



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107614537 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201680032849.4

(22)申请日 2016.06.09

(30)优先权数据

2015-118421 2015.06.11 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.12.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/067186 2016.06.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/199842 JA 2016.12.15

(71)申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 樱井拓郎 西村沙季 饭塚崇

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413

代理人 邵秋雨 赵曦

(51)Int.Cl.

C08C 19/25(2006.01)

B60C 1/00(2006.01)

C08F 4/08(2006.01)

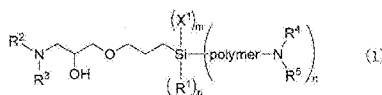
权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

共轭二烯系聚合物和共轭二烯系聚合物的制造方法

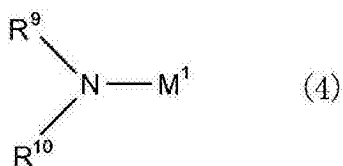
(57)摘要

本发明提供一种共轭二烯系聚合物,由下述的式(1)表示。(式(1)中,polymer表示包含共轭二烯单体单元的聚合物链,X¹表示选自烃氧基、卤素基和羟基中的官能团,R¹表示能够具有取代基的烃基,R²和R³各自表示能够具有取代基的烃基,R²和R³能够相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构,在形成该环结构的情况下,除了它们所结合的氮原子以外,还能够与它们所结合的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。R⁴、R⁵各自表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、氨基的保护基、或者能够水解而生成羟基的基团,R⁴和R⁵能够相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构,在形成该环结构的情况下,除了它们所结合的氮原子以外,还能够与它们所结合的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。n为1~3的整数,m为0~2的整数,p为0~2的整数,n+m+p=3。)



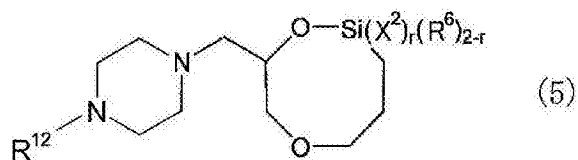
一起形成环结构,在形成该环结构的情况下,除了它们所结合的氮原子以外,还能够与它们所结合的氮原子以外的杂原子一起形成环结构,r为0~2的整数。

8.根据权利要求7所述的共轭二烯系聚合物的制造方法,其中,有机碱金属胺基化合物为由下述式(4)表示的化合物,



式(4)中, M^1 表示碱金属原子, R^9 、 R^{10} 各自表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基、氨基的保护基、或能够水解而生成羟基的基团, R^9 和 R^{10} 能够相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构,在形成该环结构的情况下,除了它们所结合的氮原子以外,还能够与它们所结合的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。

9.根据权利要求7或8所述的共轭二烯系聚合物的制造方法,其中,由式(3)表示的化合物为由下述的式(5)表示的化合物,



式(5)中, X^2 、 R^6 和r表示与式(3)中的 X^2 、 R^6 和r相同的 X^2 、 R^6 和r, R^{12} 表示烃基。

共轭二烯系聚合物和共轭二烯系聚合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及共轭二烯系聚合物和共轭二烯系聚合物的制造方法,更详细地说,涉及能够形成低发热性和湿抓地性优异、适合用于构成低耗油量轮胎的橡胶交联物的共轭二烯系聚合物及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,对于汽车用的轮胎,从环境问题和资源问题出发强烈要求低耗油量性,另一方面,从安全性的方面出发要求优异的湿抓地性。配合了二氧化硅作为填充剂的橡胶组合物的交联物与配合了炭黑的橡胶组合物的交联物相比,低发热性优异,因此构成了轮胎时的滚动阻力变小。因此,通过使用配合了二氧化硅的橡胶组合物的交联物来构成轮胎,从而能够得到低耗油量性优异的轮胎。

[0003] 但是,即使在现有的橡胶中配合二氧化硅,橡胶与二氧化硅的亲合性也不充分,它们容易分离,因此交联前的橡胶组合物的加工性差,另外,将其交联而得到的橡胶交联物的低发热性变得不充分。

[0004] 因此,为了改进橡胶与二氧化硅的亲合性,例如提出了在橡胶组合物中添加专利文献1、专利文献2等中所公开的各种硅烷偶联剂。但是,处置硅烷偶联剂时需要高度的加工技术,另外,硅烷偶联剂的价格高,因此如果配合量增多,则存在轮胎的制造成本升高这样的问题。

[0005] 为了解决这样的问题,例如,如专利文献3、专利文献4等中公开那样,研究了如下技术:在采用溶液聚合法得到橡胶聚合物时,通过使改性剂与聚合物的活性末端反应,从而使橡胶自身具有与二氧化硅的亲合性。但是,从近年来的对于汽车用的轮胎的低耗油量性和湿抓地性的要求的提高出发,希望有能够形成低发热性更为优异并且湿抓地性也优异的橡胶交联物的橡胶。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2011-46640号公报;

[0009] 专利文献2:日本特开2012-17291号公报;

[0010] 专利文献3:日本特开平1-249812号公报;

[0011] 专利文献4:日本特开2003-171418号公报。

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 因此,本发明的目的在于提供一种共轭二烯系聚合物及其制造方法,该共轭二烯系聚合物能够形成低发热性和湿抓地性优异的橡胶交联物。

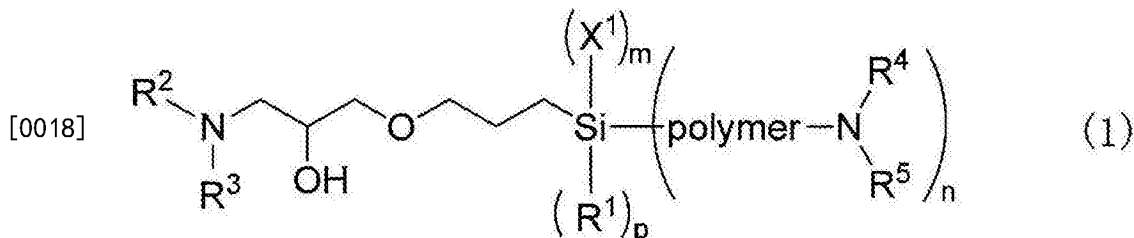
[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明人为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现:通过使作为改性剂的、

具有第8位被含有叔胺结构的基团取代的1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷结构的化合物与一个末端具有胺结构、另一末端为活性末端的共轭二烯系聚合物链反应,从而使共轭二烯系聚合物成为一个末端具有胺结构并且另一末端具有来自改性剂的特定的结构的聚合物,由此得到能够形成低发热性和湿抓地性优异的橡胶交联物的共轭二烯系聚合物。本发明基于该见解而完成。

[0016] 像这样,根据本发明,提供由下述的式(1)表示的共轭二烯系聚合物。

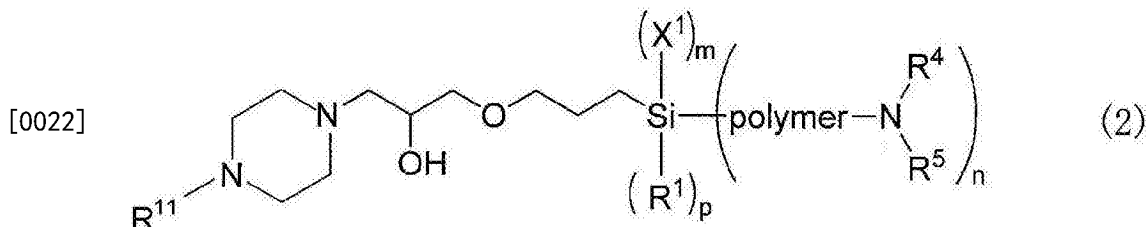
[0017] [化学式1]



[0019] (式(1)中,polymer表示包含共轭二烯单体单元的聚合物链, X^1 表示选自烃氧基、卤素基和羟基中的官能团, R^1 表示能够具有取代基的烃基, R^2 和 R^3 各自表示能够具有取代基的烃基, R^2 和 R^3 能够相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构,在形成该环结构的情况下,除了它们所结合的氮原子以外,还能够与它们所结合的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。 R^4 、 R^5 各自表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、氨基的保护基、或者能够水解而生成羟基的基团, R^4 和 R^5 能够相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构,在形成该环结构的情况下,除了它们所结合的氮原子以外,还能够与它们所结合的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。 n 为1~3的整数, m 为0~2的整数, p 为0~2的整数, $n+m+p=3$ 。)

