



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112714771 A

(43) 申请公布日 2021.04.27

(21) 申请号 201980060901.0

(22) 申请日 2019.09.02

(30) 优先权数据

2018-178803 2018.09.25 JP

2019-048265 2019.03.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.03.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/034468 2019.09.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/066480 JA 2020.04.02

(71) 申请人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72) 发明人 堀田文 高野重永 犬束祥子

森下善广

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

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C08F 236/04 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08F 212/06 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

多元共聚物、橡胶组合物、树脂组合物、轮胎
和树脂制品

(57) 摘要

提供的是：一种多元共聚物，其可以产生高
耐久性并且包括共轭二烯单元、非共轭烯烃单
元、和芳香族乙烯基单元，所述共轭二烯单元中
的乙烯基键的量为3%以上；各自包含多元共聚
物的橡胶组合物和树脂组合物；使用所述橡胶组
合物获得的轮胎；以及使用所述树脂组合物获得
的树脂制品。

1. 一种多元共聚物,其包括共轭二烯单元、非共轭烯烃单元、和芳香族乙烯基单元,其中所述共轭二烯单元的乙烯基键含量为3%以上。

2. 根据权利要求1所述的多元共聚物,其中所述共轭二烯单元的含量为1~50mol%,所述非共轭烯烃单元的含量为40~98mol%,并且所述芳香族乙烯基单元的含量为1~35mol%。

3. 根据权利要求1或2所述的多元共聚物,其中所述共轭二烯单元包含选自1,3-丁二烯单元和异戊二烯单元中的至少一种。

4. 根据权利要求1或2所述的多元共聚物,其中所述共轭二烯单元仅由异戊二烯单元组成。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的多元共聚物,其中其主链仅由非环状结构组成。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的多元共聚物,其中所述非共轭烯烃单元为非环状非共轭烯烃单元。

7. 根据权利要求6所述的多元共聚物,其中所述非环状非共轭烯烃单元仅由乙烯单元组成。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的多元共聚物,其中所述芳香族乙烯基单元包含苯乙烯单元。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的多元共聚物,其中其玻璃化转变温度为0℃以下。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的多元共聚物,其中其结晶度为0.5~50%。

11. 一种橡胶组合物,其包括包含根据权利要求1至10中任一项所述的多元共聚物的橡胶组分。

12. 一种树脂组合物,其包括根据权利要求1至10中任一项所述的多元共聚物。

13. 一种轮胎,其使用根据权利要求11所述的橡胶组合物。

14. 一种树脂制品,其使用根据权利要求12所述的树脂组合物。

多元共聚物、橡胶组合物、树脂组合物、轮胎和树脂制品

技术领域

[0001] 本发明涉及多元共聚物、橡胶组合物、树脂组合物、轮胎和树脂制品。

背景技术

[0002] 通常,如轮胎、输送带、橡胶履带、软管、用于防振装置或隔震装置的防振橡胶和隔震橡胶等橡胶制品需要具有耐久性,并且为了满足这种需求,使用具有高耐久性的橡胶材料。

[0003] 对于具有高耐久性的橡胶材料,例如,PTL 1描述了共轭二烯化合物和非共轭烯烃的共聚物具有良好的耐龟裂生长性和优异的耐候性,其中共轭二烯部分的顺式-1,4-键含量和非共轭烯烃的含量分别落在特定范围内。

[0004] 引用列表

[0005] 专利文献

[0006] PTL 1:WO 2012/014455 A

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 现在,近年来,对上述各种橡胶制品的性能要求越来越严格。特别地,关于耐久性,如断裂特性(特别是拉伸强度(Tb)),已经要求更严格的性能。但是,可能存在其中上述PTL 1中所述的多元共聚物不能充分应对的情况,并且从如断裂特性等耐久性的观点,需要进一步改善。

[0009] 考虑到这些情况,已经完成了本发明,并且本发明的目的为提供能够表现出高耐久性的多元共聚物、包含该多元共聚物的橡胶组合物、树脂组合物、轮胎和树脂制品。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 为了解决上述问题,本发明人进行了广泛而深入的研究。结果,已经发现,上述问题可以通过分别具有以下构成的本发明来解决。

[0012] 1.一种多元共聚物,其包括共轭二烯单元、非共轭烯烃单元、和芳香族乙烯基单元,其中所述共轭二烯单元的乙烯基键含量为3%以上。

[0013] 2.一种橡胶组合物,其包括包含上述1中所述的多元共聚物的橡胶组分。

[0014] 3.一种树脂组合物,其包括上述1中所述的多元共聚物。

[0015] 4.一种轮胎,其使用上述2中所述的橡胶组合物。

[0016] 5.一种树脂制品,其使用上述3中所述的树脂组合物。

[0017] 发明的效果

[0018] 根据本发明,可以提供能够表现出高耐久性的多元共聚物、包含该多元共聚物的橡胶组合物、树脂组合物、轮胎和树脂制品。

具体实施方式

[0019] 下面将详细描述本发明的实施方案(每个实施方案以下有时称为本实施方案)。在以下说明中,关于数值范围的描述,与“以上”、“以下”和“A~B”相关的上限和下限的数值为能够任意组合的数值,并且实施例部分中的数值可以被视为上述上限和下限。

[0020] (多元共聚物)

[0021] 本实施方案的多元共聚物为包括共轭二烯单元、非共轭烯烃单元、和芳香族乙烯基单元的多元共聚物,其中所述共轭二烯单元的乙烯基键含量为3%以上。对于包含共轭二烯单元和非共轭烯烃单元的常规共聚物,从如断裂特性等耐久性的观点,存在改进的空间。另一方面,在本实施方案的多元共聚物中,通过进一步采用芳香族乙烯基单元,可以改善耐久性,并且进一步地,其次可以改善可加工性。另外,通过将共轭二烯单元的乙烯基键含量调节至3%以上,可以预期改善耐久性。结果,可以获得极高的耐久性。下面详细描述本实施方案的多元共聚物。

[0022] 本实施方案中使用的多元共聚物为包括共轭二烯单元、非共轭烯烃单元、和芳香族乙烯基单元的多元共聚物。在本实施方案中,多元共聚物可以仅由共轭二烯单元、非共轭烯烃单元、和芳香族乙烯基单元组成,并且其可以进一步包含其它单体单元。本实施方案中使用的多元共聚物中包含的各单元具有这样的特性:共轭二烯单元可以使多元共聚物硫化,并且改善作为橡胶的伸长率或强度;非共轭烯烃单元改善耐久性如断裂特性,这是因为在受到大的应变的情况下,源自非共轭烯烃单元的晶体组分崩塌,从而导致能量的耗散;并且芳香族乙烯基单元改善多元共聚物的可加工性。考虑到本实施方案中使用的多元共聚物通过这些单元的组合而形成的事实,在用于橡胶组合物的情况下,其表现出优异的性能,特别是对于耐久性,如断裂特性。

