



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103764683 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201280041951. 2

B60C 1/00(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 08. 28

C08F 4/48(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08K 3/36(2006. 01)

2011-195867 2011. 09. 08 JP

C08L 15/00(2006. 01)

F16F 1/36(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2014. 02. 27

CN 101889050 A, 2010. 11. 17, 权利要求
1-21.

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 101906223 A, 2010. 12. 08, 权利要求
1-4.

PCT/JP2012/071730 2012. 08. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 特开 2009-287020 A, 2009. 12. 10, 权利
要求 1-38.

W02013/035589 JA 2013. 03. 14

(73) 专利权人 旭化成化学株式会社

JP 特开 2010-241983 A, 2010. 10. 28, 权利
要求 1-9.

地址 日本东京都

(72) 发明人 山田千草 吉田淳一

JP 特开 2011-6543 A, 2011. 01. 13, 权利要
求 1-10.

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

审查员 周国营

代理人 丁香兰 李洋

(51) Int. Cl.

C08C 19/25(2006. 01)

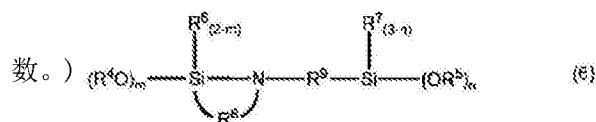
权利要求书3页 说明书38页

(54) 发明名称

改性共轭二烯系聚合物的制造方法、改性共
轭二烯系聚合物、改性共轭二烯系聚合物组合物、
橡胶组合物和轮胎

(57) 摘要

本发明涉及改性共轭二烯系聚合物的制造方法,其具有下述工序:聚合工序,使用包含分子内具有至少1个氮原子的化合物和有机锂化合物的聚合引发剂,得到具有活性末端的共轭二烯系聚合物;和改性工序,使所述共轭二烯系聚合物的活性末端与下述化学式(6)表示的改性剂反应。(式(6)中, $R^4 \sim R^7$ 各自独立地表示碳原子数为1~20的烷基或碳原子数为6~20的芳基, R^8 表示碳原子数为3~10的亚烷基, R^9 表示碳原子数为1~20的亚烷基, m 为1或2的整数, n 为2或3的整



1. 一种改性共轭二烯系聚合物的制造方法,其具有下述工序:

聚合工序,使用包含下述化学式(1)或(2)表示的分子内具有至少1个氮原子的化合物和有机锂化合物的聚合引发剂,将共轭二烯化合物聚合或将共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物共聚,由此得到具有活性末端的共轭二烯系聚合物;和

改性工序,使所述共轭二烯系聚合物的活性末端与下述化学式(6)表示的改性剂反应,

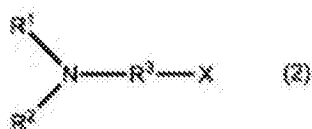
[化学式1]



所述式(1)中, R¹和 R²相同或不同,是选自由碳原子数为1~12的烷基、碳原子数为3~14的环烷基和碳原子数为6~20的芳烷基组成的组中的任意一种,

或者, R¹和 R²结合而与相邻的氮原子一起形成环状结构,该情况下, R¹和 R²是总碳原子数为5~12的烃基,具有或不具有不饱和键,具有或不具有支链结构,

[化学式2]



所述式(2)中, R¹和 R²与所述式(1)中的相同, R³是碳原子数为1~20的亚烷基或式(3)~(5)中的任意一种,所述 R³是碳原子数为1~20的亚烷基的情况下, X为Cl、Br、I中的任意一种,所述 R³是下述式(3)~(5)中的任意一种的情况下, X为氢原子,

[化学式3]



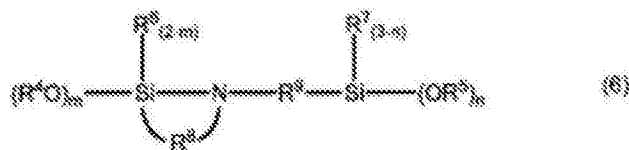
[化学式4]



[化学式5]



[化学式6]



式(6)中, R⁴~R⁷各自独立地表示碳原子数为1~20的烷基或碳原子数为6~20的芳基, R⁸表示碳原子数为3~10的亚烷基, R⁹表示碳原子数为1~20的亚烷基, m为1或

2 的整数, n 为 2 或 3 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的改性共轭二烯系聚合物的制造方法, 其中,

所述聚合工序中使用的聚合引发剂包含通过使所述分子内具有至少 1 个氮原子的化合物和所述有机锂化合物反应而得到的、下述化学式 (7) 或 (8) 表示的分子内具有至少 1 个氮原子的有机锂化合物,

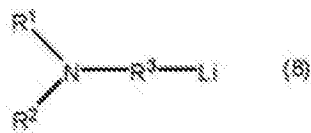
[化学式 7]



所述式 (7) 中, R^1 和 R^2 相同或不同, 是选自由碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、碳原子数为 3 ~ 14 的环烷基和碳原子数为 6 ~ 20 的芳烷基组成的组中的任意一种,

或者, R^1 和 R^2 结合而与相邻的氮原子一起形成环状结构, 该情况下, R^1 和 R^2 是总碳原子数为 5 ~ 12 的烃基, 具有或不具有不饱和键, 具有或不具有支链结构,

[化学式 8]



所述式 (8) 中, R^1 和 R^2 与所述式 (7) 中的相同, R^3 表示碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基或下述式 (3) ~ (5) 中的任意一种,

[化学式 9]



[化学式 10]



[化学式 11]



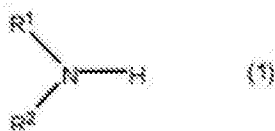
3. 如权利要求 1 或 2 所述的改性共轭二烯系聚合物的制造方法, 其中,

所述聚合工序包括下述工序:

同时添加下述化学式 (1) 或 (2) 表示的分子内具有至少 1 个氮原子的化合物、有机锂化合物和共轭二烯化合物, 进行聚合; 或者, 同时添加下述化学式 (1) 或 (2) 表示的分子内具有至少 1 个氮原子的化合物、有机锂化合物、共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物, 进行共聚,

由此得到具有活性末端的共轭二烯系聚合物,

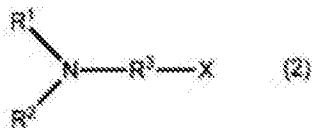
[化学式 12]



所述式 (1) 中, R^1 和 R^2 相同或不同, 是选自由碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、碳原子数为 3 ~ 14 的环烷基和碳原子数为 6 ~ 20 的芳烷基组成的组中的任意一种,

或者, R^1 和 R^2 结合而与相邻的氮原子一起形成环状结构, 该情况下, R^1 和 R^2 是总碳原子数为 5 ~ 12 的烃基, 具有或不具有不饱和键, 具有或不具有支链结构,

[化学式 13]



所述式 (2) 中, R^1 和 R^2 与所述式 (1) 中的相同, R^3 表示碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基或式 (3) ~ (5) 中的任意一种, 所述 R^3 是碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基的情况下, X 为 Cl、Br、I 中的任意一种, 所述 R^3 为下述式 (3) ~ (5) 中的任意一种的情况下, X 为氢原子,

[化学式 14]



[化学式 15]



[化学式 16]