[0020] 本发明的共轭二烯系聚合物优选由下述的式(2)表示。

[0021] [化学式2]



[0023] (式(2)中,polymer、 X^1 、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 n 、 m 和 p 表示与式(1)中的polymer、 X^1 、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 n 、 m 和 p 相同的polymer、 X^1 、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 n 、 m 和 p , R^{11} 表示烃基, $n+m+p=3$ 。)

[0024] 根据本发明,提供一种橡胶组合物,其含有橡胶成分100重量份和二氧化硅10~200重量份,上述橡胶成分含有上述的共轭二烯系聚合物。

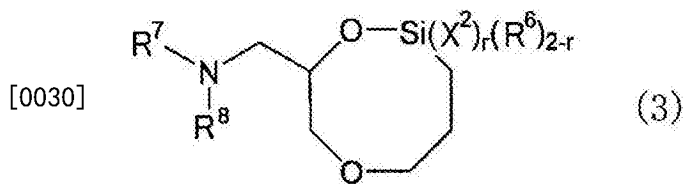
[0025] 上述的橡胶组合物优选还含有交联剂。

[0026] 根据本发明,提供将上述的橡胶组合物交联而成的橡胶交联物。

[0027] 另外,根据本发明,提供包含上述的橡胶交联物的轮胎。

[0028] 进而,根据本发明,提供一种共轭二烯系聚合物的制造方法,包含:在非活性溶剂中,使用有机碱金属胺基化合物(Organic alkali metal amide compound)将包含共轭二烯化合物的单体聚合而得到具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的工序,以及使由下述的式(3)表示的化合物与该具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的活性末端反应的工序。

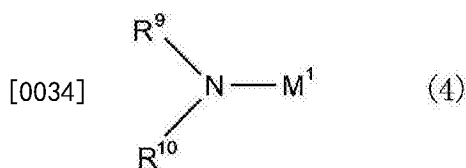
[0029] [化学式3]



[0031] (式(3)中, X^2 表示选自炔氧基、卤素基和羟基中的官能团, R^6 表示能够具有取代基的烃基, R^7 和 R^8 各自表示能够具有取代基的烃基, R^7 和 R^8 能够相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构,在形成该环结构的情况下,除了它们所结合的氮原子以外,还能够与它们所结合的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。 r 为0~2的整数。)

[0032] 在本发明的共轭二烯系聚合物的制造方法中,优选有机碱金属胺基化合物为由下述式(4)表示的化合物。

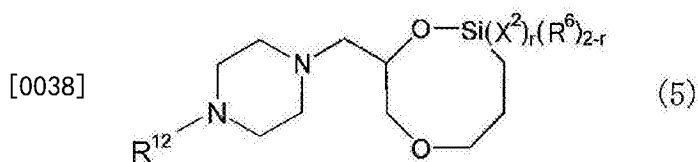
[0033] [化学式4]



[0035] (式(4)中, M^1 表示碱金属原子, R^9 、 R^{10} 各自表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基、氨基的保护基、或者能够水解而生成羟基的基团, R^9 和 R^{10} 能够相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构,在形成该环结构的情况下,除了它们所结合的氮原子以外,还能够与它们所结合的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。)

[0036] 另外,在本发明的共轭二烯系聚合物的制造方法中,优选由式(3)表示的化合物为由下述的式(5)表示的化合物。

[0037] [化学式5]



[0039] (式(5)中, X^2 、 R^6 和 r 表示与式(3)中的 X^2 、 R^6 和 r 相同的 X^2 、 R^6 和 r , R^{12} 表示烃基。)

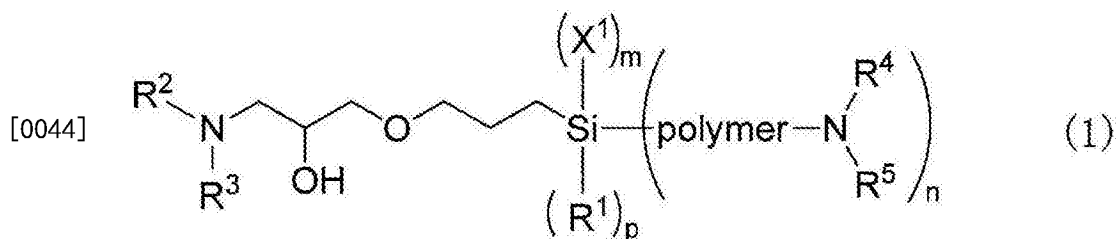
[0040] 发明的效果

[0041] 根据本发明,能够提供能够形成低发热性和湿抓地性优异的橡胶交联物的共轭二烯系聚合物及其制造方法。

具体实施方式

[0042] 本发明的共轭二烯系聚合物由下述的式(1)表示。

[0043] [化学式6]



[0045] 式(1)中,polymer表示包含共轭二烯单体单元的聚合物链, X^1 表示选自烃氧基、卤素基和羟基中的官能团, R^1 表示能够具有取代基的烃基, R^2 和 R^3 各自表示能够具有取代基的烃基, R^2 和 R^3 能够相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构,在形成该环结构的情况下,除了它们所结合的氮原子以外,还能够与它们所结合的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。 R^4 、 R^5 各自表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、氨基的保护基、或者能够水解而生成羟基的基团, R^4 和 R^5 能够相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构,在形成该环结构的情况下,除了它们所结合的氮原子以外,还能够与它们所结合的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。 n 为1~3的整数, m 为0~2的整数, p 为0~2的整数, $n+m+p=3$ 。

[0046] 式(1)中由“polymer”表示的聚合物链为包含共轭二烯单体单元的聚合物链。为了构成共轭二烯单体单元而用作单体的共轭二烯化合物并无特别限定,可以列举出1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯、3-丁基-1,3-辛二烯等。在这些中,优选1,3-丁二烯和/或异戊二烯。这些共轭二烯化合物可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0047] 式(1)中由“polymer”表示的聚合物链可以只包含共轭二烯单体单元,也可以还包含由能够与共轭二烯化合物共聚的化合物形成的单元。作为能够与共轭二烯化合物共聚的化合物,可列举出例如:苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -甲基-对甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、甲氧基苯乙烯、二甲基氨基甲基苯乙烯、二甲基氨基乙基苯乙烯、二乙基氨基甲基苯乙烯、二乙基氨基乙基苯乙烯、氰基乙基苯乙烯、乙烯基萘等芳香族乙烯基化合物;乙烯、丙烯、1-丁烯等链状烯烃化合物;环戊烯、2-降冰片烯等环状烯烃化合物;1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、二环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯等非共轭二烯化合物;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺等其它(甲基)丙烯酸衍生物等。在这些中,优选芳香族乙烯基化合物,其中特别优选苯乙烯。这些能够与共轭二烯化合物共聚的化合物可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

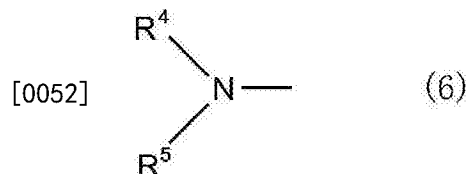
[0048] 式(1)中由“polymer”表示的聚合物链中,相对于构成该聚合物链的全部单体单元,共轭二烯单体单元所占的比例并无特别限定,通常为30重量%以上,优选为40重量%以上,更优选为50重量%以上。另外,该聚合物链的共轭二烯单体单元部分中的乙烯基键(1,2-乙烯基键和3,4-乙烯基键)的含量也无特别限定,通常为1~90摩尔%,优选为5~85摩尔%,更优选为10~80摩尔%。另外,在该聚合物链中,相对于构成聚合物链的全部单体单元,芳香族乙烯基单体单元所占的比例也无特别限定,通常为70重量%以下,优选为60重量%以下,更优选为50重量%以下。另外,在该聚合物链中,相对于构成聚合物链的全部单体单元,共轭二烯单体单元和芳香族乙烯基单体单元以外的单体单元所占的比例也无特别限定,通常为20重量%以下,优选为10重量%以下,更优选为5重量%以下。

