



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114144461 A

(43) 申请公布日 2022.03.04

(21) 申请号 202080049088.X

(22) 申请日 2020.08.28

(30) 优先权数据

2019-158854 2019.08.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.01.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/032664 2020.08.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/039985 JA 2021.03.04

(71) 申请人 JSR株式会社

地址 日本东京港区东新桥一丁目9番2号

(72) 发明人 井上昌章

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 郑乐 臧建明

(51) Int.Cl.

C08L 15/00 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 7/00 (2006.01)

C08L 91/06 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 3/06 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

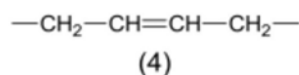
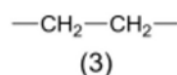
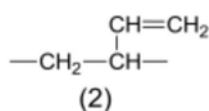
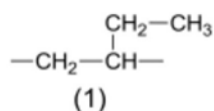
权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

聚合物组合物、交联体以及轮胎

(57) 摘要

一种聚合物组合物,包含:(A)聚合物,将式(1)所表示的结构单元、式(2)所表示的结构单元、式(3)所表示的结构单元及式(4)所表示的结构单元在聚合物中的构成比(摩尔比)分别设为p、q、r、s时,数式(i)所表示的值 α 为0.60以上,通过凝胶渗透色谱法测定的聚苯乙烯换算的重量平均分子量(Mw)为 $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$,且含有碳-碳不饱和键;以及(B)熔点为70℃以上的石蜡。 $\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \cdots (i)$



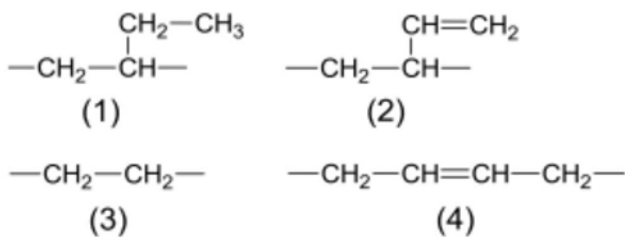
1. 一种聚合物组合物, 包括:

(A) 聚合物, 将由下述式 (1) 所表示的结构单元、由下述式 (2) 所表示的结构单元、由下述式 (3) 所表示的结构单元及由下述式 (4) 所表示的结构单元在聚合物中的构成比 (摩尔比) 分别设为 p 、 q 、 r 、 s 时, 由下述数式 (i) 所表示的值 α 为 0.60 以上, 通过凝胶渗透色谱法测定的聚苯乙烯换算的重量平均分子量 (M_w) 为 $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$, 且含有碳-碳不饱和键; 以及

(B) 熔点为 70°C 以上的石蜡,

$$\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \cdots (i)$$

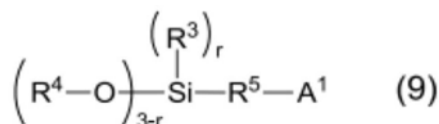
[化1]



2. 根据权利要求1所述的聚合物组合物, 其中所述 (A) 聚合物具有选自氨基、含氮杂环基、膦基、羟基、硫醇基及炔氧基硅基所组成的群组中的一种以上的官能基。

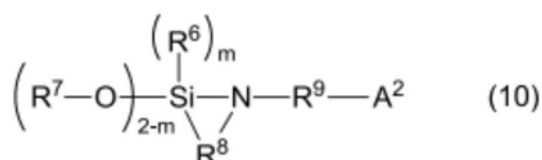
3. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物, 其中所述 (A) 聚合物具有源自选自下述式 (9) 所表示的化合物、下述式 (10) 所表示的化合物、下述式 (11) 所表示的化合物及下述式 (12) 所表示的化合物所组成的群组中的至少一种的部分结构,

[化2]



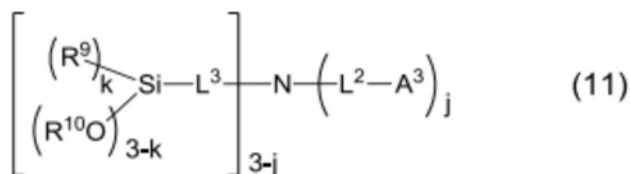
(式 (9) 中, A^1 为具有选自氮、磷、氧、硫及硅所组成的群组中的至少一种原子, 且通过氮原子、磷原子、氧原子、硫原子、硅原子或羰基中所含的碳原子与 R^5 键结的 1 价官能基, 或者为 (硫代) 环氧基; R^3 及 R^4 分别独立地为烃基, R^5 为亚烃基, r 为 0~2 的整数; 其中, 在 R^3 存在多个的情况下, 多个 R^3 为相同的基或不同的基, 在 R^4 存在多个的情况下, 多个 R^4 为相同的基或不同的基)

[化3]



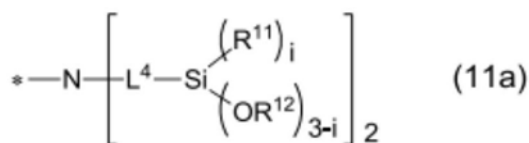
(式 (10) 中, A^2 为具有选自氮、磷、氧、硫及硅所组成的群组中的至少一种原子, 不具有活性氢, 且通过氮原子、磷原子、氧原子、硫原子或硅原子与 R^9 键结的 1 价官能基, 或者为碳数 1~20 的烃基; R^6 及 R^7 分别独立地为烃基, R^8 为亚烃基, R^9 为单键或亚烃基, m 为 0 或 1; 其中, 在 R^7 存在多个的情况下, 多个 R^7 为相同的基或不同的基)

[化4]



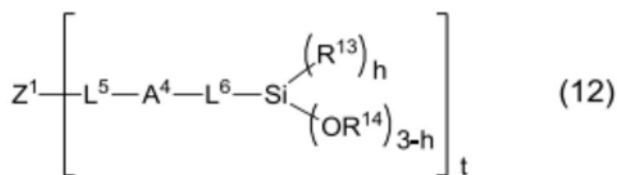
(式(11)中, A^3 为通过亚氨基、酰胺基、(硫代)羰基、(硫代)羰氧基、硫醚基、或多硫醚基与 L^2 键结的1价基,或者为经保护的一级氨基、经保护的二级氨基、三级氨基、腈基、吡啶基、(硫代)环氧基、(硫代)异氰酸酯基、(硫代)甲酰基、(硫代)羧酸酯基、(硫代)羧酸酯基的金属盐、 $-COX^1$ (X^1 为卤素原子)、咪唑基、或由下述式(11a)所表示的基, L^2 及 L^3 分别独立地为单键或碳数1~20的亚烃基, R^9 及 R^{10} 分别独立地为烃基, k 为0~2的整数, j 为0或1, 对于 R^9 、 R^{10} 及 L^3 的每一个符号, 在式子中存在多个相同符号的情况下, 则所述符号表示的基是彼此相同的基或不同的基, 若在式子中存在多个 k , 则多个 k 是相同数量及不同的数量),

[化5]



(式(11a)中, L^4 是单键或碳数1~20的亚烃基, R^{11} 及 R^{12} 分别独立地为烃基, i 为0~3的整数, “*”表示与 L^2 键结的部位, 对于 R^{11} 、 R^{12} 及 L^4 的每一个符号, 所述符号表示的基是彼此相同的基或不同的基, 式中的多个 i 为相同数量及不同的数量),

[化6]



(式(12)中, A^4 为亚氨基、酰胺基、(硫代)羰基或(硫代)羰氧基, Z^1 为含有或不含氮原子的碳数1~20的 t 价的基, L^5 为单键或碳数1~20的亚烃基, L^6 为碳数1~20的亚烃基, R^{13} 及 R^{14} 分别独立地为烃基, h 是0或1, t 是2或3, 对于 R^{14} 、 L^5 、 L^6 及 A^4 的每一个符号, 所述符号表示的基是相同的基或不同的基, 式中的多个 h 是相同数量及不同的数量)。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的聚合物组合物, 其中相对于所述聚合物组合物中的含有所述(A)聚合物的橡胶成分100质量份, 所述(B)石蜡的含量为0.5质量份~5质量份。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的聚合物组合物, 其中所述(B)石蜡的熔点为140℃以下。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的聚合物组合物, 其还包括交联剂。

