃基)丙烷,在该溶液中添加 2.85mmol 正丁基锂(BuLi),然后,在设有搅拌装置的 50℃温水浴中聚合 4.5 小时。1,3-丁二烯的反应转化率基本为 100%。接着,将该聚合物溶液保持在温度 60℃,添加 2.85mmol N,N-双(三甲基硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷,反应 30 分钟。此后,将其抽取到含有 1.3g 2,6-二叔丁基-对甲酚的甲醇溶液中,聚合停止之后,通过蒸汽汽提来脱溶剂,用 110℃的辊干燥,获得改性 BR-e。

[0645] 制造例 6 改性 BR-f 的制造

[0646] 在制造例 5 中,除了使用 2.85mmol 4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮代替 2.85mmol N,N-双(三甲基硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷以外,与制造例 5 同样地进行,获得改性 BR-f。

[0647] 制造例 7 未改性 BR-g 的制造

[0648] 在氮气置换过的 5L 高压釜内,在氮气下,以环己烷溶液注入 1.4kg 环己烷、250g 1,3-丁二烯、0.0285mmol 2,2-二(四氢呋喃基)丙烷,在该溶液中添加 2.85mmol 正丁基锂(BuLi),然后,在设有搅拌装置的 50℃温水浴中聚合 4.5 小时。1,3-丁二烯的反应转化率基本为 100%。将该聚合物溶液抽取到含有 1.3g 2,6-二叔丁基-对甲酚的甲醇溶液中,聚合停止之后,通过蒸汽汽提来脱溶剂,用 110℃的辊干燥,获得未改性 BR-g。

[0649] 实施例 14 ~ 18 和比较例 17 ~ 22

[0650] 根据表 8 的第一混炼阶段的配合组成,将各成分混炼之后,将其与第二混炼阶段中所示的种类和量的各成分配合,制备实施例 14 ~ 18 和比较例 17 ~ 22 的 11 种橡胶组合

物。测定这 11 种未硫化橡胶组合物的 VOC 产生量。

[0651] 此外,将这 11 种未硫化橡胶组合物在 165℃下硫化 15 分钟,然后测定 3%动态损耗角正切 ($\tan \delta$)。结果在表 9 ~ 11 中示出。

[0652] [表 8]

[0653]

		质量份
第一混炼阶段	BR ¹⁾	50.0
	天然橡胶 ²⁾	50.0
	炭黑 ³⁾	50.0
	硬脂酸	2.0
	防老剂 6C ⁴⁾	3.5
第二混炼阶段	氧化锌	3.0
	防老剂 RD ⁵⁾	1.0
	硫化促进剂 CBS ⁶⁾	0.4
	硫化促进剂 MBTS ⁷⁾	0.2
	硫	1.4

[0654] [注]

[0655] 1) BR:制造例 1 ~ 6 中获得的改性 BR-a ~ f 和制造例 7 中获得的未改性 BR-g。

[0656] 2) 天然橡胶:RSS#3

[0657] 3) 炭黑:

[0658] (A) 表 9 所述的 N_2SA 为 $42m^2/g$ 的炭黑,炭黑 FEF, TOKAI CARBON CO., LTD. 制造,商标“SEAST SO”。

[0659] (B) 表 10 所述的 N_2SA 为 $118m^2/g$ 的炭黑,炭黑 ISAF, TOKAI CARBON CO., LTD. 制造,商标“SEAST 6”。

[0660] (C) 表 11 所述的 N_2SA 为 $97m^2/g$ 的炭黑,炭黑 IISAF-HS(N285),三菱化学株式会社制造,商标“Diablack II”。

[0661] 4) 防老剂 6C:N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对亚苯基二胺,大内新兴化学工业公司制造,商标“Nocrac 6C”。

[0662] 5) 防老剂 RD:2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物,大内新兴化学工业公司制造,商标“Nocrac 224”。

[0663] 6) 硫化促进剂 CBS:N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺,大内新兴化学工业(株)制造,商标“NOCCELER CZ”

