(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118900875 A
(43)申请公布日 2024.11.05

(21)申请号 202380028685.8
(22)申请日 2023.03.13
(30)优先权数据
2022-058969 2022.03.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/009678 2023.03.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/189497 JA 2023.10.05
(71)申请人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 山根穗奈美 樱井拓郎 早野重孝
(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
专利代理师 杨卫萍 刘继富
(51)Int.Cl.
C08G 81/02(2006.01)
C08G 61/08(2006.01)
C08K 3/013(2006.01)
C08K 3/04(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)
C08L 65/00(2006.01)

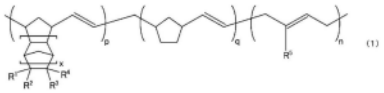
权利要求书1页 说明书24页

(54)发明名称

共聚物、橡胶组合物以及橡胶交联物

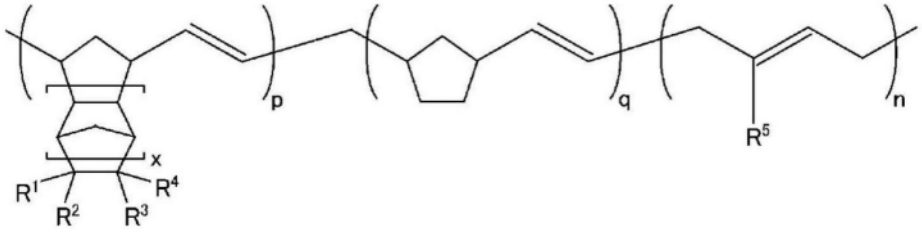
(57)摘要

本发明提供一种由下述通式(1)表示的共聚物。(上述通式(1)中,R^1～R^4各自独立地为氢原子、卤原子、能够具有取代基的碳原子数为1～20的烃基、或者包含硅原子、氧原子或氮原子的取代基,x为0～2(其中,R^1～R^4全部为氢原子并且x=0的情况除外),R^5为氢原子或甲基,p为30～2000,q为0～2000,p+q=30～2000,n为200～5000。R^1与R^2、R^3与R^4能够分别键合而形成环。上述通式(1)中,包含的多个R^1～R^5和x的值能够分别相同也能够分别不同。)


(1)

CN 118900875 A

1.一种共聚物,其由下述通式(1)表示,



(1)

所述通式(1)中,R^1～R^4各自独立地为氢原子、卤原子、能够具有取代基的碳原子数为1～20的烃基、或者包含硅原子、氧原子或氮原子的取代基,x为0～2,其中,R^1～R^4全部为氢原子并且x＝0的情况除外,R^5为氢原子或甲基,p为30～2000,q为0～2000,p+q＝30～2000,n为200～5000,R^1与R^2、R^3与R^4能够分别键合而形成环,所述通式(1)中,包含的多个R^1～R^5和x的值能够分别相同也能够分别不同。

2.一种橡胶组合物,其含有权利要求1所述的共聚物和填充剂。

3.根据权利要求2所述的橡胶组合物,其中,所述填充剂为碳材料。

4.根据权利要求2所述的橡胶组合物,其中,所述填充剂为二氧化硅。

5.一种橡胶交联物,其是将权利要求2～4中任一项所述的橡胶组合物交联而成的。

6.一种共聚物的制造方法,所述共聚物为权利要求1所述的共聚物,

所述共聚物的制造方法具有如下工序:使具有脂环结构且不饱和键碳含有率为10～40摩尔%的第一烯属不饱和聚合物和不具有脂环结构且不饱和键碳含有率为20～50摩尔%的第二烯属不饱和聚合物在易位催化剂的存在下进行交叉易位反应,由此得到所述通式(1)所示的共聚物。

共聚物、橡胶组合物以及橡胶交联物

技术领域

[0001] 本发明涉及共聚物、橡胶组合物以及橡胶交联物，更详细而言，涉及能够提供耐破坏特性、湿抓地性和低发热性优异的橡胶交联物的共聚物、以及使用这样的共聚物而得到的橡胶组合物和橡胶交联物。

背景技术

[0002] 已知通常环戊烯和降冰片烯化合物通过在由WCl_6、$MoCl_5$等元素周期表第6族过渡金属化合物、以及三异丁基铝、二乙基氯化铝、四丁基锡等有机金属活化剂构成的所谓的齐格勒-纳塔催化剂的存在下进行易位开环聚合，从而提供不饱和的直链状的开环聚合物。此外，已知通过向聚合物链末端导入包含杂原子的官能团来改良聚合物对于无机颗粒的亲和性的方法。

[0003] 例如，在专利文献1中公开了包含无机材料和开环共聚物的耐破坏特性材料用组合物，上述开环共聚物包含来自单环的环状烯烃的结构单元和来自降冰片烯化合物的结构单元。根据该专利文献1的技术，能够提供一种耐破坏特性和耐崩裂性优异且适用于轮胎用途等的橡胶交联物。另一方面，近年来，对用于轮胎用途的橡胶交联物，从环境问题和资源问题的角度出发，强烈要求低油耗性(低发热性)，另一方面，从安全性方面出发，还要求湿抓地性也优异。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本特开2020-15832号公报。

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

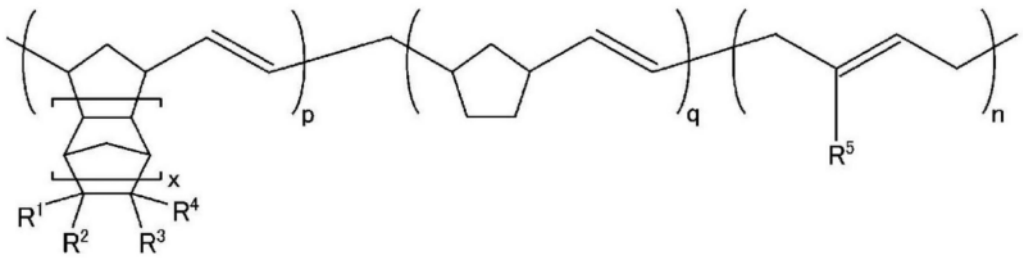
[0008] 本发明是鉴于这样的实际情况而完成的，本发明的目的在于提供一种共聚物，该共聚物能够提供一种耐破坏特性、湿抓地性和低发热性优异的橡胶交联物。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本发明人等为了实现上述目的进行了研究，结果发现，通过具有特定结构单元的共聚物，能够解决上述问题，从而完成了本发明。

[0011] 即，根据本发明，可提供下述通式(1)所示的共聚物。

[0012] [化学式1]

[0013] 

(1)

[0014] (上述通式(1)中,R^1～R^4各自独立地为氢原子、卤原子、能够具有取代基的碳原子数为1～20的烃基、或者包含硅原子、氧原子或氮原子的取代基,x为0～2(其中,R^1～R^4全部为氢原子并且x＝0的情况除外),R^5为氢原子或甲基,p为30～2000,q为0～2000,p+q＝30～2000,n为200～5000。R^1与R^2、R^3与R^4能够分别键合而形成环。上述通式(1)中,包含的多个R^1～R^5和x的值能够分别相同也能够分别不同。)

[0015] 此外,根据本发明,可提供一种含有上述共聚物和填充剂的橡胶组合物。

[0016] 在本发明的橡胶组合物中,优选上述填充剂为碳材料。

[0017] 在本发明的橡胶组合物中,优选上述填充剂为二氧化硅。

[0018] 根据本发明,可提供一种将上述橡胶组合物交联而成的橡胶交联物。

[0019] 此外,根据本发明,可提供一种上述共聚物的制造方法,上述共聚物的制造方法具有如下工序:使具有脂环结构且不饱和键碳含有率为10～40摩尔%的第一烯属不饱和聚合物和不具有脂环结构且不饱和键碳含有率为20～50摩尔%的第二烯属不饱和聚合物在易位催化剂的存在下进行交叉易位反应,由此得到上述通式(1)所示的共聚物。

[0020] 发明效果

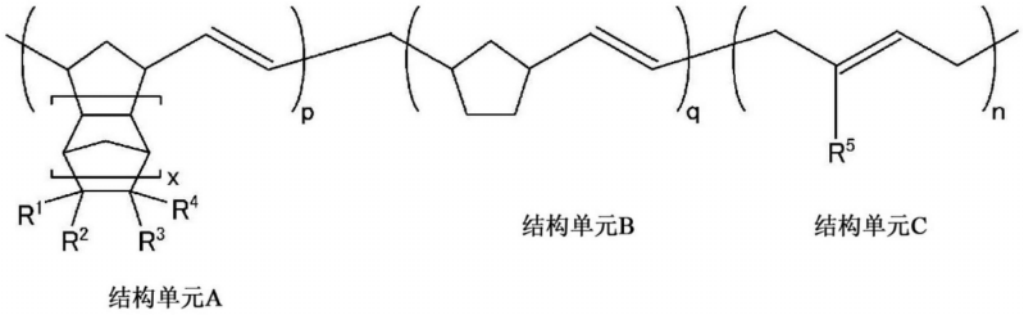
[0021] 根据本发明,能够提供一种共聚物,该共聚物能够提供一种耐破坏特性、湿抓地性和低发热性优异的橡胶交联物。

具体实施方式

[0022] 本发明的共聚物由下述通式(1)表示。

[0023] [化学式2]

[0024]



(1)

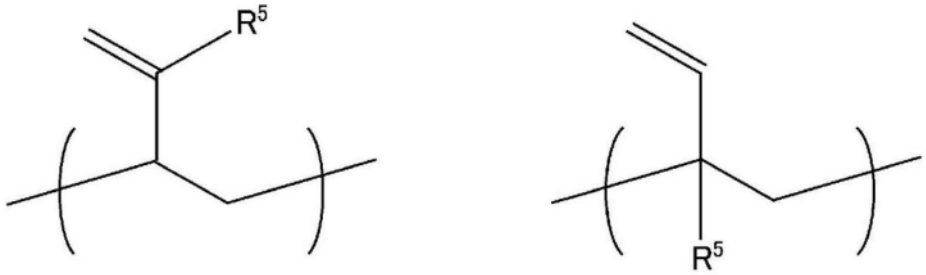
[0025] 上述通式(1)中,R^1～R^4各自独立地为氢原子、卤原子、能够具有取代基的碳原子数为1～20的烃基、或者包含硅原子、氧原子或氮原子的取代基,x为0～2(其中,R^1～R^4全部为氢原子并且x＝0的情况除外),R^5为氢原子或甲基,p为30～2000,q为0～2000,p+q＝30～2000,n为200～5000。R^1与R^2、R^3与R^4能够分别键合而形成环。上述通式(1)中,包含的多个R^1～R^5和x的值能够分别相同也能够分别不同。