[0049] 式(1)中由“polymer”表示的聚合物链由2种以上的单体单元构成的情况下,其结

合方式可以规定为例如嵌段状、锥形状、无规状等各种的结合方式,但优选为无规状的结合方式。通过使其成为无规状,从而得到的橡胶交联物成为低发热性更为优异。另外,式(1)中由“polymer”表示的聚合物链与式(1)中由“Si”表示的硅原子结合的一侧的末端可以由基本上只含异戊二烯单元的聚合物嵌段构成。通过与硅原子结合的一侧的末端由基本上只包含异戊二烯单元的聚合物嵌段构成,从而得到的共轭二烯系聚合物与二氧化硅的亲水性变得更为良好,得到的橡胶交联物变得低发热性和湿抓地性更为优异。

[0050] 另外,在本发明的共轭二烯系聚合物中,在式(1)中,由“polymer”表示的包含共轭二烯单体单元的聚合物链在一个末端结合由下述式(6)表示的基团。

[0051] [化学式7]



[0053] 式(1)、(6)中, R^4 、 R^5 各自表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、氨基的保护基、或者能够水解而生成羟基的基团, R^4 和 R^5 能够相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构,在形成该环结构的情况下,除了它们所结合的氮原子以外,还能够与它们所结合的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。

[0054] 作为烷基,并无特别限定,优选碳原子数为1~20的烷基,更优选碳原子数为1~10的烷基。作为这样的烷基,可列举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正癸基等。

[0055] 作为环烷基,并无特别限定,优选碳原子数为3~20的环烷基,更优选碳原子数为3~12的环烷基。作为这样的环烷基,可列举出例如环丙基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环十二烷基等。

[0056] 作为芳基,并无特别限定,优选碳原子数为6~12的芳基,更优选碳原子数为6~10的芳基。作为这样的芳基,可列举出例如苯基、1-萘基、2-萘基等。

[0057] 作为芳烷基,并无特别限定,优选碳原子数为7~13的芳烷基,更优选碳原子数为7~9的芳烷基。作为这样的芳烷基,可列举出例如苄基、苯乙基等。

[0058] 作为氨基的保护基,并无特别限定,只要是作为氨基的保护基发挥作用的基团即可,可列举出例如烷基甲硅烷基等。作为这样的烷基甲硅烷基,可列举出例如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、甲基二苯基甲硅烷基、乙基甲基苯基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基等。

[0059] 作为能够水解而生成羟基的基团,并无特别限定,例如只要是在酸等的存在下水解而生成羟基的基团即可,可列举出例如烷氧基烷基、含有环氧基的基团等。

[0060] 作为烷氧基烷基,可列举出甲氧基甲基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、丙氧基甲基、丁氧基甲基、丁氧基乙基、丙氧基乙基等。

[0061] 另外,作为含有环氧基的基团,可列举出例如由下述式(7)表示的基团等。

[0062] $-Z-Y-E$ (7)

[0063] 式(7)中,Z为碳原子数为1~10的亚烷基或烷基亚芳基,Y为亚甲基、硫原子或氧原子,E为缩水甘油基。

[0064] 另外, R^4 和 R^5 能够相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构,作为这种情况下的、由 R^4 和 R^5 以及与其结合的氮原子形成的结构的具体例,可列举出吡啶环(R^4 和 R^5 为亚丙基)、吡咯烷环(R^4 和 R^5 为亚丁基)、哌啶环(R^4 和 R^5 为亚戊基)、六亚甲基亚胺环(R^4 和 R^5 为亚己基)等。

[0065] 在 R^4 和 R^5 相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构的情况下,环结构优选为4~8元环结构。

[0066] 式(1)中的n(即,式(1)中与由“Si”表示的硅原子结合的、在末端具有胺结构的聚合物链的数)为1~3的整数。本发明的共轭二烯系聚合物可以是只包含式(1)中的n为特定的数值的聚合物链的聚合物,也可以是式(1)中的n不同的聚合物链混在一起的聚合物。

[0067] 式(1)中, X^1 表示选自烃氧基、卤素基和羟基中的官能团。作为可成为由 X^1 表示的官能团的烃氧基,并无特别限定,可列举出:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等烷氧基;乙烯氧基、烯丙氧基等烯氧基;苯氧基、萘氧基等芳氧基;苄氧基等芳烷氧基等。在这些中,优选烷氧基或芳氧基,更优选烷氧基,特别优选甲氧基或乙氧基。另外,作为可成为 X^1 的卤素基,并无特别限定,可列举出氟基、氯基、溴基、碘基,在这些中,优选氯基。另外, X^1 可以为羟基,该羟基可以是使作为烃氧基、卤素基的基团水解而成为了羟基的基团。

[0068] 式(1)中的m(即,式(1)中由 X^1 表示的官能团的数)为0~2的整数,优选为1或2。本发明的共轭二烯系聚合物可以只是式(1)中的m为特定的数值的聚合物,也可以是式(1)中的m不同的聚合物混在一起。另外,在m为2的情况下,在共轭二烯系聚合物1分子中含有2个的式(1)中由 X^1 表示的官能团可以相同,也可彼此不同。

[0069] 式(1)中 R^1 表示能够具有取代基的烃基。作为可成为 R^1 的烃基,并无特别限定,可列举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等烷基;乙烯基、烯丙基等烯基;乙炔基、丙炔基等炔基;苯基、萘基等芳基;苄基等芳烷基等。在这些中,优选烷基或芳基,更优选烷基。另外,由 R^1 表示的烃基能够具有烃基以外的取代基,作为该取代基,并无特别限定,可以列举出羧基、酸酐基、烃基羰基、烷氧基羰基、酰氧基等含有羰基的基团;环氧基;氧基;氰基;氨基;卤素基等。

[0070] 式(1)中的p(即,式(1)中由 R^1 表示的基团的数)为0~2的整数,优选为0或1。本发明的共轭二烯系聚合物可以只是式(1)中的p为特定的数值的聚合物,也可以是式(1)中的p不同的聚合物混在一起。另外,在p为2的情况下,在共轭二烯系聚合物1分子中含有2个的式(1)中由 R^1 表示的基团可以相同,也可彼此不同。

[0071] 式(1)中 R^2 和 R^3 各自表示能够具有取代基的烃基, R^2 和 R^3 能够相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构,在形成该环结构的情况下,除了它们所结合的氮原子以外,还能够与它们所结合的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。在 R^2 和 R^3 没有相互结合的情况下,作为可成为 R^2 和 R^3 的烃基,并无特别限定,可列举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等烷基;乙烯基、烯丙基等烯基;乙炔基、丙炔基等炔基;苯基、萘基等芳基;苄基等芳烷基等。在这些中,优选烷基或芳基,更优选烷基,特别优选甲基或乙基。另外,在 R^2 和 R^3 相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构的情况下,作为该 R^2 和 R^3 结合而成的2价的烃基,并无特别限定,可列举出正亚丁基(式(1)中,与它们所结合的氮原子一起形成1-吡咯烷基的情形)、正亚戊基(形成1-哌啶基的情形)、亚丁二烯基(形成

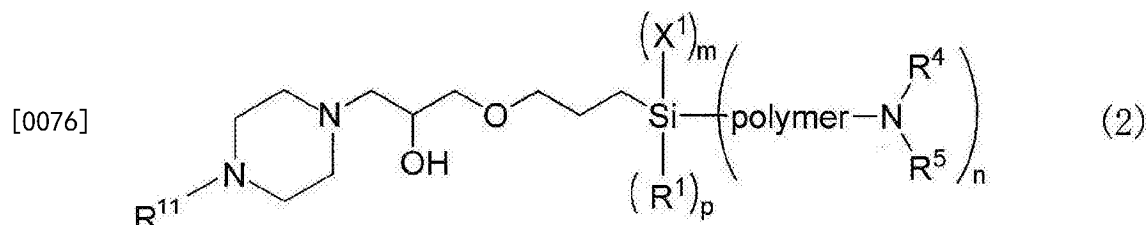
1-吡咯基的情形)等。

[0072] 另外,由 R^2 和 R^3 表示的烃基与环结构形成的有无无关地能够具有烃基以外的取代基,作为该取代基,并无特别限定,能够列举出羧基、酸酐基、烃基羰基、烷氧基羰基、酰氧基等含有羰基的基团;环氧基;氧基;氰基;氨基;卤素基等。进而,在 R^2 和 R^3 相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构的情况下,作为形成该环结构的原子,可包含碳原子和式(1)中它们所结合的氮原子以外的杂原子,作为这样的杂原子的例子,能够列举出氮原子、氧原子。