4. 如权利要求 1 或 2 所述的改性共轭二烯系聚合物的制造方法, 其中, 在所述式 (6) 中, m 为 2, n 为 3。

5. 如权利要求 3 所述的改性共轭二烯系聚合物的制造方法, 其中, 在所述式 (6) 中, m 为 2, n 为 3。

6. 一种改性共轭二烯系聚合物, 其通过权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的改性共轭二烯系聚合物的制造方法得到。

7. 一种改性共轭二烯系聚合物组合物, 其含有:

含有权利要求 6 所述的改性共轭二烯系聚合物 20 质量份以上的橡胶成分 100 质量份、和

二氧化硅系无机填充剂 0.5 ~ 300 质量份。

8. 一种橡胶组合物, 其是对权利要求 7 所述的改性共轭二烯系聚合物组合物进行交联处理而得到的。

9. 一种轮胎, 其包含权利要求 8 所述的橡胶组合物。

改性共轭二烯系聚合物的制造方法、改性共轭二烯系聚合物、改性共轭二烯系聚合物组合物、橡胶组合物和轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及改性共轭二烯系聚合物的制造方法、改性共轭二烯系聚合物、改性共轭二烯系聚合物组合物、橡胶组合物以及轮胎。

背景技术

[0002] 近年来,二氧化碳排放量的抑制等对于环境的考虑成为了社会的要求。具体来说,对汽车的低油耗化的要求逐渐提高。从这样的现状出发,作为汽车用轮胎、特别是与地面接触的轮胎胎面的材料,要求开发滚动阻力小的材料。

[0003] 另一方面,从安全性的来看,要求开发抗湿滑性优异、具有实用上充分的耐磨耗性、破坏特性的材料。

[0004] 以往,作为轮胎胎面的增强性填充剂,使用了炭黑、二氧化硅等。

[0005] 使用二氧化硅作为增强性填充剂时,具有能够提高低磁滞损耗性和抗湿滑性这样的优点。但是,炭黑的表面为疏水性,与此相对,二氧化硅的表面为亲水性,因此与共轭二烯系橡胶的亲水性低,分散性比炭黑差,由于具有这样的缺点,因此为了改善分散性、或者为了赋予二氧化硅-共轭二烯系橡胶间的结合,需要另外含有硅烷偶联剂等。

[0006] 此外,近年来,人们做了如下尝试:在橡胶状聚合物的活性末端引入与二氧化硅具有亲和性、反应性的官能团,由此改善二氧化硅在橡胶状聚合物中的分散性,进而通过与二氧化硅颗粒的结合来对改性的聚合末端部进行封闭,从而降低磁滞损耗。

[0007] 例如,专利文献1中提出了使具有缩水甘油基氨基的改性剂与聚合物活性末端反应而得到的改性二烯系橡胶。

[0008] 专利文献2~4中提出了使含有氨基的烷氧基硅烷类与聚合物活性末端反应而得到的改性二烯系橡胶以及这些改性二烯系橡胶与二氧化硅的组合物。

[0009] 专利文献5中提出了使环式氮杂硅环化合物与聚合物活性末端反应而官能化的改性二烯系橡胶。

[0010] 另外,专利文献6中提出了使聚合物活性末端与多官能性硅烷化合物进行偶联反应而得到的改性二烯系橡胶。

[0011] 另一方面,已知:通过在橡胶状聚合物的聚合起始端引入与炭黑具有亲和性的氨基,从而能够将运动性高的聚合起始端捕捉到炭黑上,能够降低磁滞损耗。

[0012] 进而,专利文献7中报道了以下技术:将这些现有技术组合,在橡胶状聚合物的起始端引入与炭黑具有亲和性的氨基,在终止端引入含有氨基的烷氧基硅烷类,由此橡胶状聚合物的末端被二氧化硅和炭黑两者所捕捉,使用该改性橡胶状聚合物制造的改性橡胶状聚合物组合物能够实现磁滞损耗的进一步降低。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:国际公开第01/23467号小册子

- [0016] 专利文献 2 :日本特开 2005-290355 号公报
[0017] 专利文献 3 :日本特开平 11-189616 号公报
[0018] 专利文献 4 :日本特开 2003-171418 号公报
[0019] 专利文献 5 :日本特表 2008-527150 号公报
[0020] 专利文献 6 :国际公开第 07/114203 号小册子
[0021] 专利文献 7 :日本特开 2001-131230 号公报

发明内容

[0022] 发明要解决的问题

[0023] 但是,专利文献 1 ~ 6 所公开的改性二烯系橡胶虽然在混配了二氧化硅的组合物中观察到了磁滞损耗的降低效果,但是还存在改善的空间,要求更进一步的改善。

[0024] 另外,专利文献 7 的改性二烯系橡胶通过在两末端引入官能团而观察到了更进一步的磁滞损耗降低效果,但是在混炼中改性二烯系橡胶的分子链的末端的改性基团与二氧化硅等无机填充剂的反应进行,粘度上升,混炼变得困难,或者在混炼后加工成片材时容易产生表面粗糙和片材的断裂等等,存在具有加工性恶化的倾向的问题。

[0025] 用于解决问题的方案

[0026] 因此,本发明中,鉴于上述现有技术的情况,目的在于提供一种在制成硫化物时低磁滞损耗性与抗湿滑性的平衡优异、具有实用上充分的耐摩耗性和破坏强度并且加工性也优异的改性共轭二烯系聚合物和其制造方法、以及改性共轭二烯系聚合物组合物。

[0027] 即,本发明如下所述。

[0028] 为了解决所述现有技术的问题,本发明人进行了深入的研究和讨论,结果发现利用下述改性共轭二烯系聚合物的制造方法可以得到能够解决上述现有技术的问题的改性共轭二烯系聚合物及其组合物,由此完成了本发明。所述改性共轭二烯系聚合物的制造方法具有下述工序:聚合工序,使用包含具有特定的结构且分子内具有至少 1 个氮原子的化合物和有机锂化合物的聚合引发剂,将共轭二烯化合物聚合或将共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物共聚,由此得到具有活性末端的共轭二烯系聚合物;和改性工序,使所述共轭二烯系聚合物的活性末端与特定结构的化合物反应。

[0029] 即,本发明如下所述。

[0030] (1)

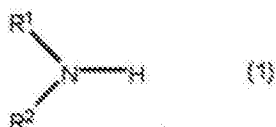
[0031] 一种改性共轭二烯系聚合物的制造方法,其具有下述工序:

[0032] 聚合工序,使用包含下述化学式 (1) 或 (2) 表示的分子内具有至少 1 个氮原子的化合物和有机锂化合物的聚合引发剂,将共轭二烯化合物聚合或将共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物共聚,由此得到具有活性末端的共轭二烯系聚合物;和

[0033] 改性工序,使所述共轭二烯系聚合物的活性末端与下述化学式 (6) 表示的改性剂反应。

[0034] [化学式 1]

[0035]

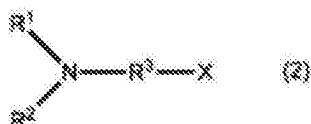


[0036] 所述式 (1) 中, R^1 和 R^2 可以相同也可以不同, 是选自由碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、碳原子数为 3 ~ 14 的环烷基和碳原子数为 6 ~ 20 的芳烷基组成的组中的任意一种。

[0037] R^1 和 R^2 可以结合而与相邻的氮原子一起形成环状结构, 该情况下, R^1 和 R^2 是总碳原子数为 5 ~ 12 的烃基, 可以具有不饱和键, 也可以具有支链结构。