[0023] 共轭二烯单元为源自用作单体的共轭二烯化合物的结构单元。本文中所指的“共轭二烯化合物”意指共轭体系的二烯化合物。

[0024] 共轭二烯化合物优选具有4~8个碳原子。具体地,这种共轭二烯化合物的实例包括1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯和2,3-二甲基-1,3-丁二烯。共轭二烯化合物可以单独使用或以其两种以上的组合使用。从有效地改善使用获得的多元共聚物的橡胶组合物等的耐久性的观点,用作多元共聚物的单体的共轭二烯化合物优选包含选自1,3-丁二烯和异戊二烯中的至少一种,并且更优选仅由选自1,3-丁二烯和异戊二烯中的至少一种组成,并且还更优选仅由异戊二烯组成。另外,通过使用异戊二烯,变得易于将共轭二烯单元的乙烯基键含量调节至3%以上。换言之,多元共聚物中的共轭二烯单元优选包含选自1,3-丁二烯单元和异戊二烯单元中的至少一种,并且更优选仅由选自1,3-丁二烯单元和异戊二烯单元中的至少一种组成,并且又更优选仅由异戊二烯单元组成。另外,对于这种共轭二烯单元,当与其它单元组合时,容易地改善了使用多元共聚物的橡胶组合物等的耐久性,并且通过包含异戊二烯单元,变得易于将共轭二烯单元的乙烯基键含量调节至3%以上。

[0025] 多元共聚物中的共轭二烯单元的含量优选为1mol%以上、更优选3mol%以上,并且其上限优选为50mol%以下、更优选40mol%以下、又更优选30mol%以下、还更优选15mol%以下、特别优选10mol%以下,并且更特别优选5mol%以下。当共轭二烯单元的含量为1mol%以上时,获得具有优异的伸长率的橡胶组合物等,并且当该含量为50mol%以下时,改善了耐候性,并且使用多元共聚物的橡胶组合物等的耐久性通过与其它单元的组合

而容易地改善。另外,相对于多元共聚物整体,共轭二烯单元的含量优选在1~50mol%的范围内、更优选在3~40mol%的范围内、又更优选在3~30mol%的范围内。

[0026] 非共轭烯烃单元为源自用作单体的非共轭烯烃化合物的结构单元。本文中所指的“非共轭烯烃化合物”意指脂肪族不饱和烃,其为具有至少一个碳-碳双键的化合物。

[0027] 非共轭烯烃化合物优选具有2~10个碳原子。具体地,其实例包括 α -烯烃,如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯;和杂原子取代的烯烃化合物,如三甲基乙酸乙烯酯(vinyl pivalate)、1-苯基乙烯基硫醚(1-phenylthioethene)、N-乙烯基吡咯烷酮。非共轭烯烃化合物可以单独使用或以其两种以上的组合使用。

[0028] 从进一步改善使用获得的多元共聚物的橡胶组合物等的耐候性的观点,用作多元共聚物的单体的非共轭烯烃化合物优选为非环状非共轭烯烃化合物。另外,非环状非共轭烯烃化合物更优选为 α -烯烃,并且又更优选包含乙烯的 α -烯烃,特别优选仅由乙烯组成。换言之,多元共聚物中的非共轭烯烃单元优选为非环状非共轭烯烃单元,并且非环状非共轭烯烃单元更优选为 α -烯烃单元,又更优选包含乙烯单元的 α -烯烃单元,并且特别优选仅由乙烯单元组成。另外,对于这种非共轭烯烃单元,当与其它单元组合时,容易地改善了使用多元共聚物的橡胶组合物等的耐久性。

[0029] 多元共聚物的非共轭烯烃单元的含量优选为40mol%以上、更优选45mol%以上、又更优选55mol%以上、还更优选60mol%以上,并且其上限优选为98mol%以下、更优选95mol%以下、还更优选90mol%以下。当非共轭烯烃单元的含量相对于多元共聚物整体为40mol%以上时,共轭二烯单元或芳香族乙烯基单元的含量因此减少,改善了使用多元共聚物的橡胶组合物等的耐候性,并且改善了断裂特性(特别是拉伸强度(Tb))。当非共轭烯烃单元的含量为98mol%以下时,共轭二烯单元或芳香族乙烯基单元的含量因此增加,改善了使用多元共聚物的橡胶组合物等在高温下的断裂特性(特别是拉伸强度(Tb)),并且使用多元共聚物的橡胶组合物等的耐久性通过与其它单元的组合而容易地改善。另外,相对于多元共聚物整体,非共轭烯烃单元的含量优选在40~98mol%的范围内、更优选在45~95mol%的范围内、又更优选在55~90mol%的范围内。

[0030] 芳香族乙烯基单元为源自用作单体的芳香族乙烯基化合物的结构单元并且改善了多元共聚物的可加工性。本文中所指的“芳香族乙烯基化合物”意指至少由乙烯基取代的芳香族化合物,并且可以认为前述芳香族乙烯基化合物不包括在共轭二烯化合物中。

[0031] 芳香族乙烯基化合物优选具有8~10个碳原子。这种芳香族乙烯基化合物的实例包括苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻,对-二甲基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、间乙基苯乙烯和对乙基苯乙烯。芳香族乙烯基化合物可以单独使用或以其两种以上的组合使用。从改善使用获得的多元共聚物的橡胶组合物等的耐候性的观点,用作多元共聚物的单体的芳香族乙烯基化合物优选包含苯乙烯,并且更优选仅由苯乙烯组成。换言之,多元共聚物中的芳香族乙烯基单元优选包含苯乙烯单元,并且更优选仅由苯乙烯单元组成。另外,对于这种芳香族乙烯基单元,当与其它单元组合时,容易地改善了使用多元共聚物的橡胶组合物等的耐久性。

[0032] 芳香族乙烯基单元中的芳香族环不包括在多元共聚物的主链中,只要它不键合至相邻单元即可。

[0033] 多元共聚物的芳香族乙烯基单元的含量优选为1mol%以上、更优选3mol%以上,

并且其上限优选为35mol%以下、更优选30mol%以下、又更优选25mol%以下、还更优选15mol%以下,并且特别优选10mol%以下。当芳香族乙烯基单元的含量为1mol%以上时,改善了使用多元共聚物的橡胶组合物等在高温下的耐久性如断裂特性。当芳香族乙烯基单元的含量为35mol%以下时,共轭二烯单元和非共轭烯烃单元的效果变得显著,并且使用多元共聚物的橡胶组合物等的耐久性通过与其它单元的组合而容易地改善。另外,相对于多元共聚物整体,芳香族乙烯基单元的含量优选在1~35mol%的范围内、更优选在3~30mol%、又更优选为3~25mol%的范围内。