[0026] 本发明的共聚物是上述通式(1)所示的共聚物,如上述通式(1)所示,其是具有p个结构单元A、q个结构单元B、n个结构单元C、这些结构单元A～C无规键合而成的无规共聚物。另外,上述通式(1)所示的共聚物的无规性没有特别限定,例如,可以是具有由2～40个左右的结构单元A连续而成的嵌段的共聚物,也可以是具有由2～40个左右的结构单元B连续而成的嵌段的共聚物,也可以是具有由2～40个左右的结构单元C连续而成的嵌段的共聚物。此外,上述通式(1)中,结构单元A所包含的碳-碳双键结构、结构单元B所包含的碳-碳双键结构、以及结构单元C所包含的碳-碳双键结构能够不是顺式结构、反式结构中的任一者,也

可以是顺式结构、反式结构中的任一者,没有特别限定(上述通式(1)中,虽然示例记载了反式结构的情况,但也可以是顺式结构、反式结构中的任一者。)。

[0027] 此外,结构单元C是在聚合主链上具有双键的结构,但一部分结构单元C也可以是下式(C')、下式(C")所示的在侧链上具有双键的结构单元。即,上述通式(1)所示的共聚物可以具有结构单元A、任意包含的结构单元B、结构单元C、以及下式(C')所示的结构单元和/或下式(C")所示的结构单元。

[0028] [化学式3]

[0029] 

(C') (C")

[0030] 上述通式(1)中,R^1~R^4各自独立地为氢原子、卤原子、能够具有取代基的碳原子数为1~20的烃基、或者包含硅原子、氧原子或氮原子的取代基,优选为氢原子、或能够具有取代基的碳原子数为1~6的烃基。

[0031] 作为卤原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子等。

[0032] 作为能够具有取代基的碳原子数为1~20的烃基的烃基,可举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等烷基;环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基等环烷基;乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、1-丁烯基、2-丁烯基、戊烯基、己烯基、环己烯基等烯基;乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基(炔丙基)、3-丁炔基、戊炔基、己炔基等炔基;苯基、甲苯基、二甲苯基、联苯基、1-萘基、2-萘基、蒽基、菲基等芳基;苄基、苯乙基等芳烷基等。作为这些的取代基,可举出:氟原子、氯原子等卤原子;甲氧基、乙氧基等烷氧基等。

[0033] 上述通式(1)中,x为0~2,优选为0或1。此外,上述通式(1)中,p为30~2000,优选为45~1900,更优选为60~1800。通过使p在上述范围内,能够使得到的橡胶交联物的耐破坏特性、湿抓地性和低发热性优异。另外,上述通式(1)中,包含的多个R^1~R^4和x的值能够分别相同也能够分别不同。即,上述通式(1)中,包含两个以上的结构单元A,两个以上的的结构单元A中的R^1~R^4和x的值能够分别相同也能够分别不同,例如,作为结构单元A,可以包含R^1~R^3为氢原子、R^4为甲基并且x=0的结构单元和R^1~R^4为氢原子、x=1的结构单元。

[0034] 另外,在本发明中,上述通式(1)中,R^1~R^4全部为氢原子并且x=0的情况除外。即,上述通式(1)所示的共聚物必须包含:x为1或2的结构单元;或者x为0并且R^1~R^4中的至少一个为卤原子、能够具有取代基的碳原子数为1~20的烃基、或者包含硅原子、氧原子或氮原子的取代基(即除氢原子以外)的结构单元。

[0035] 此外,上述通式(1)中,q为0~2000,优选为0~1900,更优选为0~1800。通过使q在上述范围内,能够使得到的橡胶交联物的耐破坏特性、湿抓地性和低发热性优异。另外,结构单元B相当于在结构单元A中R^1~R^4全部为氢原子并且x=0的结构单元。

[0036] p+q为30～2000,优选为45～1900,更优选为60～1800。通过使p+q在上述范围内,能够使得到的橡胶交联物的耐破坏特性、湿抓地性和低发热性优异。

[0037] 上述通式(1)中,R^5为氢原子或甲基,优选为氢原子。

[0038] 此外,上述通式(1)中,n为200～5000,优选为250～4500,更优选为300～4000。通过使n在上述范围内,能够使得到的橡胶交联物的耐破坏特性、湿抓地性和低发热性优异。此外,上述通式(1)中,包含的多个R^5能够分别相同也能够分别不同,R^5优选均相同。

[0039] 另外,上述通式(1)中,p+q与n的比优选为p+q:n＝10:90～70:30,更优选为15:85～65:35,进一步优选为20:80～60:40。通过使p+q:n的比率在上述范围内,能够使得到的橡胶交联物的耐破坏特性、湿抓地性和低发热性更加优异。

[0040] 此外,上述通式(1)中的、结构单元A和结构单元B的合计与结构单元C的比例以结构单元A+结构单元B:结构单元C的重量比率计,优选为30:70～75:25,更优选为35:65～70:30,进一步优选为40:60～65:35。通过使结构单元A和结构单元B的合计与结构单元C的比例在上述范围内,能够使得到的橡胶交联物的耐破坏特性、湿抓地性和低发热性更加优异。

[0041] 本发明的通式(1)所示的共聚物的重均分子量(Mw)没有特别限定,优选为50000～1000000,更优选为100000～500000,进一步优选为140000～260000。通过使重均分子量(Mw)在上述范围内,能够使得到的橡胶交联物的耐破坏特性、湿抓地性和低发热性更加优异。另外,通式(1)所示的共聚物的分子量分布(Mw/Mn)没有特别限定,优选为1.0～5.0,更优选为1.5～3.0。在本发明中,重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)和分子量分布(Mw/Mn)能够进行将四氢呋喃作为溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)测定,作为聚苯乙烯换算值求出。

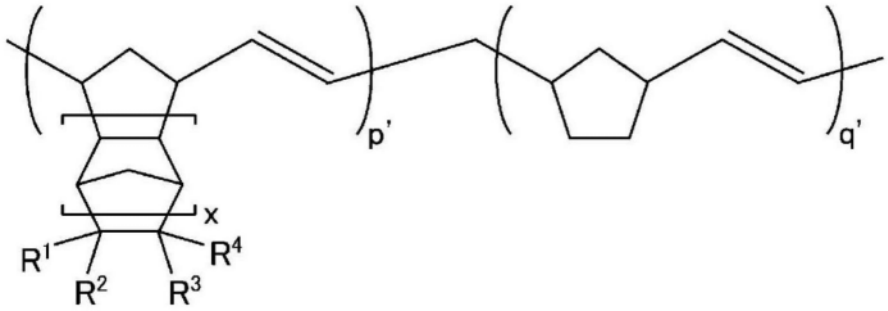
[0042] 此外,本发明的通式(1)所示的共聚物的玻璃化转变温度(Tg)优选为-80～10℃,更优选为-70～0℃,进一步优选为-65～-5℃。通过使玻璃化转变温度(Tg)在上述范围内,能够使得到的橡胶交联物的耐破坏特性、湿抓地性和低发热性更加优异。

[0043] 本发明中使用的通式(1)所示的共聚物的制造方法没有特别限定,能够使具有脂环结构且不饱和键碳含有率为10～40摩尔%的第一烯属不饱和聚合物和不具有脂环结构且不饱和键碳含有率为20～50摩尔%的第二烯属不饱和聚合物在易位催化剂的存在下进行交叉易位反应,由此适当地进行制造。第一烯属不饱和聚合物的不饱和键碳含有率优选为10～38摩尔%,更优选为11～35摩尔%,第二烯属不饱和聚合物的不饱和键碳含有率优选为25～50摩尔%,更优选为30～50摩尔%。另外,不饱和键碳含有率是构成第一烯属不饱和聚合物、第二烯属不饱和聚合物的碳原子之中构成碳-碳双键、碳-碳三键的碳原子的比例。在此,不饱和键碳含有率不包含构成芳香族性双键的碳原子。

[0044] 如上所述,本发明的通式(1)所示的共聚物能够通过使第一烯属不饱和聚合物和第二烯属不饱和聚合物在易位催化剂的存在下进行交叉易位反应来适当地进行制造。根据交叉易位反应,通过易位催化剂的作用,在构成第一烯属不饱和聚合物的碳-碳双键与构成第二烯属不饱和聚合物的碳-碳双键之间进行碳-碳双键的交换反应,由此能够得到通式(1)所示的共聚物。

[0045] 例如,作为第一烯属不饱和聚合物,能够优选使用下述通式(2)所示的聚合物,此外,作为第二烯属不饱和聚合物,能够优选使用下述通式(3)所示的聚合物。以下,示例出使用下述通式(2)所示的聚合物和下述通式(3)所示的聚合物的情况来进行说明。

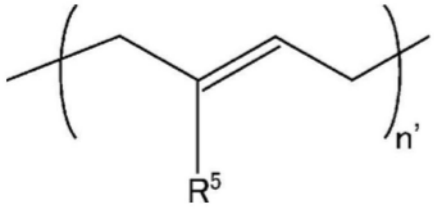
[0046] [化学式4]

[0047] 

(2)

[0048] (上述通式(2)中,R^1～R^4各自独立地为氢原子、卤原子、能够具有取代基的碳原子数为1～20的烃基、或者包含硅原子、氧原子或氮原子的取代基,x为0～2(其中,R^1～R^4全部为氢原子并且x＝0的情况除外),p'为100～10000,q'为0～10000,p'+q'为100～10000。R^1与R^2、R^3与R^4能够分别键合而形成环。上述通式(2)中,存在的多个R^1～R^4和x的值能够分别相同也能够分别不同。)

[0049] [化学式5]

[0050] 

(3)

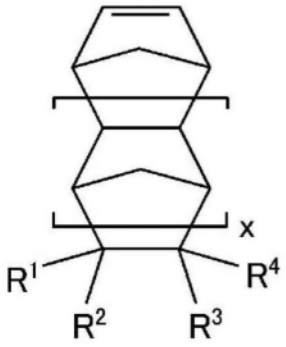
[0051] (上述通式(3)中,R^5为氢原子或甲基,n'为500～20000。通式(3)中,存在的多个R^5能够分别相同也能够分别不同。)