[0038] [化学式 2]

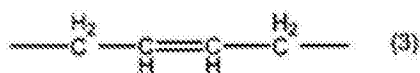
[0039]



[0040] 所述式 (2) 中, R^1 和 R^2 与所述式 (1) 中的相同, R^3 是碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基或式 (3) ~ (5) 中的任意一种, 所述 R^3 是碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基的情况下, X 为 Cl、Br、I 中的任意一种, 所述 R^3 是下述式 (3) ~ (5) 中的任意一种的情况下, X 为氢原子。

[0041] [化学式 3]

[0042]



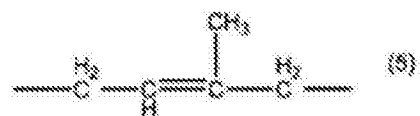
[0043] [化学式 4]

[0044]



[0045] [化学式 5]

[0046]



[0047] [化学式 6]

[0048]



[0049] 式 (6) 中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ 各自独立地表示碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或碳原子数为 6 ~ 20 的芳基, R^8 表示碳原子数为 3 ~ 10 的亚烷基, R^9 表示碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基, m 为 1 或 2 的整数, n 为 2 或 3 的整数。

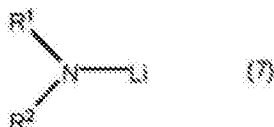
[0050] (2)

[0051] 如所述 (1) 所述的改性共轭二烯系聚合物的制造方法, 其中,

[0052] 所述聚合工序中使用的聚合引发剂包含通过使所述分子内具有至少 1 个氮原子的化合物和所述有机锂化合物反应而得到的、下述化学式 (7) 或 (8) 表示的分子内具有至少 1 个氮原子的有机锂化合物。

[0053] [化学式 7]

[0054]

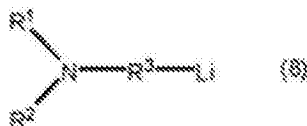


[0055] 所述式 (7) 中, R^1 和 R^2 可以相同也可以不同, 是选自由碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、碳原子数为 3 ~ 14 的环烷基和碳原子数为 6 ~ 20 的芳烷基组成的组中的任意一种。

[0056] R^1 和 R^2 可以结合而与相邻的氮原子一起形成环状结构, 该情况下, R^1 和 R^2 是总碳原子数为 5 ~ 12 的烃基, 可以具有不饱和键, 也可以具有支链结构。

[0057] [化学式 8]

[0058]



[0059] 所述式 (8) 中, R^1 和 R^2 与所述式 (7) 中的相同, R^3 表示碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基或下述式 (3) ~ (5) 中的任意一种。

[0060] [化学式 9]

[0061]



[0062] [化学式 10]

[0063]



[0064] [化学式 11]

[0065]



[0066] (3)

[0067] 如所述 (1) 或 (2) 所述的改性共轭二烯系聚合物的制造方法, 其中,

[0068] 所述聚合工序包括下述工序:

[0069] 同时添加下述化学式 (1) 或 (2) 表示的分子内具有至少 1 个氮原子的化合物、有机锂化合物和共轭二烯化合物, 进行聚合; 或者, 同时添加下述化学式 (1) 或 (2) 表示的分子内具有至少 1 个氮原子的化合物、有机锂化合物、共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物, 进行共聚,

[0070] 由此得到具有活性末端的共轭二烯系聚合物。

[0071] [化学式 12]

[0072]

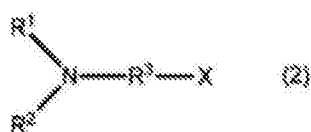


[0073] 所述式 (1) 中, R^1 和 R^2 可以相同也可以不同, 是选自由碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、碳原子数为 3 ~ 14 的环烷基和碳原子数为 6 ~ 20 的芳烷基组成的组中的任意一种。

[0074] R^1 和 R^2 可以结合而与相邻的氮原子一起形成环状结构, 该情况下, R^1 和 R^2 是总碳原子数为 5 ~ 12 的烃基, 可以具有不饱和键, 也可以具有支链结构。

[0075] [化学式 13]

[0076]



[0077] 所述式 (2) 中, R^1 和 R^2 与所述式 (1) 中的相同, R^3 表示碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基或式 (3) ~ (5) 中的任意一种, 所述 R^3 是碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基的情况下, X 为 Cl、Br、I 中的任意一种, 所述 R^3 为下述式 (3) ~ (5) 中的任意一种的情况下, X 为氢原子。

[0078] [化学式 14]

[0079]



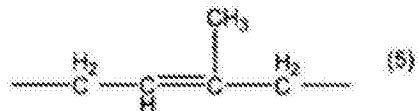
[0080] [化学式 15]

[0081]



[0082] [化学式 16]

[0083]



[0084] (4)

[0085] 如所述 (1) ~ (3) 中任一项所述的改性共轭二烯系聚合物的制造方法, 其中, 在所述式 (6) 中, m 为 2, n 为 3。

[0086] (5)

[0087] 一种改性共轭二烯系聚合物, 其通过所述 (1) ~ (4) 中任一项所述的改性共轭二烯系聚合物的制造方法得到。

[0088] (6)

[0089] 一种改性共轭二烯系聚合物组合物, 其含有:

[0090] 含有所述(5)所述的改性共轭二烯系聚合物 20 质量份以上的橡胶成分 100 质量份、和

[0091] 二氧化硅系无机填充剂 0.5 ~ 300 质量份。

[0092] (7)

[0093] 一种橡胶组合物,其是对所述(6)所述的改性共轭二烯系聚合物组合物进行交联处理而得到的。

[0094] (8)

[0095] 一种轮胎,其包含所述(7)所述的橡胶组合物。

[0096] 发明的效果

[0097] 根据本发明,能够提供一种在制成硫化物时低磁滞损耗性与抗湿滑性的平衡优异、具有实用上充分的耐摩耗性和破坏强度并且加工性也优异的改性共轭二烯系聚合物和其制造方法、以及改性共轭二烯系聚合物组合物。

具体实施方式

[0098] 下面,对本发明的具体实施方式(下文中简称为“本实施方式”)进行详细说明。以下的本实施方式是用于说明本发明的例示,并不将本发明限定于以下的内容。本发明可以在其要点的范围内适宜变形来实施。

[0099] (改性共轭二烯系聚合物的制造方法)

[0100] 本实施方式的改性共轭二烯系聚合物的制造方法具有下述工序:

[0101] 聚合工序,使用包含下述化学式(1)或(2)表示的分子内具有至少 1 个氮原子的化合物和有机锂化合物的聚合引发剂,将共轭二烯化合物聚合或将共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物共聚,由此得到具有活性末端的共轭二烯系聚合物;和

[0102] 改性工序,使所述共轭二烯系聚合物的活性末端与下述化学式(6)表示的改性剂反应。

[0103] [化学式 17]

[0104]

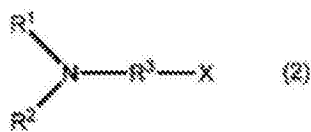


[0105] 所述式(1)中, R^1 和 R^2 可以相同也可以不同,是选自由碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、碳原子数为 3 ~ 14 的环烷基和碳原子数为 6 ~ 20 的芳烷基组成的组中的任意一种。

[0106] R^1 和 R^2 可以结合而与相邻的氮原子一起形成环状结构,该情况下, R^1 和 R^2 是总碳原子数为 5 ~ 12 的烃基,可以具有不饱和键,也可以具有支链结构。