[0034] 多元共聚物的单体的种类数没有特别限制,只要多元共聚物包含共轭二烯单元、非共轭烯烃单元、和芳香族乙烯基单元即可。虽然多元共聚物可以具有除了共轭二烯单元、非共轭烯烃单元、和芳香族乙烯基单元以外的其它结构单元,但是从获得期望的效果的观点,其它结构单元相对于多元共聚物整体的含量优选为30mol%以下、更优选20mol%以下、又更优选10mol%以下,并且特别优选多元共聚物不包含其它结构单元,即,其它结构单元的含量为0mol%。

[0035] 从改善使用本实施方案的多元共聚物的橡胶组合物等的耐久性并且使耐摩耗性、耐候性和结晶性良好的观点,多元共聚物优选为通过至少使用仅一种共轭二烯化合物、仅一种非共轭烯烃化合物、和仅一种芳香族化合物作为单体的聚合而获得的聚合物。换言之,多元共聚物优选为包含仅一种共轭二烯单元、仅一种非共轭烯烃单元、和仅一种芳香族乙烯基单元的多元共聚物、更优选为仅由仅一种共轭二烯单元、仅一种非共轭烯烃单元和仅一种芳香族乙烯基单元组成的三元共聚物,并且又更优选为仅由异戊二烯单元、乙烯单元、和苯乙烯单元组成的三元共聚物。此处,彼此不同结合模式的共轭二烯单元包括在“仅一种共轭二烯单元”中。

[0036] 在多元共聚物中,优选的是,共轭二烯单元的含量为1~50mol%,非共轭烯烃单元的含量为40~98mol%,并且芳香族乙烯基单元的含量为1~35mol%。在该情况下,改善了使用多元共聚物的橡胶组合物等的如断裂特性等耐久性和耐候性,并且当应用于轮胎时,可以改善轮胎的耐久性如断裂特性。

[0037] 在本实施方案的多元共聚物中,共轭二烯单元的乙烯基键含量需要为3%以上。当乙烯基键含量小于3%时,本实施方案的多元共聚物不会成为能够表现高耐久性的多元共聚物。从改善耐久性的观点,共轭二烯单元的乙烯基键含量优选为7%以上、更优选9%以上、又更优选10%以上。另外,虽然其上限没有特别限制,但其典型为65%以下、优选60%以下、更优选40%以下、又更优选20%以下。

[0038] 此处,共轭二烯单元的乙烯基键含量根据红外方法(Morello法)来确定。

[0039] 虽然乙烯基键典型地为1,2-键,但其可以包含3,4-键。在本发明中,在其中乙烯基键包含3,4-键的情况下,乙烯基键含量为1,2-键和3,4-键的总量。另外,1,2-键和3,4-键的比例(1,2-键/3,4-键)优选为(100~50)/(0~50),并且(1,2-键)/(3,4-键)更优选为(100~80)/(0~20),又更优选为100/0,即,全部量为1,2-键。

[0040] 多元共聚物的以聚苯乙烯换算表示的重均分子量(M_w)优选为10,000~10,000,000、更优选100,000~9,000,000、又更优选130,000~8,000,000。多元共聚物的以聚苯乙烯换算表示的数均分子量(M_n)优选为10,000~10,000,000、更优选50,000~9,000,000、又更优选70,000~8,000,000。另外,多元共聚物的分子量分布 $[M_w/M_n \{(\text{重均分子量})/(\text{数均分子量})\}]$ 优选为1.0~10.0、更优选1.0~5.0、又更优选1.0~2.0。

分子量)]]优选为1.00~4.00、更优选1.50~3.50、又更优选1.60~3.00。

[0041] 当多元共聚物的 M_w 和 M_n 的下限落入上述范围内时,可以改善橡胶组合物等的机械强度和耐久性如断裂特性,并且当上限落入上述范围内时,可以保持高的可加工性。另外,当多元共聚物的分子量分布为4.00以下时,可以使多元共聚物的物性具有充分的均匀性。

[0042] 此处,重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)、和分子量分布(M_w/M_n)可以通过使用聚苯乙烯作为标准物质的凝胶渗透色谱(GPC)来确定。其详细的测量方法可以例如根据在实施例部分中所述的方法来进行。

[0043] 用差示扫描量热计(DSC)测量的多元共聚物的玻璃化转变温度(T_g)优选为0℃以下、更优选-10℃以下,并且其下限优选为-100℃以上。当多元共聚物的玻璃化转变温度为0℃以下时,不仅改善了橡胶组合物等的耐久性,而且还改善了可加工性。

[0044] 此处,玻璃化转变温度的详细测量方法可以例如根据在实施例部分中所述的方法来进行。

[0045] 用差示扫描量热计(DSC)测量的多元共聚物的在0~120℃的吸热峰能量优选为5~150J/g,并且更优选20~120J/g。当多元共聚物的吸热峰能量为5J/g以上时,多元共聚物的结晶性变高,进一步改善了使用多元共聚物的橡胶组合物等的耐摩耗性,并且可以进一步改善交联后的耐久性。另外,当多元共聚物的吸热峰能量为150J/g以下时,改善了橡胶组合物等的可加工性。

[0046] 此处,具体地,吸热峰能量定义为依照JIS K7121-1987使用差示扫描量热计(DSC,“DSC Q2000”,由TA Instruments Japan Inc.制造)以10℃/分钟的升温速度从-150℃升温至150℃,并且在0~120℃下确定能量(第1次运行)时的吸热峰能量。

[0047] 用差示扫描量热计(DSC)测量的多元共聚物的熔点优选为30~130℃,并且更优选30~110℃。当多元共聚物的熔点为30℃以上时,多元共聚物的结晶性变高,进一步改善了橡胶组合物等的耐摩耗性,并且可以进一步改善交联后的耐久性。另外,当多元共聚物的熔点为130℃以下时,改善了橡胶组合物的可加工性。

[0048] 此处,具体地,熔点定义为依照JIS K7121-1987用差示扫描量热计(DSC,“DSC Q2000”,由TA Instruments Japan Inc.制造)测量的熔点。

[0049] 多元共聚物的结晶度优选为0.5~50%、更优选3~45%、又更优选5~45%。当多元共聚物的结晶度为0.5%以上时,充分确保了由非共轭烯烃单元引起的结晶性,并且可以进一步改善橡胶组合物等的耐久性如断裂特性。另外,当多元共聚物的结晶度为50%以下时,改善了橡胶组合物等混炼时的可加工性,并且改善了其中共混有多元共聚物的橡胶组合物等的粘性。因此,例如,当由该橡胶组合物制备的橡胶构件彼此贴合以形成橡胶制品如轮胎时,也改善了可加工性。

