



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119907815 A

(43) 申请公布日 2025.04.29

(21) 申请号 202380067917.0

(22) 申请日 2023.11.08

(30) 优先权数据

2022-178955 2022.11.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/040226 2023.11.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/101394 JA 2024.05.16

(71) 申请人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 杉本忠大 早田大祐 松冈大悟

安本敦 此元恒成

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 李洋 庞东成

(51) Int.Cl.

C08C 19/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书34页

(54) 发明名称

氢化共轭二烯系聚合物以及氢化共轭二烯系聚合物的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种氢化共轭二烯系聚合物,其满足下述条件(i)~(iii)。<条件(i)>其是含有共轭二烯单体单元、且可以含有芳香族乙烯基单体单元的无规聚合物,芳香族乙烯基单体嵌段小于上述氢化共轭二烯系聚合物的10质量%。<条件(ii)>重均分子量为 10×10^4 以上 200×10^4 以下。<条件(iii)>臭氧分解物的分子量分布为2.1以上6.0以下。

1. 一种氢化共轭二烯系聚合物,其满足下述条件(i) ~ (iii),

<条件(i)>

其是含有共轭二烯单体单元、且含有或不含有芳香族乙烯基单体单元的无规聚合物,芳香族乙烯基单体嵌段的含量小于所述氢化共轭二烯系聚合物的10质量%;

<条件(ii)>

重均分子量为 10×10^4 以上 200×10^4 以下;

<条件(iii)>

臭氧分解物的分子量分布为2.1以上6.0以下。

2. 如权利要求1所述的氢化共轭二烯系聚合物,其中,氢化率为97摩尔%以下。

3. 如权利要求1所述的氢化共轭二烯系聚合物,其中,氢化率为50摩尔%以上。

4. 如权利要求1所述的氢化共轭二烯系聚合物,其中,乙烯结构为1质量%以上。

5. 如权利要求1所述的氢化共轭二烯系聚合物,其含有芳香族乙烯基单体单元。

6. 一种氢化共轭二烯系聚合物的制造方法,其是权利要求1~5中任一项所述的氢化共轭二烯系聚合物的制造方法,其中,该方法具有下述工序:

聚合工序,得到重均分子量为 10×10^4 以上 200×10^4 以下、芳香族乙烯基单体嵌段的含量小于10质量%的共轭二烯系聚合物;

氢化工序,得到氢化率不同的复数种氢化共轭二烯系聚合物;以及

混合工序,将所述复数种氢化共轭二烯系聚合物混合,使下述式(1)所表示的氢化率分布HWD为1.005以上,

[数1]

$$HWD = \frac{\sum_{i=1}^n H_i^2 w_i}{\sum_{i=1}^n H_i w_i} \cdot \cdot \cdot \quad (1)$$

式(1)中,n表示具有不同的氢化率的氢化共轭二烯系聚合物的总成分数, w_i 表示其中具有特定的氢化率 H_i 的氢化共轭二烯系聚合物在全部氢化共轭二烯系聚合物中所占的质量分数。

7. 一种氢化共轭二烯系聚合物的制造方法,其是权利要求1~5中任一项所述的氢化共轭二烯系聚合物的制造方法,其中,该方法具有下述工序:

聚合工序,得到重均分子量为 10×10^4 以上 200×10^4 以下、芳香族乙烯基单体嵌段的含量小于10质量%的共轭二烯系聚合物;以及

氢化工序,对于所述共轭二烯系聚合物加氢,

使所述氢化工序为连续工艺,将在完全混合槽列模型中通过脉冲响应法对反应器内的滞留时间分布进行拟合时的完全混合槽列数N设为1.0~2.5。

8. 如权利要求7所述的氢化共轭二烯系聚合物的制造方法,其中,在所述氢化工序的反应器中,从对置的方向供给氢和所述共轭二烯系聚合物、或者分别从复数个位置供给氢和/或所述共轭二烯系聚合物。

9. 如权利要求7所述的氢化共轭二烯系聚合物的制造方法,其中,

在所述连续工艺中,使用搅拌槽型反应器,从所述搅拌槽型反应器的槽上部供给所述

共轭二烯系聚合物和加氢催化剂,从所述搅拌槽型反应器的槽底部供给氢的同时进行搅拌,

从所述搅拌槽型反应器的槽底部挤出氢化共轭二烯系聚合物。

氢化共轭二烯系聚合物以及氢化共轭二烯系聚合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氢化共轭二烯系聚合物以及氢化共轭二烯系聚合物的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,对于以轮胎为代表的橡胶产品,要求耐臭氧性、断裂强度等耐久性的提高、以及低磁滞损耗性。例如专利文献1、专利文献2中提出了关于橡胶组合物的技术,其是混配有氢化共轭二烯系聚合物的橡胶组合物,耐臭氧性得到了优化。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2017/014282号

[0006] 专利文献2:日本专利第6845679号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 但是,在如上述专利文献1、2中所记载那样通过间歇形式进行共轭二烯系聚合物的加氢工序的情况下,若为了优化耐臭氧性而提高加氢率,则会由于聚合物链的缠结而使所得到的氢化共轭二烯系聚合物的粘度显著上升,具有该氢化共轭二烯系聚合物以及橡胶组合物的加工性显著劣化的问题。

[0009] 若为了改善上述加工性而降低共轭二烯系聚合物的分子量,则抗冷流性劣化,而且断裂物性会降低。

[0010] 另外,在降低了加氢率的情况下,尽管加工性提高,但耐臭氧性、断裂物性、抗冷流性劣化。

[0011] 另一方面,尽管也可通过向共轭二烯系聚合物中少量地导入芳香族乙烯基单体嵌段来提高氢化共轭二烯系聚合物以及橡胶组合物的抗冷流性(流动性)、断裂物性,但在这种情况下具有低磁滞损耗性劣化的问题。

[0012] 即,上述以往提出的氢化共轭二烯系聚合物以及橡胶组合物具有难以在确保良好的加工性和抗冷流性的同时实现优异的耐臭氧性、断裂物性以及低磁滞损耗性的问题。

[0013] 因此,鉴于上述现有技术的问题,本发明的目的在于提供一种氢化共轭二烯系聚合物,其可确保良好的加工性和抗冷流性,同时在制成了橡胶组合物时能够实现优异的加工性、耐臭氧性、断裂物性以及低磁滞损耗性。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明人为了解决上述现有技术的课题进行了深入研究,结果发现,具有特定的芳香族乙烯基嵌段量、重均分子量、以及臭氧分解物的分子量分布的氢化共轭二烯系聚合物能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明如下所述。

[0017] [1]

[0018] 一种氢化共轭二烯系聚合物,其满足下述条件(i)~(iii)。

[0019] <条件(i)>

[0020] 其是含有共轭二烯单体单元、且可以含有芳香族乙烯基单体单元的无规聚合物,

[0021] 芳香族乙烯基单体嵌段的含量小于上述氢化共轭二烯系聚合物的10质量%。

[0022] <条件(ii)>

[0023] 重均分子量为 10×10^4 以上 200×10^4 以下。

[0024] <条件(iii)>

[0025] 臭氧分解物的分子量分布为2.1以上6.0以下。

[0026] [2]

[0027] 如上述[1]中所述的氢化共轭二烯系聚合物,其中,氢化率为97摩尔%以下。

[0028] [3]

[0029] 如上述[1]或[2]中所述的氢化共轭二烯系聚合物,其中,氢化率为50摩尔%以上。

[0030] [4]

[0031] 如上述[1]~[3]中任一项所述的氢化共轭二烯系聚合物,其中,乙烯结构为1质量%以上。

[0032] [5]

[0033] 如上述[1]~[4]中任一项所述的氢化共轭二烯系聚合物,其含有芳香族乙烯基单体单元。

[0034] [6]

[0035] 一种氢化共轭二烯系聚合物的制造方法,其是上述[1]~[5]中任一项所述的氢化共轭二烯系聚合物的制造方法,其中,该方法具有下述工序:

[0036] 聚合工序,得到重均分子量为 10×10^4 以上 200×10^4 以下、芳香族乙烯基单体嵌段的含量小于10质量%的共轭二烯系聚合物;

[0037] 氢化工序,得到氢化率不同的复数种氢化共轭二烯系聚合物;以及

[0038] 混合工序,将上述复数种氢化共轭二烯系聚合物混合,使下述式(1)所表示的氢化率分布HWD为1.005以上。

[0039] [数1]

$$[0040] \quad HWD = \frac{\sum_{i=1}^n H_i^2 w_i}{\sum_{i=1}^n H_i w_i} \cdot \cdot \cdot \quad (1)$$

[0041] 式(1)中,n表示具有不同的氢化率的氢化共轭二烯系聚合物的总成分数, w_i 表示其中具有特定的氢化率 H_i 的氢化共轭二烯系聚合物在全部氢化共轭二烯系聚合物中所占的质量分数。

[0042] [7]

[0043] 一种氢化共轭二烯系聚合物的制造方法,其是上述[1]~[5]中任一项所述的氢化共轭二烯系聚合物的制造方法,其中,该方法具有下述工序:

[0044] 聚合工序,得到重均分子量为 10×10^4 以上 200×10^4 以下、芳香族乙烯基单体嵌段

的含量小于10质量%的共轭二烯系聚合物;以及

[0045] 氢化工序,对于上述共轭二烯系聚合物加氢,

[0046] 使上述氢化工序为连续工艺,将在完全混合槽列模型中通过脉冲响应法对反应器内的滞留时间分布进行拟合时的完全混合槽列数N设为1.0~2.5。

[0047] [8]

[0048] 如上述[7]中所述的氢化共轭二烯系聚合物的制造方法,其中,在上述氢化工序的反应器中,从对置的方向供给氢和上述共轭二烯系聚合物、或者分别从复数个位置供给氢和/或上述共轭二烯系聚合物。

[0049] [9]

[0050] 如上述[7]或[8]中所述的氢化共轭二烯系聚合物的制造方法,其中,

[0051] 在上述连续工艺中,使用搅拌槽型反应器,从上述搅拌槽型反应器的槽上部供给上述共轭二烯系聚合物和加氢催化剂,从上述搅拌槽型反应器的槽底部供给氢的同时进行搅拌,

[0052] 从上述搅拌槽型反应器的槽底部挤出氢化共轭二烯系聚合物。

[0053] 发明的效果

[0054] 根据本发明,能够提供一种氢化共轭二烯系聚合物,其加工性和抗冷流性良好,并且制成了橡胶组合物时的加工性、耐臭氧性、断裂物性以及低磁滞损耗性优异。

具体实施方式

[0055] 以下对本发明的具体实施方式(下文中称为“本实施方式”)进行详细说明。

[0056] 需要说明的是,以下的本实施方式是用于说明本发明的例示,本发明并不限定于以下的实施方式。本发明可以在其要点的范围内适宜地变形来实施。

[0057] [氢化共轭二烯系聚合物]

[0058] 本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物满足下述条件(i)~(iii)。

[0059] <条件(i)>

[0060] 其是含有共轭二烯单体单元、且可以含有芳香族乙烯基单体单元的无规聚合物,

[0061] 芳香族乙烯基单体嵌段的含量小于上述氢化共轭二烯系聚合物的10质量%。

[0062] <条件(ii)>

[0063] 重均分子量为 10×10^4 以上 200×10^4 以下。

[0064] <条件(iii)>

[0065] 臭氧分解物的分子量分布为2.1以上6.0以下。

[0066] 根据上述构成,加工性和抗冷流性良好,并且如下文所述,在本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物中适宜地组合其他聚合物、填充剂成分、增塑剂成分、交联剂成分等而制成了橡胶组合物时的加工性、耐臭氧性、断裂物性以及低磁滞损耗性优异。

[0067] 本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物具有基于共轭二烯化合物的结构单元(下文中也称为“共轭二烯单体单元”)、以及基于针对将共轭二烯作为单体进行聚合而成的部分加氢而得到的结构或基于乙烯的结构单元(下文中也称为“乙烯结构”)。本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物优选包含基于芳香族乙烯基化合物的结构单元(芳香族乙烯基单体单元)。

[0068] 上述乙烯结构中,通过对共轭二烯单体单元进行加氢反应而使双键部分的一部分成为乙烯结构、或者通过使共轭二烯化合物与乙烯进行共聚而形成。

[0069] 从制造成本的方面出发,本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物优选将共轭二烯系聚合物供于加氢反应中而得到。通过将加氢率控制得较高,能够提高乙烯结构的含量。