[0107] [化学式 18]

[0108]



[0109] 所述式(2)中, R^1 和 R^2 与所述式(1)中的相同, R^3 是碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基

或式 (3) ~ (5) 中的任意一种, 所述 R^3 是碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基的情况下, X 为 Cl、Br、I 中的任意一种, 所述 R^3 是下述式 (3) ~ (5) 中的任意一种的情况下, X 为氢原子。

[0110] [化学式 19]

[0111]



[0112] [化学式 20]

[0113]



[0114] [化学式 21]

[0115]



[0116] [化学式 22]

[0117]



[0118] 式 (6) 中, $R^4 \sim R^7$ 各自独立地表示碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或碳原子数为 6 ~ 20 的芳基, R^8 表示碳原子数为 3 ~ 10 的亚烷基, R^9 表示碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基, m 为 1 或 2 的整数, n 为 2 或 3 的整数。

[0119] 构成利用本实施方式的改性共轭二烯系聚合物的制造方法得到的改性共轭二烯系聚合物的共轭二烯系聚合物是单一的共轭二烯化合物的聚合物或不同种类的共轭二烯化合物的聚合物、即共聚物或者共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物的共聚物。

[0120] (聚合工序)

[0121] 在聚合工序中, 使用包含上述化学式 (1) 或 (2) 表示的分子内具有至少 1 个氮原子的化合物和有机锂化合物的聚合引发剂, 将共轭二烯化合物聚合或将共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物共聚, 得到具有活性末端的共轭二烯系聚合物。

[0122] < 聚合引发剂 >

[0123] 本实施方式中, 使用包含分子内具有至少 1 个氮原子的化合物和有机锂化合物的特定的聚合引发剂。

[0124] 聚合引发剂包含通过分子内具有至少 1 个氮原子的化合物和有机锂化合物反应而得到的、后述式 (7) 或 (8) 表示的分子内具有至少 1 个氮原子的有机锂化合物, 也可以包含不具有氮的有机锂化合物。该式 (7) 或 (8) 表示的分子内具有至少 1 个氮原子的有机锂化合物可以预先在预定的反应器中制备, 也可以供给到用于进行后述的聚合或共聚的反应器中, 与聚合或共聚同时、或者在其之前使分子内具有至少 1 个氮原子的化合物与有机锂

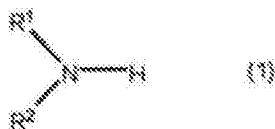
反应。

[0125] [分子内具有至少 1 个氮原子的化合物]

[0126] 作为分子内具有至少 1 个氮原子的化合物,使用下述式 (1)、(2) 表示的化合物。

[0127] [化学式 23]

[0128]



[0129] 所述式 (1) 中, R^1 和 R^2 可以相同也可以不同,是选自由碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、碳原子数为 3 ~ 14 的环烷基和碳原子数为 6 ~ 20 的芳烷基组成的组中的任意一种。

[0130] R^1 和 R^2 基包含但不限于例如甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、环丙基、环己基、3- 苯基 -1- 丙基、异丁基、癸基、庚基、苯基等各基团。

[0131] 作为所述式 (1) 表示的化合物,可以举出但不限于例如二甲胺、二乙胺、二丁胺、二丙胺、二庚胺、二己胺、二辛胺、二 -2- 乙基己胺、二癸胺、乙基丙胺、乙基丁胺、乙基苄胺、甲基苄乙胺等,若满足上述式 (1) 的条件则包含这些的类似物。

[0132] 从降低后述的改性共轭二烯系聚合物组合物的磁滞损耗、降低后述的改性共轭二烯系聚合物的难闻气味的观点来看,优选为二丁胺、二己胺。更优选为二丁胺。

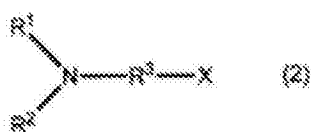
[0133] 所述式 (1) 中, R^1 和 R^2 基可以结合而与相邻的氮原子一起形成环状结构,该情况下, R^1 和 R^2 是总碳原子数为 5 ~ 12 的烃基,可以具有不饱和键,也可以具有支链结构。

[0134] R^1 和 R^2 基结合时,作为所述式 (1) 表示的化合物,例如,可以举出哌啶、六亚甲基亚胺、氮杂环辛烷、1, 3, 3- 三甲基 -6- 氮杂双环 [3. 2. 1] 辛烷、1, 2, 3, 6- 四氢吡啶等,不限于这些,若满足上述条件,则包含这些的类似物。

[0135] 从降低后述的改性共轭二烯系聚合物组合物的磁滞损耗、降低后述的改性共轭二烯系聚合物的难闻气味的观点来看,优选为哌啶、六亚甲基亚胺、氮杂环辛烷、1, 3, 3- 三甲基 -6- 氮杂双环 [3. 2. 1] 辛烷。更优选为哌啶、六亚甲基亚胺。

[0136] [化学式 24]

[0137]



[0138] 所述式 (2) 中, R^1 和 R^2 的定义与所述式 (1) 中的相同, R^3 是碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基或下述式 (3) ~ (5) 中的任意一种,所述 R^3 是碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基的情况下, X 为 Cl、Br、I 中的任意一种。

[0139] 从与炭黑、二氧化硅等无机填充剂的反应性和相互作用性的观点来看, R^3 的碳原子数优选为 2 ~ 16,更优选为 3 ~ 10。

[0140] 该情况下,作为所述式 (2) 表示的化合物,可以举出但不限于例如 3- 氯 - 二甲基丙烷 -1- 胺、3- 氯 - 二乙基丙烷 -1- 胺、3- 氯 - 二丁基丙烷 -1- 胺、3- 氯 - 二丙基丙烷 -1- 胺、3- 氯 - 二庚基丙烷 -1- 胺、3- 氯 - 二己基丙烷 -1- 胺、3- 氯 - 丙基 - 乙基己烷 -1- 胺、3- 氯 - 二癸基丙烷 -1- 胺、3- 氯 - 乙基丙烷 -1- 胺、3- 氯 - 乙基丁烷 -1- 胺、3- 氯 - 乙基丙

烷-1-胺、苄基-3-氯-乙基丙烷-1-胺、3-氯-乙基苄基丙烷-1-胺、3-氯-甲基苄基丙烷-1-胺、1-(3-氯丙基)哌啶、1-(3-氯丙基)六亚甲基亚胺、1-(3-氯丙基)氮杂环辛烷、6-(3-氯丙基)-1,3,3-三甲基-6-氮杂双环[3.2.1]辛烷、1-(3-氯丙基)-1,2,3,6-四氢吡啶、1-(3-溴丙基)六亚甲基亚胺、1-(3-碘丙基)六亚甲基亚胺、1-(3-氯丁基)六亚甲基亚胺、1-(3-氯戊基)六亚甲基亚胺、1-(3-氯己基)六亚甲基亚胺、1-(3-氯癸基)六亚甲基亚胺等,若满足上述条件,则包含这些的类似物。

[0141] 从与炭黑、二氧化硅等无机填充剂的反应性和相互作用性的观点来看,优选为3-氯-二丁基丙烷-1-胺、1-(3-氯丙基)六亚甲基亚胺,更优选为1-(3-氯丙基)哌啶、1-(3-氯丙基)六亚甲基亚胺。