[0050] 此处,结晶度为按以下方式计算的结晶度。即,多元共聚物以10℃/分钟的升温速度从-150℃升温至150℃,以测量吸热峰能量(ΔH_1);以相同的方法测量100%晶体组分的聚乙烯的晶体熔融能量(ΔH_0);并且源自乙烯单元(非共轭烯烃单元)的结晶度(%)由多元共聚物的吸热峰能量(ΔH_1)相对于100%晶体组分的聚乙烯的晶体熔融能量(ΔH_0)的比率($\Delta H_1/\Delta H_0$)来计算。多元共聚物的吸热峰能量和聚乙烯的晶体熔融能量为用差示扫描量热计(DSC,“DSC Q2000”,由TA Instruments Japan Inc.制造)测量的那些。

[0051] 对于多元共聚物,优选的是,其主链仅由非环状结构组成。由此,可以改善橡胶组

合物等的耐摩耗性,并且可以改善交联后的耐久性。

[0052] 为了确认多元共聚物的主链是否具有环状结构,采用NMR作为主要测量手段。具体地,在其中未观察到源自存在于主链中的环状结构的峰(例如,对于三元环至五元环,在10~24ppm处出现的峰)的情况下,这表明多元共聚物的主链仅由非环状结构组成。

[0053] 多元共聚物可以通过使用共轭二烯化合物、非共轭烯烃化合物、和芳香族乙烯基化合物作为单体的聚合工序来制造,并且多元共聚物可以根据需要通过偶联工序、清洗工序或其它工序来进一步制造。

[0054] 此处,在多元共聚物的制造中,优选的是,在聚合催化剂的存在下,不添加共轭二烯化合物而仅添加非共轭烯烃化合物和芳香族乙烯基化合物并且聚合。特别地,在使用后述催化剂组合物的情况下,考虑到共轭二烯化合物的反应性高于非共轭烯烃化合物和芳香族乙烯基化合物的事实,在共轭二烯化合物的存在下,容易变得难以将非共轭烯烃化合物和/或芳香族乙烯基化合物聚合。另外,考虑到催化剂的特性,也容易变得难以预先将共轭二烯化合物聚合,然后另外将非共轭烯烃化合物和芳香族乙烯基化合物聚合。

[0055] 作为聚合方法,可以采用任意的的方法,如溶液聚合法、悬浮聚合法、液相本体聚合法、乳液聚合法、气相聚合法和固相聚合法。另外,在将溶剂用于聚合反应的情况下,溶剂可以为在聚合反应中为惰性的任一种,并且其实例包括甲苯、环己烷和正己烷。

[0056] 聚合工序可以在单阶段中进行或可以在两个阶段以上的多阶段中进行。

[0057] 单阶段聚合工序为将所有种类的待聚合单体,即共轭二烯化合物、非共轭烯烃化合物、芳香族乙烯基化合物和其它单体,优选共轭二烯化合物、非共轭烯烃化合物、和芳香族乙烯基化合物一起聚合的工序。另外,两个阶段以上的多阶段聚合工序为首先使一种或两种单体的一部分或全部反应以形成聚合物(第一聚合阶段),并且随后添加剩余的单体或上述一种或两种单体的剩余部分的单体并且将它们在一个以上阶段(第二聚合阶段至最终聚合阶段)聚合的工序。特别地,在多元共聚物的制造中,优选在多阶段中进行聚合工序。

[0058] 在聚合工序中,优选的是,聚合反应在惰性气体、优选氮气或氩气的氛围中进行。虽然聚合反应的聚合温度没有特别限制,但例如优选在-100℃~200℃的范围内,并且可以为室温左右。另外,出于将共轭二烯化合物充分地引入聚合反应体系中的目的,聚合反应的压力优选在0.1~10.0MPa的范围内。另外,聚合反应的反应时间也没有特别限制,并且例如,优选在1秒~10天的范围内。但是反应时间可以根据聚合催化剂的种类和聚合温度等条件来适当地选择。

[0059] 在共轭二烯化合物的聚合工序中,聚合可以使用如甲醇、乙醇、异丙醇等聚合终止剂来终止。

[0060] 聚合工序优选以多阶段来进行。更优选地,优选进行将至少包含芳香族乙烯基化合物的第一单体原料与聚合催化剂混合以获得聚合混合物的第一工序;以及将包含选自共轭二烯化合物、非共轭烯烃化合物、和芳香族乙烯基化合物中的至少一种的第二单体原料引入该聚合混合物的第二工序。此外,更优选的是,不仅第一单体原料不包含共轭二烯化合物,而且第二单体原料包含共轭二烯化合物。

[0061] 第一工序中使用的第一单体原料可以包含非共轭烯烃化合物和芳香族乙烯基化合物。另外,第一单体原料可以包含要使用的芳香族乙烯基化合物的全部量或可以仅包含其一部分。另外,非共轭烯烃化合物包含在第一单体原料和第二单体原料中的至少一种中。

[0062] 优选的是,第一工序在反应器中在惰性气体、优选氮气或氩气的氛围中进行。虽然第一工序中的温度(反应温度)没有特别限制,但例如优选在 $-100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的范围内,并且可以为室温左右。另外,虽然第一工序中的压力没有特别限制,但出于将芳香族乙烯基化合物充分地引入聚合反应体系中的目的,优选在 $0.1\sim 10.0\text{MPa}$ 的范围内。另外,虽然第一工序所花费的时间(反应时间)可以根据聚合催化剂的种类和反应温度等条件来适当地选择,例如,在将反应温度设定为 $25\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的情况下,反应时间优选在5分钟 $\sim$ 500分钟的范围内。

[0063] 在第一工序中,作为获得聚合混合物的聚合方法,可以采用任意的的方法,如溶液聚合法、悬浮聚合法、液相本体聚合法、乳液聚合法、气相聚合法和固相聚合法。另外,在将溶剂用于聚合反应的情况下,溶剂可以为在聚合反应中为惰性的任一种,并且其实例包括甲苯、环己烷和正己烷。

[0064] 第二工序中使用的第二单体原料优选仅为共轭二烯化合物,或共轭二烯化合物和非共轭烯烃化合物,或共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物,或共轭二烯化合物、非共轭烯烃化合物、和芳香族乙烯基化合物。