[0073] 式(1)中, $n+m+p=3$ 。即,式(1)中的 n 、 m 和 p 之和为3。

[0074] 作为本发明的共轭二烯系聚合物,作为特别优选的聚合物,可列举出由 R^2 和 R^3 表示的烃基相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成了哌嗪环结构的聚合物。更具体地,本发明的共轭二烯系聚合物特别优选为由下述的式(2)表示的共轭二烯系聚合物。通过本发明的共轭二烯系聚合物具有这样的结构,从而使得到的橡胶交联物的低发热性特别优异。

[0075] [化学式8]



[0077] 式(2)中,polymer、 X^1 、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 n 、 m 和 p 都表示与式(1)中的polymer、 X^1 、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 n 、 m 和 p 相同的polymer、 X^1 、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 n 、 m 和 p , R^{11} 表示烃基, $n+m+p=3$ 。

[0078] 式(2)中的 R^{11} 表示烃基。作为可成为 R^{11} 的烃基,并无特别限定,可列举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等烷基;乙烯基、烯丙基等烯基;乙炔基、丙炔基等炔基;苯基、萘基等芳基;苄基等芳烷基等。在这些中,优选烷基或芳基,更优选烷基,特别优选甲基。

[0079] 对本发明的共轭二烯系聚合物的重均分子量(M_w)并无特别限定,作为聚苯乙烯换算的采用凝胶渗透色谱测定的值,通常为1000~3000000的范围,优选为10000~2000000的范围,更优选为100000~1500000的范围。通过使共轭二烯系聚合物的重均分子量成为上述范围,从而共轭二烯系聚合物的加工性和机械强度的平衡变得良好。

[0080] 另外,对本发明的共轭二烯系聚合物的用重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)表示的分子量分布也无特别限定,但优选为1.0~5.0,更优选为1.0~3.0。通过使共轭二烯系聚合物的分子量分布成为上述范围,从而得到的橡胶交联物的低发热性变得更为优异。

[0081] 本发明的共轭二烯系聚合物在添加了填充剂和交联剂等配合剂后,能够适合用于各种用途。特别地,在配合了二氧化硅作为填充剂的情况下,形成能够形成低发热性和湿抓地性优异的橡胶交联物的橡胶组合物。

[0082] 制造以上这样的本发明的共轭二烯系聚合物的方法只要能够得到目标的结构,则并无特别限定,优选以下所述的、本发明的共轭二烯系聚合物的制造方法。即,本发明的共轭二烯系聚合物的制造方法包含:在非活性溶剂中,使用有机碱金属胺基化合物作为聚合引发剂将包含共轭二烯化合物的单体聚合而得到具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的

工序,以及使后述的由式(3)表示的化合物与该具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的活性末端反应的工序。

[0083] 本发明的共轭二烯系聚合物的制造方法中的2个必要工序中的1个是在非活性溶剂中使用有机碱金属胺基化合物作为聚合引发剂将包含共轭二烯化合物的单体聚合而得到具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的工序。

[0084] 在该工序中,为了得到具有活性末端的共轭二烯系聚合物链,作为用作单体的共轭二烯化合物,能够例示与作为上述的、本发明的共轭二烯系聚合物中为了构成包含共轭二烯单体单元的聚合物链而使用的共轭二烯化合物例示的化合物相同的化合物。

[0085] 另外,作为单体,能够与共轭二烯化合物一起使用芳香族乙烯基化合物。作为用作单体的芳香族乙烯基化合物,能够例示与作为上述的、本发明的共轭二烯系聚合物中为了构成包含共轭二烯单体单元的聚合物链可使用的芳香族乙烯基化合物例示的化合物相同的化合物。进而,作为单体,可以与共轭二烯化合物一起使用芳香族乙烯基化合物以外的、能够与共轭二烯化合物共聚的化合物。作为用作单体的芳香族乙烯基化合物以外的、能够与共轭二烯化合物共聚的化合物,能够例示与作为上述的、本发明的共轭二烯系聚合物中为了构成包含共轭二烯单体单元的聚合物链可使用的、芳香族乙烯基化合物以外的、能够与共轭二烯化合物共聚的化合物例示的化合物相同的化合物。

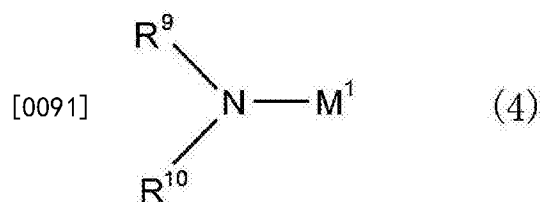
[0086] 再有,相对于构成得到的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的全部单体单元,共轭二烯单体单元所占的比例和芳香族乙烯基单体单元所占的比例以及得到的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的共轭二烯单体单元部分中的乙烯基键的含量能够规定为与上述的、本发明的共轭二烯系聚合物中的、包含共轭二烯单体单元的聚合物链相同的比例。另外,对于结合方式,能够使其与上述的、本发明的共轭二烯系聚合物中的、包含共轭二烯单体单元的聚合物链同样。

[0087] 作为在聚合中使用的非活性溶剂,只要是溶液聚合中通常使用、不阻碍聚合反应的溶剂,则并无特别限定。作为非活性溶剂的具体例,可列举出:丁烷、戊烷、己烷、庚烷等链状脂肪族烃;环戊烷、环己烷等脂环式烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃等。这些非活性溶剂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。对非活性溶剂的使用量并无特别限定,为单体浓度成为例如1~50重量%的量,优选为单体浓度成为10~40重量%的量。

[0088] 另外,聚合时,作为聚合引发剂,使用有机碱金属胺基化合物。根据本发明的制造方法,通过使用有机碱金属胺基化合物作为聚合引发剂,从而形成有机碱金属胺基化合物的胺结构以与聚合物链的聚合引发末端结合的状态残存。因此,通过使用有机碱金属胺基化合物作为聚合引发剂,从而能够适宜地在形成本发明的共轭二烯系聚合物的聚合物链(即,式(1)中,由“polymer”表示的聚合物链)的一个末端引入由式(6)表示的结构。

[0089] 作为有机碱金属胺基化合物,可列举出例如使仲胺化合物与有机碱金属化合物反应而成的产物等,其中,在本发明的制造方法中,能够优选使用由下述式(4)表示的化合物。

[0090] [化学式9]



[0092] 式(4)中, M^1 表示碱金属原子, R^9 、 R^{10} 各自表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基、氨基的保护基、或者能够水解而生成羟基的基团, R^9 和 R^{10} 能够相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构,在形成该环结构的情况下,除了它们所结合的氮原子以外,还能够与它们所结合的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。

[0093] 作为可成为 R^9 、 R^{10} 的烷基、环烷基、芳基、芳烷基、氨基的保护基、或者能够水解而生成羟基的基团,可以列举出与式(1)中的 R^4 、 R^5 同样的基团,另外,在 R^9 和 R^{10} 相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构的情况下,也能够使其与式(1)中的 R^4 、 R^5 同样。

[0094] 再有, R^9 和/或 R^{10} 为氨基的保护基的情况下,能够通过将氨基的保护基移除,从而在式(1)中引入 R^4 和/或 R^5 为氢原子的结构。

[0095] 另外,式(4)中, M^1 为碱金属原子,作为这样的碱金属原子,可列举出锂原子、钠原子、钾原子等,在这些中,从聚合活性的观点出发,优选锂原子。

[0096] 作为聚合引发剂的有机碱金属胺基化合物的使用量可根据目标的共轭二烯系聚合物链的分子量确定,相对于单体1000g,通常为1~50毫摩尔,优选为1.5~20毫摩尔,更优选为2~15毫摩尔的范围。