[0142] 所述式(2)中, R^3 为下述式(3)~(5)中的任意一种时,X为氢原子。

[0143] [化学式 25]

[0144]



[0145] [化学式 26]

[0146]



[0147] [化学式 27]

[0148]



[0149] 该情况下,作为所述式(2)表示的化合物,可以举出但不限于例如N,N-二甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二乙基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二丁基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二丙基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二庚基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二己基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二辛基-2-丁烯基-1-胺、N,N-(二-2-乙基己基)-2-丁烯基-1-胺、N,N-二癸基-2-丁烯基-1-胺、N,N-乙基丙基-2-丁烯基-1-胺、N,N-乙基丁基-2-丁烯基-1-胺、N,N-乙基苄基-2-丁烯基-1-胺、N,N-甲基苄基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二甲基-2-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二乙基-2-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二丁基-2-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二丙基-2-甲基-2-丁烯基-1-胺、(N,N-二庚基-2-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二己基-2-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二甲基-3-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二乙基-3-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二丁基-3-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二丙基-3-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二庚基-3-甲基-2-丁烯基-1-胺、N,N-二己基-3-甲基-2-丁烯基-1-胺、1-(2-丁烯基)哌啶、1-(2-丁烯基)六亚甲基亚胺、1-(2-丁烯基)氮杂环辛烷、6-(2-丁烯基)-1,3,3-三甲基-6-氮杂双环[3.2.1]辛烷、1-(2-丁烯基)-1,2,3,6-四氢吡啶、(2-甲基-2-丁烯基)六亚甲基亚胺、(3-甲基-2-丁烯基)六亚甲基亚胺等,若满足上述条件,则包含这些的类似物。

[0150] 从降低后述的改性共轭二烯系聚合物组合物的磁滞损耗的观点来看,优选为

N, N-二丁基-2-丁烯基-1-胺、1-(2-丁烯基)六亚甲基亚胺,更优选为 1-(2-丁烯基)哌啶、1-(2-丁烯基)六亚甲基亚胺。

[0151] [有机锂化合物]

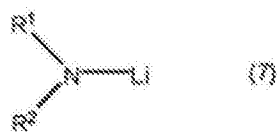
[0152] 作为有机锂化合物,可以举出但不限于例如正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、正丙基锂、异丙基锂等。

[0153] [分子内具有至少 1 个氮原子的有机锂化合物]

[0154] 作为上述通过分子内具有至少 1 个氮原子的化合物和所述有机锂化合物反应而得到的、分子内具有至少 1 个氮原子的有机锂化合物,为能够进行阴离子聚合的物质,可以使用下述式 (7)、(8) 表示的化合物。

[0155] [化学式 28]

[0156]



[0157] 所述式 (7) 中, R^1 和 R^2 可以相同也可以不同,是选自由碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、碳原子数为 3 ~ 14 的环烷基和碳原子数为 6 ~ 20 的芳烷基组成的组中的任意一种。

[0158] R^1 和 R^2 基包含但不限于例如甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、环丙基、环己基、3-苯基-1-丙基、异丁基、癸基、庚基、苯基等各基团。

[0159] 作为所述式 (7) 表示的化合物,可以举出但不限于例如二甲基氨基锂、二乙基氨基锂、二丁基氨基锂、二丙基氨基锂、二庚基氨基锂、二己基氨基锂、二辛基氨基锂、二-2-乙基己基氨基锂、二癸基氨基锂、乙基丙基氨基锂、乙基丁基氨基锂、乙基苄基氨基锂、甲基苄基氨基锂,若满足上述条件,则包含这些的类似物。

[0160] 从在溶剂中的可溶性及降低后述的改性共轭二烯系聚合物组合物的磁滞损耗的观点来看,优选为二丁基氨基锂、二己基氨基锂。更优选为二丁胺。

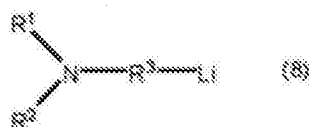
[0161] 所述式 (7) 中, R^1 和 R^2 基可以结合而与相邻的氮原子一起形成环状结构,该情况下, R^1 和 R^2 是总碳原子数为 5 ~ 12 的烃基,可以具有不饱和键,也可以具有支链结构。

[0162] R^1 和 R^2 基结合时,作为所述式 (7) 表示的化合物,可以举出但不限于例如哌啶锂、六亚甲基亚氨基锂、锂氮杂环辛烷、锂-1,3,3-三甲基-6-氮杂双环[3.2.1]辛烷、1,2,3,6-四氢吡啶锂等,若满足上述条件,则包含这些的类似物。

[0163] 从聚合引发剂在溶剂中的可溶性及降低后述的改性共轭二烯系聚合物的难闻气味的观点来看,优选为哌啶锂、六亚甲基亚氨基锂、锂氮杂环辛烷、锂-1,3,3-三甲基-6-氮杂双环[3.2.1]辛烷。更优选为哌啶锂、六亚甲基亚氨基锂。

[0164] [化学式 29]

[0165]



[0166] 所述式 (8) 中, R^1 和 R^2 可以相同也可以不同,是选自由碳原子数为 2 ~ 12 的烷基、碳原子数为 3 ~ 14 的环烷基和碳原子数为 6 ~ 20 的芳烷基组成的组中的任意一种。

[0167] R^3 表示碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基或下述式 (3) ~ (5) 中的任意一种。

[0168] [化学式 30]

[0169]



[0170] [化学式 31]

[0171]



[0172] [化学式 32]

[0173]



[0174] R^3 是碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基的情况下,从与炭黑、二氧化硅等无机填充剂的反应性和相互作用性的观点来看, R^3 的碳原子数优选为 2 ~ 16,更优选为 3 ~ 10。

[0175] R^3 是碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基的情况下,作为所述式 (8) 表示的化合物,可以举出但不限于例如 (3-(二甲基氨基)-丙基) 锂、(3-(二乙基氨基)-丙基) 锂、(3-(二丙基氨基)-丙基) 锂、(3-(二丁基氨基)-丙基) 锂、(3-(二戊基氨基)-丙基) 锂、(3-(二己基氨基)-丙基) 锂、(3-(二辛基氨基)-丙基) 锂、(3-(乙基己基氨基)-丙基) 锂、(3-(二癸基氨基)-丙基) 锂、(3-(乙基丙基氨基)-丙基) 锂、(3-(乙基丁基氨基)-丙基) 锂、(3-(乙基苄基氨基)-丙基) 锂、(3-(甲基苄基氨基)-丙基) 锂、(4-(二丁基氨基)-丁基) 锂、(5-(二丁基氨基)-戊基) 锂、(6-(二丁基氨基)-己基) 锂、(10-(二丁基氨基)-癸基) 锂,若满足上述条件,则包含这些的类似物。