[0052] 然后,当在易位催化剂的存在下,使上述通式(2)所示的聚合物与上述通式(3)所示的聚合物反应时,在上述通式(2)所示的聚合物中包含的碳-碳双键(包含的p'个结构单元中的碳-碳双键和包含的q'个结构单元中的碳-碳双键)与上述通式(3)所示的聚合物的聚合主链所包含的碳-碳双键(包含的n'个结构单元中的碳-碳双键)之间发生碳-碳双键的交换反应,由此能够得到如下聚合物,上述聚合物是构成上述通式(2)所示的聚合物的结构单元中与上述通式(1)中的结构单元A对应的结构单元和与上述通式(1)中的结构单元B对应的结构单元分别与构成上述通式(3)所示的聚合物的结构单元无规键合而成的。另外,此时,由于使用上述通式(2)所示的聚合物和上述通式(3)所示的聚合物,因此可以是具有由2～40个左右的来自上述通式(2)所示的聚合物的结构单元连续而成的嵌段的聚合物,此外,也可以是具有由2～40个左右的来自上述通式(3)所示的聚合物的结构单元连续而成的嵌段的聚合物。

[0053] 上述通式(2)中,R^1～R^4各自独立地为氢原子、卤原子、或能够具有取代基的碳原子数为1～20的烃基,优选的范围、其具体例与上述通式(1)相同(其中,R^1～R^4全部为氢原子并且x＝0的情况除外)。x为0～2,优选为0或1。p'为100～10000,优选为150～7500,更优选为200～5000,q'为0～10000,优选为0～7500,更优选为0～5000。此外,p'+q'为100～10000,优选为150～7500,更优选为200～5000。

[0054] 上述通式(2)所示的聚合物能够通过例如将下述通式(4)所示的化合物开环聚合来进行制造。

[0055] [化学式6]

[0056] 

(4)

[0057] 上述通式(4)中,R^1～R^4各自独立地为氢原子、卤原子、能够具有取代基的碳原子数为1～20的烃基、或者包含硅原子、氧原子或氮原子的取代基,优选的范围、其具体例与上述通式(1)相同。x为0～2,优选为0或1。其中,作为上述通式(4)所示的化合物,必须使用:x为1或2的化合物;或者x为0并且R^1～R^4中的至少一个为卤原子、能够具有取代基的碳原子数为1～20的烃基、或者包含硅原子、氧原子或氮原子的取代基(即除氢原子以外)的化合物。

[0058] 作为上述通式(4)所示的化合物的具体例,可举出例如以下的化合物。

[0059] 2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、5-乙基-2-降冰片烯、5-丁基-2-降冰片烯、5-己基-2-降冰片烯、5-癸基-2-降冰片烯、5-环己基-2-降冰片烯、5-环戊基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-环己烯基-2-降冰片烯、5-环戊烯基-2-降冰片烯、5-苯基-2-降冰片烯、四环[9.2.1.$0^{2,10}$.$0^{3,8}$]十四碳-3,5,7,12-四烯(也称为1,4-甲桥-1,4,4a,9a-四氢-9H-芴)、四环[10.2.1.$0^{2,11}$.$0^{4,9}$]十五碳-4,6,8,13-四烯(也称为1,4-甲桥-1,4,4a,9,9a,10-六氢蒽)、双环戊二烯、甲基双环戊二烯和二氢双环戊二烯(三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸-8-烯)等未取代或具有烃取代基的双环[2.2.1]庚-2-烯类;

[0060] 四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯(四环十二碳烯)、9-甲基四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯、9-乙基四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯、9-环己基四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯、9-环戊基四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯、9-亚甲基四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯、9-亚乙基四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯、9-乙烯基四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯、9-丙烯基四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯、9-环己烯基四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯、9-环戊烯基四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯和9-苯基四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯等未取代或具有烃取代基的四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯类;

[0061] 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯、5-降冰片烯-2-羧酸乙酯、2-甲基-5-降冰片烯-2-羧酸甲酯、2-甲基-5-降冰片烯-2-羧酸乙酯等具有烷氧基羰基的双环[2.2.1]庚-2-烯类;

[0062] 四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-9-烯-4-羧酸甲酯和4-甲基四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-9-烯-4-羧酸甲酯等具有烷氧基羰基的四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯类;

[0063] 5-降冰片烯-2-羧酸、5-降冰片烯-2,3-二羧酸和5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐等具有羟基羰基或酸酐基的双环[2.2.1]庚-2-烯类;

[0064] 四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-9-烯-4-羧酸、四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-9-烯-4,5-二羧酸和四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-9-烯-4,5-二羧酸酐等具有羟基羰基或酸酐基的四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯类;

[0065] 5-羟基-2-降冰片烯、5-羟甲基-2-降冰片烯、5,6-二(羟甲基)-2-降冰片烯、5,5-二(羟甲基)-2-降冰片烯、5-(2-羟基乙氧基羰基)-2-降冰片烯和5-甲基-5-(2-羟基乙氧基羰基)-2-降冰片烯等具有羟基的双环[2.2.1]庚-2-烯类;

[0066] 四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-9-烯-4-甲醇和四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-9-烯-4-醇等具有羟基的四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯类;

[0067] 5-降冰片烯-2-甲醛等具有甲酰基的双环[2.2.1]庚-2-烯类;

[0068] 四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-9-烯-4-甲醛等具有甲酰基的四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯类;

[0069] 3-甲氧基羰基-5-降冰片烯-2-羧酸等具有烷氧基羰基和羟基羰基的双环[2.2.1]庚-2-烯类;

[0070] 5-降冰片烯-2-基乙酸酯、2-甲基-5-降冰片烯-2-基乙酸酯、5-降冰片烯-2-基丙烯酸酯和5-降冰片烯-2-基甲基丙烯酸酯等具有羰氧基的双环[2.2.1]庚-2-烯类;

[0071] 9-四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯基乙酸酯、9-四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯基丙烯酸酯和9-四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯基甲基丙烯酸酯等具有羰氧基的四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯类;

[0072] 5-降冰片烯-2-甲腈和5-降冰片烯-2-甲酰胺、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酰亚胺等具有包含氮原子的官能团的双环[2.2.1]庚-2-烯类;

[0073] 四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-9-烯-4-甲腈、四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-9-烯-4-甲酰胺和四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-9-烯-4,5-二羧酸酰亚胺等具有包含氮原子的官能团的四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯类;

[0074] 5-氯-2-降冰片烯等具有卤原子的双环[2.2.1]庚-2-烯类;

[0075] 9-氯四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯等具有卤原子的四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯类;

[0076] 5-三甲氧基-2-降冰片烯、5-三乙氧基-2-降冰片烯等具有包含硅原子的官能团的双环[2.2.1]庚-2-烯类;

[0077] 4-三甲氧基甲硅烷基四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-9-烯、4-三乙氧基甲硅烷基四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-9-烯等具有包含硅原子的官能团的四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯类;

[0078] 作为上述通式(4)所示的化合物,优选未取代或具有烃取代基的双环[2.2.1]庚-2-烯类、未取代或具有烃取代基的四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯类,尤其更优选2-降冰片烯、双环戊二烯、四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯(四环十二碳烯)、四环[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]十四碳-3,5,7,12-四烯(1,4-甲桥-1,4,4a,9a-四氢-9H-芴,MTHF)。通过使用2-降冰片烯作为上述通式(4)所示的化合物,能够使上述通式(2)所示的聚合物为q'=1以上的聚合物。其中,在使用2-降冰片烯作为上述通式(4)所示的化合物的情况下,还使用除2-降冰片烯以外的化合物作为上述通式(4)所示的化合物并制成共聚物。

[0079] 作为上述通式(4)所示的化合物,可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。即其可以是将两种以上的单体共聚而成的化合物。

[0080] 作为将上述通式(4)所示的化合物开环聚合的方法,没有特别限定,可举出例如将上述通式(4)所示的化合物在溶剂中在开环聚合催化剂的存在下进行开环聚合的方法。作

为开环聚合催化剂,可举出作为主催化剂的元素周期表第6族过渡金属化合物与作为助催化剂的有机金属化合物的组合、钌卡宾络合物等易位催化剂。将上述通式(4)所示的化合物开环聚合时,可以将烯烃化合物或二烯烃化合物添加到聚合反应体系中作为分子量调节剂。

[0081] 上述通式(2)所示的聚合物的重均分子量(Mw)没有特别限定,优选为50000～1000000,更优选为50000～750000,进一步优选为100000～500000。此外,上述通式(2)所示的共聚物的分子量分布(Mw/Mn)没有特别限定,优选为1.0～5.0,更优选为1.5～3.0。

[0082] 此外,作为上述通式(3)所示的聚合物,没有特别限定,可举出聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯与异戊二烯的共聚物等。

[0083] 上述通式(3)中,R^5为氢原子或甲基,n'为500～20000。n'优选为750～20000,更优选为1000～15000。

[0084] 例如,在使用聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯与异戊二烯的共聚物作为上述通式(3)所示的聚合物的情况下,它们的乙烯基键量没有特别限定。作为聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯与异戊二烯的共聚物,能够使用例如使用有机碱金属化合物、有机碱土金属化合物、有机镧系稀土金属化合物等能够进行阴离子聚合的有机活性金属来进行阴离子聚合而得到的物质等。此外,作为聚异戊二烯,除使用合成聚异戊二烯以外,还能够使用天然橡胶。

[0085] 上述通式(3)所示的聚合物的重均分子量(Mw)没有特别限定,优选为50000～1000000,更优选为50000～750000,进一步优选为100000～500000。此外,上述通式(3)所示的聚合物的分子量分布(Mw/Mn)没有特别限定,优选为1.0～5.0,更优选为1.5～3.0。

[0086] 然后,通过使上述通式(2)所示的聚合物(第一烯属不饱和聚合物)和上述通式(3)所示的聚合物(第二烯属不饱和聚合物)在易位催化剂的存在下进行交叉易位反应,由此制造本发明的通式(1)所示的共聚物。另外,作为上述通式(2)所示的聚合物(第一烯属不饱和聚合物)、上述通式(3)所示的聚合物(第二烯属不饱和聚合物),也可以分别组合使用两种以上。此外,作为第一烯属不饱和聚合物,也可以并用2-降冰片烯的开环均聚合物。