[0664] 7) 硫化促进剂 MBTS:二硫化二苯并噻唑,大内新兴化学工业(株)制造,商标“NOCCELER DM”

[0665] [表 9]

[0666]

	实施例					比较例			
	14	15	16	17	17	17	18	19	
聚合物的种类	改性 BR-a	改性 BR-b	改性 BR-c	改性 BR-d	改性 BR-e	改性 BR-f	改性 BR-g	未改性 BR-g	
改性剂的种类	e ¹⁾	e ¹⁾	e ¹⁾	(已水解) e ¹⁾	(未水解) e ¹⁾	k ²⁾	无	无	
缩合促进剂的种类	钛系 ³⁾	锡系 ⁴⁾	铝系 ⁵⁾	无	无	无	无	无	
改性前的重均分子 量 (x 10 ³)	181	179	180	180	178	179	181	181	
发黑的 N ₂ SA (m ² /g)	42	42	42	42	42	42	42	42	
3%tan δ (指数)	68	70	75	64	80	98	100	100	
VOC ⁶⁾ 产生量 (毫摩尔/kg)	1.5	1.2	1.5	0.3	6.3	0.2	0.4	0.4	
与现在相比的 VOC ⁶⁾ 产生量的比率 (%)	24	20	25	5	100	4	4	4	

[0667] [注]

[0668] 1)e :N, N- 双 (三甲基甲硅烷基) 氨基丙基甲基二乙氧基硅烷

- [0669] 2) k :2,2' - 二乙基氨基二苯甲酮
 [0670] 3) 钛系 :四 (2- 乙基 -1,3- 己二醇) 钛
 [0671] 4) 锡系 :2- 乙基己酸锡
 [0672] 5) 铝系 :三 (硬脂酸) 铝
 [0673] 6) VOC :挥发性有机化合物
 [0674] [表 10]

	比较例	
	20	21
聚合物的种类	改性BR-a	未改性BR-g
改性剂的种类	e ¹⁾	无
缩合促进剂的种类	钛系 ³⁾	无
改性前的重均分子量($\times 10^3$)	181	181
炭黑的N ₂ SA(m ² /g)	118	118
3%tan δ (指数)	86	100
VOC ⁶⁾ 产生量(毫摩尔/kg)	0.9	0.2
与现在相比的VOC ⁶⁾ 产生量的比率(%)	14	2

[0675] [注]

[0677] 1)、3) 和 6) 均与表 9 的脚注相同。

[0678] [表 11]

	实施例	比较例
	18	22
聚合物的种类	改性BR-a	未改性BR-g
改性剂的种类	e ¹⁾	无
缩合促进剂的种类	钛系 ³⁾	无
改性前的重均分子量($\times 10^3$)	181	181
炭黑的N ₂ SA(m ² /g)	97	97
3%tan δ (指数)	78	100
VOC ⁶⁾ 产生量(毫摩尔/kg)	1.0	0.3
与现在相比的VOC ⁶⁾ 产生量的比率(%)	12	2

[0679] [注]

[0681] 1)、3) 和 6) 均与表 9 的脚注相同。

[0682] 从表 9 可以看出,改性 BR-a ~ d 使用 N, N- 双 (三甲基甲硅烷基) 氨基丙基甲基二乙氧基硅烷作为改性剂,使用这些改性 BR 的实施例 14 ~ 17 的未硫化橡胶组合物使用 N, N- 双 (三甲基甲硅烷基) 氨基丙基甲基二乙氧基硅烷作为改性剂,与使用未添加缩合促进

剂、也未进行水解处理的改性BR-e的比较例17的未硫化橡胶组合物相比,VOC产生量较少。

[0683] 另外,从表9可以看出,使用由本发明的制造方法获得的改性共轭二烯系聚合物的实施例14~17的橡胶组合物与比较例17~19的橡胶组合物相比,3% tan δ 指数低,低生热性优异。