[0176] 从与炭黑、二氧化硅等无机填充剂的反应性和相互作用性的观点来看,更优选为 (3-(二丁基氨基)-丙基) 锂。

[0177] R^3 是式 (3) ~ (5) 表示的任意一种时,作为所述式 (8) 表示的化合物,可以举出但不限于例如 (4-(二甲基氨基)-2-丁烯基) 锂、(4-(二乙基氨基)-2-丁烯基) 锂、(4-(二丙基氨基)-2-丁烯基) 锂、(4-(二庚基氨基)-2-丁烯基) 锂、(4-(二己基氨基)-2-丁烯基) 锂、(4-(二辛基氨基)-2-丁烯基) 锂、(4-(二-2-乙基己基氨基)-2-丁烯基) 锂、(4-(二癸基氨基)-2-丁烯基) 锂、(4-(乙基丙基氨基)-2-丁烯基) 锂、(4-(乙基丁基氨基)-2-丁烯基) 锂、(4-(乙基苄基氨基)-2-丁烯基) 锂、(4-(甲基苄基氨基)-2-丁烯基) 锂、(4-(二甲基氨基)-2-甲基-2-丁烯基) 锂、(4-(二乙基氨基)-2-甲基-2-丁烯基) 锂、(4-(二丁基氨基)-2-甲基-2-丁烯基) 锂、(4-(二丙基氨基)-2-甲基-2-丁烯基) 锂、(4-(二庚基氨基)-2-甲基-2-丁烯基) 锂、(4-(二己基氨基)-2-甲基-2-丁烯基) 锂、(4-(二甲基氨基)-3-甲基-2-丁烯基) 锂、(4-(二乙基氨基)-3-甲基-2-丁烯基) 锂、(4-(二丁基氨基)-3-甲基-2-丁烯基) 锂、(4-(二丙基氨基)-3-甲基-2-丁烯基) 锂、(4-(二庚基氨基)-3-甲基-2-丁烯基) 锂、(4-(二己基氨基)-3-甲基-2-丁烯基) 锂,若满足上述条件,则包含这些的类似物。

[0178] 从作为聚合引发剂的反应性的观点来看,优选为 4-(二甲基氨基)-2-丁烯基)锂、(4-(二乙基氨基)-2-丁烯基)锂、(4-(二丁基氨基)-2-丁烯基)锂,更优选为 (4-(二丁基氨基)-2-丁烯基)锂。

[0179] 所述式 (8) 中, R^1 和 R^2 基可以结合而与相邻的氮原子一起形成环状结构,该情况下, R^1 和 R^2 是总碳原子数为 5 ~ 12 的烃基,可以具有不饱和键,也可以具有支链结构。

[0180] R^1 和 R^2 基结合时,作为式 (8) 表示的化合物,可以举出但不限于例如 (3-(哌啶基)丙基)锂、(3-(六亚甲基亚氨基)丙基)锂、(3-(七亚甲基亚氨基)丙基)锂、(3-(八亚甲基亚氨基)丙基)锂、(3-(1,3,3-三甲基-6-氮杂双环[3.2.1]辛基)丙基)锂、(3-(1,2,3,6-四氢吡啶基)丙基)锂、(2-(六亚甲基亚氨基)乙基)锂、(4-(六亚甲基亚氨基)丁基)锂、(5-(六亚甲基亚氨基)戊基)锂、(6-(六亚甲基亚氨基)己基)锂、(10-(六亚甲基亚氨基)癸基)锂、(4-(哌啶基)-2-丁烯基)锂、(4-(六亚甲基亚氨基)-2-丁烯基)锂、(4-(七亚甲基亚氨基)-2-丁烯基)锂、(4-(八亚甲基亚氨基)-2-丁烯基)锂、(4-(1,3,3-三甲基-6-氮杂双环[3.2.1]辛基)-2-丁烯基)锂、(4-(1,2,3,6-四氢吡啶基)-2-丁烯基)锂、(4-(六亚甲基亚氨基)-2-甲基-2-丁烯基)锂、(4-(六亚甲基亚氨基)-3-甲基-2-丁烯基)锂,若满足上述条件,则包含这些的类似物。

[0181] 从与炭黑、二氧化硅等无机填充剂的反应性和相互作用性的观点来看,优选为 (3-(哌啶基)丙基)锂、(3-(六亚甲基亚氨基)丙基)锂、(3-(1,2,3,6-四氢吡啶基)丙基)锂、(4-(哌啶基)-2-丁烯基)锂、(4-(六亚甲基亚氨基)-2-丁烯基)锂,更优选为 (3-(哌啶基)丙基)锂、(4-(哌啶基)-2-丁烯基)锂、(3-(六亚甲基亚氨基)丙基)锂、(4-(六亚甲基亚氨基)-2-丁烯基)锂。

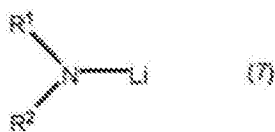
[0182] [分子内具有至少 1 个氮原子的有机锂化合物的制备方法]

[0183] 式 (7) 或 (8) 表示的分子内具有至少 1 个氮原子的有机锂化合物可以在上述聚合工序之前预先制备,制备方法可以适用现有公知的方法。

[0184] 下述式 (7) 表示的分子内具有至少 1 个氮原子的有机锂化合物例如通过使下述式 (1) 表示的化合物和有机锂化合物在烃溶剂中反应而得到。

[0185] [化学式 33]

[0186]

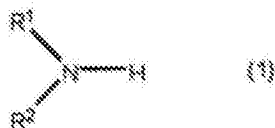


[0187] 所述式 (7) 中, R^1 和 R^2 可以相同也可以不同,是选自由碳原子数为 1 ~ 12 的烷基、碳原子数为 3 ~ 14 的环烷基和碳原子数为 6 ~ 20 的芳烷基组成的组中的任意一种。

[0188] R^1 和 R^2 可以结合而与相邻的氮原子一起形成环状结构,该情况下, R^1 和 R^2 是总碳原子数为 5 ~ 12 的烃基,可以具有不饱和键,也可以具有支链结构。

[0189] [化学式 34]

[0190]



[0191] R^1 和 R^2 的定义与所述式(7)中的相同。

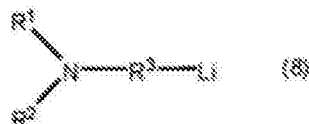
[0192] 作为所述烃溶剂,选择己烷、环己烷、苯等适当的溶剂即可。

[0193] 反应温度优选为 $0 \sim 80^\circ\text{C}$,从生产率的观点来看,优选为 $10 \sim 70^\circ\text{C}$ 。

[0194] 下述式(8)表示的分子内具有至少1个氮原子的有机锂化合物在 R^3 是碳原子数为 $1 \sim 20$ 的亚烷基的情况下,通过例如下述方式获得:使下述式(1)表示的胺和有机锂化合物在烃溶剂中反应,制备氨基锂化合物,使其与下述式(9)表示的二卤化烷反应,进而使有机锂化合物反应,从而获得。

[0195] [化学式 35]

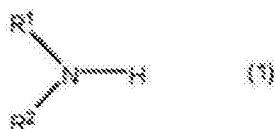
[0196]



[0197] 所述式(8)中, R^1 和 R^2 的定义与所述式(7)中的相同, R^3 是碳原子数为 $1 \sim 20$ 的亚烷基的情况下,X为Cl、Br、I中的任意一种。

[0198] [化学式 36]

[0199]



[0200] 所述式(1)中, R^1 和 R^2 的定义与所述式(7)中的相同。

[0201] [化学式 37]

[0202]



[0203] 所述式(9)中, X^1 、 X^2 为I、Br、Cl中的任意一种卤原子,并且相互不同。

[0204] 通过 X^1 、 X^2 为相互不同的卤原子,能够使反应性具有差异,利用该反应性的差异,首先使反应性高的卤素与氨基锂化合物反应,接着,使残留的卤素与有机锂化合物反应,从而得到所述式(8)的化合物。

[0205] R^3 是碳原子数为 $1 \sim 20$ 的亚烷基,优选碳原子数为 $2 \sim 16$ 的亚烷基,更优选碳原子数为 $3 \sim 10$ 的亚烷基。