[0087] 此外,上述通式(2)所示的聚合物(第一烯属不饱和聚合物)和上述通式(3)所示的聚合物(第二烯属不饱和聚合物)的用量没有特别限定,只要根据上述通式(1)中的p+q与n的比进行选择即可,以"通式(2)所示的聚合物(第一烯属不饱和聚合物):通式(3)所示的聚合物(第二烯属不饱和聚合物)"的重量比率计,优选为90:10～20:80,更优选为80:20～30:70,进一步优选为70:30～40:60。

[0088] 作为易位催化剂,可使用将过渡金属原子作为中心原子,多个离子、原子、多原子离子和/或化合物键合而成的络合物。作为过渡金属原子,可使用元素周期表(长周期型元素周期表,以下相同)第5、6和8族的原子。作为这样的过渡金属原子,没有特别限定,作为第5族的原子,可举出例如钒、铌、钽,作为第6族的原子,可举出例如钼、钨,作为第8族的原子,可举出例如钌、锇。

[0089] 在这些之中,作易位催化剂,优选使用:第6族的钼、钨的络合物;第8族的钌、锇的络合物,特别优选:钼、钨的络合物催化剂;钼、钨、钌的卡宾络合物。钌卡宾络合物对氧、空气中的水分比较稳定,不易失活,催化剂活性优异,所以优选。

[0090] 更具体而言,作为包含元素周期表第6族的过渡金属的络合物催化剂,可举出六氯化钨、四氯氧化钨、(乙基酰亚胺)(四氯化)(二乙基醚)钨、(乙基酰亚胺)(四氯化)(四氢呋

喃)钨、(苯基酰亚胺)(四氯化)(二乙基醚)钨、(苯基酰亚胺)(四氯化)(四氢呋喃)钨、(2,6-二甲基苯基酰亚胺)(四氯化)(二乙基醚)钨、双[3,3'-二(叔丁基)-5,5',6,6'-四甲基-2,2'-联苯氧基]氧化钼(VI)、双[3,3',5,5'-四甲基-2,2'-联苯氧基]氧化钼(VI)、双[3,3'-二(叔丁基)-5,5',6,6'-四甲基-2,2'-联苯氧基]氧化钨(VI)、[3,3'-二(叔丁基)-5,5',6,6'-四甲基-2,2'-联苯氧基]二氯氧化钨(VI)等。

[0091] 在使用上述的包含元素周期表第6族的过渡金属的络合物催化剂作为易位催化剂的情况下,为了提高催化剂活性,优选将上述包含元素周期表第6族的过渡金属的络合物催化剂与作为助催化剂的除该络合物催化剂以外的催化剂组合使用。

[0092] 作为其它催化剂,可举出已知的有机金属化合物。作为有机金属化合物,优选具有碳原子数为1以上且20以下的烃基的元素周期表第1、2、12、13和14族中的任一种的有机金属化合物,更优选有机锂化合物、有机镁化合物、有机锌化合物、有机铝化合物、有机锡化合物,特别优选有机锂化合物、有机铝化合物。

[0093] 作为有机锂化合物,可举出正丁基锂、甲基锂、苯基锂、新戊基锂、叔丁基苯基(Neophyl)锂等。

[0094] 作为有机镁化合物,可举出丁基乙基镁、丁基辛基镁、二己基镁、乙基氯化镁、正丁基氯化镁、烯丙基溴化镁、新戊基氯化镁、叔丁基苯基氯化镁等。

[0095] 作为有机锌化合物,可举出二甲基锌、二乙基锌、二苯基锌。

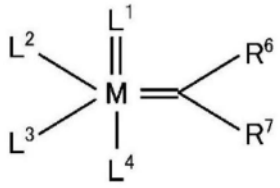
[0096] 作为有机铝化合物,可举出三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、二乙基氯化铝、二乙基乙氧基铝、乙基二氯化铝、乙基二乙氧基铝等。

[0097] 作为有机锡化合物,可举出四甲基锡、四(正丁基)锡、四苯基锡等。

[0098] 其它催化剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0099] 此外,作为包含元素周期表第6族的过渡金属的络合物催化剂,能够举出例如下述通式(5)所示的化合物。

[0100] [化学式7]

[0101] 

(5)

[0102] 通式(5)中,M表示钼原子或钨原子。

[0103] R^6、R^7各自独立地表示:氢原子;甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等碳原子数为1~12的烷基;环丙基、环戊基、环己基等碳原子数为3~20的环烷基;或者能够具有取代基的碳原子数为6~20的芳基。作为上述能够具有取代基的芳基的芳基,可举出苯基、1-萘基、2-萘基等。此外,作为芳基的取代基,可举出:甲基、乙基等碳原子数为1~12的烷基;氟原子、氯原子、溴原子等卤原子;甲氧基、乙氧基、异丙氧基等碳原子数为1~12的烷氧基;三氟甲基等碳原子数为1~12的卤代烷基;三氟甲氧基等碳原子数为1~12的卤代烷氧基;苯基、4-甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2-氯苯基、3-甲氧基苯基等能够具有取代基的碳原子数为6~12的芳基等。

[0104] L^1表示能够具有如下取代基的氮原子或氧原子,上述取代基选自碳原子数为1~12的烷基、能够具有取代基的碳原子数为6~20的芳基和能够具有取代基的碳原子数为3~

20的环烷基。

[0105] L^1的氮原子、氧原子所具有的碳原子数为1～12的烷基可以为直链状、支链状、环状中的任一者。作为其具体例,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基等。

[0106] 作为L^1的氮原子、氧原子所具有的碳原子数为3～20的环烷基,可举出环丙基、环戊基、环己基、环辛基、金刚烷基等。

[0107] 此外,作为L^1的氮原子、氧原子所具有的碳原子数为6～12的芳基,可举出苯基、1-萘基、2-萘基等。

[0108] L^1的氮原子、氧原子所具有的碳原子数为3～20的环烷基、碳原子数为6～12的芳基所能够具有的取代基没有特别限定。可举出例如:甲基、乙基等碳原子数为1～12的烷基;氟原子、氯原子、溴原子等卤原子;甲氧基、乙氧基、异丙氧基等碳原子数为1～12的烷氧基;三氟甲基等碳原子数为1～12的卤代烷基;三氟甲氧基等碳原子数为1～12的卤代烷氧基;苯基、4-甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2-氯苯基、3-甲氧基苯基等能够具有取代基的碳原子数为6～12的芳基;氨基;甲基氨基等单取代氨基;二甲基氨基等二取代氨基;亚氨基等。

[0109] L^2、L^3是具有至少一个氮原子而成的环元数为5～15的、能够具有取代基的共轭杂环基或者是由O-R^8构成的烷氧基,R^8是选自能够具有取代基的碳原子数为1～12的烷基和能够具有取代基的碳原子数为6～30的芳基中的基团。

[0110] 作为L^2、L^3的共轭杂环基,可举出:吡咯基、咪唑基、吡唑基、噁唑基、噻唑基等五元环共轭杂环基;吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基等六元环共轭杂环基;喹唑啉基、酞嗪基、吡咯并吡啶基等稠环共轭杂环基等。

[0111] 上述共轭杂环基所能够具有的取代基没有特别限定。可举出例如:甲基、乙基等碳原子数为1～12的烷基;氟原子、氯原子、溴原子等卤原子;甲氧基、乙氧基、异丙氧基等碳原子数为1～12的烷氧基;三氟甲基等碳原子数为1～12的卤代烷基;三氟甲氧基等碳原子数为1～12的卤代烷氧基;苯基、4-甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2-氯苯基、3-甲氧基苯基等能够具有取代基的碳原子数为6～12的芳基;氨基;甲基氨基等单取代氨基;二甲基氨基等二取代氨基;亚氨基等。

[0112] 作为上述R^8的能够具有取代基的碳原子数为1～12的烷基的碳原子数为1～12的烷基,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基等。此外,在L^2、L^3均由O-R^8构成的情况下,R^8的烷基可以彼此键合。

[0113] 上述R^8的碳原子数为1～12的烷基所能够具有的取代基没有特别限定。可举出例如:氟原子、氯原子、溴原子等卤原子;甲氧基、乙氧基、异丙氧基等碳原子数为1～12的烷氧基;三氟甲基等碳原子数为1～12的卤代烷基;三氟甲氧基等碳原子数为1～12的卤代烷氧基;苯基、4-甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2-氯苯基、3-甲氧基苯基等能够具有取代基的碳原子数为6～12的芳基;氨基;甲基氨基等单取代氨基;二甲基氨基等二取代氨基;亚氨基等。

[0114] 作为上述R^8的具体例,能够举出1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙氧基、2-甲基-2-丙氧基、1,1,1-三氟-2-甲基-2-丙氧基、1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-丙氧基、2-三氟甲基-2-苯基-1,1,1-三氟乙氧基。作为能够具有取代基的碳原子数为6～30的芳基的具体例,可举出2,6-双(2,4,6-三甲基苯基)苯氧基、2,6-双(2,4,6-三异丙基苯基)苯氧基、2,4,6-三甲基苯氧基、2,3,5,6-四苯酚苯氧基等。在R^8的烷基彼此键合的情况下,可举出3,3'-二(叔丁基)-5,

5',6,6'-四甲基-2,2'-联苯氧基。

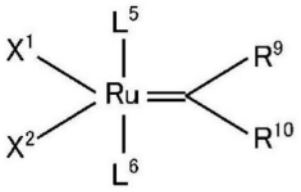
[0115] L^4是具有至少一个氮原子而成的中性的共轭杂环配体,即环元数为12～24的共轭杂环基。作为具有氮原子而成的中性的共轭杂环配体的具体例,可举出吡啶、2-甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、2,2'-联吡啶、5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶、4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶、4,4'-二溴-2,2'-联吡啶、2,2'-联喹啉、1,10-菲咯啉、三联吡啶。L^4在具有多个氮原子的情况下,能够形成双齿而不是单齿的配体。