7. 一种交联体, 使用如权利要求1至6中任一项所述的聚合物组合物而获得。

8. 一种轮胎, 通过如权利要求1至6中任一项所述的聚合物组合物而形成有胎面及胎侧中的一者或两者。

聚合物组合物、交联体以及轮胎

[0001] 相关申请的相互参照

[0002] 本申请基于2019年8月30日提出申请的日本专利申请编号2019-158854号,并将其记载内容引用至本申请中。

技术领域

[0003] 本公开涉及一种聚合物组合物、交联体及轮胎。

背景技术

[0004] 以共轭二烯系聚合物为首的具有碳-碳不饱和键的聚合物作为橡胶材料而被广泛使用。其中,共轭二烯系聚合物(例如苯乙烯-丁二烯共聚物等)由于耐热性、耐磨耗性、机械强度、成形加工性等各种特性良好,因此可广泛用于充气轮胎(pneumatic tire)或防振橡胶、软管等各种工业制品。并且,提出了通过使用将共轭二烯系聚合物具有的不饱和键的一部分进行氢化而得的氢化共轭二烯系聚合物,来获得高强度且低磨耗的交联橡胶(例如,参照专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2015/064646号

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 通过使用高饱和二烯系聚合物,可获得高强度且低磨耗的橡胶,另一方面,担心由于聚合物的结晶性变高,聚合物组合物的加工性降低。因此,要求在不损害使用高饱和二烯系聚合物形成橡胶时的强度及耐磨耗性的同时,改善聚合物组合物的加工性。

[0010] 本公开是鉴于所述课题而成,其主要目的在于提供一种良好地维持橡胶的强度及耐磨耗性、同时加工性优异的聚合物组合物。

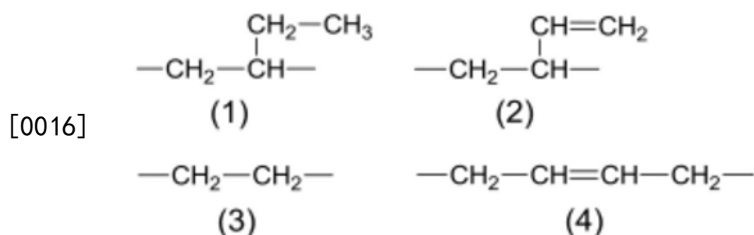
[0011] 解决问题的技术手段

[0012] 本发明人等人为了了解决如上所述的现有技术的课题而进行努力研究,结果发现,通过在用于获得橡胶的聚合物组合物中,与高饱和二烯系聚合物一起调配具有规定温度以上的熔点的石蜡,能够解决所述课题。具体而言,基于本公开而提供以下的方法。

[0013] [1]一种聚合体组合物,包含:(A)聚合物,将下述式(1)所表示的结构单元、下述式(2)所表示的结构单元、下述式(3)所表示的结构单元及下述式(4)所表示的结构单元在聚合物中的构成比(摩尔比)分别设为p、q、r、s时,下述数式(i)所表示的值 α 为0.60以上,通过凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography)测定的聚苯乙烯换算的重量平均分子量(Mw)为 $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$,且含有碳-碳不饱和键;以及(B)熔点为70℃以上的石蜡。

[0014] $\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \cdots (i)$

[0015] [化1]



[0017] [2]一种交联体,使用含有所述(A)聚合物及所述(B)石蜡的聚合物组合物而获得。

[0018] [3]一种轮胎,通过含有所述(A)聚合物及所述(B)石蜡的聚合物组合物而形成有胎面及胎侧的一者或两者。

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本公开,通过制成调配有高饱和二烯系聚合物、及熔点为70℃以上的石蜡的聚合物组合物,可良好地维持使用所述聚合物组合物而获得的交联体的强度及耐磨耗性,同时改善聚合物组合物的加工性。

具体实施方式

[0021] 以下,对与本公开的实施相关联的事项进行详细说明。

[0022] <<聚合物组合物>>

[0023] 本公开的聚合物组合物含有高饱和二烯系聚合物及石蜡。

[0024] <高饱和二烯系聚合物>

[0025] 本公开的聚合物组合物中含有的高饱和二烯系聚合物(以下也称为(A)聚合物)是具有碳-碳不饱和键的聚合物,可通过硫化而交联。

[0026] (A)聚合物中,当将所述式(1)所表示的结构单元、所述式(2)所表示的结构单元、所述式(3)所表示的结构单元、及所述式(4)所表示的结构单元在聚合物中的构成比(摩尔比)分别设为p、q、r、s时,由下述数式(i)表示的值 α 为0.60以上。

[0027] $\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \cdots (i)$

[0028] (A)聚合物例如可通过如下方法来制造,所述方法包括:将包含丁二烯的单体聚合而获得具有活性末端的共轭二烯系聚合物的步骤(聚合步骤)、及将共轭二烯系聚合物氢化的步骤(氢化步骤)。另外,所述方法可任意包括对通过聚合步骤而获得的共轭二烯系聚合物的末端进行改性的步骤(改性步骤)。具体而言,通过依照国际公开第2014/133097号中记载的方法,根据使用目的,适当变更分子量、芳香族乙烯基化合物量、乙烯基键含量、氢化率、改性剂的种类等,可制造(A)聚合物。另外,通过依照国际公开第2015/190073号中记载的方法,使1,3-丁二烯等二烯系单体与非共轭烯烃共聚,也可制造(A)聚合物。以下,以氢化共轭二烯系聚合物为例,对(A)聚合物及其制造方法进行详细说明。

[0029] (聚合步骤)

[0030] 在(A)聚合物为氢化共轭二烯系聚合物的情况下,氢化前的共轭二烯系聚合物为具有源自共轭二烯化合物的结构单元的聚合物,但优选为具有源自共轭二烯化合物的结构单元及源自芳香族乙烯基化合物的结构单元的共聚物。本聚合步骤为使共轭二烯化合物、优选为使包含共轭二烯化合物及芳香族乙烯基化合物的单体聚合而获得具有活性末端的共轭二烯系聚合物的步骤。

[0031] 在进行所述聚合时,作为共轭二烯化合物,可优选地使用1,3-丁二烯。另外,在所

述聚合中,除了1,3-丁二烯以外,也可使用1,3-丁二烯以外的共轭二烯化合物。此种共轭二烯化合物优选为能够与1,3-丁二烯及芳香族乙烯基化合物共聚。作为具体例,可列举:异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯等。作为1,3-丁二烯以外的共轭二烯化合物,其中优选为异戊二烯。再者,共轭二烯化合物可单独使用一种化合物,或者也可组合两种以上的化合物来使用。

[0032] 作为芳香族乙烯基化合物,例如可列举:苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、N,N-二甲基氨基乙基苯乙烯、二苯基苯乙烯等。这些中,芳香族乙烯基化合物特别优选为选自苯乙烯及 α -甲基苯乙烯的一种以上的化合物。再者,作为芳香族乙烯基化合物,可单独使用一种或组合使用两种以上。

[0033] 通过本聚合步骤而获得的共轭二烯系聚合物可为共轭二烯化合物的均聚物,也可为共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物的共聚物。就可获得高强度的交联体的方面而言,优选为共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物的共聚物。另外,所述共聚物也可为使用1,3-丁二烯及1,3-丁二烯以外的共轭二烯化合物作为共轭二烯化合物而获得的聚合物。就阴离子聚合中的活性高的方面而言,其中,所述共轭二烯系聚合物优选为1,3-丁二烯与苯乙烯的共聚物。

[0034] 在共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物的共聚物中,就使交联橡胶的低迟滞损失特性变良好的观点而言,芳香族乙烯基化合物的使用量相对于聚合所使用的单体的总体量,优选为10质量%~50质量%。另外,通过使芳香族乙烯基化合物的含量在上述范围内,可兼顾生产性和强度。芳香族乙烯基化合物的使用量相对于聚合所使用的单体的总体量,更优选为15质量%以上。另外,芳香族乙烯基化合物的使用量相对于聚合所使用的单体的总体量,更优选为45质量%以下,进而优选为40质量%以下。在氢化前的共轭二烯系聚合物的制造中使用的单体优选为:相对于所述单体100质量份,含有丁二烯50质量份~90质量份、芳香族乙烯基化合物10质量份~50质量份、以及丁二烯以外的共轭二烯化合物0质量份~40质量份。通过设为此种调配量,能够实现交联橡胶的生产性和强度的兼顾,因此优选。

[0035] 再者,上述例示的共轭二烯化合物及芳香族乙烯基化合物在可获得具有活性末端的共轭二烯系聚合物这一点上均具有同样的作用。因此,即使后述的实施例中没有记载,在本公开中也能够使用。

[0036] 聚合时,可使用共轭二烯化合物及芳香族乙烯基化合物以外的其他单体。作为其他单体,例如可列举:丙烯腈、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等。相对于聚合所使用的单体的总体量,其他单体的使用量优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,进而优选为20质量%以下。

[0037] 作为用以获得本公开的共轭二烯系聚合物的聚合法,可使用溶液聚合法、气相聚合法、整体聚合法中的任一种,特别优选为溶液聚合法。另外,作为聚合形式,可使用分批式及连续式中的任一种。在使用溶液聚合法的情况下,作为具体的聚合方法的一例,可列举在有机溶媒中,在聚合引发剂及视需要而使用的无规化剂(randomizer)的存在下,对包含共轭二烯化合物的单体进行聚合的方法。