[0065] 在其中第二单体原料除了共轭二烯化合物以外还包含选自非共轭烯烃化合物和芳香族乙烯基化合物中的至少一种的情况下,这些单体原料可以预先与溶剂等混合,然后引入到聚合混合物中,或者各单体原料可以以单一状态的形式引入到其中。另外,各单体原料可以同时添加,也可以依次添加。在第二工序中,虽然将第二单体原料引入聚合混合物的方法没有特别限制,但在控制各单体原料的流速(在所谓的计量模式中)的同时,优选将各单体原料连续添加至聚合混合物中。此处,在使用在聚合反应体系的条件下为气体的单体原料(例如,在室温和大气压的条件下,作为非共轭烯烃化合物的乙烯等)的情况下,可以在预定压力下将其引入到聚合反应体系中。

[0066] 优选的是,第二工序在反应器中在惰性气体、优选氮气或氩气的氛围中进行。虽然第二工序中的温度(反应温度)没有特别限制,但例如优选在 $-100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的范围内,并且可以为室温左右。当反应温度升高时,共轭二烯单元中的顺式-1,4-键的选择性可能会偶尔降低。另外,虽然第二工序中的压力没有特别限制,但出于将单体如共轭二烯化合物充分地引入聚合反应体系中的目的,优选在 $0.1\sim 10.0\text{MPa}$ 的范围内。另外,虽然第二工序所花费的时间(反应时间)可以根据聚合催化剂的种类和反应温度等条件来适当地选择,但是例如,优选在0.1小时 $\sim$ 10天的范围内。

[0067] 在第二工序中,聚合反应可以使用如甲醇、乙醇、异丙醇等聚合终止剂来终止。

[0068] 优选地,上述共轭二烯化合物、非共轭烯烃化合物和芳香族乙烯基化合物的聚合工序包括在选自由以下组分(A) $\sim$ (F)的至少一种催化剂组分的存在下,将各单体聚合的工序。在聚合工序中,优选使用以下组分(A) $\sim$ (F)中的至少一种,并且更优选将以下组分(A) $\sim$ (F)的两种以上组合并且使用它们作为催化剂组合物。在本实施方案中,以下组分(A) $\sim$ (F)可以通过例如将W02018/092733A等作为参考而在聚合工序中使用。

[0069] 组分(A):稀土类元素化合物或稀土类元素化合物和路易斯碱的反应产物

[0070] 组分(B):有机金属化合物

[0071] 组分(C):铝氧烷

[0072] 组分(D):离子性化合物

[0073] 组分(E):卤素化合物

[0074] 组分(F):选自取代的或未取代的环戊二烯(具有环戊二烯基的化合物)、取代的或未取代的茛(具有茛基的化合物)、和取代的或未取代的茛(具有茛基的化合物)中的含环戊二烯骨架的化合物

[0075] 偶联工序为使聚合工序获得的多元共聚物的聚合物链的至少一部分(例如末端)改性(偶联)而进行反应的工序。

[0076] 在偶联工序中,偶联反应优选在聚合反应达到100%时进行。

[0077] 用于偶联反应的偶联剂没有特别限制,并且可以根据预期用途来适当地选择。其实例包括含锡化合物,如双(马来酸-1-十八烷基)二辛基锡(IV);异氰酸酯化合物,如4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯;和烷氧基硅烷化合物,如缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷。这些可以单独使用或以其两种以上的组合使用。其中,从反应效率和低凝胶生成的观点,双(马来酸-1-十八烷基)二辛基锡(IV)为优选的。

[0078] 偶联反应能够增加数均分子量(Mn)。

[0079] 清洗工序为清洗聚合工序中获得的多元共聚物的工序。

[0080] 用于清洗的介质没有特别限制,并且可以根据预期用途来适当地选择。其实例包括甲醇、乙醇、和2-异丙醇。在使用源自路易斯酸的催化剂作为聚合催化剂的情况下,特别地,可以将酸(例如,盐酸、硫酸和硝酸)添加至这种溶剂中并且使用。相对于溶剂,酸的添加量优选为15mol%以下。当酸的添加量为15mol%以下时,可以防止发生由于酸残留在多元共聚物中而引起的对混炼和硫化时的反应的不利影响。

[0081] 在清洗工序中,多元共聚物中的催化剂的残留量可以适当地降低。

[0082] 考虑到本实施方案的多元共聚物表现出高耐久性的事实,其适用于后述的橡胶组合物和树脂组合物。特别地,考虑到使用本实施方案的多元共聚物的橡胶组合物具有高耐久性的事实,除了轮胎以外,其还适用于橡胶制品,如输送带、橡胶履带、软管、用于防振装置或隔震装置的防振橡胶和隔震橡胶。

[0083] [橡胶组合物]

[0084] 本实施方案的橡胶组合物为包含橡胶组分的橡胶组合物,该橡胶组分包含上述本实施方案的多元共聚物。

[0085] (橡胶组分)

[0086] 包含在本实施方案的橡胶组合物中的橡胶组分为包含上述本实施方案的多元共聚物的橡胶组分。在橡胶组分中,本实施方案的多元共聚物可以与其它橡胶组分组合并且使用。作为其它橡胶组分,例如,可以包含天然橡胶(NR),如RSS和TSR,并且除此之外,还可以包含改性天然橡胶,例如高纯度天然橡胶、环氧化天然橡胶、羟基化天然橡胶、氢化天然橡胶、接枝化天然橡胶;和其它橡胶组分,如丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、氯丁橡胶、乙烯-丙烯橡胶(EPM)、乙烯-丙烯-非共轭二烯橡胶(EPDM)、多硫化橡胶、有机硅橡胶、氟橡胶、和聚氨酯橡胶。这些橡胶组分可以单独使用或以其两种以上的组合使用。

[0087] 作为丁二烯橡胶(BR),考虑到耐摩耗性的改善,可以包含高顺式-聚丁二烯橡胶。高顺式-聚丁二烯橡胶意指其中在根据FT-IR的测量中1,3-丁二烯单元中的顺式-1,4-键含量为90%以上且99%以下的高顺式-聚丁二烯橡胶。高顺式-聚丁二烯橡胶的1,3-丁二烯单元中的顺式-1,4-键含量优选为95%以上且99%以下。

[0088] 高顺式-聚丁二烯橡胶的制造方法没有特别限制,并且高顺式-聚丁二烯橡胶可以通过已知的方法来制造。制造方法的实例包括使用钨系催化剂将丁二烯聚合的方法。

[0089] 高顺式-聚丁二烯橡胶为市售的,并且其实例包括“BR01”和“T700”(全部由JSR Corporation制造)和“UBEPOL BR150L”(由Ube Industries,Ltd.制造)。

[0090] 从确保获得表现耐久性的效果的观点,橡胶组分中的本实施方案的多元共聚物的含量优选为50质量%以上、更优选70质量%以上、又更优选90质量%以上、还更优选100质量%,即,全部为多元共聚物。