[0116] 此外,上述L^4的该共轭杂环基能够具有取代基。作为该取代基,可举出与作为上述L^2的共轭杂环基所能够具有的取代基而列举的取代基相同的取代基。

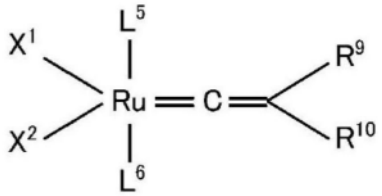
[0117] 作为通式(5)所示的化合物的具体例,可举出双(1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙氧基)叔丁基亚苯基钨(VI)(2,6-二甲基苯基酰亚胺)、双(1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙氧基)叔丁基亚苯基钼(VI)(2,6-二甲基苯基酰亚胺)、双(1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙氧基)叔丁基亚苯基钨(VI)(2,6-二异丙基苯基酰亚胺)、(2,3,5,6-四苯基苯氧基)2,6-二甲基苯基酰亚胺钨(VI)(2,5-二甲基吡咯基)(叔丁基亚苯基)、[3,3'-二(叔丁基)-5,5',6,6'-四甲基-2,2'-联苯氧基]叔丁基亚苯基钼(VI)(2,6-二甲基苯基酰亚胺)、(2-三氟甲基-2-苯基-1,1,1-三氟乙氧基)2,6-二甲基苯基酰亚胺钨(VI)(2,5-二甲基吡咯基)(叔丁基亚苯基)(1,10-菲咯啉)、(2-三氟甲基-2-苯基-1,1,1-三氟乙氧基)2,6-二甲基苯基酰亚胺钨(VI)(2,5-二甲基吡咯基)(叔丁基亚苯基)(2,2'-联吡啶)、(2-三氟甲基-2-苯基-1,1,1-三氟乙氧基)苯基酰亚胺钨(VI)(2,5-二甲基吡咯基)(叔丁基亚苯基)(吡啶)等,但不限定于这些。

[0118] 此外,作为钌卡宾络合物,优选下述通式(6)或通式(7)所示的络合物化合物。

[0119] [化学式8]

[0120] 

(6)



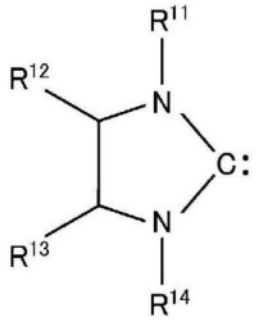
(7)

[0121] 上述通式(6)、通式(7)中,R^9、R^{10}各自独立地为:氢原子;卤原子;或者能够包含卤原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子或硅原子的碳原子数为1～20的烃基。此外,X^1、X^2各自独立地为任意的阴离子性配体,L^5、L^6各自独立地为含杂原子卡宾化合物或中性给电子性化合物。R^9、R^{10}、X^1、X^2、L^5和L^6各自组合是任意的,可以相互键合而形成多齿螯合化配体。另外,杂原子是指元素周期表第15族和第16族的原子,具体而言,能够举出N、O、P、S、As、Se原子等。在这些之中,从可得到稳定的卡宾化合物的观点出发,优选N、O、P、S原子等,特别优选N原子。

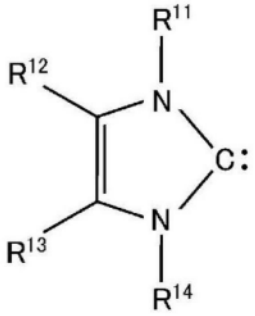
[0122] 作为含杂原子卡宾化合物,优选在卡宾碳的两侧相邻地键合有杂原子,更优选进一步构成包含卡宾碳原子和其两侧的杂原子的杂环。此外,优选在与卡宾碳相邻的杂原子上具有体积大的取代基。作为这样的含杂原子卡宾化合物,优选下述通式(8)或通式(9)所示的化合物。

[0123] [化学式9]

[0124]



(8)



(9)

[0125] 上述通式(8)、通式(9)中,R^{13}～R^{16}各自独立地为:氢原子;卤原子;或者能够包含卤原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子或硅原子的碳原子数为1～20的烃基。此外,R^{13}～R^{16}各自的组合是任意的,可以相互键合而形成多齿螯合化配体。

[0126] 上述通式(6)、通式(7)中,阴离子性配体X^1、X^2是从中心金属离开时带有负电荷的配体,能够举出例如:F、Cl、Br、I等卤原子;二酮基(diketonate)、取代环戊二烯基、烷氧基、芳氧基、羧基等。在这些之中,优选卤原子,更优选氯原子。

[0127] 此外,中性的给电子性化合物只要是从中心金属离开时带有中性电荷的配体,则可以为任意化合物,可举出例如羰基、胺类、吡啶类、醚类、腈类、酯类、膦类、硫醚类、芳香族化合物、烯烃类、异氰化物类、硫氰酸盐类等。在这些之中,优选膦类、醚类和吡啶类,更优选三烷基膦。

[0128] 作为上述通式(6)、通式(7)所示的络合物化合物的具体例,可举出:亚苄基(1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基)(三环己基膦)二氯化钌、(1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基)(3-甲基-2-丁烯-1-亚基)(三环戊基膦)二氯化钌、亚苄基(1,3-二均三甲苯基-2,3-二氢苯并咪唑-2-亚基)(三环己基膦)二氯化钌、三环己基膦[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-4,5-二氢咪唑-2-亚基][3-甲基-2-亚丁烯基]二氯化钌等L^5、L^6分别为含杂原子卡宾化合物和中性的给电子性化合物的钌络合物化合物;亚苄基双(三环己基膦)二氯化钌、二氯-(3-苯基-1H-茚-1-亚基)双(三环己基膦)钌、(3-甲基-2-丁烯-1-亚基)双(三环戊基膦)二氯化钌等L^5、L^6均为中性给电子性化合物的钌化合物;亚苄基双(1,3-二环己基咪唑烷-2-亚基)二氯化钌、亚苄基双(1,3-二异丙基-4-咪唑啉-2-亚基)二氯化钌等L^5、L^6均为含杂原子卡宾化合物的钌络合物化合物等。在这些之中,优选L^5、L^6分别为含杂原子卡宾化合物和中性的给电子性化合物的钌络合物化合物。

[0129] 此外,作为上述通式(8)、通式(9)所示的化合物的具体例,可举出1,3-二均三甲苯基咪唑烷-2-亚基、1,3-二均三甲苯基-4-咪唑啉-2-亚基、1,3-二(1-苯基乙基)-4-咪唑啉-2-亚基、1,3-二均三甲苯基-2,3-二氢苯并咪唑-2-亚基等。进而,除上述通式(8)、通式(9)所示的化合物以外,还能够使用1,3,4-三苯基-2,3,4,5-四氢-1H-1,2,4-三唑-5-亚基、1,3,4-三苯基-4,5-二氢-1H-1,2,4-三唑-5-亚基等含杂原子卡宾络合物化合物等。

[0130] 易位催化剂能够单独使用一种或者组合使用两种以上。

[0131] 在本发明的制造方法中,易位催化剂的用量相对于上述通式(2)所示的聚合物(第一烯属不饱和聚合物)与上述通式(3)所示的聚合物(第二烯属不饱和聚合物)的合计100重量份,优选为0.001～10重量份,更优选为0.002～5重量份,进一步优选为0.005～1重量份。

通过使易位催化剂的用量在上述范围内,能够适当控制通过交叉易位反应而得到的构成通式(1)所示的共聚物的结构单元的无规性、重均分子量。

[0132] 此外,在本发明的制造方法中,优选在使上述通式(2)所示的聚合物(第一烯属不饱和聚合物)、上述通式(3)所示的聚合物(第二烯属不饱和聚合物)和易位催化剂分散或溶解在溶剂中的状态下进行交叉易位反应,也可以在搅拌下进行交叉易位反应。

[0133] 作为溶剂,只要能够使上述通式(2)所示的聚合物(第一烯属不饱和聚合物)、上述通式(3)所示的聚合物(第二烯属不饱和聚合物)和易位催化剂分散或溶解即可,没有特别限定,能够举出例如:苯、甲苯、二甲苯、乙苯等芳香族烃;己烷、正庚烷、正辛烷等脂肪族烃;环己烷、环戊烷、甲基环己烷等脂环族烃;二氯甲烷、氯仿等卤代烷烃;氯苯、二氯苯等芳香族卤代物等。

[0134] 在使上述通式(2)所示的聚合物(第一烯属不饱和聚合物)、上述通式(3)所示的聚合物(第二烯属不饱和聚合物)和易位催化剂分散或溶解在溶剂中的状态下进行交叉易位反应时的反应温度优选为0～100℃,更优选为10～80℃,更优选为20～70℃,反应时间优选为1分钟～100小时,更优选为10分钟～24小时。

[0135] 然后,根据需要向反应体系中添加反应终止剂,终止交叉易位反应,由此能够以分散或溶解在溶剂中而成的聚合物溶液的状态得到通式(1)所示的共聚物。能够使用过滤、蒸馏、萃取、萃取蒸馏、吸附等常规方法从这样得到的聚合物溶液中分离通式(1)所示的共聚物。

[0136] ＜橡胶组合物＞

[0137] 本发明的橡胶组合物是向上述本发明的通式(1)所示的共聚物中配合填充剂而成的。

[0138] 作为填充剂,可以为有机填充剂、无机填充剂中的任一者,优选碳材料或二氧化硅。

[0139] 通过使用碳材料作为填充剂,不仅能够使得到的橡胶交联物的耐破坏特性、湿抓地性和低发热性优异,还能够使耐磨耗特性也优异,由此能够适用于例如重载轮胎用途等。

[0140] 作为碳材料,优选炭黑,作为炭黑,可举出例如炉法炭黑、乙炔黑、热裂炭黑、槽法炭黑、石墨等。在这些之中,优选炉法炭黑,作为其具体例,可举出SAF、ISAF、ISAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、FEF等。这些炭黑能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0141] 炭黑的氮吸附比表面积(N_2SA)优选为5～200m^2/g,更优选为70～120m^2/g,邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸附量优选为5～300ml/100g,更优选为80～160ml/100g。

[0142] 此外,作为二氧化硅,可举出例如干法白炭黑、湿法白炭黑、胶态二氧化硅、日本特开昭62-62838号公报所公开的沉淀二氧化硅。在这些之中,优选将含水硅酸作为主要成分的湿法白炭黑。此外,也可以使用在炭黑表面担载有二氧化硅的碳-二氧化硅双相填料。这些二氧化硅能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0143] 二氧化硅的氮吸附比表面积(按照ASTM D3037-81通过BET法进行测定)优选为50～400m^2/g,更优选为100～220m^2/g。此外,二氧化硅的pH优选小于pH7,更优选为pH5～6.9。