[0070] 需要说明的是,本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物中,将对于在共轭二烯单体单元的主链的两端形成聚合物链的形态(例如以1,3-丁二烯作为单体的聚合物的1,4-键合)加氢而成的结构作为乙烯结构,对于其他形态(例如以1,3-丁二烯作为单体的聚合物的1,2-乙烯基键合)加氢而成的结构不包括在乙烯结构中。

[0071] 作为用于形成共轭二烯单体单元的共轭二烯化合物,可以举出但不限于例如1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、1,3-己二烯等。它们可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。这些之中,从单体的获得容易性等实用面的观点出发,优选1,3-丁二烯、异戊二烯,更优选1,3-丁二烯。

[0072] (条件(i)芳香族乙烯基单体单元的含量)

[0073] 本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物可以含有芳香族乙烯基单体单元,从橡胶组合物的断裂强度的方面出发,相对于氢化共轭二烯系聚合物的总量,上述氢化共轭二烯系聚合物中的芳香族乙烯基单体单元的含量优选为2质量%以上、更优选为3质量%以上、进一步优选为5质量%以上。

[0074] 另外,从橡胶组合物的低磁滞损耗性的方面出发,相对于本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的总量,芳香族乙烯基单体单元的含量优选为50质量%以下、更优选为45质量%以下、进一步优选为40质量%以下。

[0075] 需要说明的是,芳香族乙烯基单体单元的含量可以通过后述实施例中记载的方法进行测定,芳香族乙烯基单体的含量可以通过对共轭二烯系聚合物的聚合工序中的芳香族乙烯基化合物的添加时机、添加量、聚合时间进行调整而控制在上述的数值范围。

[0076] 作为形成芳香族乙烯基单体单元的芳香族乙烯基化合物,可以举出但不限于例如苯乙烯、 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1种,也可以将2种以上组合使用。这些之中,从单体的获得容易性等实用面的观点出发,特别优选苯乙烯。

[0077] 本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物中,从橡胶组合物的低磁滞损耗性的方面出发,相对于本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的总质量,芳香族乙烯基单体嵌段(基于芳香族乙烯基化合物的结构单元的长链比例)的含量小于10质量%、优选为7质量%以下、更优选为5质量%以下。橡胶组合物的低磁滞损耗性具有下述优点:在作为轮胎用橡胶利用的情况下有助于轮胎的省油耗性,而且在缓冲橡胶等工业用品用途中,反复变形时的应力变化也很少。

[0078] 本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物中的芳香族乙烯基单体嵌段的含量例如通过对聚合工序中的芳香族乙烯基化合物的添加量或添加的时机、无规化剂的添加量等进行调整而控制在上述数值范围。

[0079] 从降低橡胶组合物的磁滞损耗的方面出发,本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物为无规聚合物。需要说明的是,本说明书中,“无规聚合物”是指,相对于氢化共轭二烯系聚合物的总质量,芳香族乙烯基单体单元的长链比例小于10质量%。此处,长链比例是指某一

结构单元8个以上连续而成的链(长链)相对于该结构单元整体的比例。需要说明的是,本说明书中的“无规聚合物”为使用了两种以上的单体单元的聚合物的情况下,两种以上的单体单元在上述聚合物中可以均匀分布,也可以呈递变状、阶梯状、凸状、或者凹状分布。

[0080] 此处,芳香族乙烯基单体单元的长链比例如下得到:在以氘代氯仿作为溶剂对本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物进行测定而得到的¹H-NMR光谱中,计算出下述的(a)的化学位移S范围的积分值相对于(a)~(c)的各化学位移S范围的积分值的合计的比例,由此得到该长链比例。例如在芳香族乙烯基单体为苯乙烯的情况下,求出(a)的范围的积分值相对于(a)~(c)的各范围的积分值的合计的比例,将该值乘以2.5倍,由此能够计算出苯乙烯的比例。由此能够掌握芳香族乙烯基单体单元的长链比例。

[0081] (a) 芳香族乙烯基单体单元的链8以上: $6.00 \leq S < 6.68$

[0082] (b) 芳香族乙烯基单体单元的链2~7: $6.68 \leq S < 6.89$

[0083] (c) 芳香族乙烯基单体单元的单一链: $6.89 \leq S \leq 8.00$

[0084] 如上所述,从橡胶组合物的低磁滞损耗性的方面出发,本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物为无规聚合物。

[0085] 另外,本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物可以经改性也可以未经改性,从基于橡胶组合物的填充剂成分的增强性和耐磨耗性的方面出发,优选为经改性的无规聚合物。

[0086] 关于改性方法如下文所述,经改性的氢化共轭二烯系聚合物例如可以举出利用改性剂向聚合物的聚合终止末端导入官能团而得到的物质。

[0087] (乙烯结构的量、以及氢化率)

[0088] 本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物为对于共轭二烯系聚合物进行加氢反应而得到的物质的情况下,从含有本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的橡胶组合物的耐臭氧性以及拉伸强度的方面出发,1,4-键合经氢化而成的乙烯结构优选具有1质量%以上、更优选具有2质量%以上、进一步优选具有5质量%以上。另外,作为乙烯结构的上限,尽管取决于氢化前的芳香族乙烯基单体单元的含量、1,2-乙烯基键合量,但从加工性的方面出发,优选为95质量%以下、更优选为90质量%以下。

[0089] 关于本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物中的乙烯结构的量,例如在为以苯乙烯和1,3-丁二烯作为单体而成的聚合物的情况下,可以通过调整苯乙烯与1,3-丁二烯的比例、丁二烯部的1,4-键合与1,2-乙烯基键合的比例、以及加氢率来进行控制。

[0090] 作为增加乙烯结构的量的方法,可以举出:降低苯乙烯比例而提高丁二烯比例的方法、提高丁二烯部的1,4-键合比例的方法、提高氢化率的方法等。

[0091] 反之,通过提高苯乙烯比例而降低丁二烯比例、降低丁二烯部的1,4-键合比例、降低氢化率,可减少乙烯结构的量。

[0092] 例如,在为以1,3-丁二烯作为单体而成的聚合物的情况下,通过聚合而生成1,4-键合和1,2-乙烯基键合;但在对包含这两者的聚合物进行了加氢的情况下,具有1,2-乙烯基键合迅速进行加氢反应而优先被加氢的倾向。因此,为了实现“具有1质量%以上的乙烯结构”,优选通过聚合而形成超过1质量%的1,4-键合后,进行氢化反应直至1,2-乙烯基键合的大部分被消耗、1,4-键合也被氢化了1质量%以上的程度,从而形成1质量%以上的乙烯结构。

[0093] 具体地说,使氢化率的数值比在共轭二烯单体单元的比例中所占的1,2-乙烯基键

合的比例的数值优选高1%以上、更优选高2%以上,但如下文所述在氢化率具有分布的情况下,即使氢化率的数值比1,2-乙烯基键合量的数值小,有时也会使1质量%以上的1,4-键合被氢化。该氢化率(针对共轭二烯部的被加氢的比例)优选为按照具有1质量%以上的乙烯结构的方式使1,4-键合被氢化的氢化率,尽管取决于氢化前的1,2-乙烯基键合量,但氢化率优选为50摩尔%以上、更优选为60摩尔%以上、进一步优选为70摩尔%以上。另外,从充分发挥出后述的氢化率分布的效果的方面出发,本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的氢化率优选为97摩尔%以下、更优选为93摩尔%以下、进一步优选为90摩尔%以下、进一步更优选为88摩尔%以下、最优选为85摩尔%以下。

[0094] 氢化率可以根据进行¹H-NMR测定而得到的光谱的不饱和键部的光谱减少率而计算出,在氢转化率如下所述具有分布时,相当于其平均氢化率。

[0095] (重均分子量)

[0096] 从橡胶组合物的拉伸强度的方面出发,本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的重均分子量(M_w)为 10×10^4 以上、优选为 15×10^4 以上、更优选为 20×10^4 以上。另外,从本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物以及橡胶组合物的加工性的方面出发,氢化共轭二烯系聚合物的重均分子量为 200×10^4 以下、优选为 100×10^4 以下、更优选为 70×10^4 以下。

[0097] (分子量分布)

[0098] 从氢化共轭二烯系聚合物以及橡胶组合物的加工性的方面出发,本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的分子量分布(M_w/M_n)优选为1.1以上、更优选为1.2以上、进一步优选为1.3以上。另外,从橡胶组合物的低磁滞损耗性的方面出发,氢化共轭二烯系聚合物的分子量分布优选为4.0以下、更优选为3.5以下、进一步优选为3.0以下。

[0099] 需要说明的是,重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)可通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0100] (臭氧分解物的分子量分布(氢化率分布))

[0101] 从使加工性、抗冷流性、橡胶组合物的耐臭氧性与拉伸强度高度地平衡的观点出发,本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的氢化率优选具有分布。

[0102] 在氢化共轭二烯系聚合物的氢化率分布狭窄的情况下、即氢化率单一的情况下或针对氢化率的频率分布显示出尖锐的峰的情况下,作为提高橡胶组合物的耐臭氧性、拉伸强度的方法,例如可考虑如国际公开第2014/133097号公报所示提高氢化率的方法,但若氢化率增高,则所得到的氢化共轭二烯系聚合物的门尼粘度会变得过高,加工性趋于劣化。为了确保良好的加工性,可考虑降低分子量,但若降低分子量,则在制成橡胶组合物时会招致拉伸强度降低,因此具有难以兼顾这些物性的倾向。

[0103] 另一方面,在氢化共轭二烯系聚合物的氢化率的分布具有广度的情况下、即针对氢化率的频率分布显示出宽峰的情况下,由于加工性、交联性优异的低氢化率成分与制成橡胶组合物时的耐臭氧性、拉伸特性优异的高氢化率成分共存,因此能够使这些物性高度地平衡。

[0104] 此外,对于氢化率的分布像这样具有广度的氢化共轭二烯系聚合物,与氢化率分布狭窄的氢化共轭二烯系聚合物相比,在以相同的平均氢化率进行比较的情况下,具有橡胶组合物的耐臭氧性更为优异的特征。据认为这是由于,对于如高氢化率成分那样在分子链中具有较多的来自乙烯结构的单元的成分,由于其表面自由能比低氢化率成分低,因此

在将氢化共轭二烯系聚合物制成橡胶组合物时,具有容易偏析至橡胶组合物表面的倾向,将其制成硫化物时,如上述硫化物的保护膜那样发挥作用,具有防止臭氧向硫化物内部的侵入、防止硫化物的劣化的效果。

[0105] 氢化共轭二烯系聚合物的氢化率分布可通过下述方法间接地进行评价。即,通过作为田中等人的方法(Polymer, 22, 1721 (1981))而为人所知的基于臭氧分解的方法,将氢化共轭二烯系聚合物中的双键利用臭氧进行分解,通过GPC(凝胶渗透色谱)对该分解物的分子量分布进行分析,可以利用该方法对氢化共轭二烯系聚合物的氢化率分布进行评价。

[0106] 具体地说,作为本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物,假定其为丁二烯与苯乙烯的无规共聚物的情况下,若共轭二烯系聚合物中的全部双键被加氢,则不存在会由于臭氧分解而被切断的双键,因此,分解物仅为未被切断的聚合物一种。另一方面,若共轭二烯系聚合物未被加氢,则通过丁二烯的1,4-键合进行聚合而成的部分会全部被切断,因此,根据相邻的1,4-键合的长度,会产生1种或复数种包含苯乙烯的分解物、1种或复数种包含苯乙烯和1,2-键合的分解物、以及1种或复数种仅包含1,2-键合的分解物的组合。这种情况下,尽管分解物的分子量分布根据1,4-键合的频率或苯乙烯的无规情况而具有一定程度的广度,但由于整体上低分子量的分解物多,因此广度为1.8左右且不会增大至2.1以上。若氢化共轭二烯系聚合物的氢化率分布宽广,则会包含与上述未被切断的聚合物相近的分解物、以及被微细地切断的分解物这两者,因此臭氧分解物的分子链长的分布也会产生广度,因而臭氧分解物的分子量分布变宽广。

[0107] 在通过上述臭氧分解物的分子量分布对本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的氢化率分布进行评价时,从使本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物以及橡胶组合物的加工性、抗冷流性、橡胶组合物的耐臭氧性与拉伸强度高度地平衡的观点出发,该臭氧分解物的分子量分布为2.1以上、优选为2.2以上、更优选为2.3以上、进一步优选为2.45以上、进一步更优选为2.50以上。