[0038] 作为聚合引发剂,优选为使用碱金属化合物及碱土类金属化合物中的至少任一种。作为碱金属化合物及碱土类金属化合物,可使用通常用作阴离子聚合的引发剂的碱金属化合物及碱土类金属化合物,例如可列举:甲基锂、乙基锂、正丙基锂、正丁基锂、仲丁基

锂、叔丁基锂等烷基锂、1,4-二锂丁烷、苯基锂、二苯乙烯锂、萘基锂、萘基钠、萘基钾、二-正丁基镁、二-正己基镁、乙氧基钾、硬脂酸钙等。这些之中,优选为锂化合物。

[0039] 另外,聚合反应可在将所述的碱金属化合物及碱土类金属化合物中的至少任一者、及具有与二氧化硅进行相互作用的官能基的化合物(以下,也称为化合物(C1))混合而得的化合物(以下,也称为化合物(R))的存在下进行。通过在化合物(R)的存在下进行聚合,可在共轭二烯系聚合物的聚合起始末端导入与二氧化硅具有进行相互作用的官能基。再者,在本说明书中,所谓“相互作用”,是指在分子间形成共价键、或者形成弱于共价键的分子间力(例如离子-偶极子相互作用、偶极子-偶极子相互作用、氢键、凡得瓦力(Van der Waals force)等于分子间发挥作用的电磁学力)。另外,“与二氧化硅进行相互作用的官能基”表示具有氮原子、硫原子、磷原子及氧原子等与二氧化硅进行相互作用的原子中的至少一者的基。

[0040] 所述化合物(R)优选为烷基锂等锂化合物、与含氮化合物(二级胺化合物等)的反应产物。作为所述含氮化合物的具体例,例如可列举:二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、十二亚甲基亚胺、N,N'-二甲基-N'-三甲基硅烷基-1,6-二氨基己烷、哌啶、吡咯烷、六亚甲基亚胺、七亚甲基亚胺、二环己基胺、N-甲基苄基胺、二-(2-乙基己基)胺、二烯丙基胺、吗啉、N-(三甲基硅烷基)哌啶、N-(叔丁基二甲基硅烷基)哌啶、1,3-二-三甲基硅烷基-1,3,5-三氮杂环己烷等。再者,当在化合物(R)的存在下进行聚合时,也可通过预先混合碱金属化合物或碱土类金属化合物与化合物(C1)来制备化合物(R),并将所制备的化合物(R)添加于聚合系统中来进行聚合。或者,也可通过在聚合系统中添加碱金属化合物或碱土类金属化合物与化合物(C1),在聚合系统中将两者混合而制备化合物(R)来进行聚合。

[0041] 无规化剂可以调整1,2-乙烯基键的含有率(乙烯基含量)等为目的而使用。作为无规化剂的例,可列举:二甲氧基苯、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、2,2-二(四氢呋喃基)丙烷、2-(2-乙氧基乙氧基)-2-甲基丙烷、三乙基胺、吡啶、N-甲基吗啉、四甲基乙二胺等。这些可单独使用一种或组合使用两种以上。

[0042] 作为聚合中所使用的有机溶媒,只要在反应中为惰性的有机溶剂即可,例如可使用脂肪族烃、脂环式烃、芳香族烃等。其中,优选为碳数3~8的烃,作为其具体例,例如可列举: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-戊炔、2-戊炔、1-己烯、2-己烯、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、庚烷、环戊烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、1-戊烯、2-戊烯、环己烯等。再者,作为有机溶媒,可单独使用一种或组合使用两种以上。

[0043] 在使用溶液聚合的情况下,就维持生产性与聚合控制的容易性的平衡的观点而言,反应溶媒中的单体浓度优选为5质量%~50质量%,更优选为10质量%~30质量%。聚合反应的温度优选为-20℃~150℃,更优选为0℃~120℃,特别优选为20℃~100℃。另外,聚合反应优选为在对实质上将单体保持为液相而言充分的压力之下进行。此种压力可通过如下方法而获得,即,利用在聚合反应中为惰性的气体来对反应器内进行加压等。

[0044] 通过所述聚合而获得的共轭二烯系聚合物的乙烯基含量优选为5质量%~70质量%,更优选为10质量%~60质量%,进而优选为15质量%~50质量%。若乙烯基含量未达5质量%,则存在抓地特性变低的倾向,若超过70质量%,则存在耐磨耗性容易恶化的倾向。再者,乙烯基含量是通过¹H-核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)进行测定而得

的值。

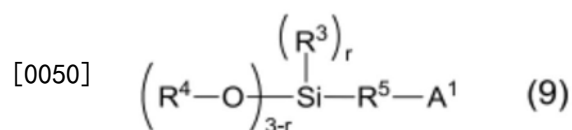
[0045] 本公开的氢化前的共轭二烯系聚合物优选为源于共轭二烯化合物的结构单元与源于芳香族乙烯基化合物的结构单元的无规共聚物。此种情况下,能够使填料的分散性更良好,因此优选。再者,所述无规共聚物也可在单末端或两末端具有包含共轭二烯化合物的嵌段部分。

[0046] (改性步骤)

[0047] 改性步骤是使通过所述聚合步骤而获得的共轭二烯系聚合物的活性末端和具有与二氧化硅进行相互作用的官能基的化合物(以下也称为化合物(C2))反应的步骤。通过所述步骤,可对共轭二烯系聚合物的聚合终止末端导入与二氧化硅进行相互作用的官能基。再者,在本说明书中,所谓活性末端,是指源自存在在分子链的端部的具有碳-碳双键的单体的结构以外的部分(更具体而言为金属末端)。

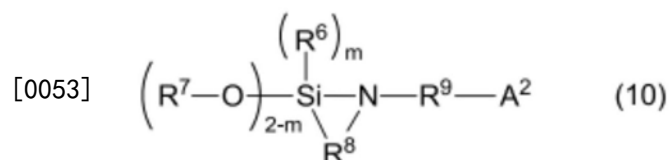
[0048] 用于本步骤的改性反应(以下,也称为末端改性反应)的共轭二烯系聚合物只要具有活性末端,则可为聚合起始末端未经改性的聚合物,也可为经改性的聚合物。化合物(C2)只要为能够与共轭二烯系聚合物的活性末端反应的化合物则无特别限定,优选为具有选自氨基、具有碳-氮双键的基、含氮杂环基、膦基、环氧基、硫代环氧基、经保护的羟基、经保护的硫醇基及炔氧基硅烷基所组成的群组中的一种以上官能基,且可与聚合活性末端反应的化合物。具体而言,作为化合物(C2),可优选地使用选自由下述式(9)所表示的化合物、下述式(10)所表示的化合物、下述式(11)所表示的化合物、及下述式(12)所表示的化合物所组成的群组中的至少一种。

[0049] [化2]



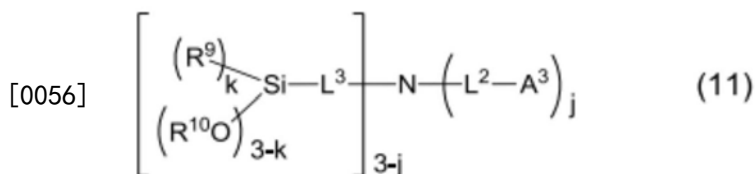
[0051] (式(9)中,A¹为具有选自氮、磷、氧、硫及硅所组成的群组中的至少一种原子,且通过氮原子、磷原子、氧原子、硫原子、硅原子或羰基中所含的碳原子与R⁵键结的1价官能基,或者为(硫代)环氧基;R³及R⁴为烃基,R⁵为亚烃基,r为0~2的整数;其中,在R³存在多个的情况下,多个R³为相同的基或不同的基,在R⁴存在多个的情况下,多个R⁴为相同的基或不同的基)

[0052] [化3]



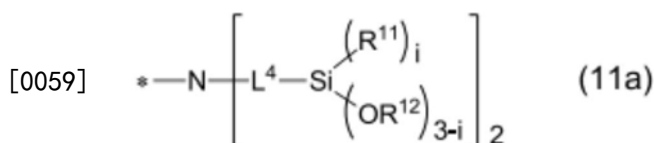
[0054] (式(10)中,A²为具有选自氮、磷、氧、硫及硅所组成的群组中的至少一种原子,不具有活性氢,且通过氮原子、磷原子、氧原子、硫原子或硅原子与R⁹键结的1价官能基,或者为碳数1~20的烃基;R⁶及R⁷分别独立地为烃基,R⁸为亚烃基,R⁹为单键或亚烃基,m为0或1;其中,在R⁷存在多个的情况下,多个R⁷为相同的基或不同的基)

[0055] [化4]