[0097] 另外,作为将作为聚合引发剂的有机碱金属胺基化合物添加到聚合体系中的方法,并无特别限定,能够采用如下方法:预先使仲胺化合物与有机碱金属化合物反应,得到有机碱金属胺基化合物,将其与包含共轭二烯化合物的单体混合,进行聚合反应。或者,可采用如下方法:通过将有机碱金属化合物和仲胺化合物分别添加到聚合体系中,将它们与包含共轭二烯化合物的单体混合,从而在聚合体系中生成有机碱金属胺基化合物,由此使聚合反应进行。

[0098] 再有,这种情况下的、仲胺化合物的使用量可根据目标的有机碱金属胺基化合物的添加量确定,相对于有机碱金属化合物1毫摩尔,通常为0.01~1.5毫摩尔的范围,优选为0.1~1.2毫摩尔的范围,更优选为0.5~1.0毫摩尔的范围。

[0099] 另外,作为在这种情况下使用的有机碱金属化合物,可列举出:正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、己基锂、苯基锂、苈锂等有机单锂化合物;二锂代甲烷、1,4-二锂代丁烷、1,4-二锂代-2-乙基环己烷、1,3,5-三锂代苯、1,3,5-三(锂代甲基)苯等有机多元锂化合物;钠萘等有机钠化合物;钾萘等有机钾化合物等。另外,作为仲胺化合物,可使用与使用的有机碱金属胺基化合物对应的化合物,可以例示二丁胺、二己胺、二苈胺、吡咯烷、哌啶、六亚甲基亚胺和七亚甲基亚胺等。

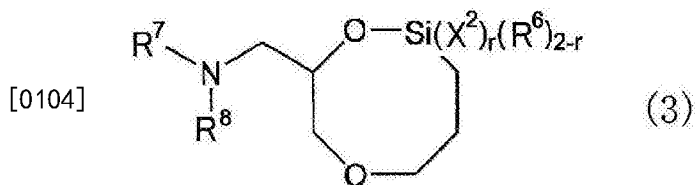
[0100] 聚合温度通常为-80~+150℃的范围,优选为0~100℃的范围,更优选为30~90℃的范围。作为聚合方式,间歇式、连续式等任何方式都能够采用,在使共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物共聚的情况下,从容易控制共轭二烯单体单元和芳香族乙烯基单体单元的结合的无规性的方面出发,优选间歇式。再有,如上述那样,为了使式(1)中由“polymer”表示的聚合物链的、与式(1)中由“Si”表示的硅原子结合的一侧的末端由基本上只包含异戊二烯单元的聚合物嵌段构成,可使聚合方式成为间歇式,首先,聚合用于形成只包含异戊二烯单元的聚合物嵌段以外的部分的单体后,向聚合反应体系中作为单体只添加异戊二烯,使其聚合。

[0101] 另外,在将包含共轭二烯化合物的单体进行聚合时,为了调节得到的共轭二烯系聚合物链中的共轭二烯单体单元中的乙烯基键含量,优选在非活性有机溶剂中添加极性化

合物。作为极性化合物,可列举出例如二丁基醚、四氢呋喃、2,2-二(四氢呋喃基)丙烷等醚化合物;四甲基乙二胺等叔胺;碱金属的醇盐;膦化合物等。在这些中,优选醚化合物和叔胺,更优选叔胺,特别优选四甲基乙二胺。这些极性化合物可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。极性化合物的使用量可根据目标的乙烯基键含量确定,相对于聚合引发剂1摩尔,优选为0.001~100摩尔,更优选为0.01~10摩尔。如果极性化合物的使用量在该范围内,则共轭二烯单体单元中的乙烯基键含量的调节容易,并且聚合引发剂的失活引起的不佳状况也不易发生。

[0102] 采用以上这样的工序,能够在非活性溶剂中得到一方具有导入了由式(6)表示的基团的末端、另一方的末端为活性末端的共轭二烯系聚合物链。本发明的共轭二烯系聚合物的制造方法中的2个必要的工序中剩余的1个是使一方具有导入了由式(6)表示的基团的末端、另一方的末端为活性末端的共轭二烯系聚合物链(以下酌情记为“具有由式(6)表示的基团和活性末端的共轭二烯系聚合物链”)的活性末端与由下述的式(3)表示的化合物反应的工序。

[0103] [化学式10]



[0105] 式(3)中, X^2 表示选自烷氧基、卤素基和羟基中的官能团, R^6 表示能够具有取代基的烷基, R^7 和 R^8 各自表示能够具有取代基的烷基, R^7 和 R^8 能够相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构,在形成该环结构的情况下,除了它们所结合的氮原子以外,还能够与它们所结合的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。 r 为0~2的整数。

[0106] 式(3)中 X^2 表示选自烷氧基、卤素基和羟基中的官能团。作为可成为由 X^2 表示的官能团的烷氧基、卤素基和羟基的具体例,可列举出与式(1)中的 X^1 同样的具体例。

[0107] 式(3)中的 r (即,式(3)中由 X^2 表示的基团的数)为0~2的整数。式(3)中的 r 为2的情况下,由式(3)表示的化合物1分子中含有2个的由 X^2 表示的基团可以相同,也可彼此不同。

[0108] 式(3)中, R^6 表示能够具有取代基的烷基。作为由 R^6 表示的能够具有取代基的烷基中的烷基及其取代基的具体例,可以列举出与式(1)中的 R^1 同样的具体例。式(3)中的 r 为0的情况下,由式(3)表示的化合物1分子中含有2个的、由 R^6 表示的基团可以相同,也可彼此不同。

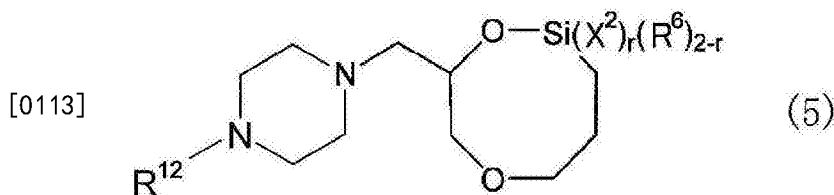
[0109] 式(3)中 R^7 和 R^8 各自表示能够具有取代基的烷基, R^7 和 R^8 能够相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构,在形成该环结构的情况下,除了它们所结合的氮原子以外,还能够与它们所结合的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。作为由 R^7 和 R^8 表示的能够具有取代基的烷基中的烷基及其取代基的具体例,可以列举出与式(1)中的 R^2 和 R^3 同样的具体例。

[0110] 再有, R^7 和 R^8 相互结合并与它们所结合的氮原子一起形成环结构的情况下,作为环结构,优选4~8元环结构。

[0111] 为了得到作为本发明的共轭二烯系聚合物特别优选的、由式(2)表示的共轭二烯

系聚合物,可使用由下述的式(5)表示的化合物作为由式(3)表示的化合物。

[0112] [化学式11]



[0114] 式(5)中, X^2 、 R^6 和 r 都表示与式(3)中的 X^2 、 R^6 和 r 相同的 X^2 、 R^6 和 r , R^{12} 表示烃基。

[0115] 式(5)中的 R^{12} 表示烃基。作为可成为 R^{12} 的烃基,并无特别限定,可列举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等烷基;乙烯基、烯丙基等烯基;乙炔基、丙炔基等炔基;苯基、萘基等芳基;苄基等芳烷基等。在这些中,优选烷基或芳基,更优选烷基,特别优选甲基。

[0116] 作为由式(5)表示的化合物的具体例,可列举出2,2-二甲氧基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷、2,2-二乙氧基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷、2,2-二甲氧基-8-(N,N-二乙基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷、2-甲氧基-2-甲基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷等。这些由式(5)表示的化合物可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0117] 在本发明的共轭二烯系聚合物的制造方法中,对由式(5)表示的化合物的使用量并无特别限定,作为相对于具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的活性末端1摩尔的由式(5)表示的化合物的量,优选为0.5~10.0摩尔,更优选为0.7~5.0摩尔,特别优选为1.0~2.0摩尔。通过以这样的量使用由式(5)表示的化合物,从而得到的共轭二烯系聚合物形成低发热性特别优异的橡胶交联物。