[0108] 臭氧分解物的分子量分布为2.1以上是指本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的氢化率分布具有一定程度的广度,可使本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物以及橡胶组合物的加工性、抗冷流性、橡胶组合物的耐臭氧性与拉伸强度平衡。

[0109] 另外,从充分发挥出橡胶组合物的耐臭氧性、拉伸强度的观点出发,臭氧分解物的分子量分布为6.0以下、优选为5.7以下、更优选为5.5以下、进一步优选为5.0以下、进一步更优选为4.7以下。

[0110] 通过将臭氧分解物的分子量分布设定为6.0以下,不容易包含氢化率极低的成分,能够充分表现出橡胶组合物的耐臭氧性、拉伸强度。

[0111] 氢化共轭二烯系聚合物的分子量分布对于上述臭氧分解物的分子量分布几乎不会造成影响。这是由于本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的芳香族乙烯基单体嵌段小于10质量%,不会通过臭氧分解而被分解的芳香族乙烯基单体嵌段不存在或者较少;并且是由于臭氧分解后的分子链长不会受到臭氧分解前的分子链长的影响。

[0112] 臭氧分解物的分子量分布例如通过对本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的1,2-键合、1,4-键合的分布、氢化率的分布进行调整而控制在上述数值范围。具体地说,可以举出:对1,2-键合、1,4-键合赋予分布的方法;如下文所述对本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物中的氢化率赋予分布的方法;等等。

[0113] 本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物中,从使本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物以及橡胶组合物的加工性、抗冷流性、橡胶组合物的耐臭氧性与拉伸强度高度地平衡的观点出发,通过上述臭氧分解法分解后的利用GPC(凝胶渗透色谱)测定的下述式(I)所表示的臭氧分解物的直至峰顶分子量为止的面积比例S优选为50%以下、更优选为45%以下、进一步优选为40%以下。

[0114] 臭氧分解物的直至峰顶分子量为止的面积比例 $S=A/B \times 100 \cdots (I)$

[0115] A:臭氧分解物的GPC的分子量200至峰顶分子量为止的峰面积

[0116] B:臭氧分解物的GPC的分子量200以上的峰整体的面积

[0117] [氢化共轭二烯系聚合物的制造方法]

[0118] 本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物例如可以通过下述方法来制造:具有使共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物进行聚合的聚合工序、以及将通过聚合工序得到的共轭二烯系聚合物供于加氢反应的氢化工序的方法;或者具有使共轭二烯化合物、乙烯以及芳香族乙烯基化合物进行共聚的聚合工序的方法。

[0119] 为了形成上述乙烯结构,可以进行氢化工序,也可以在聚合工序中使乙烯进行共聚。另外,在聚合工序中使乙烯进行共聚的情况下,也可以进行氢化工序。

[0120] 另外,可以根据需要进行后述的改性工序。

[0121] 在聚合工序中,聚合出重均分子量为 10×10^4 以上 200×10^4 以下、芳香族乙烯基单体嵌段的含量小于10质量%的共轭二烯系聚合物。

[0122] (聚合工序)

[0123] 聚合工序可以通过溶液聚合法实施。溶液中的单体浓度优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上。通过使溶液中的单体浓度为5质量%以上,具有所得到的共轭二烯系聚合物的量增多、成本降低的倾向。另外,溶液中的单体浓度优选为50质量%以下、更优选为30质量%以下。通过使溶液中的单体浓度为50质量%以下,具有溶液粘度更加降低、搅拌效率提高、容易进行聚合的倾向。

[0124] 在聚合工序中进行阴离子聚合的情况下,作为聚合引发剂没有特别限制,优选使用有机锂化合物。

[0125] 作为有机锂化合物,可以举出但不限于例如乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、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。其中优选具有碳原子数2~20的烷基的有机锂化合物,从获得容易性、安全性等方面出发,优选正丁基锂或仲丁基锂。

[0126] 另外,在聚合工序中进行配位聚合的情况下,作为聚合引发剂,优选使用日本特开2020-45500号公报中记载的聚合催化剂组合物。

[0127] 作为使用聚合引发剂进行阴离子聚合或配位聚合来制造共轭二烯系聚合物的方法没有特别限定,可以使用现有公知的方法。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,使例如丁基锂作为聚合引发剂,根据需要在规定的无规化剂的存在下使苯乙烯、1,3-丁二烯、乙烯等进行聚合,由此可以得到目标共轭二烯系聚合物。

[0128] 作为烃系溶剂,优选碳原子数3~8的烃系溶剂。可以举出但不限于例如丙烷、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、乙苯等。

[0129] 这些溶剂可以单独使用1种,也可以将2种以上混合使用。

[0130] 上述无规化剂是指具有共轭二烯系聚合物中的共轭二烯部分的微结构控制(例如丁二烯中的1,2-乙烯基键合、异戊二烯中的3,4-键合的增加等)、或者共轭二烯系聚合物中的单体单元的组成分布的控制(例如苯乙烯丁二烯共聚物中苯乙烯单元、丁二烯单元的无规化)等作用的化合物。

[0131] 作为上述无规化剂没有特别限制,可以从以往作为无规化剂通常使用的公知化合物中选用任意的物质。

[0132] 上述无规化剂可以举出但不限定于例如二甲氧基苯、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、乙二醇二丁醚、乙二醇二甲醚、2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷、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以及叔胺类等。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。

[0133] 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。

[0134] 另外,关于无规化剂的用量,相对于每1摩尔聚合引发剂,优选为0.01摩尔当量以上、更优选为0.05摩尔当量以上。通过使无规化剂的用量相对于每1摩尔聚合引发剂为0.01摩尔当量以上,具有更容易进行无规化的倾向。另外,无规化剂的用量相对于每1摩尔聚合引发剂优选为1000摩尔当量以下、更优选为500摩尔当量以下。通过使无规化剂的用量相对于每1摩尔聚合引发剂为1000摩尔当量以下,具有单体的反应速度的变化减小、无规化变难的情况得到抑制的倾向。

[0135] 关于聚合工序时的反应温度,只要可适宜地进行反应就没有特别限定,通常优选为10°C ~ 130°C、更优选为25°C ~ 110°C。

[0136] (改性工序)

[0137] 此外,本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的制造方法中,在上述聚合工序后可以具有对所得到的共轭二烯系聚合物进行改性的改性工序。

[0138] 在进行改性工序的情况下,优选通过在聚合工序的最后追加共轭二烯化合物而使聚合末端成为共轭二烯单体单元。由此具有可更适宜地进行基于改性剂的反应的倾向。

[0139] 改性工序例如是使通过聚合工序得到的共轭二烯系聚合物的活性末端与具有会与氧化硅和/或炭黑发生相互作用的官能团的化合物发生反应的工序。

[0140] 通过改性工序,能够在共轭二烯系聚合物的聚合终止末端导入会与氧化硅和/或炭黑发生相互作用的官能团,得到聚合终止末端进行了改性的共轭二烯系聚合物。需要说明的是,上述末端是指存在于分子链端部的、除了来自具有碳-碳双键的单体的结构以外的部分。

[0141] 在改性工序中,使通过聚合工序得到的共轭二烯系聚合物的活性末端与具有会与氧化硅和/或炭黑发生相互作用的官能团的化合物发生反应。另外,通过使用在分子中具有会与氧化硅和/或炭黑发生相互作用的官能团的聚合引发剂进行聚合,能够在共轭二烯系聚合物的起始末端导入官能团。也可以进一步根据需要在起始末端以及终止末端这两末端导入官能团。

[0142] 改性反应(下文中也称为“末端改性反应”)中使用的共轭二烯系聚合物只要具有

活性末端即可,聚合起始末端可以未经改性,也可以使聚合起始末端进行了改性。另外,作为具有上述官能团的化合物,只要为具有会与氧化硅和/或炭黑发生相互作用的官能团、且可与共轭二烯系聚合物的聚合活性末端发生反应的化合物就没有特别限定,作为使用了这些共轭二烯系聚合物以及具有官能团的化合物的具体的改性反应,优选使用含有锡原子或氮原子的末端改性剂向共轭二烯系聚合物中导入官能团的方法,更优选使用含有氮原子的末端改性剂向共轭二烯系聚合物中导入官能团的方法。

[0143] 作为上述含有氮原子的末端改性剂,从聚合生产率、高改性率的方面出发,例如可以举出异氰酸酯化合物、异硫氰酸酯化合物、异氰脲酸衍生物、含有氨基的羰基化合物、含有氨基的乙烯基化合物、含有氨基的环氧化合物、含有氨基的烷氧基硅烷化合物、环状脲化合物等作为优选物。特别是从聚合生产率、高改性率、基于填料的增强性的观点出发,更优选为含有氨基的烷氧基硅烷化合物、环状脲化合物。

[0144] 这些改性剂可以单独使用1种、也可以将2种以上进行组合。

[0145] 作为含有氨基的烷氧基硅烷化合物,可以举出但不限于例如2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2,2-二乙氧基-1-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2,2-二甲氧基-1-(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)-1-氮杂-2-硅杂环己烷、2,2-二甲氧基-1-(5-三甲氧基甲硅烷基戊基)-1-氮杂-2-硅杂环庚烷、2,2-二甲氧基-1-(3-二甲氧基甲基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2,2-二乙氧基-1-(3-二乙氧基乙基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2-甲氧基-2-甲基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2-乙氧基-2-乙基-1-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2-甲氧基-2-甲基-1-(3-二甲氧基甲基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2-乙氧基-2-乙基-1-(3-二乙氧基乙基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、三(3-甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)胺、三(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、三(3-甲基二乙氧基甲硅烷基丙基)胺、三(三甲氧基甲硅烷基甲基)胺、三(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)胺、三(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)胺、四[3-(2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、四(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1,3-丙二胺、四(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1,3-双氨基甲基环己烷、以及N1-(3-(双(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)氨基)丙基)-N1-甲基-N3-(3-(甲基(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)氨基)丙基)-N3-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)-1,3-丙二胺。

[0146] 作为环状脲化合物,可以举出但不限于例如1,3-二乙基-2-咪唑啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二丙基-2-咪唑啉酮、1-甲基-3-乙基-2-咪唑啉酮、1-甲基-3-丙基-2-咪唑啉酮、1-甲基-3-丁基-2-咪唑啉酮、1,3-二氢-1,3-二甲基-2H-咪唑-2-酮、1,3-二乙基-2-咪唑啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二丙基-2-咪唑啉酮、1-甲基-3-乙基-2-咪唑啉酮、1-甲基-3-丙基-2-咪唑啉酮、1-甲基-3-丁基-2-咪唑啉酮等。

[0147] 共轭二烯系聚合物的末端改性反应例如可以以溶液反应的形式进行。该溶液反应可以使用包含聚合工序中的聚合反应终止后的未反应单体的溶液来进行,也可以将该溶液中包含的共轭二烯系聚合物分离出,溶解在环己烷等适当的溶剂中之后来进行。另外,末端改性反应可以使用间歇式和连续式中的任意方式、或者它们的组合中的任意方式来进行。此时,末端改性剂的添加方法没有特别限定,可以为统一添加的方法、分次添加的方法、连续添加的方法等中的任意方法。

[0148] 末端改性反应中使用的末端改性剂的量根据反应中使用的末端改性剂的种类适当设定即可,相对于聚合引发剂所具有的参与聚合反应的金属原子,优选为0.1摩尔当量以上、更优选为0.3摩尔当量以上。通过使其为0.1摩尔当量以上,能够使改性反应充分进行,能够与氧化硅、炭黑等填充剂成分适宜地相互作用,能够适宜地改善填充剂成分的分散性。

[0149] 末端改性反应的温度通常与上述聚合反应的温度相同,优选为-20~150℃、更优选为0~120℃、特别优选为20~100℃。改性反应的温度越高,改性后的共轭二烯系聚合物的粘度越趋于降低。另一方面,改性反应的温度越低,越具有聚合活性末端不容易失活的倾向。改性反应的反应时间优选为5秒~1小时、更优选为10秒~45分钟、进一步优选为15秒~30分钟。

[0150] (聚合工序的反应终止)

[0151] 上述氢化共轭二烯系聚合物的制造方法中的聚合工序可以通过该领域中通常使用的反应终止剂的添加而终止。作为这样的反应终止剂,例如可以举出甲醇、乙醇、异丙醇等醇、或者乙酸等具有活性质子的极性溶剂以及它们的混合液、或者这些极性溶剂与己烷、环己烷等无极性溶剂的混合液。