[0684] 而且,比较表9~11可以看出,即使以相同的量使用同一改性BR-a,炭黑的N₂SA超过100m²/g的表10的比较例20的橡胶组合物与使用未改性的BR-g的橡胶组合物相比,3% tan δ 值下降较少,可以理解为炭黑的N₂SA超过100m²/g时,不能充分发挥改性BR的效果。

[0685] 按照下述方法测定以下所示各例中的未改性或改性共轭二烯系聚合物、炭黑和未硫化橡胶组合物的物性以及轮胎的补气保用耐久性和滚动阻力。

[0686] 《未改性或改性共轭二烯系聚合物的物性》

[0687] <数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)的测定>

[0688] 通过GPC[TOSOH CORPORATION制造,HLC-8220]使用折射计作为检测器来测定,用以单分散聚苯乙烯为标准的聚苯乙烯换算值表示。另外,柱为GMHXL[TOSOH CORPORATION制造],洗脱剂为四氢呋喃。

[0689] <挥发性有机化合物(VOC)的挥发量>

[0690] 用包含15质量%正丁醇和85质量%甲苯的溶剂中的(0.2摩尔/升甲苯磺酸)/(0.24摩尔/升水)构成的硅氧烷水解试剂来处理试样,通过顶空气相色谱法测定源于残留在供试改性共轭二烯系聚合物中的[EtOSi]的乙醇的化学计算量。

[0691] <伯氨基含量(mmol/kg)的测定>

[0692] 首先,将聚合物溶解到甲苯中,然后通过大量甲醇中沉淀,从而将未键合于聚合物的含氨基的化合物从橡胶中分离出来,然后干燥。以实施过本处理的聚合物为试样,根据JIS K7237中记载的“总胺值试验方法”定量总氨基含量。接着,以实施过前述处理的聚合物为试样,根据“乙酰丙酮封闭法(acetylacetone blocked method)”定量仲氨基和叔氨基的含量。溶解试样的溶剂使用邻硝基甲苯,添加乙酰丙酮,在过氯醋酸溶液中进行电位差滴定。从总氨基含量减去仲氨基和叔氨基的含量,求出伯氨基含量(mmol),除以分析用聚合物质量,从而求出键合于聚合物的伯氨基含量(mmol/kg)。

[0693] 《炭黑的物性》

[0694] <氮吸附比表面积>

[0695] 氮吸附比表面积根据JIS K 6217-2:2001测定。

[0696] 《未硫化橡胶组合物的物性》

[0697] <门尼粘度>

[0698] 门尼粘度根据JIS K 6300-1:2001在ML₁₊₄的条件下在130℃下测定。

[0699] 《轮胎的评价》

[0700] <补气保用耐久性>

[0701] 常压下在轮圈上组装各供试轮胎(轮胎尺寸215/45ZR17),封入230kPa内压后在38℃的室内中放置24小时,然后,拔出阀门的芯,使内压为大气压,在载荷4.17kN(425kg)、速度89km/h、室内温度38℃的条件下进行转鼓行驶试验。测定直到各供试轮胎发生故障为止的行驶距离,以比较例25或29的行驶距离为100,根据下式用指数表示。指数越大,补气

保用耐久性越好。

[0702] 缺气保用耐久性(指数) = (供试轮胎的行驶距离 / 比较例 23 或 27 的轮胎的行驶距离) × 100

[0703] <滚动阻力>

[0704] 根据 SAE J2452, 测定充气子午线轮胎的滚动阻力, 以比较例 23 或 27 的轮胎的滚动阻力为 100, 根据下式用指数表示。指数值越小, 表示滚动阻力越小, 结果也越好。