[0091] (填料)

[0092] 优选的是,本实施方案的橡胶组合物进一步包含填料。当包含填料时,改善了耐久性和增强性等。填料的实例包括二氧化硅、炭黑、氧化铝、粘土、氧化铝、滑石、云母、高岭土、玻璃球、玻璃珠、碳酸钙、碳酸镁、氢氧化镁、碳酸钙、氧化镁、氧化钛、钛酸钾、和硫酸钡。填料可以单独使用或以其两种以上的组合使用。从改善多元共聚物中的分散性的观点,优选包含选自二氧化硅和炭黑中的至少一种作为填料。

[0093] 炭黑没有特别限制,并且其实例包括SAF、ISAF、HAF、FF、FEF、GPF、SRF、CF、FT和MT级的炭黑。炭黑可以单独使用或以其两种以上的组合使用。其中,作为炭黑,SAF、ISAF和HAF级的炭黑为优选的。

[0094] 二氧化硅没有特别限制,并且其实例包括湿法二氧化硅、干法二氧化硅和胶体二氧化硅。二氧化硅可以单独使用或以其两种以上的组合使用。其中,作为二氧化硅,湿法二氧化硅为优选的。

[0095] 相对于100质量份的橡胶组分,本实施方案的橡胶组合物中的填料的含量优选为30~100质量份。当上述含量为30质量份以上时,可以进一步改善耐久性和耐磨耗性,并且当该含量为100质量份以下时,可以有利地保持低滞后损耗性和高弹性模量。

[0096] 在使用二氧化硅作为填料的情况下,从改善二氧化硅的共混效果的观点,优选的是,本实施方案的橡胶组合物包含硅烷偶联剂。硅烷偶联剂的实例包括乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、γ-氯丙基甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、双-三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物和双-三乙氧基甲硅烷基丙基二硫化物。这些硅烷偶联剂可以单独使用或以其两种以上的组合使用。

[0097] 虽然其含量没有特别限制,但相对于填料的二氧化硅的含量,优选为1~12质量%、更优选3~10质量%。当硅烷偶联剂的含量相对于填料的二氧化硅的含量为1质量%以上时,容易获得改善填料的分散性的效果,而当该含量为12质量%以下时,抑制了硅烷偶联剂的过量共混,并且有效地获得了添加效果,因此,这在经济上是有利的。

[0098] (其它组分)

[0099] 在其中不损害本发明的效果的范围内,本实施方案的橡胶组合物根据需要时可以适当地包含如交联剂(包括硫化剂,例如硫磺)、交联促进剂(硫化促进剂)、交联促进助剂(硫化促进助剂)、防老剂、锌白(ZnO)、软化剂、蜡、抗氧化剂、发泡剂、增塑剂、润滑剂、增粘剂、石油系树脂、紫外线吸收剂、分散剂、相容剂和均匀剂等组分。

[0100] 考虑到本实施方案的橡胶组合物具有耐久性的事实,其适用于橡胶制品,如后述轮胎,并且除此之外,还适用于输送带、橡胶履带、软管、用于防振装置或隔震装置的防振橡胶和隔震橡胶。

[0101] (橡胶组合物的制造)

[0102] 本实施方案的橡胶组合物可以通过使用如班伯里混合机、辊和密炼机等混炼机将上述各组分混炼来制造。此处,在共混和混炼的情况下,全部组分可以一次共混和混炼,并且可以将各组分共混和混炼,同时被分成多个阶段(例如两个阶段和三个阶段)。在混炼的情况下,可以使用如辊、密炼机和班伯里混合机等混炼机。此外,在将橡胶组合物形成为片状或带状等的情况下,可以使用已知的成形机,例如挤出成形机和压力机。

[0103] 本实施方案的橡胶组合物可以通过交联来制造。交联条件没有特别限制,并且典型地,可以采用温度为140~180℃、时间为5~120分钟的条件。

[0104] [树脂组合物和树脂制品]

[0105] 本实施方案的树脂组合物为包含上述本实施方案的多元共聚物的树脂组合物。当多元共聚物与其它树脂组分组合时,改善了其它树脂组分原本具有的各种性能,如耐久性和耐冲击性。另外,本实施方案的树脂制品为使用本实施方案的树脂组合物的树脂制品。

[0106] 与多元共聚物组合的树脂组分没有特别限制,并且可以采用各种树脂组分,并且可以根据树脂制品所需的性能来适当地选择。这种树脂组分的实例包括例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯和聚苯乙烯等均聚物、例如乙烯-丙烯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等共聚物、和其离聚物树脂等聚烯烃树脂;如乙烯醇均聚物和乙烯-乙烯醇共聚物等聚乙烯醇树脂;聚(甲基)丙烯酸树脂及其酯树脂;如脂肪族聚酰胺树脂和芳香族聚酰胺树脂等聚酰胺树脂;和聚乙二醇树脂、羧基乙烯基共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、例如乙烯基吡咯烷酮均聚物和乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物等聚乙烯吡咯烷酮树脂、聚酯树脂、纤维素树脂、巯基甲醇、氢化苯乙烯-丁二烯、间同立构聚丁二烯,反式聚异戊二烯和反式聚丁二烯。

[0107] 在本实施方案的树脂组合物中,多元共聚物相对于全部树脂组分的含量可以根据要组合的其它树脂、所需性状等来适当地调节,并且其通常为约1~99质量%,优选5~90质量%。

[0108] 本实施方案的树脂组合物可以根据期望的性能包含添加剂。作为各种添加剂,可以使用通常包含在树脂组合物中的添加剂而没有特别限制。其实例包括如紫外线吸收剂和光稳定剂等耐候剂、抗氧化剂、作为可以包含在橡胶组合物中的填料的上述列举的填料、软化剂、着色剂、阻燃剂、增塑剂和抗静电剂。

[0109] [轮胎]

[0110] 本实施方案的轮胎为使用上述本实施方案的橡胶组合物的轮胎。这种轮胎为使用本实施方案的橡胶组合物的轮胎,并且因此,其具有高耐久性。

[0111] 施用本实施方案的橡胶组合物的轮胎的部位没有特别限制,并且可以根据预期用途来适当地选择。其实例包括胎面、胎面基部、胎侧、胎侧增强橡胶和胎圈填胶。从有效地利用使得本实施方案的橡胶组合物具有高耐久性的优异效果的观点,施用部位优选为胎面,并且特别优选无钉防滑轮胎的胎面。