[0152] 关于反应终止剂的添加量,通常相对于阴离子聚合引发剂为同摩尔量或者2倍摩尔量的程度是充分的。

[0153] (加氢工序)

[0154] 在通过也对共轭二烯系聚合物进行加氢来制造本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的情况下,对于加氢的方法、反应条件没有特别限定,可以在公知的方法、公知的条件下进行。

[0155] 通常可以在20~150℃、0.1~10MPa的氢加压下,在氢化催化剂的存在下实施加氢反应。需要说明的是,本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的氢化率可以通过对氢化催化剂的量、种类、氢化反应时的氢压力、反应时间等进行调整来进行控制。

[0156] 作为加氢的反应工艺,间歇式和连续式中的任意方式、或者它们的组合中的任意方式均可使用,为了使本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的臭氧分解物的分子量分布为2.1~6.0,需要对氢化率赋予分布。

[0157] 作为对氢化率分布赋予分布的方法,例如可以举出:得到氢化率不同的复数种氢化共轭二烯系聚合物,进一步将这些复数种氢化共轭二烯系共聚物进行混合的方法;使氢化工序为连续工艺,对实施氢化工序的反应器内的滞留时间分布进行控制的方法;等等。

[0158] 在得到氢化率不同的复数种氢化共轭二烯系聚合物并将它们进行混合的情况下,所得到的氢化共轭二烯系聚合物的氢化率分布HWD可以由下述式(1)来表示。

[0159] [数2]

$$[0160] \quad HWD = \frac{\sum_{i=1}^n H_i^2 w_i}{\sum_{i=1}^n H_i w_i} \cdot \cdot \cdot (1)$$

[0161] 上述式(1)中,n表示具有不同的氢化率的氢化共轭二烯系聚合物的总成分数, w_i 表示其中具有特定的氢化率 H_i 的氢化共轭二烯系聚合物在全部氢化共轭二烯系聚合物中所占的质量分数。

[0162] 尽管所得到的氢化共轭二烯系聚合物的氢化率分布HWD以及臭氧分解物的分子量分布也取决于其微结构、基准氢化率、复数种氢化共轭二烯系聚合物的混合比例,但在例如对苯乙烯含量被设为8质量%、1,2-乙炔基键含量被设为40%的共轭二烯系聚合物进行氢化,并将具有相对于基准氢化率在高氢化侧以及低氢化侧分别进行了20%氢化率变化而得到的氢化率的氢化共轭二烯系聚合物按照分别为相同量的比例进行混合的情况下,氢化率分布HWD为1.02~1.1,臭氧分解物的分子量分布为2.2~4.5左右。另外,在对与上述相同的共轭二烯系聚合物进行氢化,并将具有相对于基准氢化率在高氢化侧以及低氢化侧分别进行了10%氢化率变化而得到的氢化率的氢化共轭二烯系聚合物按照分别为相同量的比例进行混合的情况下,氢化率分布HWD为1.005~1.02、臭氧分解物的分子量分布为2.1~3.5左右。通过采用氢化率分布变宽的方法,可将氢化共轭二烯系聚合物的臭氧分解物的分子量分布控制在2.1~6.0。通过使上述氢化率分布HWD为1.005以上、将氢化共轭二烯系聚合物的臭氧分解物的分子量分布控制在2.1~6.0的数值范围,具有得到抗冷流性、耐臭氧性与拉伸强度高度地平衡的氢化共轭二烯系聚合物的倾向。

[0163] 在通过连续工艺实施氢化工序的情况下,可通过调整溶液粘度、反应器内的溶液量、搅拌条件,或者改变共轭二烯系聚合物向连续氢化反应器中的供给口数而使由共轭二烯系聚合物通过的流路发生变化,由此对反应时间分布(滞留时间分布)进行调整,从而能够对所生成的氢化共轭二烯系聚合物的氢化率的分布宽度进行控制。

[0164] 作为反应时间分布(滞留时间分布)的指标,有将混合的程度以假定容积相等的N个完全混合槽串联连结的完全混合槽列模型来表示时的N值。优选使N值减小而接近于完全混合,具体地说,通过降低溶液粘度、提高搅拌转速、降低液面的高度(H)相对于反应器直径(D)之比即H/D的值等方式可减小N的值,由此可以接近于完全混合。

[0165] 更具体地说,在通过连续工艺实施氢化工序的情况下,通过将在完全混合槽列模型中通过脉冲响应法对反应器内的滞留时间分布进行拟合时的完全混合槽列数N设为1.0~2.5,能够使所生成的氢化共轭二烯系聚合物的氢化率的分布宽度变宽,能够将氢化共轭二烯系聚合物的臭氧分解物的分子量分布控制在2.1~6.0的数值范围,得到使抗冷流性、耐臭氧性与拉伸强度高度地平衡的氢化共轭二烯系聚合物。

[0166] 除了上述方法以外,作为调整反应时间分布、使氢化率的分布宽度变宽的方法,例如可以举出(1)、(2)的方法。

[0167] (1)的方法:在进行氢化工序的反应器中从对置的方向供给氢和共轭二烯系聚合物的方法。

[0168] (2)的方法:分别从复数个位置供给氢和/或共轭二烯系聚合物的方法。

[0169] 上述(1)的方法的情况下,例如可以举出下述方法等作为用于使反应时间分布变宽以使氢化率分布变宽的更优选的方法,该方法中,从上述搅拌槽型反应器的槽上部供给共轭二烯系聚合物溶液和加氢催化剂,从搅拌槽型反应器的槽底部连续地供给氢的同时进行搅拌,通过连续的供给从搅拌槽型反应器的槽底部挤出。

[0170] 上述(2)的方法的情况下,例如可以举出下述方法等作为优选的方法,该方法中,在使反应时间分布变宽的加氢的连续反应工艺中,设置复数个将共轭二烯系聚合物供给至反应器中的供给口,从反应器上部连续地供给聚合物总量的80%,从反应器中部连续地供给总量的20%,从反应器下部连续地取出氢化反应后的聚合物总量。

[0171] 上述(1)、(2)的方法的情况下,上述完全混合槽列模型的N值尽管也取决于进行该氢化反应的反应器的L/D(L:反应器的高度、D:反应器的直径)、搅拌桨的形状及转速、溶液粘度,但该值为1.0~1.8左右,所得到的氢化共轭二烯系聚合物的臭氧分解物的分子量分布尽管也取决于微结构、基准氢化率等,但为约2.3~6.0左右。

[0172] 此外,在上述氢化工序的连续工艺中,可以采用下述方法:使用搅拌槽型反应器,将共轭二烯系聚合物溶液和均相加氢催化剂、以及氢连续地供给至搅拌槽型反应器的槽底部同时进行搅拌,由此填满搅拌槽型反应器内部,并且通过这些聚合物溶液、加氢催化剂以及氢的连续供给而从搅拌槽型反应器的槽上部挤出氢化共轭二烯系聚合物。

[0173] 作为使氢化反应的反应时间分布变宽的搅拌条件的具体方法,可以举出:使用搅拌槽型反应器并利用搅拌机剧烈进行混合的形式的作为返向混流反应器的方法、优选作为完全混合型反应器使用的方法等。根据该方法,能够减小利用完全混合槽列表示加氢的连续反应工艺时的N数,能够扩大反应时间分布、得到氢化率分布宽的氢化共轭二烯系聚合物。

[0174] 作为计算完全混合槽列数N的拟合,例如可以使用化学工程便览中记载的脉冲响应法、阶跃响应法等公知的方法。

[0175] 作为氢化催化剂,通常可以使用包含元素周期表4~11族金属中的任一元素的化合物。例如可以使用包含Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt原子的化合物作为氢化催化剂。作为更具体的氢化催化剂,可以举出:Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re等的茂金属化合物;使Pd、Ni、Pt、Rh、Ru等金属负载于碳、氧化硅、氧化铝、硅藻土等载体而成的负载型非均相催化剂;将Ni、Co等金属元素的有机盐或乙酰丙酮盐与有机铝等还原剂组合而成的均相齐格勒型催化剂;Ru、Rh等的有机金属化合物或络合物;吸收有氢的富勒烯、碳纳米管等。

[0176] 这些之中,从在惰性有机溶剂中能够以均相进行氢化反应的方面出发,优选包含Ti、Zr、Hf、Co、Ni中的任一种元素的茂金属化合物。进一步优选包含Ti、Zr、Hf中的任一种元素的茂金属化合物。

[0177] 氢化催化剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0178] 得到氢化共轭二烯系聚合物的优选方法为下述方法:进行溶液聚合,直接使用所得到的聚合物溶液进行改性处理,接着根据需要供于氢化工序。另外,由于氢化反应通常会使得溶液粘度上升,因此根据所应用的工艺,也可以在氢化工序之前增加利用溶剂进行稀释而预先降低溶液粘度的工序。

[0179] (脱溶剂工序)

[0180] 关于氢化共轭二烯系聚合物,由上述得到的聚合物溶液中除去溶剂,分离出聚合物而得到氢化共轭二烯系聚合物。

[0181] 作为分离出氢化共轭二烯系聚合物的方法,例如可以举出汽提等公知的脱溶剂方法、以及通过使用脱水挤出机、干燥挤出机、输送机的热处理等干燥操作来进行的方法。

[0182] [橡胶组合物]

[0183] 本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物可通过与其他聚合物、填充剂成分、增塑剂成分、交联剂成分等进行组合而制成具有所期望的特性的橡胶组合物。

[0184] 作为其他聚合物,可以举出但不限于例如天然橡胶(NR)、异戊二烯橡胶(IR)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)等。它们可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0185] 填充剂成分出于橡胶增强的目的而混配在橡胶组合物中,可以举出但不限于例如氧化硅、碳酸钙、云母、氢氧化铝、氧化镁、氢氧化镁、粘土、滑石、氧化铝、氧化钛、云母等白色填充剂(无机填充剂)、炭黑等。它们可以单独使用一种,也可以合用两种以上。特别优选氧化硅、炭黑。

[0186] 从橡胶组合物的拉伸强度的方面出发,相对于包含本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物以及其他聚合物的橡胶成分100质量份,填充剂的含量优选为30质量份以上、更优选为50质量份以上。另外,作为填充剂使用氧化硅的情况下,从加工性、低磁滞损耗性的方面出发,氧化硅的含量优选为120质量份以下、更优选为100质量份以下。

[0187] 作为氧化硅没有特别限定、例如可以举出干式法氧化硅(无水氧化硅)、湿式法氧化硅(含水氧化硅)等,出于硅烷醇基多的理由,优选湿式法氧化硅。

[0188] 关于氧化硅的氮吸附比表面积(N_2SA),从橡胶组合物的耐磨耗性的方面出发优选为 $60m^2/g$ 以上、更优选为 $120m^2/g$ 以上,从橡胶组合物的低油耗性的方面出发优选为 $300m^2/g$ 以下、更优选为 $200m^2/g$ 以下。需要说明的是,氧化硅的氮吸附比表面积是依据ASTM D3037-81通过BET法测定的值。

[0189] 作为炭黑,可以举出但不限于例如SAF、ISAF、HAF、MAF、FEF、SRF、GPF、APF、FF、CF、SCF以及ECF之类的炉黑(炉法炭黑);乙炔黑(乙炔炭黑);FT以及MT之类的热裂黑(热裂法炭黑);EPC、MPC以及CC之类的槽黑(槽法炭黑);石墨等。这些物质可以单独使用1种、也可以将2种以上组合使用。

[0190] 炭黑的氮吸附比表面积(N_2SA)通常为 $5\sim 200m^2/g$,从橡胶组合物的耐磨耗性的方面出发优选为 $30m^2/g$ 以上、更优选为 $50m^2/g$ 以上,并且从橡胶组合物的低油耗性的方面出发优选为 $150m^2/g$ 以下、更优选为 $120m^2/g$ 以下。炭黑的氮吸附比表面积依据ASTM D4820-93进行测定。

[0191] 另外炭黑的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收量通常为 $5\sim 300mL/100g$,优选下限为 $80mL/100g$ 以上、上限为 $180mL/100g$ 以下。炭黑的DBP吸收值依据ASTM D2414-93进行测定。

[0192] 氧化硅优选与硅烷偶联剂合用。

[0193] 作为硅烷偶联剂,可以使用以往公知的物质。可以举出但不限于例如双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)四硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)三硫化物、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三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四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫化物、3-三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯单硫化物等硫化物系硅烷偶联剂;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等巯基系化合物;乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基系硅烷偶联剂;3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷等氨基系硅烷偶联剂; γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷等环氧丙氧基系硅烷偶联剂;3-硝基丙基三甲氧基硅烷、3-硝