[0118] 再有,通常,在由式(3)表示的化合物与具有由式(6)表示的基团和活性末端的共轭二烯系聚合物链的活性末端反应的情况下,认为反应如下所述进行。即,首先,作为第1阶段的反应,由式(3)表示的化合物中的8元环结构中的氧-硅键开裂,该硅原子在与共轭二烯系聚合物链的活性末端之间新形成键合,氧原子与活性末端的反离子形成盐结构(应予说明,该盐结构在聚合反应终止时与来自聚合反应终止剂等的质子反应而生成羟基)。进而,在由式(3)表示的化合物具有烃氧基的情形(式(3)中的 r 为1或2的情形)下,其烃氧基与共轭二烯系聚合物链的活性末端反应,烃氧基从所结合的硅原子脱离,进而在硅原子与共轭二烯系聚合物链的活性末端之间产生键合。

[0119] 对使由式(3)表示的化合物与具有由式(6)表示的基团和活性末端的共轭二烯系聚合物链反应的方法并无特别限定,可列举出将它们在各自可溶解的溶剂中混合的方法等。作为此时使用的溶剂,能够使用作为上述的聚合所使用的非活性溶剂例示的溶剂等。另外,此时,在用于得到具有由式(6)表示的基团和活性末端的共轭二烯系聚合物链的聚合所使用的聚合溶液中添加由式(3)表示的化合物的方法简便,因而优选。另外,此时,优选将由式(3)表示的化合物溶解于非活性溶剂中而添加到聚合体系内,其溶液浓度优选规定为1~50重量%的范围。对反应温度并无特别限定,但通常为0~120℃,对反应时间也无特别限定,但通常为1分钟~1小时。

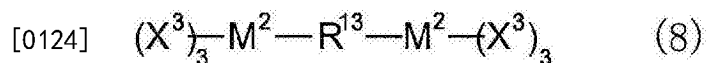
[0120] 对在含有具有由式(6)表示的基团和活性末端的共轭二烯系聚合物链的溶液中添加由式(3)表示的化合物的时期并无特别限定,优选在聚合反应尚未完成、含有具有由式

(6) 表示的基团和活性末端的共轭二烯系聚合物链的溶液还包含单体的状态,更具体地,在含有具有由式(6)表示的基团和活性末端的共轭二烯系聚合物链的溶液含有100ppm以上、更优选300~50000ppm的单体的状态下,在该溶液中添加由式(3)表示的化合物。通过这样进行上述由式(3)表示的化合物的添加,从而可以抑制具有由式(6)表示的基团和活性末端的共轭二烯系聚合物链与聚合体系中所含的杂质等的副反应,良好地控制反应。

[0121] 再有,使由式(3)表示的化合物与具有由式(6)表示的基团和活性末端的共轭二烯系聚合物链反应之前的状态时、或者使它们反应后具有由式(6)表示的基团和活性末端的共轭二烯系聚合物链残存的状态时,在不阻碍本发明的效果的范围内,可将以往通常使用的偶联剂、改性剂等添加到聚合体系内,对具有由式(6)表示的基团和活性末端的共轭二烯系聚合物链的活性末端的一部分进行偶联、改性。

[0122] 另外,在本发明的制造方法中,对于具有由式(6)表示的基团和活性末端的共轭二烯系聚合物链,可使活性末端的一部分与偶联剂反应。作为偶联剂,可列举出卤化锡、卤化硅、或由下述式(8)表示的化合物等。

[0123] [化学式12]



[0125] 式(8)中, R^{13} 表示能够具有取代基的烷基链, X^3 表示卤素基, M^2 表示硅原子或锡原子。

[0126] 作为卤化锡,可列举出四氯化锡、三苯基一氯化锡等,优选四氯化锡。另外,作为卤化硅,可列举出四氯化硅、六氯乙硅烷、三苯氧基氯硅烷、甲基三苯氧基硅烷、二苯氧基二氯硅烷等,优选四氯化硅。

[0127] 另外,式(8)中, R^{13} 表示能够具有取代基的亚烷基,作为可成为 R^{13} 的亚烷基,并无特别限定,可列举出亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、4-甲基-2,2-亚戊基、2,3-二甲基-2,3-亚丁基等。在这些中,优选1,2-亚乙基和1,6-亚己基。另外,作为可成为 X^3 的卤素基,并无特别限定,可列举出氟基、氯基、溴基、碘基,在这些中,优选氯基。进而, M^2 为硅原子或锡原子,优选为硅原子。

[0128] 另外,作为由式(8)表示的化合物的具体例,可列举出双(三氯甲硅烷基)甲烷、1,2-双(三氯甲硅烷基)乙烷、1,3-双(三氯甲硅烷基)丙烷、1,4-双(三氯甲硅烷基)丁烷、1,5-双(三氯甲硅烷基)戊烷和1,6-双(三氯甲硅烷基)己烷等。

[0129] 在本发明的共轭二烯系聚合物的制造方法中,对卤化锡、卤化硅、或由式(8)表示的化合物的使用量并无特别限定,作为相对于具有由式(6)表示的基团和活性末端的共轭二烯系聚合物链的活性末端1摩尔的量,优选为0.001~0.2摩尔,更优选为0.005~0.1摩尔,特别优选为0.01~0.05摩尔。通过以这样的量使用卤化锡、卤化硅、或由式(8)表示的化合物,从而能够进一步提高得到的共轭二烯系聚合物的形状稳定性。

[0130] 在使具有由式(6)表示的基团和活性末端的共轭二烯系聚合物链与由式(3)表示的化合物以及根据所需与偶联剂、其它改性剂反应后、未反应的活性末端残存的情况下,优选将甲醇、乙醇、异丙醇等醇或水等聚合终止剂添加到聚合溶液中,使未反应的活性末端失活。

[0131] 在如以上所述得到的共轭二烯系聚合物的溶液中,可根据所需添加酚系稳定剂、

磷系稳定剂、硫系稳定剂等防老化剂。防老化剂的添加量可根据其种类等适当地确定。进而,可根据所需配合填充油而制成充油橡胶。作为填充油,可列举出例如链烷烃系、芳香族系和环烷系的石油系软化剂、植物系软化剂以及脂肪酸等。使用石油系软化剂的情况下,优选采用IP346的方法(英国的THE INSTITUTE PETROLEUM的检查方法)所抽提的多环芳香族的含量不到3%。使用填充油的情况下,相对于共轭二烯系聚合物100重量份,其使用量通常为5~100重量份。

[0132] 于是,这样得到的共轭二烯系聚合物例如通过采用汽提将溶剂除去而从反应混合物分离,从而作为固体状的共轭二烯系聚合物得到。再有,通过聚合反应而得到的共轭二烯系聚合物具有炔氧基或卤素基作为式(1)中由 X^1 表示的基团的情况下,在对该共轭二烯系聚合物进行汽提时,这些基团的至少一部分能够水解而生成羟基,这样生成的具有羟基(硅烷醇基)作为由 X^1 表示的基团的共轭二烯系聚合物也能够用作本发明的共轭二烯系聚合物。

[0133] 对本发明的共轭二烯系聚合物的偶联率并无特别限定,但优选为10重量%以上,更优选为15重量%以上,特别优选为20重量%以上,另外,优选为80重量%以下,更优选为75重量%以下,特别优选为70重量%以下。如果偶联率在上述范围内,则能够使由共轭二烯系聚合物得到的交联物成为低发热性和湿抓地性更为优异的交联物。应予说明,偶联率为具有共轭二烯系聚合物链的峰顶分子量的1.8倍以上的分子量的聚合物分子的、相对于最终得到的共轭二烯系聚合物的总量的重量分率,上述共轭二烯系聚合物链是具有由式(6)表示的基团和活性末端的共轭二烯系聚合物链,此时的分子量的测定规定为:采用凝胶渗透色谱作为聚苯乙烯换算分子量而求出。

[0134] 本发明的橡胶组合物例如为含有橡胶成分100重量份和二氧化硅10~200重量份的橡胶组合物,上述橡胶成分含有以上那样得到的本发明的共轭二烯系聚合物。

[0135] 作为本发明中使用的二氧化硅,可列举出例如干法白炭黑、湿法白炭黑、胶体二氧化硅、沉淀二氧化硅等。在这些中,优选以含水硅酸作为主成分的湿法白炭黑。另外,也可使用使炭黑表面负载了二氧化硅的碳-二氧化硅双相填料。这些二氧化硅能够各自单独地使用,或者将2种以上组合使用。使用的二氧化硅的氮吸附比表面积(按照ASTM D3037-81,采用BET法测定)优选为50~300m²/g,更优选为80~220m²/g,特别优选为100~170m²/g。另外,二氧化硅的pH优选为5~10。