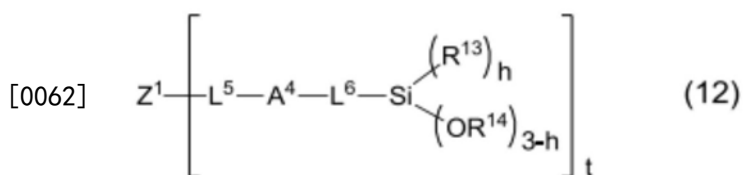
[0057] (式(11)中, A^3 为通过亚氨基、酰胺基、(硫代)羰基、(硫代)羰氧基、硫醚基、或多硫醚基与 L^2 键结的1价基,或者为经保护的一级氨基、经保护的二级氨基、三级氨基、腈基、吡啶基、(硫代)环氧基、(硫代)异氰酸酯基、(硫代)甲酰基、(硫代)羧酸酯基、(硫代)羧酸酯基的金属盐、 $-COX^1$ (X^1 为卤素原子)、咪唑基、或下述式(11a)所表示的基, L^2 及 L^3 分别独立地为单键或碳数1~20的亚烷基, R^9 及 R^{10} 分别独立地为烃基, k 为0~2的整数, j 为0或1, 对于 R^9 、 R^{10} 及 L^3 的每一个符号, 在式子中存在多个相同符号的情况下, 则所述符号表示的基是彼此相同的基或不同的基, 若在式子中存在多个 k , 则多个 k 是相同数量及不同的数量),

[0058] [化5]



[0060] (式(11a)中, L^4 是单键或碳数1~20的亚烷基, R^{11} 及 R^{12} 分别独立地为烃基, i 为0~3的整数, “*”表示与 L^2 键结的部位, 对于 R^{11} 、 R^{12} 和 L^4 的每一个符号, 所述符号表示的基是彼此相同的基或不同的基, 式中的多个 i 为相同数量及不同的数量),

[0061] [化6]



[0063] (式(12)中, A^4 为亚氨基、酰胺基、(硫代)羰基或(硫代)羰氧基, Z^1 为含有或不含氮原子的碳数1~20的 t 价的基, L^5 为单键或碳数1~20的亚烷基, L^6 为碳数1~20的亚烷基, R^{13} 及 R^{14} 分别独立地为烃基, h 是0或1, t 是2或3, 对于 R^{14} 、 L^5 、 L^6 及 A^4 的每一个符号, 所述符号表示的基是相同的基或不同的基, 式中的多个 h 是相同数量及不同的数量)。

[0064] 在所述式(9)式(10)中, R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 及 A^2 的烃基优选为碳数1~20的直链状或分支状的烷基、碳数3~20的环烷基或碳数6~20的芳基。

[0065] R^5 及 R^9 的亚烷基优选为碳数1~20的直链状或分支状的烷二基、碳数3~20的亚环烷基或碳数6~20的亚芳基。

[0066] 就提高与共轭二烯系聚合物的反应性的观点而言, r 及 m 优选为0或1。

[0067] A^1 为所述1价官能基的情况下, A^1 所具有的选自由氮、磷、氧、硫及硅所组成的群组中的至少一种原子、以及 A^2 所具有的选自由氮、磷、氧、硫及硅所组成的群组中的至少一种原子优选为不与活性氢键结, 并由保护基(例如3取代的烃基硅烷基等)保护。再者, 在本说明书中, 所谓活性氢, 是指键结于碳原子以外的原子上的氢原子, 优选为键结能量低于聚亚甲基的碳-氢键者。保护基是将 A^1 、 A^2 转换为对于聚合活性末端而言为惰性的官能基的官能基。(硫代)环氧基是包括环氧基及硫代环氧基的意思。

[0068] A^1 可为可通过鎗盐产生剂而成为鎗离子的基。通过化合物(C2)具有此种基(A^1), 可

对氢化共轭二烯系聚合物赋予优异的形状保持性。作为 A^1 的具体例,例如可列举:一级氨基的两个氢原子经两个保护基取代而成的含氮基团、二级氨基的一个氢原子经一个保护基取代而成的含氮基团、三级氨基、亚氨基、吡啶基、一级磷基的两个氢原子经两个保护基取代而成的含磷基团、二级磷基的一个氢原子经一个保护基取代而成的含磷基团、三级磷基、环氧基、羟基的氢原子经保护基保护的基、硫代环氧基、及硫醇基的氢原子经保护基取代而成的含硫基、炔氧基羰基等。这些中,就与二氧化硅的亲性和性良好的方面而言,优选为具有氮原子的基,更优选为三级氨基、或一级氨基的2个氢原子经2个保护基取代而成的含氮基。

[0069] 所述式(11)中,作为 L^2 及 L^3 的碳数1~20的亚烃基,可列举:碳数1~20的直链状或分支状的烷二基、碳数3~20的亚环烷基、碳数6~20的亚芳基等。作为 R^9 及 R^{10} 的烃基,可列举碳数1~4的直链状或分支状的烷基、碳数3或4的环烷基。再者,(硫代)羰基包含羰基及硫代羰基,(硫代)羰氧基包含羰氧基及硫代羰氧基,(硫代)异氰酸酯基包含异氰酸酯基及硫代异氰酸酯基,(硫代)甲酰基包含甲酰基及硫代甲酰基,(硫代)羧酸酯基包含羧酸酯基及硫代羧酸酯基。

[0070] 在所述式(12)中, Z^1 是可含有氮原子的碳数1~20的2价或3价的基,优选为含有氮原子。作为 L^5 的碳数1~20的亚烃基及 L^6 的碳数1~20的亚烃基,可列举出碳数1~20的直链状或分支状的烷二基、碳数3~20的亚环烷基、碳数6~20的亚芳基等。作为 R^{13} 及 R^{14} 的烃基,可列举出碳数1~4的直链状或分支状的烷基、碳数3或4的环烷基。

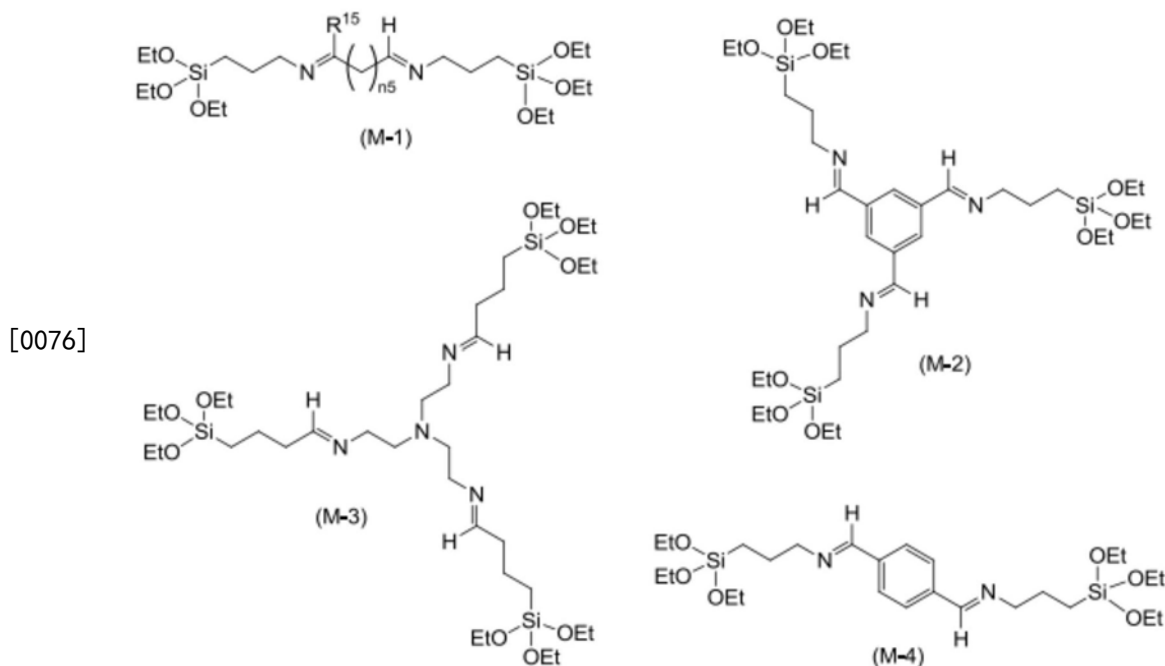
[0071] 作为化合物(C2)的优选的具体例,就上述式(9)所表示的化合物而言,例如可列举:N,N-双(三甲基硅烷基)氨基丙基三甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N,N',N'-三(三甲基硅烷基)-N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(4-三甲基硅烷基-1-哌嗪基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷等;