基丙基三乙氧基硅烷等硝基系硅烷偶联剂;3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、2-氯乙基三甲氧基硅烷、2-氯乙基三乙氧基硅烷等氯系硅烷偶联剂。

[0194] 需要说明的是,硅烷偶联剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。特别是从基于硅烷偶联剂的偶联效果、加工性、成本的方面出发,优选硫化物系硅烷偶联剂,更优选双(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)二硫化物。

[0195] 从橡胶组合物的低油耗性、耐磨耗性的方面出发,相对于氧化硅100质量份,硅烷偶联剂的含量优选为3质量份以上、更优选为5质量份以上。另外,从橡胶组合物的加工性、成本的方面出发,相对于氧化硅100质量份,硅烷偶联剂的含量优选为15质量份以下、更优选为10质量份以下。

[0196] 作为增塑剂成分,可以举出但不限于例如填充油、上述其他聚合物以外的树脂、抗氧化剂、蜡、硬脂酸、硫化促进剂等。它们可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0197] 作为填充油,可以举出但不限于例如芳香族系矿物油(粘度比重常数(V.G.C.值)0.900~1.049)、环烷烃系矿物油(V.G.C.值0.850~0.899)、链烷烃系矿物油(V.G.C.值0.790~0.849)等。

[0198] 填充油的多环芳香族含量优选小于3质量%、更优选小于1质量%。填充油的多环芳香族含量可以依据英国石油学会346/92法进行测定。另外,填充油的芳香族化合物含量(CA)优选为20质量%以上。填充油可以单独使用1种、也可以将2种以上组合使用。

[0199] 从门尼粘度的方面出发,相对于橡胶成分100质量份,填充油的含量优选为5质量份以上、更优选为10质量份以上。另外,从橡胶组合物的低磁滞损耗性、硬度的方面出发,相对于橡胶成分100质量份,填充油的含量优选为50质量份以下、更优选为40质量份以下。

[0200] 作为树脂,可以举出但不限于例如C5系石油树脂、C9系石油树脂、苯并呋喃茛茀树脂、茛茀树脂、酚系树脂、 α -甲基苯乙烯和/或苯乙烯的共聚物等。

[0201] 这些树脂可以单独使用一种,也可以合用两种以上。尤其是优选苯并呋喃茛茀树脂、酚系树脂(特别是萘烯酚树脂)、 α -甲基苯乙烯和/或苯乙烯的共聚物,更优选 α -甲基苯乙烯以及苯乙烯的共聚物。

[0202] 从橡胶组合物的湿地抓地性能的方面出发,相对于橡胶成分100质量份,树脂的含量优选为1质量份以上、更优选为3质量份以上。另外,从橡胶组合物的低磁滞损耗性的方面出发,相对于橡胶成分100质量份,树脂的含量优选为20质量份以下、更优选为10质量份以下。

[0203] 作为抗氧化剂,可以举出但不限于例如苯基- α -萘胺等萘胺系抗氧化剂;辛基化二苯胺、4,4'-双(α,α' -二甲基苄基)二苯胺等二苯胺系抗氧化剂;N-苯基-N'-异丙基对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺、N,N'-二-2-萘基对苯二胺等对苯二胺系抗氧化剂;2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉的聚合物等喹啉系抗氧化剂;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、苯乙烯化苯酚等单酚系抗氧化剂;四-[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯]甲烷等双酚、三酚、多酚系抗氧化剂等。

[0204] 这些成分可以单独使用1种,也可以将两种以上组合使用。尤其是优选对苯二胺系抗氧化剂、更优选N-苯基-N'-异丙基对苯二胺。

[0205] 相对于橡胶成分100质量份,抗氧化剂的含量优选为0.1~5质量份、更优选为0.2~4质量份。

[0206] 作为蜡,可以举出但不限于例如石蜡、微晶蜡等石油系蜡;植物系蜡、动物系蜡等天然系蜡;乙烯、丙烯等的聚合物等合成蜡等。

[0207] 这些蜡可以单独使用一种,也可以合用两种以上。尤其是优选石油系蜡、更优选石蜡。

[0208] 相对于橡胶成分100质量份,蜡的含量优选为0.1~5质量份、更优选为0.2~4质量份。

[0209] 作为硬脂酸,可以使用现有公知的物质,可以举出但不限于例如日油株式会社、NOF公司、花王株式会社、和光纯药工业株式会社、千叶脂肪酸株式会社等的产品。它们可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0210] 相对于橡胶成分100质量份,硬脂酸的含量优选为0.1~5质量份、更优选为0.2~4质量份。

[0211] 作为硫化促进剂,可以举出但不限于例如2-巯基苯并噻唑、二苯并噻唑基二硫化物、N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺等噻唑系硫化促进剂;四甲基秋兰姆单硫化物、四甲基秋兰姆二硫化物等秋兰姆系硫化促进剂;N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-氧化乙烯-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-氧化乙烯-2-苯并噻唑次磺酰胺、N,N'-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺等次磺酰胺系硫化促进剂;二苯基胍、二邻甲苯基胍、邻甲苯基双胍等胍系硫化促进剂。

[0212] 这些成分可以单独使用一种,也可以合用两种以上。特别是出于更适宜地得到本实施方式的效果的理由,优选次磺酰胺系硫化促进剂,更优选N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺。另外,还优选进一步合用胍系硫化促进剂。

[0213] 相对于橡胶成分100质量份,硫化促进剂的含量优选为0.1~5质量份、更优选为0.2~4质量份。

[0214] 作为交联剂成分,可以根据目的适宜地选择,可以举出但不限于例如硫系交联剂、有机过氧化物系交联剂、无机交联剂、多元胺交联剂、树脂交联剂、含硫化合物系交联剂、脞-亚硝基胺系交联剂等。它们可以单独使用一种,也可以合用两种以上。特别是出于更适宜地得到本实施方式的效果的理由,优选硫系交联剂、更优选硫。关于本实施方式的橡胶组合物中的交联剂的含量,相对于橡胶成分100质量份优选为0.1质量份以上20质量份以下。优选为0.1质量份以上、更优选为0.5质量份以上、进一步优选为1.5质量份以上。另外,优选为20质量份以下、更优选为5质量份以下、进一步优选为3质量份以下。由此可更适宜地得到本实施方式的效果。

[0215] 本实施方式的橡胶组合物中也可以合用硫化促进剂。

[0216] 作为上述硫化促进剂,可以举出例如胍系、醛-胺系、醛-氨系、噻唑系、次磺酰胺系、硫脲系、秋兰姆系、二硫代氨基甲酸酯系、黄原酸酯系等的化合物。

[0217] 另外,本实施方式的橡胶组合物中,除了上述各种成分以外,还可以含有其他软化剂以及填充剂、耐热稳定剂、抗静电剂、耐候稳定剂、抗老化剂、着色剂、润滑剂等各种添加剂。

[0218] 作为其他软化剂,可以使用公知的软化剂。作为其他填充剂,例如可以举出碳酸钙、碳酸镁、硫酸铝、硫酸钡。作为上述耐热稳定剂、抗静电剂、耐候稳定剂、抗老化剂、着色剂、润滑剂,分别可以使用公知的材料。

[0219] (橡胶组合物的制造方法)

[0220] 含有本实施方式的氢化共轭二烯系聚合物的橡胶组合物可通过一般的方法制造。例如可以通过将各成分利用班伯里混炼机、捏合机、开炼机等进行混炼,其后进行硫化的方法等来制造。

[0221] 实施例

[0222] 以下举出具体的实施例和比较例更详细地说明本实施方式,但本发明并不受以下的实施例和比较例的任何限定。

[0223] 实施例和比较例中的各种物性通过以下所示的方法进行测定,进一步通过后述的方法进行评价。

[0224] [物性测定方法]

[0225] (共轭二烯系聚合物的键合苯乙烯量)

[0226] 将氢化前的试样100mg用氯仿溶解成100mL,作为测定样品。根据基于苯乙烯的苯基的紫外线吸收波长(254nm附近)的吸收量来测定相对于作为试样的共轭二烯系聚合物100质量%的键合苯乙烯量(质量%)。

[0227] 作为测定装置使用岛津制作所制造的分光光度计“UV-2450”。

[0228] (共轭二烯系聚合物的丁二烯部分的1,2-乙烯基键合量)

[0229] 将氢化前的试样50mg溶解在二硫化碳10mL中,作为测定样品。

[0230] 使用溶液皿,在 $600 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 的范围测定红外光谱,根据规定波数下的吸光度,按照Hampton方法(R.R.Hampton, Analytical Chemistry 21, 923(1949)中记载的方法)的计算式,求出丁二烯部分的微结构、即1,2-乙烯基键合量(mol%)。作为测定装置,使用日本分光公司制造的傅利叶变换红外分光光度计“FT-IR230”。

[0231] (氢化共轭二烯系聚合物以及臭氧分解物的重均分子量(Mw)和分子量分布)

[0232] 使用连接有3根以聚苯乙烯系凝胶作为填充剂的柱的GPC测定装置,测定色谱图,基于使用标准聚苯乙烯的校正曲线求出氢化共轭二烯系聚合物以及臭氧分解物的重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)。

[0233] 需要说明的是,关于氢化共轭二烯系聚合物的臭氧分解物的分子量分布(Mw/Mn),以聚苯乙烯换算的分子量为200以上的范围作为对象。

[0234] 具体的测定条件如下所示。

[0235] 将20 μL 的下述测定用液注入到GPC测定装置中,进行测定。

[0236] <测定条件>

[0237] 洗脱液:加入有5mmol/L的三乙胺的四氢呋喃(THF)

[0238] 保护柱:东曹公司制造的商品名“TSKguardcolumn SuperH-H”

[0239] 分离柱:东曹公司制造的商品名“TSKgel SuperH5000”、“TSKgel SuperH6000”、“TSKgel SuperH7000”依序连结而成的柱。

[0240] 烘箱温度:40 $^{\circ}\text{C}$

[0241] 流量:0.6mL/分钟

[0242] 检测器:RI检测器(东曹公司制造的商品名“HLC8020”)

[0243] 测定溶液:将测定用的试样10mg溶解在20mL的THF中而得到的测定溶液

[0244] <氢化共轭二烯系聚合物的臭氧分解物的制造方法>

[0245] 将氢化共轭二烯系聚合物100mg溶解在二氯甲烷100mL中,一边将所得到的样品溶液在-30℃进行冷却,一边使利用臭氧发生器进行了调整的臭氧(O₃)浓度为2%的氧以150mL/分钟通过样品溶液,使从样品溶液中出来的气体通过检测液(在3%碘化钾水溶液75mL中滴加6滴3%淀粉水溶液而成的溶液)。在检测液变色成黄色后1分钟后,停止氧的流入,得到臭氧化物的样品溶液。

[0246] 将所得到的臭氧化物的样品溶液一边在氮气气氛下在-30℃进行冷却,一边以6mL/分钟的速度滴加至混合有氢化铝锂0.5g的二乙醚50mL中,其后使样品溶液在50℃回流15分钟进行还原反应。接着,一边在-30℃进行冷却一边将纯水3mL以3mL/分钟的速度滴加至样品溶液中进行水解,进一步添加碳酸钾3g进行盐析、过滤,使用蒸发器将所得到的滤液的溶剂除去,由此得到氢化共轭二烯系聚合物的臭氧分解物。

[0247] (氢化共轭二烯系聚合物的臭氧分解物的直至峰顶分子量为止的面积比例S)

[0248] 根据通过上述臭氧分解法进行分解后的GPC(凝胶渗透色谱),利用下述式(I)计算出臭氧分解物的直至峰顶分子量为止的面积比例S,按下述指标对该值进行评价。

[0249] ○:由式(I)计算出的面积比例S为40%以下

[0250] ×:由式(I)计算出的面积比例S大于40%

[0251] 臭氧分解物的直至峰顶分子量为止的面积比例 $S = A/B \times 100 \dots (I)$

[0252] A:臭氧分解物的GPC的分子量200至峰顶分子量为止的峰面积

[0253] B:臭氧分解物的GPC的分子量200以上的峰整体的面积

[0254] (氢化共轭二烯系聚合物的加氢率)

[0255] 通过¹H-NMR测定得到加氢前的共轭二烯系聚合物的不饱和键部的积分值。接着向氢化反应后的反应液中添加大量的甲醇,由此使氢化共轭二烯系聚合物沉淀来进行回收。接着将氢化共轭二烯系聚合物用丙酮提取,将氢化共轭二烯系聚合物真空干燥。将其用作¹H-NMR测定的样品,对加氢率进行测定。测定条件如下所述。