[0705] 滚动阻力(指数) = (供试论坛的滚动阻力 / 比较例 23 或 27 的轮胎的滚动阻力) × 100

[0706] 制造例 8: 聚合物 A-1 的制造

[0707] 在氮气置换过的 5L 高压釜内, 在氮气下, 以环己烷溶液注入 1.4kg 环己烷、250g 1,3-丁二烯、0.0285mmol 2,2-二(四氢呋喃基)丙烷, 在该溶液中添加 2.85mmol 正丁基锂(BuLi), 然后, 在设有搅拌装置的 50℃温水浴中聚合 4.5 小时。1,3-丁二烯的反应转化率基本为 100%。在该聚合物溶液中添加含有 1.3g 2,6-二叔丁基-对甲酚的甲醇溶液, 聚合停止之后, 通过蒸汽汽提来脱溶剂, 用 110℃的辊干燥, 获得聚合物 A-1。测定所得聚合物 A-1 的在聚合停止之前取出的聚合物的分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)。该结果在表 12 和表 13 中示出。

[0708] 制造例 9: 改性聚合物 B-1 的制造

[0709] 改性前的聚合物用与前述聚合物 A-1 相同的方法进行制造。接着, 不使聚合催化剂失活地将聚合溶液保持在温度 50℃, 添加 1129mg 具有通过水解能生成伯氨基的前体的 N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷, 进行 15 分钟的改性反应。未添加缩合促进剂。最后, 在反应后的聚合物溶液中添加 2,6-二叔丁基-对甲酚。接着, 通过蒸汽汽提脱溶剂以及对前述能生成伯氨基的前体进行水解, 利用调温至 110℃的热辊干燥橡胶, 获得改性聚合物 B-1。测定所得改性聚合物 B-1 的改性前的分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)以及改性聚合物 B-1 的伯氨基含量。该结果在表 12 和 13 中示出。

[0710] 制造例 10: 改性聚合物 C-1 的制造

[0711] 改性前的聚合物用与前述聚合物 A-1 相同的方法进行制造。接着, 不使聚合催化剂失活地将聚合溶液保持在温度 50℃, 添加 1129mg 具有通过水解能生成伯氨基的前体的 N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷, 进行 15 分钟的改性反应。添加作为缩合促进剂的 8.11g 四(2-乙基-1,3-己二醇)钛, 进一步搅拌 15 分钟。最后, 在反应后的聚合物溶液中添加 2,6-二叔丁基-对甲酚。接着, 通过蒸汽汽提脱溶剂以及对前述能生成伯氨基的前体进行水解, 利用调温至 110℃的热辊干燥橡胶, 获得改性聚合物 C-1。测定所得改性聚合物 C-1 的改性前的分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)以及改性聚合物 C-1 的伯氨基含量。该结果在表 12 和 13 中示出。

[0712] 制造例 11: 改性聚合物 D-1 的制造

[0713] 在干燥、氮气置换过的带有温度调整夹套的 8 升耐压反应装置内, 注入 3kg 环己烷、500g 丁二烯单体、0.2mmol 二(四氢呋喃基)丙烷, 再添加 4mmol 正丁基锂(BuLi), 然后, 在 40℃的开始温度下聚合 1 小时。聚合在升温条件下进行, 调整夹套温度, 使得最终温度不超过 75℃。聚合体系从聚合开始到结束完全没有见到沉淀, 是均匀而透明的。聚合转化率基本为 100%。在该聚合体系中添加 0.8 毫升作为末端改性剂的 SnCl₄(1mol/L 环己烷溶

液), 然后进行 30 分钟的改性反应。此后, 在聚合体系中添加 0.5 毫升 2,6-二叔丁基-对甲酚 (BHT) 的 5 质量% 异丙醇溶液, 停止反应, 根据常法干燥聚合物, 获得改性聚合物 D-1。测定所得聚合物 D-1 的改性前的分子量 (Mw) 和分子量分布 (Mw/Mn)。该结果在表 12 和表 13 中示出。

[0714] 制造例 12: 改性聚合物 E-1 的制造

[0715] 通过将制造例 10 中获得的改性聚合物 C-1 和制造例 11 中获得的改性聚合物 D-1 以 (改性聚合物 C-1/ 改性聚合物 D-1) = 7/3 的质量比进行溶液混合, 从而制造改性聚合物 E-1。针对所得改性聚合物 E-1, 测定伯氨基含量。该结果在表 12 中示出。