[0112] 作为本实施方案的轮胎的制造方法,任何惯用的方法都可以采用。例如,将各自由

本实施方案的未硫化橡胶组合物和/或帘线形成的如胎体层、带束层和胎面层等轮胎制造中通常使用的构件依次贴合和重叠在轮胎成形用鼓上,然后将鼓移除,以得到生胎。随后,根据常规方法在加热下将生胎硫化,由此可以制造期望的轮胎(例如,充气轮胎)。

[0113] 实施例

[0114] 下面通过参考实施例更详细地描述本发明,但是应当理解,本发明不限于以下实施例。

[0115] (多元共聚物的分析)

[0116] 对于多元共聚物,通过以下方法来测量共轭二烯单元的乙烯基键含量、数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、共轭二烯单元(异戊二烯单元)、非共轭烯烃单元(乙烯单元)和芳香族乙烯基单元(苯乙烯单元)的含量、以及玻璃化转变温度(Tg)。

[0117] (1) 共轭二烯单元的乙烯基键含量:

[0118] 根据红外方法(Morello法)来确定乙烯基键含量。

[0119] (2) 数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn):

[0120] 通过凝胶渗透色谱(GPC)[GPC:HLC-8121GPC/HT,由Tosoh corporation制造,柱子:GMH_{HR}-H(S)HT×2,由Tosoh Corporation制造,检测器:差示折光计(RI)],以单分散聚苯乙烯为基准来确定以聚苯乙烯换算表示的共聚物的数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)。测量温度为40℃。

[0121] (3) 共轭二烯单元、非共轭烯烃单元和芳香族乙烯基单元的含量:

[0122] 由¹H-NMR谱(100℃,d-四氯乙烷标准:6ppm)中的各峰的积分比来确定共聚物中的共轭二烯单元(异戊二烯单元或丁二烯单元)、非共轭烯烃单元(乙烯单元)和芳香族乙烯基单元(苯乙烯单元)的含量(mol%)。

[0123] (4) 玻璃化转变温度(Tg):

[0124] 依照JIS K7121-1987用差示扫描量热计(DSC,“DSC Q2000”,由TA Instruments Japan Inc.制造)来测量共聚物的玻璃化转变温度(Tg)。

[0125] (5) 拉伸强度的测量

[0126] 使用厚度为2mm的JIS7号哑铃形状样品,依照JIS K6251:2004中规定的“硫化橡胶或热塑性橡胶-拉伸应力-应变性能的测定”在23℃、拉伸速度为200mm/分钟的条件下来测量拉伸强度(Tb(MPa))。

[0127] (实施例1:多元共聚物1的制造)

[0128] 将作为芳香族乙烯基化合物的苯乙烯40g、包含异戊二烯16g的甲苯溶液70g、和甲苯670g添加至充分干燥的2000-mL耐压不锈钢反应器中。

[0129] 在氮气氛围下的手套箱中,将0.075mmol的((1-苄基二甲基甲硅烷基-3-甲基)茛基)双(双(二甲基甲硅烷基)胺基)钆配合物([1-苄基二甲基-3-甲基Si]₂C₉H₅Gd[N(SiHMe₂)₂]₂)、0.075mmol的四(五氟苯基)硼酸三苯基甲酯[Ph₃CB(C₆F₅)₄]、和0.6mmol的三异丁基铝投入到玻璃容器中,并且添加甲苯30mL,以得到催化剂溶液。将获得的催化剂溶液添加至耐压不锈钢反应器中,然后在75℃下加热。

[0130] 随后,在1.5MPa的压力下,将乙烯投入耐压不锈钢反应器中以在75℃下进行共聚总共4小时。

[0131] 随后,将包含5质量%的2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)(NS-5)的异丙醇

溶液1mL添加至耐压不锈钢反应器中来终止反应。

[0132] 随后,使用大量甲醇来分离共聚物,然后在50℃下真空干燥,以得到多元共聚物1。

[0133] 对于获得的多元共聚物1,通过上述方法来测量共轭二烯单元的乙烯基键含量、数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、共轭二烯单元(异戊二烯单元)、非共轭烯烃单元(乙烯单元)和芳香族乙烯基单元(苯乙烯单元)的含量、以及玻璃化转变温度(Tg)。结果示于表1中。在多元共聚物1中,乙烯基键全部为1,2-键,并且乙烯基键含量与1,2-键含量相同。

[0134] 测量获得的多元共聚物1的 ^{13}C -NMR谱。结果,在10~24ppm处未观察到任何峰,因此,证实了在多元共聚物1中,主链仅由非环状结构组成。

[0135] 使用获得的多元共聚物1,按照以下表2所示的共混配方来制备橡胶组合物,并且在160℃下硫化30分钟以得到硫化橡胶,然后通过上述方法测量其拉伸强度(Tb)。测量结果示于表1。另外,在表1中,将比较例2的测量值作为100,与上述测量值一起表示指数。这表明指数越大,耐久性越高。

[0136] (实施例2:多元共聚物2的制造)

[0137] 将作为芳香族乙烯基化合物的苯乙烯74g、包含异戊二烯21g的甲苯溶液100g、和甲苯500g添加至充分干燥的2000-mL耐压不锈钢反应器中。

[0138] 在氮气氛围下的手套箱中,将0.075mmol的((1-苄基二甲基甲硅烷基-3-甲基)茛基)双(双(二甲基甲硅烷基)胺基)钆配合物($[(1\text{-苄基二甲基-3-甲基Si})_2\text{C}_9\text{H}_5\text{Gd}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2]$)、0.075mmol的四(五氟苯基)硼酸三苯基甲酯 $[\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 、和0.3mmol的三异丁基铝投入到玻璃容器中,并且添加甲苯30mL,以得到催化剂溶液。将获得的催化剂溶液添加至耐压不锈钢反应器中,然后在75℃下加热。

[0139] 随后,在1.5MPa的压力下,将乙烯投入耐压不锈钢反应器中以在75℃下进行共聚总共4小时。

[0140] 随后,将包含5质量%的2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)(NS-5)的异丙醇溶液1mL添加至耐压不锈钢反应器中来终止反应。

[0141] 随后,使用大量甲醇来分离共聚物,然后在50℃下真空干燥,以得到多元共聚物2。

[0142] 对于获得的多元共聚物2,通过上述方法来测量共轭二烯单元的乙烯基键含量、数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、共轭二烯单元(异戊二烯单元)、非共轭烯烃单元(乙烯单元)和芳香族乙烯基单元(苯乙烯单元)的含量、以及玻璃化转变温度(Tg)。结果示于表1中。在多元共聚物2中,乙烯基键全部为1,2-键,并且乙烯基键含量与1,2-键含量相同。

[0143] 测量获得的多元共聚物2的 ^{13}C -NMR谱。结果,在10~24ppm处未观察到任何峰,因此,证实了在多元共聚物2中,主链仅由非环状结构组成。