[0072] 就上述(10)所表示的化合物而言,例如可列举:2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基硅烷基丙基)-1,2-氮硅杂环戊烷(azasilolidine)、2,2-二乙氧基-1-(3-三甲氧基硅烷基丙基)-1,2-氮硅杂环戊烷、2,2-二甲氧基-1-苯基-1,2-氮硅杂环戊烷、1-三甲氧基硅烷基-2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2,2-二甲氧基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6,-二氧基-2-硅烷环辛烷、2-(2,2-二甲氧基-1,2-氮硅杂环戊烷-1-基)-N,N-二乙基乙烷-1-胺等;

[0073] 就所述式(11)所表示的化合物而言,例如可列举:N,N-双(三甲氧基硅烷基丙基)氨基丙基-3-(1-咪唑)、N,N-双(三乙氧基硅烷基丙基)氨基丙基-3-(1-咪唑)、N,N-双(三甲氧基硅烷基丙基)氨基丙基甲基二乙基硅烷、N,N,N-三(三乙氧基硅烷基丙基)胺、N,N,N',N'-四(3-三乙氧基硅烷基丙基)-1,3-二氨基丙烷等;

[0074] 就所述式(12)所表示的化合物而言,例如,可列举下述式(M-1)~(M-4)所表示的化合物等。

[0075] [化7]



[0077] (式 (M-1) 中, R^{15} 为氢原子或碳数 1~20 的烷基, n_5 为 1~10 的整数)

[0078] 化合物 (C2) 可单独使用一种或者将两种以上组合使用。

[0079] 所述的末端改性反应例如可以溶液反应的形式进行。所述溶液反应可使用包含所述聚合步骤中的聚合反应结束后的未反应单体的溶液来进行,也可将所述溶液中所含的共轭二烯系聚合物分离,并溶解于环己烷等适当的溶媒后进行。另外,末端改性反应也可使用分批式及连续式中的任意一种来进行。此时,化合物 (C) 的添加方法并无特别限制,可列举:一次性添加的方法、分开地添加的方法、连续地添加的方法等。

[0080] 末端改性反应所使用的化合物 (C2) 的量只要根据反应中所使用的化合物的种类而适宜设定即可,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。通过将化合物 (C2) 的使用量设为 0.1 摩尔当量以上,可使改性反应充分进行,且可优选地改良二氧化硅的分散性。

[0081] 末端改性反应的温度通常与所述聚合反应的温度相同,优选为 -20°C ~ 150°C ,更优选为 0°C ~ 120°C ,特别优选为 20°C ~ 100°C 。若改性反应的温度低,则存在改性共轭二烯系聚合物的粘度上升的倾向。另一方面,若改性反应的温度高,则聚合活性末端容易失活。改性反应的反应时间优选为 1 分钟~5 小时,更优选为 2 分钟~1 小时。再者,在末端改性反应时,出于调整聚合物的孟纳粘度等目的,也可与化合物 (C2) 一起使用四氯化硅、含环氧基的化合物(例如四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷等)等。

[0082] (氢化反应)

[0083] 本公开的氢化共轭二烯系聚合物可通过将所述获得的改性或未改性的共轭二烯系聚合物氢化而获得。关于氢化反应的方法及条件,若可获得所期望的氢化率的共轭二烯系聚合物,则可使用任一种方法及条件。作为这些氢化方法的例子,存在:使用以钛的有机金属化合物为主成分的催化剂作为氢化催化剂的方法;使用包含铁、镍、钴的有机化合物与烷基铝等有机金属化合物的催化剂的方法;使用钨、铈等的有机金属化合物的有机络合物的方法;使用将钨、钼、钨、钴、镍等金属承载于碳、二氧化硅、氧化铝等载体的催化剂的方法等。各种方法中,单独使用钛的有机金属化合物、或者使用包含钛的有机金属化合物与锂、

镁、铝的有机金属化合物的均匀催化剂(日本专利特公昭63-4841号公报、日本专利特公平1-37970号公报),在低压、低温的温和的条件下进行氢化的方法在工业方面优选,另外,对丁二烯的双键的氢化选择性也高,适合于本公开的目的。

[0084] 改性共轭二烯系聚合物的氢化于在催化剂中为惰性,且可溶解共轭二烯系聚合物的溶剂中实施。作为优选的溶媒,为正戊烷、正己烷、正辛烷之类的脂肪族烃,环己烷、环庚烷之类的脂环族烃,苯、甲苯之类的芳香族烃,二乙醚、四氢呋喃之类的醚类的单独一种,或者以这些为主成分的混合物。

[0085] 氢化反应一般通过如下方式而实施,即,将共轭二烯系聚合物在氢或惰性环境下保持为规定的温度,并在搅拌下或不搅拌下添加氢化催化剂,继而导入氢气而加压至规定压。所谓惰性环境,是指不与氢化反应的参与物反应的环境,例如可列举氮、氖、氩等。空气或氧由于对催化剂进行氧化而导致催化剂失活,故欠佳。另外,氮由于在氢化反应时作为催化剂毒发挥作用,而使氢化活性下降,故欠佳。尤其,优选的是氢化反应器内为氢气单独的环境。

[0086] 获得氢化共轭二烯系聚合物的氢化反应工艺可使用批次工艺、连续工艺、这些的组合中的任一种。另外,在使用二茂钛二芳基系化合物作为氢化催化剂的情况下,也可将其单独直接添加至反应溶液,也可以惰性有机溶媒的溶液的形式添加。在以溶液的形式使用催化剂的情况下,所使用的惰性有机溶媒可使用不与氢化反应的参与物反应的各种溶媒。优选为与氢化反应中所使用的溶媒相同的溶媒。另外,催化剂的添加量为在氢化前的共轭二烯系聚合物每100g中为0.02毫摩尔~20毫摩尔。

[0087] 关于本公开的氢化共轭二烯系聚合物,由下述数式(i)确定的值 α 为0.60以上。

[0088]
$$\alpha = (p + (0.5 \times r)) / (p + q + (0.5 \times r) + s) \cdots (i)$$

[0089] 通过使 α 为0.60以上,可获得高强度且耐磨耗性优异的交联橡胶。自此种理由出发, α 优选为0.65以上、更优选为0.75以上、进而优选为0.80以上、特别优选为0.85以上。另外, α 优选为0.99以下。 p 、 q 、 r 及 s 如上所述。

[0090] 再者,所述由数式(i)规定的值 α 相当于氢化共轭二烯系聚合物的氢化率。例如,在 α 为0.60的情况下,氢化共轭二烯系聚合物的氢化率为60%。氢化共轭二烯系聚合物中的氢化率可通过氢化反应的时间等来调整。所述氢化率可通过 ^1H -核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)进行测定。再者,(A)聚合物为将二烯系单体与非共轭烯烃共聚而获得的聚合物时, α 的值可通过变更共聚的单体比率来调整。

[0091] 获得本公开的氢化共轭二烯系聚合物的优选方法为:将包含丁二烯的单体在碱金属化合物的存在下加以溶液聚合,并直接使用所获得的聚合物溶液进行改性步骤,继而供于氢化步骤,这在工业方面有用。此种情况下,氢化共轭二烯系聚合物可自所述获得的溶液中去除溶媒,并将聚合物分离而获得。聚合物分离例如可通过蒸汽汽提(steam stripping)等已知的脱溶媒方法及热处理等干燥的操作来进行。

[0092] 自能够得到低油耗性能更优异的硫化橡胶的观点出发,(A)聚合物优选为具有选自自由氨基、含氮杂环基、膦基、羟基、硫醇基及炔氧基硅烷基所组成的群组中的1种以上的官能基,更优选为具有选自自由氨基、含氮杂环基及羟氧基硅烷基所组成的群组中的一种以上的官能基。就能够进一步提高低油耗性能的改善效果的方面而言,特别优选为将这些官能基导入(A)聚合物的一个末端或两个末端。

[0093] (A) 聚合物的重量平均分子量 (M_w) 为 $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ 。若 M_w 小于 1.0×10^5 , 则使用含有 (A) 聚合物的聚合物组合物所获得的硫化橡胶的耐磨耗性及低油耗性能容易下降, 若 M_w 大于 2.0×10^6 , 则加工性容易下降。 M_w 优选为 1.2×10^5 以上, 更优选为 1.5×10^5 以上。另外, M_w 优选为 1.5×10^6 以下, 更优选为 1.0×10^6 以下。 M_w 的范围优选为 $1.0 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$, 更优选为 $1.2 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$, 进而优选为 $1.5 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ 。再者, 在本说明书中, 重量平均分子量是通过凝胶渗透色谱法 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 测定而得的聚苯乙烯换算的值。

[0094] <石蜡>

[0095] 本公开的聚合物组合物调配有熔点为 70°C 以上的石蜡 (以下也称为 (B) 石蜡)。通过将此种 (B) 石蜡与 (A) 聚合物一起调配到聚合物组合物中, 可改善聚合物组合物混炼时的加工性。另外, 在使用聚合物组合物获得的硫化物 (例如轮胎等) 的表面形成 (B) 石蜡的膜, 能够提高硫化物的耐臭氧性, 从而优选。