[0256] <测定条件>

[0257] 测定设备:JNM-LA400(JEOL制)

[0258] 溶剂:氘代氯仿

[0259] 测定样品:对聚合物进行加氢之前和之后的提取品

[0260] 样品浓度:50mg/mL

[0261] 观测频率:400MHz

[0262] 化学位移基准:TMS(四甲基硅烷)

[0263] 脉冲延迟:2.904秒

[0264] 扫描次数:64次

[0265] 脉冲宽度:45°

[0266] 测定温度:26℃

[0267] (氢化共轭二烯系聚合物的苯乙烯嵌段量)

[0268] 将苯乙烯结构单元8个以上连结成的链作为苯乙烯嵌段,如下求出苯乙烯嵌段量。以氘代氯仿作为溶剂,对橡胶状聚合物在400MHz的¹H-NMR光谱进行测定。根据上述光谱求出下述(X)在各化学位移范围的积分值比例,求出橡胶状聚合物中包含的苯乙烯嵌段量。

[0269] 苯乙烯链8以上: $6.00 \leq X < 6.68$

- [0270] (氢化共轭二烯系聚合物的乙烯结构量)
- [0271] 使用氢化共轭二烯系聚合物,通过¹H-NMR测定对氢化共轭二烯系聚合物的乙烯结构量进行测定。条件如下所述。
- [0272] <测定条件>
- [0273] 测定设备:JNM-LA400(JEOL制)
- [0274] 溶剂:氘代氯仿
- [0275] 测定样品:氢化共轭二烯系聚合物
- [0276] 样品浓度:50mg/mL
- [0277] 观测频率:400MHz
- [0278] 化学位移基准:TMS(四甲基硅烷)
- [0279] 脉冲延迟:2.904秒
- [0280] 扫描次数:64次
- [0281] 脉冲宽度:45°
- [0282] 测定温度:26°C
- [0283] (氢化共轭二烯系聚合物的改性率)
- [0284] 通过柱吸附GPC法对后述的实施例和比较例的氢化共轭二烯聚合物的改性率进行如下测定。
- [0285] 利用经含有氮原子的官能团改性的共轭二烯聚合物被柱吸附的特性进行测定。
- [0286] 根据将包含试样和低分子量内标聚苯乙烯的试样溶液利用聚苯乙烯系柱进行测定而得到的色谱图与利用氧化硅系柱进行测定而得到的色谱图的差量来测定氧化硅系柱上的吸附量,求出改性率。
- [0287] 具体地说如以下所示。
- [0288] <试样溶液的制备>:
- [0289] 将测定用试样10mg和标准聚苯乙烯5mg溶解在20mL的THF(四氢呋喃)中,作为试样溶液。
- [0290] <使用聚苯乙烯系柱的GPC测定条件>:
- [0291] 使用加入有5mmol/L的三乙胺的THF作为洗脱液,将试样溶液20μL注入到装置中,进行测定。关于柱,使用保护柱:东曹公司制造的商品名“TSKguardcolumn SuperH-H”、柱:东曹公司制造的商品名“TSKgel SuperH5000”、“TSKgel SuperH6000”、“TSKgel SuperH7000”。在柱箱温度40°C、THF流量0.6mL/分钟的条件使用RI检测器(东曹公司制造HLC8020)进行测定,得到色谱图。
- [0292] <使用氧化硅系柱的GPC测定条件>:
- [0293] 使用东曹公司制造的商品名“HLC-8320GPC”,使用THF作为洗脱液,将试样溶液50μL注入到装置中,在柱箱温度40°C、THF流量0.5mL/分钟的条件使用RI检测器得到色谱图。关于柱,将商品名“Zorbax PSM-1000S”、“PSM-300S”、“PSM-60S”连接使用,在其前段连接作为保护柱的商品名“DIOL 4.6×12.5mm5micron”来进行使用。
- [0294] <改性率的计算方法>:
- [0295] 将使用聚苯乙烯系柱的色谱图的峰面积整体设为100,将试样的峰面积设为P1,将标准聚苯乙烯的峰面积设为P2,将使用氧化硅系柱的色谱图的峰面积整体设为100,将试样

的峰面积设为P3,将标准聚苯乙烯的峰面积设为P4,由下式求出改性率(%)。

[0296] 改性率(%) = $[1 - (P2 \times P3) / (P1 \times P4)] \times 100$

[0297] (上述式中, $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$)

[0298] [特性评价方法]

[0299] (氢化共轭二烯系聚合物的门尼粘度(ML))

[0300] 使用门尼粘度计(上岛制作所制造的商品名“VR1132”),依据ISO 289测定门尼粘度。将试样在100℃预热1分钟后,使L型转子以2rpm旋转,对4分钟后的扭矩进行测定,得到门尼粘度($ML_{(1+4)}$)。

[0301] (氢化共轭二烯系聚合物的抗冷流性)

[0302] 将加热至60℃的试样填充在尺寸为长边210mm、短边105mm、深度200mm的长方体形容器中,用料筒施加10秒3.5MPa的压力进行压缩,得到长方体的成型体。使用所得到的成型体,在外部气温25℃、湿度50%的条件下施加5kg的负荷,根据放置72小时后的厚度(H72)由下式计算出上述厚度的变化率(%),进一步计算出厚度的变化指数。

[0303] 厚度的变化率(%) = $(H0 - H72) \times 100 / H0$

[0304] 厚度的变化指数 = (作为基准的氢化共轭二烯系聚合物的厚度的变化率) ÷ (作为评价对象的氢化共轭二烯系聚合物的厚度的变化率) × 100

[0305] H0表示刚成型后的试样的厚度。

[0306] 厚度的变化率以及厚度的变化指数越小,表示保管中的试样的冷流越小、处理性越优异。

[0307] 利用下述指标对作为评价对象的氢化共轭二烯系聚合物的厚度的变化指数进行评价。

[0308] (关于作为基准的氢化共轭二烯系聚合物,参照下述表1)

[0309] ◎:厚度的变化指数为140以上

[0310] ○:厚度的变化指数为120以上且小于140

[0311] △:厚度的变化指数为80以上且小于120

[0312] ×:厚度的变化指数小于80

[0313] [氢化共轭二烯系聚合物的制造]

[0314] (氢化催化剂的制备)

[0315] 在后述的实施例和比较例中,通过下述方法制备用于制造氢化共轭二烯系聚合物的氢化催化剂。

[0316] 将经干燥和精制后的环己烷1L投入到进行了氮气置换的反应容器中,添加双(η 5-环戊二烯)二氯化钛100mmol,一边充分进行搅拌一边添加包含三甲基铝200mmol的正己烷溶液,在室温反应约3天,得到氢化催化剂。

[0317] (实施例1:氢化共轭二烯系聚合物A1的制造)

[0318] 在进行了氮气置换的内容积40L的高压釜反应器中投入环己烷22000g、四氢呋喃(THF)30mmol、2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷7.0mmol、苯乙烯450g、1,3-丁二烯2550g。将反应器内容物的温度调整为43℃,其后添加包含正丁基锂40.0mmol的环己烷溶液引发聚合,在隔热条件下实施聚合。

[0319] 在反应温度达到峰值后2分钟后,加入作为改性剂的2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧

基甲硅烷基)丙基)-1,2-氮杂硅环戊烷8.0mmol,与聚合物的活性位点反应20分钟。其后在该聚合物溶液中添加作为反应终止剂的甲醇8.0mmol,得到加氢前的共轭二烯系聚合物溶液。

[0320] 在后续的氢化反应工序中使用下述反应器:其具备转速为114rpm的旋转式搅拌机,容量为40L,L/D(L:反应器的高度、D:反应器的直径)为2.2,在顶部和底部各具有3个喷嘴(分别为顶部的喷嘴A和喷嘴B以及喷嘴C、底部的喷嘴D和喷嘴E以及喷嘴F),进一步在反应器的中央侧部具有1个喷嘴(为喷嘴G)。

[0321] 将反应器的温度调整为90℃,其后从反应器顶部的喷嘴A以聚合物量为1.7kg/h的速度供给上述得到的共轭二烯系聚合物溶液(聚合物浓度12质量%),进一步向上述聚合物溶液中添加相对于投入单体量以钛基准计为100ppm的如上述那样制备的氢化催化剂,按照反应器内的液面水平达到60%的方式进行调整,同时从反应器下部的喷嘴D排出。此时,聚合物的平均滞留时间 τ 为70分钟、H/D(H:液面的高度、D:反应器的直径)为1.3。

[0322] 其后,将氢按照成为0.6MPa的方式从反应器下部的喷嘴E瞬时导入至反应器内,立即停止供给。之后每隔10分钟对于从反应器的排出喷嘴D流出的聚合物进行采样,对氢化率进行测定。

[0323] 基于脉冲响应法将所得到的氢化率的结果相对于平均滞留时间 τ 作图,利用下述式(2)进行拟合,结果作为完全混合槽数的N得到了1.1这样的近似值。

[0324] [数3]

$$[0325] \quad F(\tau) = 1 - e^{-N\tau} \sum_{n=1}^N \frac{(N\tau)^{n-1}}{(n-1)!} \dots (2)$$

[0326] 在上述反应器条件下按照成为0.6MPa的方式连续地供给氢,进行氢化反应。

[0327] 接着,在所得到的氢化共轭二烯系聚合物溶液中添加作为抗氧化剂的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)-丙酸正十八烷基酯12.6g、以及4,6-双(辛硫基甲基)-邻甲酚3.0g。其后将利用作为pH调节剂的氨调整为pH8.5(利用玻璃电极法测定的80℃的pH、以下相同)的水溶液(温度:80℃)加入到脱溶剂槽中,进一步将上述氢化共轭二烯系聚合物溶液加入到脱溶剂槽中(相对于聚合物溶液100质量份,水溶液为200质量份的比例),在脱溶剂槽的液相(温度:95℃)通过2小时的汽提(蒸气温度:190℃)进行脱溶剂。其后利用干燥机使残留的水干燥,得到氢化共轭二烯系聚合物A1。

[0328] 将氢化共轭二烯系聚合物A1的分析值示于下述表3。

[0329] (比较例1:氢化共轭二烯系聚合物A1'的制造)

[0330] 在进行了氮气置换的内容积40L的高压釜反应器中投入环己烷22000g、四氢呋喃(THF)30mmol、2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷7.0mmol、苯乙烯450g、1,3-丁二烯2550g。将反应器内容物的温度调整为43℃后,添加包含正丁基锂40.0mmol的环己烷溶液引发聚合,在隔热条件下实施聚合。

[0331] 在反应温度达到峰值后2分钟后,加入作为改性剂的2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)-1,2-氮杂硅环戊烷8.0mmol,与共轭二烯系聚合物的活性位点反应20分钟。其后在该共轭二烯系聚合物溶液中添加作为反应终止剂的甲醇8.0mmol,得到加氢前的

共轭二烯系聚合物溶液。

[0332] 在后续的氢化反应工序中使用具备转速为114rpm的旋转式搅拌机、容量为40L、L/D为2.2的反应器。将反应器的温度调整为90℃后,将上述得到的共轭二烯系聚合物溶液(聚合物浓度12质量%)的总量填充到反应器中,进一步向上述共轭二烯系聚合物溶液中添加相对于投入单体量以钛基准计为100ppm的如上述那样制备的氢化催化剂,一边按照成为0.6MPa的方式向反应器内填充氢,一边进行70分钟的氢化反应。接着,在所得到的聚合物溶液中添加作为抗氧化剂的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)-丙酸正十八烷基酯12.6g、以及4,6-双(辛硫基甲基)-邻甲酚3.0g,其后将利用作为pH调节剂的氨调整为pH8.5(利用玻璃电极法测定的80℃的pH、以下相同)的水溶液(温度:80℃)加入到脱溶剂槽中,进一步将上述氢化共轭二烯系聚合物溶液加入到脱溶剂槽中(相对于聚合物溶液100质量份,水溶液为200质量份的比例),在脱溶剂槽的液相(温度:95℃)通过2小时的汽提(蒸气温度:190℃)进行脱溶剂。其后利用干燥机使残留的水干燥,得到氢化共轭二烯系聚合物A1'。

[0333] 将氢化共轭二烯系聚合物A1'的分析值示于表3。

[0334] (实施例2:氢化共轭二烯系聚合物A2的制造)