[0144] 使用获得的多元共聚物2,按照以下表2所示的共混配方来制备橡胶组合物,并且在160℃下硫化30分钟以得到硫化橡胶,然后通过上述方法测量其拉伸强度(Tb)。测量结果示于表1。另外,在表1中,将比较例2的测量值作为100,与上述测量值一起表示指数。

[0145] (比较例1:多元共聚物3的制造)

[0146] 将作为芳香族乙烯基化合物的苯乙烯100g、包含1,3-丁二烯16g的甲苯溶液65g、和甲苯500g添加至充分干燥的2000-mL耐压不锈钢反应器中。

[0147] 在氮气氛围下的手套箱中,将0.075mmol的单(双(1,3-叔丁基二甲基甲硅烷基)茛基)双(双)(二甲基甲硅烷基)胺基)钆配合物($1,3-[(\text{tert-Bu})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{C}_9\text{H}_5\text{Gd}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$)、0.075mmol的四(五氟苯基)硼酸三苯基甲酯 $[\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 、和1.9mmol的三异丁基铝投入到玻璃容器中,并且添加甲苯34mL,以得到催化剂溶液。将获得的催化剂溶液添加至耐压不锈钢反应器中,然后在75℃下加热。

[0148] 随后,在1.5MPa的压力下,将乙烯投入耐压不锈钢反应器中以在75℃下进行共聚总共4小时。

[0149] 随后,将包含5质量%的2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)(NS-5)的异丙醇溶液1mL添加至耐压不锈钢反应器中来终止反应。

[0150] 随后,使用大量甲醇来分离共聚物,然后在50℃下真空干燥,以得到多元共聚物3。

[0151] 对于获得的多元共聚物3,通过上述方法来测量共轭二烯单元的乙烯基键含量、数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、共轭二烯单元(异戊二烯单元)、非共轭烯烃单元(乙烯单元)和芳香族乙烯基单元(苯乙烯单元)的含量、以及玻璃化转变温度(Tg)。结果示于表1中。

[0152] 使用获得的多元共聚物3,按照以下表2所示的共混配方来制备橡胶组合物,并且在160℃下硫化30分钟以得到硫化橡胶,然后通过上述方法测量其拉伸强度(Tb)。测量结果示于表1。另外,在表1中,将比较例2的测量值作为100,与上述测量值一起表示指数。

[0153] (比较例2:多元共聚物4的制造)

[0154] 将作为芳香族乙烯基化合物的苯乙烯200g、包含1,3-丁二烯15g的甲苯溶液60g、和甲苯300g添加至充分干燥的2000-mL耐压不锈钢反应器中。

[0155] 在氮气氛围下的手套箱中,将0.250mmol的单(双(1,3-叔丁基二甲基甲硅烷基)茛基)双(双)(二甲基甲硅烷基)胺基)钆配合物($1,3-[(\text{tert-Bu})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{C}_9\text{H}_5\text{Gd}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_2$)、0.250mmol的四(五氟苯基)硼酸三苯基甲酯 $[\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 、和1.4mmol的三异丁基铝投入到玻璃容器中,并且添加甲苯95mL,以得到催化剂溶液。将获得的催化剂溶液添加至耐压不锈钢反应器中,然后在75℃下加热。

[0156] 随后,在1.5MPa的压力下,将乙烯投入耐压不锈钢反应器中以在75℃下进行共聚总共6小时。

[0157] 随后,将包含5质量%的2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)(NS-5)的异丙醇溶液1mL添加至耐压不锈钢反应器中来终止反应。

[0158] 随后,使用大量甲醇来分离共聚物,然后在50℃下真空干燥,以得到多元共聚物4。

[0159] 对于获得的多元共聚物4,通过上述方法来测量共轭二烯单元的乙烯基键含量、数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、共轭二烯单元(异戊二烯单元)、非共轭烯烃单元(乙烯单元)和芳香族乙烯基单元(苯乙烯单元)的含量、以及玻璃化转变温度(Tg)。结果示于表1中。

[0160] 使用获得的多元共聚物4,按照以下表2所示的共混配方来制备橡胶组合物,并且在160℃下硫化30分钟以得到硫化橡胶,然后通过上述方法测量其拉伸强度(Tb)。测量结果示于表1。另外,在表1中,将比较例2的测量值作为100,与上述测量值一起表示指数。

[0161] 表1

[0162]

		实施例		比较例	
		1	2	1	2
数均分子量(Mn)	-	76×10^3	97×10^3	77×10^3	163×10^3
重均分子量(Mw)	-	132×10^3	215×10^3	152×10^3	399×10^3
分子量分布(Mw/Mn)	-	1.7	2.2	2.0	2.4
共轭二烯单元的含量	mol%	3.8	2.7	5.0	10.0
非共轭烯烃单元的含量	mol%	89.6	89.6	88.0	77.0
芳香族乙烯基单元的含量	mol%	6.6	7.7	7.0	13.0
玻璃化转变温度(Tg)	°C	-	-21	-	-
乙烯基键含量	%	10	11	1	2
拉伸强度	MPa	49	47	41	39
(指数)	-	126	121	105	100

[0163] 表2

[0164]

组分	质量份
多元共聚物	100.0
操作油	10.0
硬脂酸	2.0
防老剂RD	2.0
防老剂6PPD	2.0
硫化促进剂DPG	1.1
硫化促进剂DM	1.6
硫化促进剂NS	0.6
硫磺	1.2

[0165] 表2中使用的各组分如下。

[0166] • 多元共聚物:

[0167] 各实施例和比较例中获得的多元共聚物1~4

[0168] • 防老剂RD:

[0169] 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物

[0170] • 防老剂6PPD:

[0171] N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺

[0172] • 硫化促进剂DPG:

[0173] 1,3-二苯胍

[0174] • 硫化促进剂DM:

[0175] 二硫化二-2-苯并噻唑

[0176] • 硫化促进剂NS:

[0177] N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺

[0178] 从表1确认的是,本实施方案的多元共聚物表现出高耐久性。另一方面,其中共轭二烯单元的含量小于3%的比较例1和2的共聚物的拉伸强度低。因此,不能说这些共聚物可以表现出高耐久性。

[0179] 产业上的可利用性

[0180] 根据本发明,可以提供能够表现出高耐久性的多元共聚物、包含该多元共聚物的橡胶组合物、树脂组合物、轮胎和树脂制品。另外,考虑到本实施方案的橡胶组合物具有耐久性的事实,其不仅适用于轮胎,而且适用于输送带、橡胶履带、软管、用于防振装置或隔震装置的防振橡胶和隔震橡胶。