[0716] 制造例 13: N, N- 双 (三甲基甲硅烷基) 氨基丙基甲基二乙氧基硅烷的合成

[0717] 氮气气氛下, 在设有搅拌机的玻璃烧瓶中的 400ml 二氯甲烷溶剂中, 添加作为氨基硅烷部位的 36g 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷 (Gelest 公司制造), 然后, 进一步在溶液中添加作为保护部位的 48ml 氯化三甲基硅烷 (Aldrich 公司制造) 和 53ml 三乙胺, 在室温下搅拌 17 小时, 此后, 通过将反应溶液加到蒸发器中, 除去溶剂, 获得反应混合物, 进一步将所得反应混合物在 5mm/Hg 的条件下减压蒸馏, 获得 40g 作为 130 ~ 135°C 馏分的 N, N- 双 (三甲基甲硅烷基) 氨基丙基甲基二乙氧基硅烷。该 N, N- 双 (三甲基甲硅烷基) 氨基丙基甲基二乙氧基硅烷在制造例 9 和 10 (改性聚合物 B-1 和 C-1 的制造) 中使用。

[0718] 实施例 19 ~ 21 和比较例 23 ~ 24

[0719] 使用制造例 8 中获得的未改性聚丁二烯橡胶 A-1 和制造例 9 ~ 12 中获得的改性聚丁二烯橡胶 B-1 ~ E-1, 按照表 12 中所示的配合处方, 制备 5 种橡胶组合物。测定这 5 种未硫化橡胶组合物的门尼粘度。结果在表 12 中示出。

[0720] 接着, 将这 5 种橡胶组合物配设到图 1 所示的胎侧补强层 8 中, 分别根据常法制造轮胎尺寸 215/45ZR17 的轿车用补气保用充气轮胎, 对这 5 种轮胎进行补气保用耐久性和滚动阻力评价。结果在表 12 中示出。

[0721] [表 12]

[0722]

		比较例 23	实施例 19	实施例 20	实施例 21	比较例 24
制造例的聚合物(聚丁二烯)的种类 A-1~E-1		A-1	B-1	C-1	E-1	D-1
炭黑的氮吸附比表面积 (N ₂ SA)(m ² /g)		77	77	77	77	77
配合组成 质量份	聚合物(聚丁二烯)*1	60	60	60	60	60
	天然橡胶	40	40	40	40	40
	炭黑*2	55	55	55	55	55
	软化剂*3	5	5	5	5	5
	氧化锌	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	硬脂酸	1	1	1	1	1
	防老剂 6C*4	2	2	2	2	2
	硫化促进剂 CZ*5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	硫	3	3	3	3	3
伯氨基含量(mmol/kg)		—	4.0	4.0	1.1	—
聚丁二烯的分子量分布(Mw/Mn)		1.1	1.2	2.0	—	1.8
聚丁二烯的数均分子量(Mn × 10 ⁻³)		150	150	150	—	361
挥发性有机化合物(VOC)的挥发量(mmol/kg)		0	7.9	4.3	1.3	0
未硫化橡胶组合物的门尼粘度 (ML1+4, 130°C)		63	65	72	70	66
橡胶组合物在轮胎 上的应用方法	胎侧补强层上的应用	有	有	有	有	有
	胎圈填胶上的应用	无	无	无	无	无
轮胎 评价 结果	充气保用耐久性(指数)	100	103	120	117	102
	滚动阻力(指数)	100	98	92	94	99.5

[0723] [注]

[0724] *1. 聚合物(聚丁二烯):使用制造例 8 中获得的聚丁二烯橡胶 A 和制造例 9~12 中获得的改性聚丁二烯橡胶 B-1~E-1。

[0725] *2. 炭黑:HAF {N₂SA(m²/g) = 77(m²/g)}, ASAHI CARBON CO., LTD. 制造, 商标“旭 #70”

[0726] *3. 软化剂:芳烃油, 富士兴产(株)制造, 商标“Aromax#3”