[0206] 作为所述式(9)表示的化合物,可以举出但不限于例如1-溴-3-氯丙烷、1-溴-4-氯丁烷、1-溴-5-氯戊烷、1-溴-6-氯己烷、1-溴-10-氯癸烷、1-溴-3-碘丙烷、1-溴-4-碘丁烷、1-溴-5-碘戊烷、1-溴-6-碘己烷、1-溴-10-碘癸烷、1-氯-3-碘丙烷、1-氯-4-碘丁烷、1-氯-5-碘戊烷、1-氯-6-碘己烷、1-氯-10-碘癸烷。

[0207] 从反应性和安全性的观点来看,优选为1-溴-3-氯丙烷、1-溴-4-氯丁烷、1-溴-5-氯戊烷、1-溴-6-氯己烷、1-溴-10-氯癸烷,更优选为1-溴-3-氯丙烷、1-溴-4-氯丁烷、1-溴-6-氯己烷。

[0208] 使用所述式(1)、有机锂化合物、烃溶剂来制备氨基锂化合物时的反应温度优选为 $0 \sim 80^\circ\text{C}$,从生产率的观点来看,优选为 $10 \sim 70^\circ\text{C}$ 。

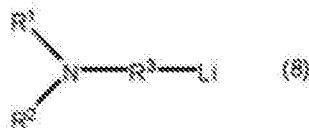
[0209] 使氨基锂化合物与所述式(9)表示的化合物反应时的反应温度优选为 $-78 \sim$

70℃,更优选为-50~50℃。之后使所得到的化合物与有机锂化合物反应时的反应温度优选为-78~70℃,更优选为-50~50℃。

[0210] 下述式(8)表示的分子内具有至少1个氮原子的有机锂化合物在 R^3 表示下述式(3)~(5)中的任意一种时,该式(8)的有机锂化合物可以通过以下的工序(I)~(IV)合成。

[0211] [化学式 38]

[0212]



[0213] 所述式(8)中, R^1 和 R^2 的定义与所述式(7)中的相同, R^3 表示下述式(3)~(5)中的任意一种。

[0214] [化学式 39]

[0215]



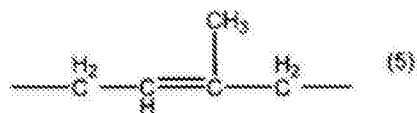
[0216] [化学式 40]

[0217]



[0218] [化学式 41]

[0219]



[0220] (I) 使上述式(1)表示的分子内具有至少1个氮原子的化合物和有机锂化合物在烃溶剂中反应,合成氨基锂化合物。

[0221] (II) 在烃溶剂中,使所得到的氨基锂化合物与丁二烯或者异戊二烯反应。

[0222] (III) 加入醇使锂失活,对所得到的产物进行减压蒸馏。

[0223] (IV) 使蒸馏得到的产物与有机锂化合物在烃溶剂中反应。

[0224] 使用所述式(1)表示的化合物、有机锂化合物、烃溶剂来制备氨基锂化合物的工序(I)的反应温度优选为0~80℃,从生产率的观点来看,优选为10~70℃。

[0225] 醇可以使用公知的材料,优选为低分子量的物质,例如优选为甲醇、乙醇、异丙醇等,更优选为乙醇。

[0226] 工序(IV)的反应温度优选为0~80℃,更优选为10~70℃。

[0227] 在制备所述式(7)或(8)表示的分子内具有至少1个氮原子的有机锂化合物时,可以向体系内添加极性化合物。由此,能够得到促进所述分子内具有至少1个氮原子的锂化合物的生成及在烃溶剂中的可溶化效果。

[0228] 作为极性化合物,可以举出叔单胺、叔二胺、链状醚或环状醚等。

[0229] 作为所述叔单胺,可以举出但不限于例如三甲胺、三乙胺、甲基二乙胺、1,1-二甲氧基三甲胺、1,1-二乙氧基三甲胺、1,1-二乙氧基三乙胺、N,N-二甲基甲酰胺二异丙基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二环己基缩醛等化合物。

[0230] 作为所述叔二胺,可以举出但不限于例如N,N,N',N'-四甲基二氨基甲烷、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丙二胺、N,N,N',N'-四甲基二氨基丁烷、N,N,N',N'-四甲基二氨基戊烷、N,N,N',N'-四甲基己二胺、二哌啶基戊烷、二哌啶基乙烷等化合物。

[0231] 作为所述链状醚,可以举出但不限于例如二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙烯二甲醚。

[0232] 作为所述环状醚,可以举出但不限于例如四氢呋喃、双(2-四氢呋喃基)乙烷、2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷、1,1-双(2-四氢呋喃基)乙烷、2,2-双(2-四氢呋喃基)丁烷、2,2-双(5-甲基-2-四氢呋喃基)丙烷、2,2-双(3,4,5-三甲基-2-四氢呋喃基)丙烷等化合物。

[0233] 在所述极性化合物中,从促进式(7)或(8)的分子内具有至少1个氮原子的锂化合物的生成及在烃中的可溶化效果的观点来看,优选为作为叔单胺的三甲胺、三乙胺、作为叔二胺的N,N,N',N'-四甲基乙二胺和作为环状醚的四氢呋喃、2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷。

[0234] 所述极性化合物可以单独仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0235] 另外,在制备所述式(7)或(8)表示的分子内具有至少1个氮原子的有机锂化合物时添加极性化合物的情况下,相对于制备时使用的所述溶剂,优选在30~50,000ppm的范围内添加,更优选在200~20,000ppm的范围内添加。

[0236] 为了充分体现促进反应及在溶剂中的可溶化的效果,优选添加30ppm以上,若考虑确保在之后的聚合工序中的微结构调整的自由度及与回收聚合后的溶剂进行精制的工序中的聚合溶剂的分离,则优选添加50,000ppm以下。

[0237] <聚合或共聚>

[0238] 改性前的共轭二烯系聚合物通过下述方式获得:使用包含上述式(1)或(2)表示的分子内具有至少1个氮原子的化合物和有机锂化合物的聚合引发剂,将共轭二烯化合物聚合,或者将共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物共聚。需要说明的是,上述聚合引发剂中可以包含不具有氮的有机锂化合物。

[0239] 在聚合工序中,可以预先在规定的反应器中制备式(7)或(8)表示的分子内具有至少1个氮原子的有机锂化合物,供给到进行共轭二烯化合物的聚合、或者共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物的共聚的反应器中进行聚合反应;也可以在用于进行后述的聚合或共聚的反应器中制备式(7)或(8)表示的分子内具有至少1个氮原子的有机锂化合物,之后,向该反应器供给规定的单体类(共轭二烯化合物、芳香族乙烯基化合物)来进行聚合或共聚反应;还可以在用于进行后述的聚合或共聚的反应器中同时进行聚合引发剂的制备和单体类的聚合或共聚。

[0240] 在使用上述的式(7)或(8)表示的分子内具有至少1个氮原子的有机锂化合物的情况下,聚合引发剂可以仅为1种,也可以为2种以上的混合物。

[0241] 另外,共轭二烯系聚合物的聚合可以通过分批式、或者在1个反应器或连结了2个

以上反应器的连续式等聚合方式进行。

[0242] [共轭二烯系化合物]