[0144] 在使用二氧化硅作为填充剂的情况下,以进一步提高上述通式(1)所示的共聚物与二氧化硅的亲和性为目的,优选进一步配合硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂,能够举出例如

乙烯基三乙氧基硅烷、β-(3,4-环氧基环己基)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、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)二硫化物等、日本特开平6-248116号公报所记载的γ-三甲氧基甲硅烷基丙基二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、γ-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物等四硫化物类。尤其优选四硫化物类。这些硅烷偶联剂能够分别单独使用或者组合使用两种以上。硅烷偶联剂的配合量相对于100重量份的二氧化硅优选为0.1～30重量份,更优选为1～15重量份。

[0145] 本发明的橡胶组合物中的填充剂的含量相对于100重量份的包含上述通式(1)所示的共聚物的橡胶成分,优选为10～150重量份,更优选为20～100重量份,进一步优选为40～85重量份。另外,在使用碳材料作为填充剂的情况下,碳材料的含量相对于100重量份的包含上述通式(1)所示的共聚物的橡胶成分特别优选为40～60重量份,此外,在使用二氧化硅作为填充剂的情况下,二氧化硅的含量相对于100重量份的包含上述通式(1)所示的共聚物的橡胶成分特别优选为60～85重量份。

[0146] 此外,本发明的橡胶组合物也可以包含除上述通式(1)所示的共聚物以外的橡胶作为橡胶成分。另外,在本发明中,橡胶成分是指上述通式(1)所示的共聚物和除上述通式(1)所示的共聚物以外的橡胶。作为除上述通式(1)所示的共聚物以外的橡胶,可举出例如天然橡胶(NR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、乳液聚合SBR(苯乙烯-丁二烯共聚橡胶)、溶液聚合无规SBR(键合苯乙烯为5～50重量%、丁二烯部分的1,2-键含量为10～80%)、高反式SBR(丁二烯部分的反式键含量为70～95%)、低顺式BR(聚丁二烯橡胶)、高顺式BR、高反式BR(丁二烯部分的反式键含量为70～95%)、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、苯乙烯-异戊二烯共聚橡胶、丁二烯-异戊二烯共聚橡胶、乳液聚合苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚橡胶、丙烯腈-丁二烯共聚橡胶、高乙烯基SBR-低乙烯基SBR嵌段共聚橡胶、聚异戊二烯-SBR嵌段共聚橡胶、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物、丙烯酸橡胶、表氯醇橡胶、氟橡胶、硅橡胶、乙烯-丙烯橡胶、聚氨酯橡胶等。尤其优选使用NR、BR、IR、EPDM、SBR,特别优选使用溶液聚合无规SBR。这些橡胶能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0147] 本发明的橡胶组合物除能够配合上述成分以外,还能够按照常规方法分别配合需要量的交联剂、交联促进剂、交联活化剂、除无机材料以外的填充剂、防老剂、活性剂、操作油、增塑剂、润滑剂等配合剂。

[0148] 作为交联剂,可举出:粉末硫、沉降硫、胶体硫、不溶性硫、高分散性硫等硫;一氯化硫、二氯化硫等卤化硫;过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物等有机过氧化物;对醌二肟、p,p'-二苯甲酰醌二肟等醌二肟;三亚乙基四胺、六亚甲基二胺氨基甲酸酯、4,4'-亚甲基双邻氯苯胺等有机多元胺化合物;具有羟甲基的烷基酚醛树脂等。在这些之中,优选硫,更优选粉末硫。这些交联剂可以分别单独使用或者组合使用两种以上。交联剂的配合量相对于橡胶组合物中的100重量份的橡胶成分优选为0.1～15重量份,更优选为0.5～5重量份。

[0149] 作为交联促进剂,可举出例如: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-氧乙烯基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-氧乙烯基-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交联促进剂;1,3-二苯基胍、1,3-二邻甲苯基胍、1-邻甲苯双胍等胍系交联促进剂;二乙基硫脲等硫脲系交联促进剂;2-巯基苯并噻唑、二硫化二苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑锌盐等噻唑系交联促进剂;一硫化四甲基秋兰姆、

二硫化四甲基秋兰姆等秋兰姆系交联促进剂;二甲基二硫代氨基甲酸钠、二乙基二硫代氨基甲酸锌等二硫代氨基甲酸系交联促进剂;异丙基黄原酸钠、异丙基黄原酸锌、丁基黄原酸锌等黄原酸系交联促进剂等。尤其优选包含次磺酰胺系交联促进剂,特别优选包含N-(叔丁基)-2-苯并噻唑次磺酰胺。这些交联促进剂可以分别单独使用或者组合使用两种以上。交联促进剂的配合量相对于橡胶组合物中的100重量份的橡胶成分优选为0.1~15重量份,更优选为0.5~5重量份。

[0150] 作为交联活化剂,能够使用例如硬脂酸等高级脂肪酸、氧化锌等。可适当选择交联活化剂的配合量,高级脂肪酸的配合量相对于橡胶组合物中的100重量份的橡胶成分优选为0.05~15重量份,更优选为0.5~5重量份,氧化锌的配合量相对于橡胶组合物中的100重量份的橡胶成分优选为0.05~10重量份,更优选为0.5~3重量份。

[0151] 作为操作油,可以使用矿物油、合成油。矿物油通常可使用芳香油、环烷油、石蜡油等。作为其它配合剂,可举出:二乙二醇、聚乙二醇、硅油等活性剂;除碳酸钙、滑石、黏土等无机材料以外的填充剂;石油树脂、苯并呋喃树脂等增粘剂;蜡等。

[0152] 本发明的橡胶组合物能够通过按照常规方法将各成分混炼来得到。例如,能够通过在将除交联剂和交联促进剂以外的配合剂与上述通式(1)所示的共聚物等橡胶成分混炼后,在该混炼物中混合交联剂和交联促进剂来得到橡胶组合物。除交联剂和交联促进剂以外的配合剂与上述通式(1)所示的共聚物等橡胶成分的混炼温度优选为20~200℃,更优选为30~180℃,其混炼时间优选为30秒~30分钟。交联剂与交联促进剂的混合通常在100℃以下进行,优选在80℃以下进行。

[0153] <橡胶交联物>

[0154] 本发明的橡胶交联物是将上述本发明的橡胶组合物交联而成的。

[0155] 本发明的橡胶交联物能够通过如下方式进行制造:使用本发明的橡胶组合物,通过例如与期望的形状对应的成型机,例如挤出机、注射成型机、压缩机、辊等进行成型,通过加热进行交联反应,将形状固定化而制成交联物。在这种情况下,可以在预先成型之后进行交联,也可以在成型的同时进行交联。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。

[0156] 此外,根据橡胶交联物的形状、大小等,有时即使表面已经交联但内部仍没有充分交联,因此可以进一步进行加热来进行二次交联。

[0157] 作为加热方法,只要适当选择压制加热、蒸汽加热、烘箱加热、热风加热等橡胶的交联中使用的通常方法即可。

[0158] 这样得到的本发明的橡胶交联物是使用上述本发明的橡胶组合物而得到的,因此耐破坏特性、湿抓地性和低发热性优异。因此,本发明的橡胶交联物能够有效利用其优异的特性,用于例如:轮胎中的胎面冠部、胎面基部、胎体、胎侧、胎圈部等轮胎各部位的材料;软管、带、垫、防震橡胶、其它各种工业用品的材料;树脂的耐冲击性改良剂;树脂膜缓冲剂;鞋底;橡胶鞋;高尔夫球;玩具等各种用途。尤其是本发明的橡胶交联物由于耐破坏特性、湿抓地性和低发热性优异,因此适用于轮胎的材料。此外,在本发明的橡胶交联物含有碳材料作为构成橡胶组合物的填充剂的情况下,除耐破坏特性、湿抓地性和低发热性之外,耐磨耗特性也优异,因此能够适用于重载轮胎的材料。

[0159] 实施例

[0160] 以下,举出实施例和比较例进一步具体说明本发明,但本发明不仅限定于这些实施例。另外,只要没有特别说明,“份”为质量基准。

[0161] 本实施例和比较例中进行的试验方法如下所述。

[0162] ＜各聚合物的分子量＞

[0163] 各聚合物的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)使用凝胶渗透色谱(GPC)系统(产品名“HLC-8220”,东曹株式会社制),将两根H型色谱柱(产品名“HZ-M”,东曹株式会社制)串联连结使用,将四氢呋喃作为溶剂,以柱温40℃进行测定,以聚苯乙烯换算值的形式求出。另外,检测器使用差示折光仪(产品名“RI-8320”,东曹株式会社制)。

[0164] ＜交叉易位共聚物中的来自降冰片烯化合物的结构单元和来自共轭二烯的结构单元的比例＞

[0165] 交叉易位共聚物中的来自降冰片烯化合物的结构单元和来自共轭二烯的结构单元的比例通过^{1}H-NMR和^{13}C-NMR来求出。

[0166] ＜各聚合物的玻璃化转变温度(Tg)＞

[0167] 各聚合物的玻璃化转变温度(Tg)使用差示扫描量热仪(产品名“X-DSC7000”,日立高新技术株式会社制)在-150～100℃的范围内以10℃/分钟的升温条件进行测定来求出。

[0168] ＜拉伸试验＞

[0169] 通过对作为试样的交联性橡胶组合物进行压制交联来制作片状的橡胶交联物,将得到的片状的橡胶交联物沿着与纹理方向平行的方向冲裁成JIS K6251:2010中规定的哑铃状6号形,由此得到哑铃状试验片。然后,对于得到的哑铃状试验片,使用拉伸试验机(产品名“TENSOMETER 10K”,阿尔法科技(ALPHATECHNOLOGIES)公司制)作为试验机,按照JIS K6251:2010以23℃、500mm/分钟的条件进行拉伸试验,测定拉伸强度和伸长率。拉伸强度越高,则耐破坏特性越优异。