[0096] 就能够进一步提高聚合物组合物混炼时的加工性的改善效果的方面而言, (B) 石蜡的熔点优选为 72°C 以上, 更优选为 75°C 以上, 进而优选为 79°C 以上。另外, 为了抑制聚合物组合物的加工性降低, (B) 石蜡的熔点优选为 140°C 以下, 更优选为 130°C 以下, 进而优选为 125°C 以下。另一方面, 在与 (A) 聚合物组合使用的石蜡的熔点低于 70°C 的情况下, 聚合物组合物的加工性的改善效果不充分。再者, 石蜡的熔点是按照日本工业标准 (Japanese industrial standard, JIS) K2235:1991 的 5.3 测定的值。

[0097] (B) 石蜡只要熔点为 70°C 以上, 则在直链状饱和烃 (正链烷烃) 中可含有分支状饱和烃 (异链烷烃) 及饱和环状烃 (环烷烃) 中的至少一种。另外, (B) 石蜡也可含有异链烷烃、环烷烃含量较多的微晶蜡。相对于 (B) 微晶蜡的总量, (B) 石蜡中的微晶蜡的比例优选为 50 质量% 以上、更优选为 60 质量% 以上。

[0098] (B) 石蜡通常为碳数 35 以上的石蜡系烃。自抑制由 (B) 石蜡的添加引起的聚合物组合物的加工性的降低、硫化物的橡胶弹性的降低的观点出发, (B) 石蜡的碳数优选为 85 以下, 更优选为 80 以下。(B) 石蜡可含有碳数 45 以上的石蜡系烃。(B) 石蜡中的碳数 45 以上的石蜡系烃的比例相对于 (B) 石蜡的总量优选为 10 质量% 以上, 更优选为 20 质量% 以上。

[0099] 作为 (B) 石蜡的具体例, 作为 (B) 石蜡的市售品, 可列出 Hi-Mic-1045 (熔点 72°C)、Hi-Mic-2065 (熔点 75°C)、Hi-Mic-1070 (熔点 80°C)、Hi-Mic-1080 (熔点 84°C)、Hi-Mic-1090 (熔点 88°C)、Hi-Mic-2095 (熔点 101°C) (以上, 日本精蜡公司制造); 桑泰特 (SUNTIGHT) SW (精工化学公司制造, 熔点 $100^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$) 等。再者, 作为 (B) 石蜡, 可单独使用这些的一种或将两种以上组合使用。

[0100] 就能够充分获得聚合物组合物混炼时的加工性的改善效果的方面而言, (B) 石蜡的含量相对于聚合物组合物中所含的橡胶成分 (即 (A) 聚合物与其他橡胶成分的合计量) 100 质量份优选为 0.5 质量份以上, 更优选为 1.0 质量份以上, 进而优选为 1.1 质量份以上。另外, 为了保持良好的橡胶弹性, 相对于聚合物组合物中所含的橡胶成分 100 质量份, (B) 石蜡的含量优选为 5 质量份以下, 更优选为 2.5 质量份以下, 进而优选为 2 质量份以下。

[0101] 再者, 通过在聚合物组合物中调配 (A) 聚合物和 (B) 石蜡来提高聚合物组合物混炼时的加工性的机理的详细情况并不清楚, 但是推测具有规定温度以上的熔点的石蜡会破坏 (A) 聚合物的结晶性, 由此聚合物组合物的加工性提高。

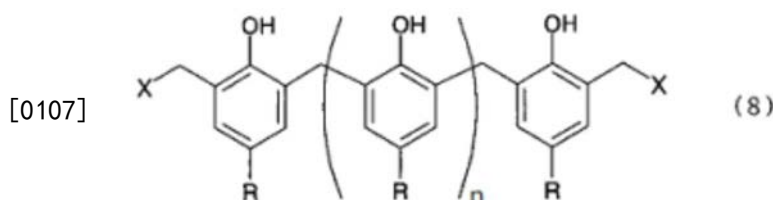
[0102] <交联剂>

[0103] 本实施方式的交联体经热处理而成。由于进行了所述热处理，故聚合物组合物中所含有的交联剂的种类并无特别限定。作为交联剂的具体例，可列举有机过氧化物、酚树脂、硫、硫化物、对醌、对醌二肟的衍生物、双马来酰亚胺化合物、环氧化合物、硅烷化合物、氨基树脂、多元醇、多胺、三嗪化合物、金属皂等。这些中，优选为选自由有机过氧化物、酚树脂及硫所组成的群组中的至少一种。作为交联剂，可单独使用一种或将两种以上组合使用。

[0104] 作为有机过氧化物，例如可列举1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己炔-3,2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烯-3,2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷、2,2'-双(叔丁基过氧化)-对异丙基苯、二异丙苯过氧化物(dicumyl peroxide)、二-叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化物等。

[0105] 作为酚树脂，例如可列举下述通式(8)所表示的对取代酚系化合物、邻取代酚/醛缩合物、间取代酚/醛缩合物、溴化烷基酚/醛缩合物等。其中，优选为对取代酚系化合物。

[0106] [化8]



[0108] 所述式(8)中，X为羟基、卤化烷基或卤素原子，R为碳数1~15的饱和烃基，n为0~10的整数。再者，对取代酚系化合物可通过碱催化剂的存在下的、对取代酚与醛(优选为甲醛)的缩合反应而获得。

[0109] 作为酚树脂的市售品，可列举商品名“塔肯劳路(Tackirol) 201”(烷基酚甲醛树脂，田冈化学工业公司制造)、商品名“塔肯劳路(Tackirol) 250-I”(溴化率4%的溴化烷基酚甲醛树脂，田冈化学工业公司制造)、商品名“塔肯劳路(Tackirol) 250-III”(溴化烷基酚甲醛树脂，田冈化学工业公司制造)、商品名“PR-4507”(群荣化学工业公司制造)、商品名“ST137X”(罗门哈斯(Rohm and Haas)公司制造)、商品名“苏米利特树脂(Sumilite resin) PR-22193”(住友杜雷兹(Sumitomo Durez)公司制造)、商品名“特玛若露(Tamanol) 531”(荒川化学工业公司制造)、商品名“SP1059”、商品名“SP1045”、商品名“SP1055”、商品名“SP1056”(以上，斯卡奈塔第(Schenectady)公司制造)、商品名“CRM-0803”(昭和联合(Union)合成公司制造)。这些中，可优选地使用“塔肯劳路(Tackirol) 201”。

[0110] 相对于聚合物组合物中所含的橡胶成分的合计100质量份，交联剂的使用量优选为设为0.01质量份~20质量份，更优选为设为0.1质量份~15质量份，进而优选为设为1质量份~10质量份。再者，在本说明书中，聚合物组合物所含的“橡胶成分”是指能够通过热硬化而获得显示出橡胶弹性的硬化物的聚合物。所述硬化物显示出在室温下以小的力产生大的变形(例如，在室温下拉伸时延伸至2倍以上的变形)，去除力后迅速恢复到大致原来的形状的性质。

[0111] 在使用有机过氧化物作为交联剂的情况下，相对于聚合物组合物中所含的橡胶成分的合计100质量份，有机过氧化物的使用量优选为0.05质量份~10质量份，更优选为0.1

质量份~5质量份。通过使有机过氧化物的使用量为10质量份以下,可适度提高交联度,可使交联体的机械物性更良好。另外,通过使有机过氧化物的使用量为0.05质量份以上,可充分提高交联度,可使交联体的橡胶弹性及机械强度更良好,因此优选。

[0112] 另外,在使用酚树脂作为交联剂的情况下,相对于聚合物组合物中所含的橡胶成分的合计100质量份,酚树脂的使用量优选为0.2质量份~10质量份,更优选为0.5质量份~5质量份。通过使酚树脂的使用量为10质量份以下,有能够充分确保成形加工性的倾向。另一方面,通过使酚树脂的使用量为0.2以上,可充分提高交联度,可确保交联体的橡胶弹性及机械强度。

[0113] 在使用硫作为交联剂的情况下,相对于聚合物组合物中所含的橡胶成分的合计100质量份,硫的使用量优选为0.1质量份~5质量份,更优选为0.5质量份~3质量份。