[0136] 就本发明的橡胶组合物中的二氧化硅的配合量而言,相对于橡胶组合物中的橡胶成分100重量份,为10~200重量份,优选为30~150重量份,更优选为50~100重量份。通过使二氧化硅的配合量成为该范围,从而橡胶组合物的加工性变得优异,得到的橡胶交联物的湿抓地性和低发热性变得更为优异。

[0137] 从进一步改进低发热性的观点出发,在本发明的橡胶组合物中可进一步配合硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂,可以列举出例如乙烯基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、3-辛硫基-1-丙基-三乙氧基硅烷、双(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)二硫醚、双(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)四硫醚、 γ -三甲氧基甲硅烷基丙基二甲基硫代氨基甲酰基四硫醚和 γ -三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫醚等。这些硅烷偶联剂能够各自单独地使用或者将2种以上组合使用。相对于橡胶组合物中的二氧化硅100重量份,硅烷偶联剂的配合量优选为0.1~30重量份,更优选

为1~15重量份。

[0138] 另外,在本发明的橡胶组合物中,可进一步配合炉法炭黑、乙炔黑、热解炭黑、槽法炭黑和石墨等炭黑。在这些中,优选炉法炭黑。这些炭黑能够各自单独地使用或者将2种以上组合使用。相对于橡胶组合物中的橡胶成分100重量份,炭黑的配合量通常为120重量份以下。

[0139] 对在包含本发明的共轭二烯系聚合物的橡胶成分中添加二氧化硅的方法并无特别限定,能够应用对固体的橡胶成分进行添加、进行混炼的方法(干式混炼法);对橡胶成分的溶液进行添加而使其凝固、干燥的方法(湿式混炼法)等。

[0140] 另外,本发明的橡胶组合物优选进一步含有交联剂。作为交联剂,可列举出例如硫、卤化硫等含硫化合物;有机过氧化物;醌二肟类;有机多元胺化合物;具有羟甲基的烷基酚醛树脂等。在这些中,优选使用硫。相对于橡胶组合物中的橡胶成分100重量份,交联剂的配合量优选为0.1~15重量份,更优选为0.5~5重量份,特别优选为1~4重量份。

[0141] 进而,在本发明的橡胶组合物中,除了上述成分以外,能够按照常规方法分别配合必要量的交联促进剂、交联活化剂、防老化剂、填充剂(不包括上述二氧化硅和炭黑)、活性剂、操作油、增塑剂、滑剂、增粘剂等配合剂。

[0142] 在使用硫或含硫化合物作为交联剂的情况下,优选将交联促进剂和交联活化剂并用。作为交联促进剂,可列举出例如:次磺酰胺系交联促进剂;胍系交联促进剂;硫脲系交联促进剂;噻唑系交联促进剂;秋兰姆系交联促进剂;二硫代氨基甲酸系交联促进剂;黄原酸系交联促进剂等。在这些中,优选包含次磺酰胺系交联促进剂。这些交联促进剂可各自单独地使用,或者将2种以上组合使用。相对于橡胶组合物中的橡胶成分100重量份,交联促进剂的配合量优选为0.1~15重量份,更优选为0.5~5重量份,特别优选为1~4重量份。

[0143] 作为交联活化剂,可以列举出例如:硬脂酸等高级脂肪酸;氧化锌等。这些交联活化剂可各自单独地使用,或者将2种以上组合使用。相对于橡胶组合物中的橡胶成分100重量份,交联活化剂的配合量优选为0.05~20重量份,特别优选为0.5~15重量份。

[0144] 另外,在本发明的橡胶组合物中可配合本发明的共轭二烯系聚合物以外的其它橡胶。作为其它橡胶,是指例如天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、乳液聚合苯乙烯-丁二烯共聚橡胶、溶液聚合苯乙烯-丁二烯共聚橡胶、聚丁二烯橡胶(可以是高顺式-BR、低顺式BR。另外,可以是含有由1,2-聚丁二烯聚合物形成的结晶纤维的聚丁二烯橡胶。)、苯乙烯-异戊二烯共聚橡胶、丁二烯-异戊二烯共聚橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚橡胶、丙烯腈-丁二烯共聚橡胶和丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚橡胶等中上述的改性共轭二烯系橡胶以外的橡胶。在这些中,优选天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶和溶液聚合苯乙烯-丁二烯共聚橡胶。这些橡胶能够各自单独地使用或者将2种以上组合使用。

[0145] 在本发明的橡胶组合物中,本发明的共轭二烯系聚合物优选占橡胶组合物中的橡胶成分的10~100重量%,特别优选占50~100重量%。通过以这样的比例在橡胶成分中包含本发明的共轭二烯系聚合物,从而能够得到低发热性和湿抓地性更为优异的橡胶交联物。

[0146] 为了得到本发明的橡胶组合物,只要按照常规方法将各成分混炼即可,例如,能够在将除了交联剂、交联促进剂等遇热不稳定的成分的成分与橡胶成分混炼后,在该混炼物中混合交联剂、交联促进剂等遇热不稳定的成分,得到目标的橡胶组合物。除了遇热不稳定

的成分的成分与橡胶成分的混炼温度优选为80~200℃,更优选为120~180℃,其混炼时间优选为30秒~30分钟。另外,该混炼物与遇热不稳定的成分的混合通常在冷却到100℃以下、优选80℃以下后进行。

[0147] 本发明的橡胶交联物是将以上所述的本发明的橡胶组合物交联而成的。本发明的橡胶交联物能够使用本发明的橡胶组合物,例如,采用与所需的形状对应的成型机例如挤出机、注射成型机、压缩机、辊炼机等进行成型,通过进行加热从而来进行交联反应,将形状固定化而作为交联物制造。在这种情况下,可在预先成型后进行交联,也可与成型同时地进行交联。成型温度通常为10~200℃,优选为25~120℃。交联温度通常为100~200℃,优选为130~190℃,交联时间通常为1分钟~24小时,优选为2分钟~12小时,特别优选为3分钟~6小时。

[0148] 另外,由于橡胶交联物的形状、大小等,有时即使表面交联,也没有充分地交联至内部,因此可进一步加热来进行二次交联。

[0149] 作为用于将橡胶组合物交联的加热方法,可适当地选择加压加热、蒸汽加热、烘箱加热、热风加热等在橡胶的交联中使用的一般的方法。

[0150] 例如如以上那样得到的本发明的橡胶交联物由于是使用本发明的共轭二烯系聚合物得到的,因此低发热性和湿抓地性优异。就本发明的橡胶交联物而言,有效利用这样的特性,能够例如在轮胎中在胎面行驶面、胎面基部、胎体、侧壁、胎圈部等轮胎各部位的材料;软管、带、垫、防振橡胶、其它各种工业用品的材料;树脂的抗冲击性改进剂;树脂膜缓冲剂;鞋底;橡胶鞋;高尔夫球;玩具等各种用途中使用。特别地,本发明的橡胶交联物由于低发热性和湿抓地性优异,因此能够适合用作轮胎的材料、特别是低耗油量轮胎的材料,最适合胎面用途。

[0151] 实施例

[0152] 以下列举实施例、比较例和参考例,对本发明更具体地说明。应予说明,各例中的“份”和“%”只要无特别说明,则为重量基准。对于各种的测定和评价,按照以下的方法进行。

[0153] [重均分子量、分子量分布、偶联率]

[0154] 重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)和偶联率通过采用凝胶渗透色谱得到基于聚苯乙烯换算的分子量的图表,基于得到的图表求出。凝胶渗透色谱的具体的测定条件如下所述。

[0155] 测定器:高速液相色谱仪(东曹株式会社制造、商品名“HLC-8220”)

[0156] 柱:将东曹株式会社制造、商品名“GMH-HR-H”的两根串联地连接。

[0157] 检测器:差示折射计

[0158] 洗脱液:四氢呋喃

[0159] 柱温度:40℃

[0160] 应予说明,对于偶联率,将在采用上述的条件的凝胶渗透色谱得到的溶出曲线中相对于总溶出面积的、具有分子量最小的峰示出的峰顶分子量的1.8倍以上的峰顶分子量的峰部分的面积比规定为共轭二烯系聚合物链的偶联率的值。