[0335] 在进行了氮气置换的内容积40L的高压釜反应器中投入环己烷22000g、四氢呋喃(THF)30mmol、2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷7.0mmol、苯乙烯240g,将反应器内容物的温度调整为43℃后,添加包含正丁基锂40.0mmol的环己烷溶液引发聚合,在隔热条件下实施10分钟的聚合。其后进一步添加苯乙烯210g、1,3-丁二烯2550g,在隔热条件下实施聚合,除此以外利用与上述实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物A2。

[0336] (比较例2:氢化共轭二烯系聚合物A2'的制造)

[0337] 在进行了氮气置换的内容积40L的高压釜反应器中投入环己烷22000g、四氢呋喃(THF)30mmol、2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷7.0mmol、苯乙烯360g,将反应器内容物的温度调整为43℃后,添加包含正丁基锂40.0mmol的环己烷溶液引发聚合,在隔热条件下实施10分钟的聚合。其后进一步添加苯乙烯90g、1,3-丁二烯2550g在隔热条件下实施聚合,除此以外利用与上述实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物A2'。

[0338] (比较例3:氢化共轭二烯系聚合物A3'的制造)

[0339] 除了使氢化工序的反应时间为100分钟以外,利用与比较例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物A3'。

[0340] (比较例4:氢化共轭二烯系聚合物A4'的制造)

[0341] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为56mmol、使正丁基锂为320mmol、使2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)-1,2-氮杂硅环戊烷为64mmol、使甲醇为64mmol以外,利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物A4'。

[0342] (比较例5:氢化共轭二烯系聚合物A5'的制造)

[0343] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为1.2mmol、使正丁基锂为6.4mmol、使2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)-1,2-氮杂硅环戊烷为1.3mmol、使甲醇为1.3mmol以外,利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物A5'。

[0344] (实施例3:氢化共轭二烯系聚合物A3的制造)

[0345] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为6.1mmol、使正丁基锂为35mmol、使甲醇为35mmol、不添加2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)-1,2-氮杂硅环戊烷以外,

利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物A3。

[0346] (比较例6:氢化共轭二烯系聚合物A6'的制造)

[0347] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为6.1mmol、使正丁基锂为35mmol、使甲醇为35mmol、不添加2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)-1,2-氮杂硅环戊烷以外,利用与比较例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物A6'。

[0348] (实施例4:氢化共轭二烯系聚合物A4的制造)

[0349] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为6.1mmol、使正丁基锂为35mmol、使1,3-二甲基-2-咪唑烷酮为28mmol、使甲醇为7.0mmol以外,利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物A4。

[0350] (比较例7:氢化共轭二烯系聚合物A7'的制造)

[0351] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为6.1mmol、使正丁基锂为35mmol、使1,3-二甲基-2-咪唑烷酮为28mmol、使甲醇为7.0mmol以外,利用与比较例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物A7'。

[0352] (实施例5:氢化共轭二烯系聚合物B1的制造)

[0353] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为4.6mmol、使苯乙烯为120g、使1,3-丁二烯为2880g以外,利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物B1。

[0354] (比较例8:氢化共轭二烯系聚合物B1'的制造)

[0355] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为4.6mmol、使苯乙烯为120g、使1,3-丁二烯为2880g以外,利用与比较例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物B1'。

[0356] (实施例6:氢化共轭二烯系聚合物B2的制造)

[0357] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g以外,利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物B2。

[0358] (比较例9:氢化共轭二烯系聚合物B2'的制造)

[0359] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g以外,利用与比较例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物B2'。

[0360] (实施例7:氢化共轭二烯系聚合物B3的制造)

[0361] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为19.5mmol、使苯乙烯为780g、使1,3-丁二烯为2220g以外,利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物B3。

[0362] (比较例10:氢化共轭二烯系聚合物B3'的制造)

[0363] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为19.5mmol、使苯乙烯为780g、使1,3-丁二烯为2220g以外,利用与比较例1相同的方法得到聚合物B3'。

[0364] (实施例8:氢化共轭二烯系聚合物B4的制造)

[0365] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为1200g、使1,3-丁二烯为1800g以外,利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物B4。

[0366] (比较例11:氢化共轭二烯系聚合物B4'的制造)

[0367] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为1200g、使1,3-丁二烯为1800g以外,利用与比较例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物B4'。

[0368] (实施例9:氢化共轭二烯系聚合物B5的制造)

[0369] 除了不添加苯乙烯、使1,3-丁二烯为3000g以外,利用与实施例1相同的方法得到

氢化共轭二烯系聚合物B5。

[0370] (比较例12:氢化共轭二烯系聚合物B5'的制造)

[0371] 除了不添加苯乙烯、使1,3-丁二烯为3000g以外,利用与比较例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物B5'。

[0372] (实施例10:氢化共轭二烯系聚合物C1的制造)

[0373] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g以外,利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物C1。

[0374] (实施例11:氢化共轭二烯系聚合物C2的制造)

[0375] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g、使氢化反应工序中的聚合物的供给速度为1.5kg/h以外,利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物C2。

[0376] (实施例12:氢化共轭二烯系聚合物C3的制造)

[0377] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g、使氢化反应工序中的聚合物的供给速度为1.2kg/h以外,利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物C3。

[0378] (实施例13:氢化共轭二烯系聚合物C4的制造)

[0379] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g、使氢化反应工序中的聚合物的供给速度为2.7kg/h以外,利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物C4。

[0380] (实施例14:氢化共轭二烯系聚合物C5的制造)

[0381] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g、使氢化反应工序中的聚合物的供给速度为3.3kg/h以外,利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物C5。

[0382] (实施例15:氢化共轭二烯系聚合物C6的制造)

[0383] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g、使氢化反应工序中的聚合物的供给速度为5.8kg/h以外,利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物C6。

[0384] (比较例13:氢化共轭二烯系聚合物C1'的制造)

[0385] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g以外,利用与比较例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物C1'。

[0386] (比较例14:氢化共轭二烯系聚合物C2'的制造)

[0387] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g、不实施氢化反应工序以外,利用与比较例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物C2'。

[0388] (比较例15:氢化共轭二烯系聚合物C3'的制造)

[0389] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g、使氢化反应工序的反应时间为35分钟以外,利用与比较例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物C3'。

[0390] (比较例16:氢化共轭二烯系聚合物C4'的制造)

[0391] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g、使氢化工序的反应时间为20分钟以外,利用与比较例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物C4'。

[0392] (实施例16:氢化共轭二烯系聚合物D1的制造)

[0393] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g以外,利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物D1。

[0394] (实施例17:氢化共轭二烯系聚合物D2的制造)

[0395] 使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g、使氢化工序的反应时间为81分钟·70分钟·55分钟且在各时间排出容量的1/3,除此以外利用与实施例1相同的方法得到3种氢化率不同的氢化共轭二烯系聚合物。其后将所得到的氢化共轭二烯系聚合物各自等量地进行混合,由此得到氢化共轭二烯系聚合物D2。此时,氢化率分布HWD的值为1.01。

[0396] (实施例18:氢化共轭二烯系聚合物D3的制造)

[0397] 使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g、将氢化工序的反应时间变更为105分钟·81分钟·70分钟·55分钟·42分钟这5种水平(在各时间排出容量的1/5),除此以外利用与实施例1相同的方法得到5种氢化率不同的氢化共轭二烯系聚合物。其后将所得到的5种氢化共轭二烯系聚合物按照含量为相同量的方式进行混合,由此得到氢化共轭二烯系聚合物D3。此时,氢化率分布HWD的值为1.04。

[0398] (实施例19:氢化共轭二烯系聚合物D4的制造)

[0399] 使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g,在氢化工序中将聚合物溶液从反应器底部的喷嘴F供给,从反应器顶部的喷嘴B排出,除此以外利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物D4。此时,基于脉冲响应法的完全混合槽数N的值为2.3。

[0400] (实施例20:氢化共轭二烯系聚合物D5的制造)

[0401] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g、在氢化工序使转速为70rpm以外,利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物D5。此时,基于脉冲响应法的完全混合槽数N的值为1.3。

[0402] (实施例21:氢化共轭二烯系聚合物D6的制造)

[0403] 使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g,在氢化工序中将从反应器顶部的喷嘴A供给的聚合物溶液中的20%从反应器中央侧部的喷嘴G供给而将作为完全混合槽数的N变更为1.2,除此以外利用与实施例19相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物D6。此时,基于脉冲响应法的完全混合槽数N的值为1.2。

[0404] (实施例22:氢化共轭二烯系聚合物D7的制造)

[0405] 使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯为2760g、在氢化工序中使转速为20rpm、使聚合物供给量为2.3kg/h、使反应器内的液面水平为80%,除此以外利用与实施例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物D7。此时,H/D(H:液面的高度、D:反应器的直径)为1.8,基于脉冲响应法的完全混合槽数N的值为2.2。

[0406] (比较例17:氢化共轭二烯系聚合物D1'的制造)

[0407] 除了使2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷为11.6mmol、使苯乙烯为240g、使1,3-丁二烯

为2760g以外,利用与比较例1相同的方法得到氢化共轭二烯系聚合物D1'。

[0408] [包含氢化共轭二烯系聚合物A1 ~ D1' 的橡胶组合物的评价]

[0409] 按照下述表2所示的配比内容,利用下述记载的方法将各成分进行混合,得到橡胶组合物。

[0410] 需要说明的是,表2中的各混配剂的添加量以相对于不包含橡胶用软化剂的橡胶成分、即氢化共轭二烯系聚合物100质量份的质量份数来表示。

[0411] (混炼方法)

[0412] 使用具备温度控制装置的密闭混炼机(内容量0.5L),作为第一段的混炼,在填充率65%、转子转速50~90rpm的条件下将除硫和硫化促进剂以外的材料进行混炼。此时对密闭混合机的温度进行控制,在150~160℃的排出温度下得到混配物。

[0413] 接着,作为第二段的混炼,将上述得到的混配物冷却至室温后,为了提高增强填充剂的分散而再次进行混炼。这种情况下也通过混合机的温度控制而将混配物的排出温度调整为150~160℃。

[0414] 冷却后,作为第三段的混炼,利用设定为70℃的开炼机加入硫化促进剂以及硫进行混炼,得到未硫化橡胶组合物。

[0415] 其后进行成型,在160℃利用硫化压力机以规定的硫化时间进行硫化,得到硫化后的橡胶组合物。硫化时间为未硫化橡胶组合物的90%硫化时间加上5分钟而得到的值。

[0416] 通过下述方法对硫化后的橡胶组合物进行评价。

[0417] [评价项目以及试验方法]

[0418] 对于所得到的未硫化橡胶组合物、硫化橡胶组合物进行下述评价。将其结果示于下述表3~表6。

[0419] ((1)加工性(门尼粘度(配合物ML)))

[0420] 将上述得到的未硫化橡胶组合物作为试样,使用门尼粘度计(上岛制作所制造的商品名“VR1132”),依据ISO 289在130℃进行1分钟的预热后,使转子以每分钟2转进行4分钟旋转,对之后的粘度进行测定。

[0421] 将作为比较基准的氢化共轭二烯系聚合物的未硫化橡胶组合物的测定结果设为100进行指数化,按下述指标进行判断。

[0422] 关于作为基准的氢化共轭二烯系聚合物示于下述表1。

[0423] ◎:指数小于80

[0424] ○:指数为80以上且小于90

[0425] △:指数为90以上且小于110

[0426] ×:指数为110以上

[0427] ((2)拉伸特性)