[0114] 若与交联剂一起使用交联助剂和交联促进剂中的至少任一种,则可稳定地进行交联反应,可形成均匀的交联,因此优选。在使用有机过氧化物作为交联剂的情况下,作为交联助剂,优选使用硫、硫化合物(粉末硫、胶体硫、沉淀硫、不溶性硫、表面处理硫、四硫化双五亚甲硫酰胺基等)、胍化合物(对胍脲、p,p'-二苯甲酰胍脲等)、多官能性单体类(乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、四烯丙氧基乙烷、氰尿酸三烯丙酯、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-甲基基双马来酰亚胺、马来酸酐、二乙烯基苯、二(甲基)丙烯酸锌等)。其中,优选为p,p'-二苯甲酰胍脲、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、二乙烯基苯。这些可单独使用一种或组合使用两种以上。此外,N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺显示出作为交联剂的作用,因此也可单独作为交联剂使用。

[0115] 在使用有机过氧化物作为交联剂的情况下,相对于聚合物组合物中所含的橡胶成分的合计100质量份,交联助剂的使用量优选为10质量份以下,进而优选为0.2质量份~5质量份。通过使交联助剂的使用量为10质量份以下,具有能够适度提高交联度、能够充分确保成形加工性的倾向。

[0116] 在使用酚树脂作为交联剂的情况下,作为交联促进剂,若使用金属卤化物(氯化亚锡、氯化铁等)、有机卤化物(氯化聚丙烯、溴化丁基橡胶、氯丁二烯橡胶等)等,则可调节交联速度,因此优选。另外,除交联促进剂以外,更理想的是使用氧化锌等金属氧化物或硬脂酸等分散剂。

[0117] 在本公开的聚合物组合物中,作为橡胶成分,除了(A)聚合物以外,在不损害本公开的效果的范围内,也调配有与(A)聚合物不同的橡胶成分(以下也称为其他橡胶成分)。所述橡胶成分的种类并无特别限定,可列举丁二烯橡胶(BR(Butadiene Rubber)、例如顺式-1,4键[顺式-1,4-键]90%以上的高顺式BR、含间规-1,2-聚丁二烯(Syndiotactic-1,2-polybutadiene,SPB)的BR等)、苯乙烯丁二烯橡胶(Styrene Butadiene Rubber,SBR)、天然橡胶(Natural Rubber,NR)、异戊二烯橡胶(Isoprene Rubber,IR)、苯乙烯异戊二烯共聚物橡胶、丁二烯异戊二烯共聚物橡胶等,更优选为至少选自NR、BR及SBR所组成的群组中的至少一种。相对于聚合物组合物中所含的橡胶成分((A)聚合物及其他橡胶成分)的合计量100质量份,其他橡胶成分的调配比例优选为50质量份以下,更优选为30质量份以下。

[0118] 另外,本公开的聚合物组合物中在调配橡胶成分的同时也可调配树脂成分。树脂

成分的种类并无特别限定,例如可列举聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃系树脂等。于在本公开的聚合物组合中调配树脂成分的情况下,相对于聚合物组合中所含的橡胶成分的总体量100质量份,树脂成分的比例优选为1质量份~50质量份,更优选为5质量份~40质量份。

[0119] 在本公开的聚合物组合中,作为填料,可使用碳黑、二氧化硅、粘土、碳酸钙等各种增强性填充剂。优选为碳黑、二氧化硅、或并用碳黑与二氧化硅。自静动比的观点来看优选为二氧化硅,自交联体的强度的观点来看优选为炭黑。作为二氧化硅,例如可列举:湿式二氧化硅(含水硅酸)、干式二氧化硅(硅酸酐)、胶体二氧化硅等,这些中优选为湿式二氧化硅。作为碳黑,例如可列举炉黑、乙炔黑、热裂解碳黑、槽黑和石墨等,这些中优选为炉黑。

[0120] 填料的调配量根据使用目的适当决定即可,例如,相对于聚合物组合中调配的橡胶成分100质量份,为5质量份~150质量份。相对于聚合物组合中所含的胶体成分的总体量100质量份,聚合物组合中的二氧化硅及碳黑的合计量优选为20质量份~130质量份,更优选为25质量份~110质量份。

[0121] 除了所述成分以外,本公开的聚合物组合中也可调配用于获得例如轮胎用、软管用、防振用、带用等各种用途的硫化橡胶的聚合物组合中通常所使用的各种添加剂。作为所述添加剂,例如可列举抗老化剂、锌华、硬脂酸、软化剂、硫、硫化促进剂等。关于这些的调配比例,在不损害本公开的效果的范围内,可根据添加剂的种类适当选择。

[0122] <<交联体及轮胎>>

[0123] <交联步骤>

[0124] 使用本公开的聚合物组合制造橡胶成形品时,通常将聚合物组合成形为规定形状后,进行交联处理。橡胶成形品的制造可依据常规方法来进行。例如,轮胎的制造是将所述聚合物组合用辊或混合器等混合机混合,成形为规定的形状后,将其依照常规方法配置于外侧,并进行硫化成形,由此形成胎面及胎侧中的一者或两者,获得充气轮胎。再者,在获得橡胶成形品时,作为交联剂、交联助剂,可使用所述的交联剂及交联助剂。

[0125] 包含以上所述成分的交联体的强度高且显示出优异的耐磨耗性、低油耗性能及抗臭氧性,同时加工性优异。因此,可应用于各种橡胶成型品。具体而言,可用作轮胎的胎面、胎侧用的材料;产业机械用或设备用等的防振橡胶类;隔膜(diaphragm)、辊、散热器软管(radiator hose)、空气软管等各种软管及软管套类;衬垫、垫片(gasket)、密封条(weather strip)、O形环、油封等密封类;动力传递用带等带类;衬里(lining)、防尘罩(dust boot)等材料。这些中,适合作为轮胎用构件、防振用构件、带用构件,尤其适合作为轮胎用构件。

[0126] 实施例

[0127] 以下,基于实施例对本公开加以具体说明,但本公开并不限定于这些实施例。再者,实施例、比较例中的“份”及“%”只要未特别说明,则为质量基准。将各种物性值的测定方法示于以下。

[0128] [聚合物的重量平均分子量]:根据与使用凝胶渗透色谱法(GPC)[凝胶渗透色谱仪(Gel Permeation Chromatograph,GPC)](HLC-8120GPC(商品名(东曹(Tosoh)公司制造)))而获得的GPC曲线的最大峰值的顶点相当的保持时间,利用聚苯乙烯换算而求出。

[0129] (GPC的条件)

[0130] 管柱:商品名“GMHXL”(东曹(Tosoh)公司制造)2根

[0131] 管柱温度:40℃

[0132] 移动相:四氢呋喃

[0133] 流速:1.0mL/分钟

[0134] 样品浓度:10mg/20ml

[0135] [氢化率(%)]及 $[\alpha]$:通过500MHz的 ^1H -NMR而求出。

[0136] <高饱和二烯系聚合物的制造>

[0137] (制造例1:催化剂A的合成)

[0138] 利用干燥氮置换包括搅拌机、滴加漏斗的1L容量的三口烧瓶,加入四氢呋喃酞200ml及四氢糠醇0.2摩尔。其后,将正丁基锂/环己烷溶液(0.2摩尔)在15℃下滴加至三口烧瓶中进行反应,获得四氢糠基氧基锂(Tetrahydrofurfuryloxyllithium)的四氢呋喃溶液。

[0139] 其次,利用干燥氮置换具备搅拌机、滴加漏斗的1L容量的三口烧瓶,加入双(η 5-环戊二烯基)二氯化钛49.8g(0.2摩尔)及四氢呋喃酞250ml。然后,通过室温搅拌花费约1小时滴加通过上述记载的方法获得的四糠基氧基锂的四氢呋喃溶液。约2小时后,过滤红褐色液,并利用二氯甲烷清洗不溶部位。

[0140] 其后,合并滤液及清洗液,在减压下除去溶媒,由此获得催化剂A[双(η 5-环戊二烯基)钛(四氢糠基氧基)氯化物](也称为“[氯双(2,4-环戊二烯基)钛(IV)四氢糠基醇盐]”)。再者,产率为95%。

[0141] (制造例2:氢化共轭二烯系聚合物A的合成)

[0142] 在经氮置换的内部容积为10升的高压釜反应器中,投入环己烷5000g、四氢呋喃150g、苯乙烯250g、1,3-丁二烯730g。将反应器内容物的温度调整为10℃后,添加包含正丁基锂(11.6mmol)的环己烷溶液而开始聚合。聚合是在隔热条件下实施,最高温度达到85℃。

[0143] 在聚合转化率达到99%的时刻,追加丁二烯20g,进而进行1分钟聚合后,添加四氯化硅0.09g,并进行5分钟反应。继而,对包含聚合物的反应液添加N,N-双(三甲基硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷8.5g并进行30分钟反应。

[0144] 接着,使反应液为80℃以上,向系统内导入氢后,加入上述催化剂A 0.32g、四氯硅烷0.39g,在保持氢压1.0MPa的条件下反应55分钟。反应后,将反应液恢复至常温、常压,并自反应容器中抽取,从而获得聚合物溶液。