[0727] *4. 防老剂 6C:N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对亚苯基二胺, 精工化学(株)制造, 商标“OZONONE 6C”

[0728] *5. 硫化促进剂 CZ:N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺, 大内新兴化学工业(株)制造, 商标“NOCCELER CZ”

[0729] 实施例 22~27 和比较例 25~33

[0730] 使用制造例 8 中获得的未改性聚丁二烯橡胶 A-1 和制造例 9~12 中获得的改性聚丁二烯橡胶 B-1~E-1, 按照表 13 中所示的配合处方, 制备 15 种橡胶组合物。测定这 15 种未硫化橡胶组合物的门尼粘度。结果在表 13 中示出。

[0731] 接着, 将这 15 种橡胶组合物配设到图 1 所示的胎侧补强层 8 和胎圈填胶 7 中, 分别根据常法制造轮胎尺寸 215/45ZR17 的轿车用充气保用轮胎, 对这 15 种轮胎进行充气保用耐久性和滚动阻力评价。结果在表 13 中示出。

[0732] [表 13]

[0733]

	比较例 25	实施例 22	实施例 23	实施例 24	比较例 26	比较例 27	实施例 25	实施例 26	实施例 27	比较例 28	比较例 29	比较例 30	比较例 31	比较例 32	比较例 33
制造例的聚合物 (聚丁二烯) 的种类 A~E	A-1	B-1	C-1	E-1	D-1	A-1	B-1	C-1	E-1	D-1	A-1	B-1	C-1	E-1	D-1
炭黑的氮吸附比表面积 (N ₂ SA)(m ² /g)	40	40	40	40	40	77	77	77	77	77	115	115	115	115	115
配合组成	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
聚合物 (聚丁二烯)*1	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
天然橡胶	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
炭黑*2~4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
软化剂*5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
氧化锌	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
防老剂 60*6	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*7	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硫	—	4.0	4.0	1.1	—	—	4.0	4.0	1.1	—	—	4.0	4.0	1.1	—
伯氨基含量(mmol/kg)	1.1	1.2	2.0	—	1.8	1.1	1.2	2.0	—	1.8	1.1	1.2	2.0	—	1.8
聚丁二烯的分子量分布(Mw/Mn)	150	150	150	—	361	150	150	150	—	361	150	150	150	—	361
聚丁二烯的数均分子量(Mn x 10 ⁻³)	55	58	71	88	62	67	70	83	79	69	76	77	90	88	82
未硫化橡胶组合物的门尼粘度 (ML1+4, 130°C)	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
橡胶组合物在轮胎上的应用	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
胎侧补强层上的应用	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
胎圈填胶上的应用	120	137	152	145	128	100	111	123	115	106	82	84	85	84	83
轮胎评价结果	94	86	68	75	88	100	97	92	93	97	135	130	128	133	132
缺气保用耐久性 (指数)															
滚动阻力 (指数)															

[0734] [注]

[0735] *1. 聚合物 (聚丁二烯): 使用制造例 8 中获得的聚丁二烯橡胶 A-1 和制造例 9 ~

12 中获得的改性聚丁二烯橡胶 B-1 ~ E-1。

[0736] *2. 炭黑 :FEF { $N_2SA(m^2/g) = 40(m^2/g)$ }, ASAHI CARBON CO., LTD. 制造, 商标“旭 #60”

[0737] *3. 炭黑 :HAF { $N_2SA(m^2/g) = 77(m^2/g)$ }, ASAHI CARBON CO., LTD. 制造, 商标“旭 #70”

[0738] *4. 炭黑 :ISAF { $N_2SA(m^2/g) = 115(m^2/g)$ }, ASAHI CARBON CO., LTD. 制造, 商标“旭 #80”

[0739] *5. 软化剂 :芳烃油, 富士兴产 (株) 制造, 商标“Aromax#3”

[0740] *6. 防老剂 6C :N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对亚苯基二胺, 精工化学 (株) 制造, 商标“OZONONE 6C”