[0170] ＜回弹性试验＞

[0171] 使用金属模具对作为试样的交联性橡胶组合物一边进行加压一边进行压制成型,得到直径为29mm、厚度为12.5mm的圆柱状的橡胶交联物。然后,对于得到的圆柱状的橡胶交联物,用恒温槽调节温度至0℃或60℃,取出之后立即使用鲁波克(Lupke)式回弹性试验机(高分子计器株式会社制)作为试验机,按照JIS K6255:1996,以23℃、保持力:29～39N的条件测定回弹率。0℃时的回弹率越低,则表示湿抓地性越优异。60℃时的回弹率越高,则表示低发热性越优异。

[0172] ＜湿抓地性＞

[0173] 通过对作为试样的交联性橡胶组合物在160℃进行20分钟压制交联来制作试验片,对于得到的试验片,使用动态粘弹性测定装置(产品名“ARES”,Rheometrics Inc.制),以动态应变0.5％、10Hz的条件测定0℃时的tanδ。然后,对于实施例1～4,以将比较例1的测定值作为100的指数来计算得到的测定结果,对于实施例5～8,以将比较例3的测定值作为100的指数来计算得到的测定结果。该指数越大,则湿抓地性越优异。

[0174] ＜低发热性＞

[0175] 通过对作为试样的交联性橡胶组合物在160℃进行20分钟压制交联来制作试验片,对于得到的试验片,使用动态粘弹性测定装置(产品名“ARES”,Rheometrics Inc.制),

以动态应变2.0％、10Hz的条件测定60℃时的tanδ。然后，对于实施例1～4，以将比较例1的测定值作为100的指数来计算得到的测定结果，对于实施例5～8，以将比较例3的测定值作为100的指数来计算得到的测定结果。该指数越小，则低发热性越优异。

[0176] ＜DIN磨耗试验＞

[0177] 使用金属模具对作为试样的交联性橡胶组合物一边进行加压一边进行压制成型，得到直径为16mm、厚度为6mm的圆柱状的橡胶交联物。然后，对于得到的圆柱状的橡胶交联物，使用DIN磨耗试验机(产品名“AB-6110”，株式会社上岛制作所制)作为试验机，按照JIS K6264-2:2005，以试验方法A法、施加力10N、摩擦距离40m、23℃、基准试验片D1的条件测定相对磨耗体积。另外，对实施例1～4、比较例1、2进行DIN磨耗试验。相对磨耗体积越小，则表示耐磨耗性越优异。

[0178] ＜聚合例1＞

[0179] 在氮环境下，向具有搅拌机的玻璃反应容器中加入100份的作为降冰片烯化合物的双环戊二烯(DCPD)、567份的环己烷和0.070份的1-己烯。接着，加入溶解在10份的甲苯中的0.025份的二氯[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基](亚苄基)(三环己基膦)钌(II)，以室温进行30分钟聚合反应。聚合反应后，加入过量的乙烯基乙醚，由此终止聚合。然后，将得到的聚合物溶液注入到包含2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)的大幅过量的甲醇中，回收沉淀的聚合物，用甲醇进行清洗之后，以50℃真空干燥3天，得到100份的开环共聚物(2-A)。得到的开环共聚物(2-A)的数均分子量(Mn)为125000，重均分子量(Mw)为268000，玻璃化转变温度(Tg)为151℃，不饱和键碳含有率为40.0摩尔％。另外，不饱和键碳含有率通过^{1}H-NMR来求出。

[0180] ＜聚合例2＞

[0181] 作为降冰片烯化合物，使用50份的双环戊二烯(DCPD)和50份的2-降冰片烯(NB)，除此以外，与聚合例1同样地进行，得到100份的开环共聚物(2-B)。得到的开环共聚物(2-B)的数均分子量(Mn)为199000，重均分子量(Mw)为439000，双环戊二烯结构单元/降冰片烯结构单元的比例为50/50(重量比)，玻璃化转变温度(Tg)为83℃，不饱和键碳含有率为33.3摩尔％。

[0182] ＜聚合例3＞

[0183] 作为降冰片烯化合物，使用100份的四环[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]十二碳-4-烯(四环十二碳烯，TCD)，除此以外，与聚合例1同样地进行，得到100份的开环共聚物(2-C)。得到的开环共聚物(2-C)的数均分子量(Mn)为129000，重均分子量(Mw)为277000，玻璃化转变温度(Tg)为200℃，不饱和键碳含有率为16.7摩尔％。

[0184] ＜聚合例4＞

[0185] 作为降冰片烯化合物，使用100份的1,4-甲桥-1,4,4a,9a-四氢-9H-芴(MTHF)，除此以外，与聚合例1同样地进行，得到100份的开环共聚物(2-D)。得到的开环共聚物(2-D)的数均分子量(Mn)为128000，重均分子量(Mw)为275000，玻璃化转变温度(Tg)为201℃，不饱和键碳含有率为14.3摩尔％。

[0186] ＜聚合例5＞

[0187] 在氮环境下，向具有搅拌机的玻璃反应容器中加入599份的作为降冰片烯化合物的2-降冰片烯(NB)、703份的作为单环的环状烯烃的环戊烯(CPE)、2411份的甲苯和1.05份

的1-己烯。接着,加入溶解在35份的甲苯中的0.154份的二氯(3-苯基-1H-茚-1-亚基)双(三环己基膦)钌(II),以室温进行3小时聚合反应。聚合反应后,加入过量的乙烯基乙醚,由此终止聚合。然后,将得到的聚合物溶液注入到包含2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)的大幅过量的甲醇中,回收沉淀的聚合物,用甲醇进行清洗之后,以50℃真空干燥3天,得到833份的开环共聚物(1'-E)。得到的开环共聚物(1'-E)的数均分子量(Mn)为127000,重均分子量(Mw)为234000,2-降冰片烯结构单元/环戊烯结构单元的比例为62/38(重量比),玻璃化转变温度(Tg)为-23℃,不饱和键碳含有率为33.8摩尔%。

[0188] <聚合例6>

[0189] 在氮环境下,向具有搅拌机的玻璃反应容器中加入45份的作为降冰片烯化合物的双环戊二烯(DCPD)、55份的作为单环的环状烯烃的环戊烯(CPE)、233份的甲苯和0.08份的1-己烯。接着,加入溶解在6份的甲苯中的0.011份的二氯(3-苯基-1H-茚-1-亚基)双(三环己基膦)钌(II),以室温进行3小时聚合反应。聚合反应后,加入过量的乙烯基乙醚,由此终止聚合。然后,将得到的聚合物溶液注入到包含2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)的大幅过量的甲醇中,回收沉淀的聚合物,用甲醇进行清洗之后,以50℃真空干燥3天,得到833份的开环共聚物(1'-F)。得到的开环共聚物(1'-F)的数均分子量(Mn)为119000,重均分子量(Mw)为238000,重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)的比(Mw/Mn)为2.00,双环戊二烯结构单元/环戊烯结构单元的比例为55/45(重量比),玻璃化转变温度(Tg)为-25℃,不饱和键碳含有率为40.0摩尔%。

[0190] <聚合例7>

[0191] 向内容积为2000ml的带搅拌机高压釜中加入2.0×10^{-5}摩尔的辛烯酸钴,添加162.3g的1,3-丁二烯、900ml的苯和0.18g的1,5-环辛二烯,接着添加8.0×10^{-4}摩尔的水。进而,一边搅拌一边添加10ml的含有2.7×10^{-3}摩尔的二乙基氯化铝的苯溶液,以50℃进行2小时聚合。添加20ml的甲醇,终止聚合反应,将得到的聚合物溶液注入到5000ml的甲醇中,过滤析出的聚合物并进行干燥。进而,将得到的聚合物溶解在1500ml的甲苯中,将聚合物溶液注入到5000ml的甲醇中,过滤析出的聚合物并进行干燥,得到聚丁二烯橡胶(3-A)。聚合物收率为85%。得到的聚丁二烯橡胶(3-A)中的乙烯基键含量为0.2摩尔%,不饱和键碳含有率为50.0摩尔%。

[0192] <实施例1>

[0193] (交叉易位共聚物(1-A)的合成)

[0194] 在氮环境下,向具有搅拌机的玻璃反应容器中加入96份的聚合例1中得到的开环共聚物(2-A)、104份的聚合例7中得到的聚丁二烯橡胶(3-A)和1611份的甲苯,使其溶解。接着,加入溶解在10份的甲苯中的0.91份的二氯[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基](亚苄基)(三环己基膦)钌(II),一边搅拌一边以室温进行24小时交叉易位反应。反应后,加入过量的乙烯基乙醚,由此终止反应。然后,将得到的交叉易位反应溶液注入到包含2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)的大幅过量的甲醇中,回收沉淀的共聚物,用甲醇进行清洗之后,以50℃真空干燥3天,得到164份的交叉易位共聚物(1-A)。得到的交叉易位共聚物(1-A)的数均分子量(Mn)为130000,重均分子量(Mw)为251000,双环戊二烯结构单元/丁二烯结构单元的比例为48/52(重量比),玻璃化转变温度(Tg)为-22℃。此外,交叉易位共聚物(1-A)为在上述通式(1)中p=472、q=0、n=1252的共聚物。

[0195] (交联性橡胶组合物的制备)

[0196] 向班伯里混炼机中添加100份的在上述得到的交叉易位共聚物(1-A)、50份的炭黑(商品名“Seast 9H”,东海碳素株式会社制)、3份的氧化锌(氧化锌1号)、2.0份的硬脂酸(商品名“SA-300”,株式会社艾迪科制)和2.0份的N-苯基-N’-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺(商品名“NOCRAC 6C”,大内新兴化学工业株式会社制,防老剂),将80℃作为起始温度混炼4分钟,从班伯里混炼机中排出橡胶组合物。混炼结束时的橡胶组合物的温度为160℃。接着,用50℃的开放辊将得到的橡胶组合物与1.75份的硫和1份的N-环己基苯并噻唑-2-次磺酰胺(商品名“NOCCELER-CZ-G(CZ)”,大内新兴化学工业株式会社制,交联促进剂)混炼,由此得到片状的交联性橡胶组合物。

[0197] 然后,使用得到的交联性橡胶组合物来进行上述各测定。结果示于表1中。

[0198] <实施例2>

[0199] (交叉易位共聚物(1-B)的合成)