[0161] [微观结构]

[0162] 采用¹H-NMR测定。

[0163] 测定器:JEOL株式会社制造、商品名“JNM-ECA-400WB”

[0164] 测定溶剂:重氯仿

[0165] [橡胶交联物的湿抓地性]

[0166] 对于湿抓地性,通过使用Rheometrics Inc.制ARES,在动态变形0.5%、10Hz的条件下对长50mm、宽12.7mm、厚2mm的试验片测定0℃时的 $\tan\delta$ 的值从而来进行评价。对于该 $\tan\delta$ 的值,由将参考例1的测定值设为100的指数表示。该指数越大,湿抓地性越优异。

[0167] [橡胶交联物的低发热性]

[0168] 对于低发热性,通过使用Rheometrics Inc.制ARES,在动态变形2.5%、10Hz的条件下对长50mm、宽12.7mm、厚2mm的试验片测定60℃时的 $\tan\delta$ 从而来进行评价。对于该 $\tan\delta$ 的值,由将参考例1的测定值设为100的指数表示。该指数越小,低发热性越优异。

[0169] [实施例1]

[0170] 在带有搅拌器的高压釜中,在氮气氛下装入了环己烷800g、四甲基乙二胺1.90mmol、二-N-己基胺0.95mmol、1,3-丁二烯94.8g和苯乙烯25.2g后,加入正丁基锂1.23mmol,在60℃开始聚合。使聚合反应持续60分钟,确认了聚合转化率成为了95%至100%的范围后,添加2,2-二甲氧基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷1.43mmol(相对于活性末端,相当于1.16倍摩尔),使其反应30分钟。然后,添加作为聚合终止剂的相当于使用的正丁基锂的2倍摩尔的量的甲醇,得到了含有共轭二烯系橡胶的溶液。在该溶液中,相对于共轭二烯系橡胶100份,添加了作为防老化剂的IRGANOX 1520L(汽巴特种化学品株式会社制造)0.15份后,通过汽提将溶剂除去,在60℃真空干燥24小时,得到了固体状的共轭二烯系橡胶。得到的实施例1的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)为241000,分子量分布(Mw/Mn)为1.26,偶联率为34.0%,结合苯乙烯量为21.0重量%。

[0171] [实施例2]

[0172] 代替二-N-己基胺0.95mmol而使用了吡咯烷0.95mmol,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了固体状的共轭二烯系橡胶。得到的实施例2的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)为239000,分子量分布(Mw/Mn)为1.27,偶联率为33.5%,结合苯乙烯量为21.0重量%。

[0173] [实施例3]

[0174] 代替二-N-己基胺0.95mmol而使用了六亚甲基亚胺0.95mmol,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了固体状的共轭二烯系橡胶。得到的实施例3的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)为246000,分子量分布(Mw/Mn)为1.26,偶联率为31.0%,结合苯乙烯量为21.0重量%。

[0175] [实施例4]

[0176] 代替2,2-二甲氧基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷1.43mmol而使用了2-甲氧基-2-甲基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷1.43mmol(相对于活性末端,相当于1.16倍摩尔),除此以外,与实施例1同样地操作,得到了固体状的共轭二烯系橡胶。得到的实施例4的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)为266000,分子量分布(Mw/Mn)为1.30,偶联率为38.5%,结合苯乙烯量为21.0重量%。

[0177] [实施例5]

[0178] 代替2,2-二甲氧基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷1.43mmol而使用了2,2-二乙氧基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷1.43mmol(相

对于活性末端,相当于1.16倍摩尔),除此以外,与实施例1同样地操作,得到了固体状的共轭二烯系橡胶。得到的实施例5的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)为246000,分子量分布(Mw/Mn)为1.25,偶联率为32.5%,结合苯乙烯量为21.0重量%。

[0179] [比较例1]

[0180] 代替2,2-二甲氧基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷1.43mmol而使用了四甲氧基硅烷0.29mmol(相对于活性末端,相当于0.24倍摩尔),除此以外,与实施例1同样地操作,得到了固体状的共轭二烯系橡胶。得到的比较例1的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)为520000,分子量分布(Mw/Mn)为1.30,偶联率为85.0%,结合苯乙烯量为21.0重量%。

[0181] [比较例2]

[0182] 没有添加二-N-己基胺0.95mmol,除此以外,与比较例1同样地操作,得到了固体状的共轭二烯系橡胶。得到的比较例2的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)为511000,分子量分布(Mw/Mn)为1.30,偶联率为83.5%,结合苯乙烯量为21.0重量%。

[0183] [参考例1]

[0184] 没有添加二-N-己基胺0.95mmol,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了固体状的共轭二烯系橡胶。得到的参考例1的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)为261000,分子量分布(Mw/Mn)为1.25,偶联率为33.0%,结合苯乙烯量为21.0重量%。

[0185] [橡胶组合物和橡胶交联物的制造和评价]

[0186] 在容量250ml的布拉本德型混炼机中,将实施例1的共轭二烯系橡胶100份捏合30秒,接下来添加二氧化硅(罗迪亚株式会社制造、商品名“Zeosil1115MP”)50份、操作油(新日本石油株式会社制造、商品名“AROMAX T-DAE”)20份和硅烷偶联剂:双(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)四硫醚(德固赛株式会社制造、商品名“Si69”)6.0份,将110℃作为开始温度,混炼1.5分钟后,添加二氧化硅(罗迪亚株式会社制造、商品名“Zeosil1115MP”)25份、氧化锌3份、硬脂酸2份和防老化剂:N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺(大内新兴株式会社制造、商品名“NOCRAC 6C”)2份,进而混炼2.5分钟,从混炼机中将混炼物排出。混炼结束时的混炼物的温度为150℃。将混炼物冷却至室温后,再次在布拉本德型混炼机中、以110℃作为开始温度混炼了2分钟后,从混炼机中将混炼物排出。接下来,用50℃的开炼辊,在得到的混炼物中加入硫1.4份、交联促进剂:N-叔丁基-2-苯并噻唑基磺酰胺(商品名“NOCCELER NS-P”、大内新兴化学工业株式会社制造)1.2份和1,3-二苯基胍(商品名“NOCCELER D”、大内新兴化学工业株式会社制造)1.2份,将它们混炼后,将片状的橡胶组合物取出。对该橡胶组合物在160℃加压交联20分钟,制作橡胶交联物的试验片,对于该试验片进行了湿抓地性和低发热性的评价。

[0187] 另外,对于实施例2~5、比较例1、2、参考例1的共轭二烯系橡胶,也分别同样地制作橡胶组合物和橡胶交联物的试验片,对于这些试验片进行了湿抓地性和低发热性的评价。将它们的结果汇总示于表1中。

[0188] [表1]

[0189] 表1

	聚合引发剂	改性剂	湿抓地性 (指数)	低发热性 (指数)
实施例1			105	88
实施例2			106	89
实施例3			105	89
实施例4			106	90
实施例5			106	89
比较例1			95	120
比较例2			93	125
参考例1			100	100

[0190]

[0191] 如表1中所示那样,使用通过本发明的共轭二烯系聚合物的制造方法而得到的、本发明的共轭二烯系聚合物(实施例1~5)而得到的橡胶交联物与使用通过没有使用本发明规定的改性剂的制造方法而得到的、共轭二烯系聚合物(比较例1、2)而得到的橡胶交联物相比,低发热性和湿抓地性优异。

[0192] 另外,使用通过使用本发明规定的改性剂作为改性剂另一方面没有使用有机碱金属胺基化合物作为聚合引发剂的制造方法而得到的、共轭二烯系聚合物(参考例1)而得到的橡胶交联物与使用通过没有使用本发明规定的改性剂的制造方法而得到的、共轭二烯系聚合物(比较例1、2)而得到的橡胶交联物相比,低发热性和湿抓地性优异,另一方面,使用通过本发明的共轭二烯系聚合物的制造方法而得到的、本发明的共轭二烯系聚合物(实施例1~5)而得到的橡胶交联物的低发热性和湿抓地性的改善效果大。