[0145] 接着,将利用作为pH调整剂的氨调整为pH 8.5(基于玻璃电极法的、80℃下的pH)的水溶液(温度:80℃)放入至脱溶媒槽中,进而加入所述聚合物溶液(相对于聚合物溶液100质量份,所述水溶液为200质量份的比例),在脱溶媒槽的液相的温度95℃下进行2小时蒸汽汽提(蒸汽温度:190℃),由此进行脱溶媒,并通过调温至110℃的热辊进行干燥,由此获得氢化共轭二烯系聚合物A。所得的氢化共轭二烯系聚合物A的重量平均分子量 M_w 为 28×10^4 ,氢化率为91%($\alpha=0.91$)。

[0146] (制造例3:共轭二烯系聚合物S的合成)

[0147] 在经氮置换的内部容积为5升的高压釜反应器中,投入环己烷2750g、四氢呋喃50.0g、苯乙烯125g、1,3-丁二烯365g。将反应器内容物的温度调整为10℃后,添加包含正丁基锂(5.80mmol)的环己烷溶液而开始聚合。聚合是在隔热条件下实施,最高温度达到85℃。

[0148] 在聚合转化率达到99%的时刻,追加丁二烯10g,进而进行1分钟聚合后,添加四氯化硅0.09g,进而进行5分钟反应。在所获得的溶液中,添加N,N-双(三甲基硅烷基)氨基丙基

甲基二乙氧基硅烷4.25g并进行30分钟反应。在所获得的聚合物溶液中添加2,6-二-叔丁基-对甲酚2.0g。接着,使用通过氢氧化钠调整为pH=9的热水进行蒸汽汽提,由此进行脱溶媒,通过调温至110℃的热辊将橡胶干燥,而获得共轭二烯系聚合物S。所得的共轭二烯系聚合物S的重量平均分子量 M_w 为 29×10^4 。再者,共轭二烯系聚合物S的 $\alpha=0$ 。

[0149] <聚合物组合物的制造及特性评价>

[0150] [实施例1~实施例5以及比较例1~比较例3]

[0151] 使用附有温度控制装置的挤压机(Plastomill)(内容量250cc),作为第一段的混练,在填充率72%、转速60rpm的条件下,通过下述表1的调配处方将氢化共轭二烯系聚合物A、共轭二烯系聚合物S、天然橡胶、二氧化硅、碳黑、石蜡、硅烷偶合剂、硬脂酸、抗老化剂、及氧化锌混练,获得调配物。接着,作为第二段的混练,将以上所获得的调配物冷却至室温后,加入硫、硫化促进剂来混练。使其成型,在160℃下以规定时间通过硫化加压而进行硫化,实施以下的(1)~(5)的特性评价。

[0152] (1) 孟纳粘度(MV):将硫化前的混炼物作为测定用试样,依据JIS K6300-1:2013,使用L转子,在预热1分钟、转子作动时间4分钟、温度100℃的条件下进行测定。以将比较例1设为100的指数表示,数值越小,则聚合物组合物的加工性越良好。

[0153] (2) 拉伸试验:将硫化橡胶作为测定用试样,按照JIS K6251:2010,制作包含试验用硫化橡胶片的3号哑铃型试验片,测定100%伸长模量(M100)。以将比较例1设为100的指数来表示,数值越大强度越高。

[0154] (3) 耐磨耗性:将硫化橡胶作为测定用试样,使用DIN磨耗试验机(东洋精机公司制造),依据JIS K 6264-2:2005,以荷重10N在25℃下进行测定。以将比较例1设为100的指数表示,数值越大,则耐磨耗性越良好。

[0155] (4) 耐臭氧性试验:将硫化橡胶作为测定用试样,按照JIS K6259-1:2015,将试验片(长60mm×宽10mm×厚2.0mm)安装在伸长夹具上,施加20%的拉伸应变,在臭氧浓度0.5ppm下放置48小时,进行静态臭氧劣化试验(环境温度40℃)。观察试验后的试样,按照下述进行评价。

[0156] <基于龟裂的大小的评价>

[0157] 0:无龟裂

[0158] 1:肉眼观察不到,但放大的话有可观察到的龟裂

[0159] 2:肉眼可以确认,但有0.5mm以下的非常小的龟裂

[0160] 3:有大于2的龟裂

[0161] <基于龟裂的密度的评价>

[0162] S:在非常低密度的状态下有龟裂

[0163] F:在比较低密度的状态下有龟裂

[0164] N:在较F密度高的状态下有龟裂

[0165] 表1中,例如“1S”的标记表示基于龟裂的大小的评价为“1”,基于龟裂的密度的评价为“S”。

[0166] (5) 低油耗性能(70℃tanδ):将硫化橡胶设为测定用试样,使用ARES-RDA(TA仪器(Instruments)公司制造),在剪断应变1.0%、每秒角速度100弧度(radian)、70℃的条件下进行测定。以将比较例1设为100的指数表示,数值越大,能量损失越小、则表示滚动阻力(低

燃油性能)越良好。

[0167] 将实施例1~5以及比较例1~3的评价结果示于下述表1中。

[0168] [表1]

[0169]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	实施例 5	比较例 3
<调配处方(phr)> 橡胶成分								
氢化 SBR (聚合物 A)	60	60	60	60	60	60	80	80
SBR (聚合物 S)	20	20	20	20	20	20	—	—
NR	20	20	20	20	20	20	20	20
其他成分:								
二氧化硅	70	70	70	70	70	70	70	70
碳黑	5	5	5	5	5	5	5	5
SUNTIGHT SW	2	—	—	5	—	—	2	—
Hi-Mic-1090	—	2	—	—	—	—	—	—
Hi-Mic-1070	—	—	2	—	—	—	—	—
SUNNOC	—	—	—	—	2	—	—	—
硅烷偶合剂	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2
抗老化剂	1	1	1	1	1	1	1	1
氧化锌	3	3	3	3	3	3	3	3
硫化促进剂 CZ	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
硫化促进剂 D	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
<物性评价> MV	109	114	115	120	100	95	105	93
M100	113	110	109	110	100	98	121	117
耐磨耗性	112	110	110	115	100	100	120	111
耐臭氧性	1S	1S	0	0	0	2F	0	1S
70°C tanδ	102	102	103	99	100	100	100	101

[0170] 表1中所使用的各成分的详情如下所示。

[0171] NR:天然橡胶 (RSS3号)

[0172] 二氧化硅:东曹-二氧化硅公司制造尼普西鲁 (NIPSIL) AQ

[0173] 碳黑:三菱化学公司制迪亚黑 (diablack) N399

[0174] 桑泰特 (SUNTIGHT) SW:精工化学公司制石蜡 (熔点100°C~120°C)

[0175] Hi-Mic-1090:日本精蜡公司制石蜡 (熔点88°C)

[0176] Hi-Mic-1070:日本精蜡公司制石蜡 (熔点80°C)

[0177] 桑诺克 (SUNNOC):大内新兴化学工业公司制石蜡 (熔点65°C)

[0178] 硅烷偶合剂:赢创 (Evonik) 公司制Si69

[0179] 抗老化剂:大内新兴化学工业公司制诺克瑞克 (NOCRAC) 810NA

[0180] 硫化促进剂CZ:大内新兴化学工业公司制诺库塞拉 (Nocceler) CZ

[0181] 硫化促进剂D:大内新兴化学工业公司制诺库塞拉 (Nocceler) D

[0182] 表1中,“-”表示并未使用所述栏的化合物。

[0183] 如表1所示,含有高饱和二烯系聚合物和熔点为70℃以上的石蜡的聚合物组合物(实施例1~4)与除了不含石蜡以外设为和实施例1~4相同的组成的比较例2相比,孟纳粘度(指数)高,加工性优异。另外,根据实施例1~4的聚合物组合物,与比较例2相比,能够得到显示优异的耐磨耗性和耐磨耗性的硫化橡胶。并且,使用实施例1~4的聚合物组合物得到的硫化橡胶的耐臭氧性和低油耗性也优异。

[0184] 另一方面,代替实施例1~4中的熔点为70℃以上的石蜡,在调配熔点为65℃的石蜡的比较例1中,聚合物组合物的加工性、以及硫化橡胶的拉伸强度及耐磨耗性较实施例1~4差。

[0185] 另外,关于未调配聚合物S的实施例5,与除了不含有石蜡以外设为和实施例5相同组成的比较例3相比,聚合物组合物的加工性差。另外,实施例5的硫化橡胶与比较例3相比,拉伸强度、耐磨耗性及耐臭氧性也优异。

[0186] 由以上结果可知,含有高饱和二烯系聚合物和熔点为规定值以上的石蜡的聚合物组合物在良好地维持硫化橡胶的拉伸强度、耐磨耗性和低油耗性能的同时,加工性优异。