[0200] 使用96份的聚合例2中聚合的开环共聚物(2-B)来代替96份的聚合例1中聚合的开环共聚物(2-A),除此以外,与实施例1同样地进行,得到152份的交叉易位共聚物(1-B)。得到的交叉易位共聚物(1-B)的数均分子量(Mn)为121000,重均分子量(Mw)为244000,2-降冰片烯结构单元/双环戊二烯结构单元/丁二烯结构单元的比例为27/27/44(重量比),玻璃化转变温度(Tg)为-23℃。此外,交叉易位共聚物(1-B)为在上述通式(1)中p=248、q=348、n=986的共聚物。

[0201] (交联性橡胶组合物的制备)

[0202] 然后,使用100份的在上述得到的交叉易位共聚物(1-B),除此以外,与实施例1同样地进行,制备交联性橡胶组合物,同样地进行测定。结果示于表1中。

[0203] <实施例3>

[0204] (交叉易位共聚物(1-C)的合成)

[0205] 使用96份的聚合例3中聚合的开环共聚物(2-C)来代替96份的聚合例1中聚合的开环共聚物(2-A),除此以外,与实施例1同样地进行,得到147份的交叉易位共聚物(1-C)。得到的交叉易位共聚物(1-C)的数均分子量(Mn)为119000,重均分子量(Mw)为241000,四环十二碳烯结构单元/丁二烯结构单元的比例为44/56(重量比),玻璃化转变温度(Tg)为-23℃。此外,交叉易位共聚物(1-C)为在上述通式(1)中p=327、q=0、n=1234的共聚物。

[0206] (交联性橡胶组合物的制备)

[0207] 然后,使用100份的在上述得到的交叉易位共聚物(1-C),除此以外,与实施例1同样地进行,制备交联性橡胶组合物,同样地进行测定。结果示于表1中。

[0208] <实施例4>

[0209] (交叉易位共聚物(1-D)的合成)

[0210] 使用96份的聚合例4中聚合的开环共聚物(2-D)来代替96份的聚合例1中聚合的开环共聚物(2-A),除此以外,与实施例1同样地进行,得到147份的交叉易位共聚物(1-D)。得到的交叉易位共聚物(1-D)的数均分子量(Mn)为117000,重均分子量(Mw)为239000,1,4-甲桥-1,4,4a,9a-四氢-9H-芴(MTHF)结构单元/丁二烯结构单元的比例为43/57(重量比),玻璃化转变温度(Tg)为-24℃。此外,交叉易位共聚物(1-D)为在上述通式(1)中p=202、q=0、n=1235的共聚物。

[0211] (交联性橡胶组合物的制备)

[0212] 然后,使用100份的在上述得到的交叉易位共聚物(1-D),除此以外,与实施例1同样地进行,制备交联性橡胶组合物,同样地进行测定。结果示于表1中。

[0213] <比较例1>

[0214] 使用100份的聚合例5中得到的开环共聚物(1'-E)来代替100份的交叉易位共聚物(1-A),除此以外,与实施例1同样地进行,制备交联性橡胶组合物,同样地进行测定。结果示于表1中。

[0215] <比较例2>

[0216] 使用100份的聚合例6中得到的开环共聚物(1'-F)来代替100份的交叉易位共聚物(1-A),除此以外,与实施例1同样地进行,制备交联性橡胶组合物,同样地进行测定。结果示于表1中。

[0217] [表1]

[0218]

表1

	交叉易位反应中使用的聚合物	橡胶成分			填充剂的种类	拉伸强度[MPa]	伸长率[%]	0℃回弹率[%]	60℃回弹率[%]	湿抓地性	低发热性	相对磨耗体积[mm³]
		种类	Mw	Tg[℃]								
实施例1	开环共聚物(2-A) 聚丁二烯橡胶(3-A)	交叉易位共聚物(1-A) (双环戊二烯结构单元/丁二烯结构单元=48/52)	251,000	-22	炭黑	37.9	500	11	58	105	94	41
实施例2	开环共聚物(2-B) 聚丁二烯橡胶(3-A)	交叉易位共聚物(1-B) (2-降冰片烯结构单元/双环戊二烯结构单元/丁二烯结构单元=27/27/44)	244,000	-23	炭黑	38.2	510	10	59	105	96	41
实施例3	开环共聚物(2-C) 聚丁二烯橡胶(3-A)	交叉易位共聚物(1-C) (四环十二碳烯结构单元/丁二烯结构单元=44/56)	241,000	-23	炭黑	37.7	500	11	59	104	94	42
实施例4	开环共聚物(2-D) 聚丁二烯橡胶(3-A)	交叉易位共聚物(1-D) (MTHF结构单元/丁二烯结构单元=43/57)	239,000	-24	炭黑	38.1	490	12	58	104	95	42
比较例1	-	开环共聚物(1'-E) (2-降冰片烯结构单元/环戊烯结构单元=62/38)	234,000	-23	炭黑	37.1	430	23	42	100	100	46
比较例2	-	开环共聚物(1'-F) (双环戊二烯结构单元/环戊烯结构单元=55/45)	238,000	-25	炭黑	28	270	28	40	99	101	68

[0219] 如表1所示,根据含有上述通式(1)所示的共聚物和填充剂的橡胶组合物,得到的橡胶交联物的拉伸强度高,耐破坏特性优异,并且湿抓地性和低发热性优异,进而由于使用

碳材料作为填充剂,因此耐磨耗性也优异(实施例1～4)。

[0220] 另一方面,在使用降冰片烯化合物与环戊烯的开环共聚物来代替上述通式(1)所示的共聚物的情况下,得到的橡胶交联物的拉伸强度低,耐破坏特性不充分,并且湿抓地性和低发热性也不充分(比较例1、2)。

[0221] ＜实施例5＞

[0222] 向班伯里混炼机中添加100份的实施例1中得到的交叉易位共聚物(1-A)、50份的二氧化硅(商品名“Zeosil 1165MP”,罗地亚公司制,氮吸附比表面积(BET法):163m^2/g)和10份的操作油(商品名“Aromax T-DAE”,新日本石油株式会社制),6.0份的硅烷偶联剂(双(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)四硫化物,商品名“Si69”,德固赛公司制),将110℃作为起始温度混炼1.5分钟。接着,向该混炼物中添加25份的二氧化硅(商品名“Zeosil 1165MP”,罗地亚公司制)、3份的氧化锌(氧化锌1号)、2.0份的硬脂酸(商品名“SA-300”,旭电化工业株式会社制)和2.0份的防老剂(N-苯基-N’-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺,商品名“NOCRAC 6C”,大内新兴化学工业株式会社制),混炼2.5分钟,从班伯里混炼机中排出橡胶组合物。混炼结束时的橡胶组合物的温度为150℃。将该橡胶组合物冷却至室温之后,再次在班伯里混炼机中混炼3分钟,然后从班伯里混炼机中排出橡胶组合物。接着,用50℃的开放辊将得到的橡胶组合物与1.5份的硫和交联促进剂(1.8份的N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(商品名“NOCCELER NS”,大内新兴化学工业株式会社制)与1.5份的二苯基胍(商品名“NOCCELER D”,大内新兴化学工业株式会社制)的混合物)混炼,由此得到片状的交联性橡胶组合物。

[0223] 然后,使用得到的交联性橡胶组合物来进行上述各测定。结果示于表2中。

[0224] ＜实施例6～8＞

[0225] 使用100份的上述实施例2～4中分别合成的交叉易位共聚物(1-B)～(1-D)来代替100份的交叉易位共聚物(1-A),除此以外,与实施例1同样地进行,制备交联性橡胶组合物,同样地进行测定。结果示于表2中。

[0226] ＜比较例3＞

[0227] 使用100份的聚合例5中得到的开环共聚物(1’-E)来代替100份的交叉易位共聚物(1-A),除此以外,与实施例5同样地进行,制备交联性橡胶组合物,同样地进行测定。结果示于表2中。

[0228] ＜比较例4＞

[0229] 使用100份的聚合例6中得到的开环共聚物(1’-F)来代替100份的交叉易位共聚物(1-A),除此以外,与实施例5同样地进行,制备交联性橡胶组合物,同样地进行测定。结果示于表2中。

[0230] [表2]

[0231]

表 2

	交叉易位反应中使用的聚合物	橡胶成分			填充剂的种类	拉伸强度[MPa]	伸长率[%]	0℃回弹率[%]	60℃回弹率[%]	湿抓地性	低发热性
		种类	Mw	Tg[℃]							
实施例5	开环共聚物(2-A) 聚丁二烯橡胶(3-A)	交叉易位共聚物(1-A) (双环戊二烯结构单元/丁二烯结构单元=48/52)	251,000	-22	二氧化硅	37.8	520	10	59	104	95
实施例6	开环共聚物(2-B) 聚丁二烯橡胶(3-A)	交叉易位共聚物(1-B) (2-降冰片烯结构单元/双环戊二烯结构单元/丁二烯结构单元=27/27/44)	244,000	-23	二氧化硅	37.9	530	9	59	104	97
实施例7	开环共聚物(2-C) 聚丁二烯橡胶(3-A)	交叉易位共聚物(1-C) (四环十二碳烯结构单元/丁二烯结构单元=44/56)	241,000	-23	二氧化硅	38	510	10	60	103	96
实施例8	开环共聚物(2-D) 聚丁二烯橡胶(3-A)	交叉易位共聚物(1-D) (MTHF结构单元/丁二烯结构单元=43/57)	239,000	-24	二氧化硅	38.2	500	11	58	103	95
比较例3	-	开环共聚物(1'-E) (2-降冰片烯结构单元/环戊烯结构单元=62/38)	234,000	-23	二氧化硅	36.9	420	22	43	100	100
比较例4	-	开环共聚物(1'-F) (双环戊二烯结构单元/环戊烯结构单元=55/45)	238,000	-25	二氧化硅	28.2	280	28	41	99	101

[0232] 如表2所示,根据含有上述通式(1)所示的共聚物和填充剂的橡胶组合物,即使在使用二氧化硅作为填充剂的情况下,也会使得到的橡胶交联物的拉伸强度高,耐破坏特性优异(实施例5～8)。

[0233] 另一方面,在使用降冰片烯化合物与环戊烯的开环共聚物来代替上述通式(1)所

示的共聚物的情况下,得到的橡胶交联物的拉伸强度低,耐破坏特性不充分,并且湿抓地性和低发热性也不充分(比较例3、4)。