[0428] 将上述得到的硫化橡胶组合物作为试样,依据JIS K6251的拉伸试验法对拉伸特性进行测定。

[0429] 将作为比较基准的氢化共轭二烯系聚合物的硫化橡胶组合物的测定结果设为100进行指数化,按下述指标进行判断。

[0430] 关于作为基准的氢化共轭二烯系聚合物示于下述表1。

[0431] <拉伸强度(TB)>

- [0432] ◎:指数为120以上
- [0433] ○:指数为110以上且小于120
- [0434] △:指数为90以上且小于110
- [0435] ×:指数小于90
- [0436] <断裂伸长率(EB)>
- [0437] ◎:指数为120以上
- [0438] ○:指数为110以上且小于120
- [0439] △:指数为90以上且小于110
- [0440] ×:指数小于90
- [0441] ((3)耐臭氧性)
- [0442] 由上述得到的硫化橡胶组合物冲裁出长条状样品(长度6cm×宽度1cm×厚度2.0mm),置入臭氧槽(40℃、50pphm)中,在20%伸长的状态下静置96小时。其后对长条状样品(硫化橡胶片)进行观察,对存在于表面的长度1mm以上的龟裂的个数进行计数。之后将作为比较基准的氢化共轭二烯系聚合物的硫化橡胶片的龟裂个数设为100进行指数化,按照下述指标进行判断。
- [0443] 关于作为基准的氢化共轭二烯系聚合物示于下述表1。
- [0444] ◎:指数小于60、或硫化橡胶片未产生龟裂
- [0445] ○:指数为60以上且小于80
- [0446] △:指数为80以上且小于120
- [0447] ×:指数为120以上、或者硫化橡胶片断裂
- [0448] ((4)省油耗性能)
- [0449] 使用Rheometric Scientific公司制造的粘弹性试验机“ARES”,在50℃以频率10Hz、应变3%的条件进行扭振模式的测定,将所得到的tanδ作为省油耗性的指标。之后,将作为比较基准的氢化共轭二烯系聚合物的硫化橡胶组合物的测定结果设为100进行指数化,按下述指标进行判断。
- [0450] 关于作为基准的氢化共轭二烯系聚合物示于下述表1。
- [0451] ◎:指数小于80
- [0452] ○:指数为80以上且小于90
- [0453] △:指数为90以上且小于110
- [0454] ×:指数为110以上
- [0455] 下述表2中,关于各成分,所使用的商品名如下所述。
- [0456] • 氢化共轭二烯系聚合物:A1~D1'
- [0457] • 天然橡胶:RSS No.3(生产者:UNIMAC RUBBER CO.,LTD.(泰国)、供给者:Marubeni Techno Rubber)
- [0458] • 炭黑:东海炭素公司制造的SEAST S0(FEF)(氮吸附比表面积42m²/g)
- [0459] • 软化剂:JXTG能源公司制造的Process Oil PF30(SRAE油)
- [0460] • 锌白:堺化学工业公司制造的氧化锌
- [0461] • 硬脂酸:花王公司制造的Lunac S-90V
- [0462] • 蜡:大内新兴化学公司制造的Sunnoc

- [0463] • 抗老化剂:大内新兴化学株式会社制造的Nocrac 6C
- [0464] • 硫:鹤见化学工业株式会社制造的粉末硫Sulfax 200S
- [0465] • 硫化促进剂:三新化学公司制造的TBBS Sanceler NS-G(N-叔丁基苯并噻唑-2-次磺酰胺)

[0466] [表1]

作为评价对象的氢化共轭二烯系聚合物	作为基准的氢化共轭二烯系聚合物
实施例 1 A1	比较例 1 A1'
比较例 1 A1'	
实施例 2 A2	
比较例 2 A2'	
比较例 3 A3'	
比较例 4 A4'	
比较例 5 A5'	
实施例 3 A3	比较例 6 A6'
比较例 6 A6'	
实施例 4 A4	比较例 7 A7'
比较例 7 A7'	
实施例 5 B1	比较例 8 B1'
比较例 8 B1'	
实施例 6 B2	比较例 9 B2'
比较例 9 B2'	
实施例 7 B3	比较例 10 B3'
比较例 10 B3'	
实施例 8 B4	比较例 11 B4'
比较例 11 B4'	
实施例 9 B5	比较例 12 B5'
比较例 12 B5'	
实施例 10 C1	比较例 13 C1'
实施例 11 C2	
实施例 12 C3	
实施例 13 C4	
实施例 14 C5	
实施例 15 C6	
比较例 13 C1'	
比较例 14 C2'	
比较例 15 C3'	
比较例 16 C4'	
实施例 16 D1	比较例 17 D1'
实施例 17 D2	
实施例 18 D3	
实施例 19 D4	
实施例 20 D5	
实施例 21 D6	
实施例 22 D7	
比较例 17 D1'	

[0467]

[0468] [表2]

[0469]

混配物	份数[phr]
氢化共轭二烯系聚合物	100
炭黑	53
软化剂	7
锌白	3
硬脂酸	2
蜡	1
抗老化剂	3
硫	1.6
硫化促进剂	0.7

[0470]

[表 3]

项目	实施例 1	比较例 1	实施例 2	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	实施例 3	比较例 6	实施例 4	比较例 7
氢化共轭二烯系聚合物编号	A1	A1'	A2	A2'	A3'	A4'	A5'	A3	A6'	A4	A7'
键合苯乙烯量 (wt%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
1,2-乙烯基键合量(丁二烯中的mol%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
总加氢率 (mol%)	75	75	75	75	95	75	75	75	75	75	75
苯乙烯嵌段量 (wt%)	<1	<1	8	12	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
乙烯结构量 (wt%)	39	39	39	39	56	39	39	39	39	39	39
改性率 (%)	75	75	75	75	75	75	75	0	0	75※1	75※1
氧化后Mw (万)	40	41	40	42	40	5	250	46	46	46	46
臭氧分解后的Mw/Mn	2.84	1.56	2.89	2.91	1.80	2.78	2.90	2.86	1.54	2.85	1.56
臭氧分解物的直至峰顶分子量为止的面积比例S	○	x	○	○	x	○	○	○	x	○	x
连续氢化	○		○	○		○	○	○		○	
完全混合槽数(N)※仅连续的情况	1.1		1.1	1.1		1.1	1.1	1.1		1.1	
间歇氢化		○			○				○		○
氧化率分布(HWD)※仅间歇混合的情况											
聚合物物性	84	75	97	113	112	<10	无法测定	80	72	80	72
抗冷流性	△	△	○	⊙	○	x	⊙	△	△	△	△
耐臭性	⊙	△	○	△	○	○	△	⊙	△	⊙	△
加工性(混配物ML)	△	△	△	x	x	⊙	x	△	△	△	△
TB	○	△	⊙	⊙	○	x	△	○	△	○	△
EB	△	△	△	x	x	x	x	△	△	△	△
省油耗性	△	△	△	x	x	x	x	△	△	△	△

※1：改性种为1,3-二甲基-2-咪唑烷酮(实施例4、比较例7)

[0471]

[表 4]

项目	实施例 5	比较例 8	实施例 6	比较例 9	实施例 7	比较例 10	实施例 8	比较例 11	实施例 9	比较例 12
氢化共轭二烯系聚合物编号	B1	B1'	B2	B2'	B3	B3'	B4	B4'	B5	B4'
键合苯乙烯量 (wt%)	4	4	8	8	26	25	40	40	0	0
1,2-乙烯基键合量(丁二烯中的mol%)	26	26	40	40	56	55	38	41	26	26
总加氢率 (mol%)	76	75	77	80	78	79	79	75	77	76
苯乙烯嵌段量 (wt%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
乙烯结构量 (wt%)	49	49	34	37	17	18	25	21	51	50
改性率 (%)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
氢化后 Mw (万)	38	37	38	36	41	42	40	40	35	36
臭氧分解后的Mw/Mn	2.64	1.45	2.70	1.86	4.36	1.87	3.75	1.81	2.74	1.47
臭氧分解物的直至峰顶分子量为止的面积比例S	○	x	○	x	○	x	○	x	○	x
连续氢化	○		○		○		○		○	
完全混合槽数(N)※仅连续的情况	1.1		1.1		1.1		1.1		1.1	
间歇氢化	○	○		○		○		○		○
氢化率分布(HWD)※仅间歇混合的情况										
氢化后ML	89	80	84	73	72	68	84	77	88	79
抗冷流性	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
耐臭氧性	◎	△	◎	△	◎	△	◎	△	◎	△
加工性(消耗物ML)	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
TB	○	△	○	△	○	△	○	△	△	△
EB	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
省油耗性	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△

[0472]

[表 5]

项目	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	比较例 13	比较例 14	比较例 15	比较例 16
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C1'	C2'	C3'	C4'
氢化共轭二烯系聚合物编号	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
键合苯乙烯量 (wt%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
1,2-乙烯基键合量(丁二烯中的mol%)	77	85	95	60	50	30	77	0	50	30
总加氢率 (mol%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
苯乙烯嵌段量 (wt%)	34	42	51	19	9	3	34	0	9	0
乙烯结构量 (wt%)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
改性率 (%)	38	40	39	41	40	40	36	37	36	36
氢化后 Mw (万)	2.70	3.50	3.70	2.65	2.60	2.45	1.86	1.15	1.86	1.50
臭氧分解后的 Mw/Mn	0	0	0	0	0	0	x	-	x	x
臭氧分解物的直至峰顶分子量为止的面积比例S	0	0	0	0	0	0				
连续氢化	0	0	0	0	0	0				
完全混合槽数 (N)※仅连续的情况	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1				
间歇氢化							0		0	0
氢化率分布 (HWD)※仅间歇混合的情况										
氢化后 ML	84	95	107	65	56	42	73	48	53	41
抗流动性	△	○	○	△	△	△	△	△	△	△
耐臭性	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	x	x	x
加工性(混配物ML)	△	△	△	△	○	○	△	○	△	△
TB	○	○	○	○	△	△	△	x	△	△
EB	△	△	x	△	△	△	△	△	△	△
省油耗性	△	△	△	△	△	○	△	△	△	△

[0473]

[表 6]

项目	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	比较例 17
氢化共轭二烯系聚合物编号	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D1'
键合苯乙烯量 (wt%)	8	8	8	8	8	8	8	8
1,2-乙烯基键合量(丁二烯中的 mol%)	40	40	40	40	40	40	40	40
总加氢率 (mol%)	77	75	75	75	75	75	75	75
苯乙烯嵌段量 (wt%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
乙烯结构量 (wt%)	34	33	33	33	33	33	33	34
改性率 (%)	75	75	75	75	75	75	75	75
氢化后 Mw (万)	38	39	40	40	38	38	40	36
臭氧分解后的 Mw/Mn	2.70	2.30	2.43	2.20	2.60	2.65	2.40	1.86
臭氧分解物的直至峰顶分子量为止的面积比例S	○	○	○	○	○	○	○	×
连续氢化	○			○※2	○※3	○※4	○※5	
完全混合槽数 (N)※仅连续的情况	1.1			2.3	1.3	1.2	2.2	
间歇氢化		○※6	○※7					○
氢化率分布 (HWD)※仅间歇混合的情况		1.01	1.04					1.00
聚合后 ML	84	76	80	76	82	84	80	73
抗冷流性	△	△	△	△	△	△	△	△
耐臭氧性	◎	○	○	○	◎	◎	○	△
加工性(混配物ML)	△	△	△	△	△	△	△	△
TB	○	△	△	△	○	○	○	△
EB	△	△	△	△	△	△	△	△
省油耗性	△	△	△	△	△	△	△	△

※2: 在氢化工序中从反应器的底部供给聚合物(实施例 19); ※3: 氢化工序的转速为 70rpm(实施例 20);
 ※4: 在氢化工序中从反应器的顶部和中央侧部以 8:2 的比例供给聚合物(实施例 21);
 ※5: 在氢化工序中使转速为 20rpm、聚合物供给量为 2.3kg/h、反应器内的液面水平为 80%(实施例 22);
 ※6: 氢化率不同的 3 种聚合物的混合物; ※7: 氢化率不同的 5 种聚合物的混合物

[0474] 由表3~表6确认到,实施例1~22的聚合物中,与表1中记载的“作为基准的氢化共轭二烯系聚合物”分别相比,加工性和抗冷流性优异,制成橡胶组合物时耐臭氧性、断裂物性优异。

[0475] 如上所述,可知根据本发明能够提供一种氢化共轭二烯系聚合物,该氢化共轭二烯系聚合物以及使用该聚合物而成的橡胶组合物的加工性和抗冷流性可得到确保,并且制成橡胶组合物时的耐臭氧性、断裂物性以及低磁滞损耗性优异。

[0476] 本申请基于2022年11月8日向日本专利局提交的日本专利申请(日本特愿2022-178955),以参考的形式将其内容引入本说明书。

[0477] 工业实用性

[0478] 本发明作为轮胎的胎面或胎边等胎体、密封垫或垫片、密封材料、防振橡胶、免振橡胶、减振器、传送带、鞋用大底或鞋用中底、汽车的挡风雨条、玻璃导槽、行李箱盖、铁路车辆用部件、航空器用部件、防水片、发动机支架、空气弹簧、橡胶手套、医疗卫生用品、工业用及各种用途的软管、电池壳、粘接剂、电线被覆、窗框橡胶、OA设备或纺织等的橡胶辊、数字键盘、键盘罩、水下眼镜、泳帽、集装袋、海洋关联部件、室内地板材料、人工肌肉材料、各种工业用品的材料等具有工业实用性。