[0741] *7. 硫化促进剂 CZ :N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺, 大内新兴化学工业 (株) 制造, 商标“NOCCELER CZ”

[0742] 从表 12 和 13 可以看出, 与比较例 23 ~ 33 的轮胎相比, 本发明的实施例 19 ~ 27 的轮胎通过在所使用的共轭二烯系聚合物的活性末端引入伯氨基, 进一步在改性反应后水解, 或者在改性反应的中途和 / 或改性反应结束之后在改性反应体系中添加缩合促进剂再水解, 并且与氮吸附比表面积小的炭黑组合, 从而飞跃性地改善了缺气保用耐久性和滚动阻力。

[0743] 此外可以看出, 与制造例 9 中获得的改性聚合物 B-1 (参照实施例 19) 相比, 表 12 的制造例 10 中获得的改性聚合物 C-1 (参照实施例 20) 的 VOC 挥发量少, 因此工序操作性良好, 同时对环境的负荷小。

[0744] 另外, 将实施例 19 与 20、实施例 22 与 23 以及实施例 25 与 26 分别比较, 可以看出, 由于改性聚合物 C-1 在改性反应后添加缩合促进剂再水解 (蒸汽汽提), 而改性聚合物 B-1 在改性反应后不添加缩合促进剂而进行水解 (蒸汽汽提), 因此在轮胎评价中, 实施例 20、实施例 23 和实施例 26 更为优异。

[0745] 产业上的可利用性

[0746] 本发明的制造方法中获得的改性共轭二烯 (共) 聚合物可适宜地作为轿车用、轻型汽车、轻型卡车用、卡车·客车用以及越野 (off-the-road) 用充气轮胎的胎冠等胎面、胎侧、硬化剂 (stiffeners) (胎圈填胶) 等各种部件使用。另外, 也可适宜地作为带式输送机、软管等各种工业用橡胶制品的各种部件使用。

[0747] 另外, 本发明的橡胶组合物在制备中的混炼时等, 挥发性有机化合物 (VOC) 产生量少, 此外低生热性 (低燃料消耗性) 优异, 例如可适宜地作为胎侧、胎侧补强层、胎圈填胶等轮胎部件使用。

[0748] 再者, 使用特定的改性共轭二烯系聚合物与特定的炭黑的本发明的轮胎可适宜地作为轿车用、轻型汽车用、轻型卡车用以及卡车·客车用充气轮胎使用, 尤其可适宜地作为缺气保用充气轮胎 (pneumatic run flat tire) 使用。

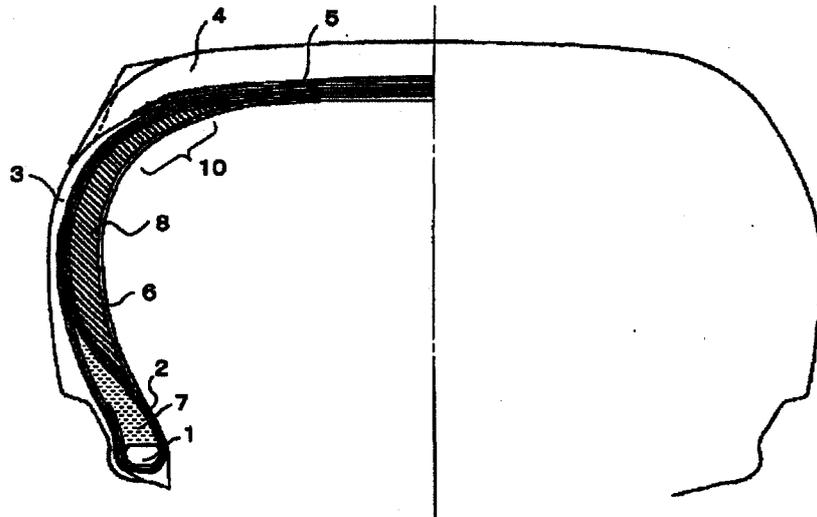


图 1