[0243] 作为共轭二烯化合物,只要是能够聚合的单体,则没有特别限定,可以举出例如1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、1,3-庚二烯、1,3-己二烯等。

[0244] 这些之中,从工业获得的容易性的观点来看,优选为1,3-丁二烯、异戊二烯。这些可以仅使用一种,也可以合用两种以上。

[0245] 若聚合工序中使用的共轭二烯化合物中含有丙二烯(allene)类、乙炔类等作为杂质,则有可能抑制后述的改性反应。因此,这些杂质的含量浓度(质量)的合计优选为200ppm以下,更优选为100ppm以下,进一步优选为50ppm以下。作为丙二烯(allene)类,可以举出例如丙二烯(propadiene)、1,2-丁二烯等。作为乙炔类,可以举出例如乙基乙炔、乙烯基乙炔等。

[0246] [芳香族乙烯基化合物]

[0247] 作为芳香族乙烯基化合物,只要是能够与共轭二烯化合物共聚的单体,则没有特别限定,例如,可以举出苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基乙基苯、乙烯基二甲苯、乙烯基萘、二苯基乙烯等。

[0248] 这些之中,从工业获得的容易性的观点来看,优选为苯乙烯。这些可以仅使用一种,也可以合用两种以上。

[0249] [多官能芳香族乙烯基化合物]

[0250] 在改性前的共轭二烯系聚合物的聚合工序中,可以与共轭二烯化合物、芳香族乙烯基化合物同时使用多官能芳香族乙烯基化合物,或者在聚合途中使用多官能芳香族乙烯基化合物。由此,能够控制分子链的支化,防止冷流。

[0251] 作为多官能芳香族乙烯基化合物,可以举出二乙烯基苯等。

[0252] [溶剂]

[0253] 共轭二烯系聚合物的聚合反应优选在溶剂中进行。

[0254] 作为溶剂,可以举出但不限于例如饱和烃、芳香族烃等烃系溶剂。具体来说,可以举出丁烷、戊烷、己烷、庚烷等脂肪族烃;环戊烷、环己烷、甲基环戊烷、甲基环己烷等脂环族烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃以及由这些的混合物构成的烃等。

[0255] [原材料中的杂质的处理]

[0256] 对于上述的共轭二烯化合物、芳香族乙烯基化合物和聚合溶剂,在将它们分别单独或者将它们的混合液预先供给到聚合反应之前,可以使有机金属化合物与作为杂质的丙二烯类和乙炔类反应来进行杂质的处理。由此,能够防止所述杂质对聚合的抑制,聚合物的活性末端量成为高浓度,能够实现更锐利的分子量分布,进而具有实现高改性率的倾向,因此优选。

[0257] [极性化合物]

[0258] 在共轭二烯系聚合物的聚合反应中,可以添加极性化合物。

[0259] 能够使芳香族乙烯基化合物与共轭二烯化合物无规共聚,还能够作为用于控制共轭二烯部的微结构的乙烯基化剂使用。另外,对聚合速度的改善等也有效果。

[0260] 作为极性化合物,没有特别限定,例如,可以举出四氢呋喃、二乙醚、二噁烷、乙二

醇二甲醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二丁醚、二甲氧基苯、2, 2- 双 (2- 四氢呋喃基) 丙烷等醚类 ; 四甲基乙二胺、二哌啶基乙烷、三甲胺、三乙胺、吡啶、奎宁环等叔胺化合物 ; 叔戊醇钾、叔丁醇钾、叔丁醇钠、戊醇钠等碱金属醇盐化合物 ; 三苯基膦等膦化合物等。

[0261] 这些极性化合物可以分别单独使用,也可以将 2 种以上组合使用。

[0262] 对极性化合物的用量没有特别限定,可以根据目的等选择。通常,相对于 1 摩尔聚合引发剂优选为 0.01 ~ 100 摩尔。

[0263] 作为聚合物共轭二烯部分的微结构的调节剂,这样的极性化合物 (乙烯基化剂) 可以根据所期望的乙烯基结合量而适量使用。大部分极性化合物同时在共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物的共聚中具有有效的无规化效果,能够用作芳香族乙烯基化合物的分布的调整剂和苯乙烯嵌段量的调整剂。作为使共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物无规化的方法,可以使用例如日本特开昭 59-140211 号公报中记载的、在共聚途中断断续续地添加 1, 3- 丁二烯的一部分的方法。

[0264] [聚合温度]

[0265] 聚合温度只要是活性阴离子聚合进行的温度即可,没有特别限定,从生产率的观点来看,优选为 0℃ 以上,从充分确保聚合结束后改性剂相对于活性末端的反应量的观点来看,优选为 120℃ 以下。

[0266] < 共轭二烯系聚合物的聚合形态 >

[0267] 本实施方式中,共轭二烯系聚合物优选如下获得 : 将上述的式 (7) 或 (8) 表示的分子内具有至少 1 个氮原子的有机锂化合物作为聚合引发剂,通过阴离子聚合反应生长来获得。特别是,共轭二烯系聚合物更优选为具有通过基于活性阴离子聚合的生长反应所得到的活性末端的聚合物。由此,能够得到高改性率的改性共轭二烯系聚合物。

[0268] < 加氢 >

[0269] 通过在惰性溶剂中将由上述聚合工序得到的共轭二烯系聚合物进一步氢化,能够将双键的全部或部分转换为饱和烃。该情况下,耐热性、耐候性提高,能够防止在高温下加工时制品的劣化。其结果,在汽车用途等各种用途中能够发挥更优异的性能。

[0270] 更具体来说,基于共轭二烯化合物的不饱和双键的氢化率 (即 “加氢率”) 可以根据目的任意选择,没有特别限定。

[0271] 在用作硫化橡胶时,优选残存有一部分共轭二烯部的双键。从上述观点来看,聚合物中的共轭二烯部的加氢率优选为 3 ~ 70%,更优选为 5 ~ 65%,进一步优选为 10 ~ 60%。

[0272] 需要说明的是,关于共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物的共聚物中的基于芳香族乙烯基化合物的芳香族双键的加氢率,没有特别限定,优选为 50% 以下,更优选为 30% 以下,进一步优选为 20% 以下。加氢率可以利用核磁共振装置 (NMR) 求出。

[0273] 作为氢化的方法,没有特别限定,可以利用公知的方法。

[0274] 作为特别适合的氢化方法,可以举出通过在催化剂的存在下将气态氢注入至聚合物溶液的方法来进行氢化的方法。

[0275] 作为催化剂,可以举出将贵金属负载于多孔质无机物质而得到的催化剂等非均相催化剂 ; 使镍、钴等的盐可溶化后,与有机铝等反应而得到的催化剂 ; 使用了二茂钛等茂金属的催化剂等均相催化剂 ; 等等。这些之中,从能够选择温和的氢化条件的观点来看,特别

优选二茂钛催化剂。另外,芳香族基团的氢化可以通过使用负载有贵金属的催化剂来进行。

[0276] 作为氢化催化剂的具体例,可以举出(1)在碳、二氧化硅、氧化铝、硅藻土等上负载有 Ni、Pt、Pd、Ru 等金属的负载型非均相加氢催化剂;(2)使用了 Ni、Co、Fe、Cr 等的有机酸盐或乙酰丙酮盐等过渡金属盐与有机铝等还原剂的所谓的齐格勒型加氢催化剂;(3)Ti、Ru、Rh、Zr 等的有机金属化合物等所谓的有机金属络合物;等等。例如,作为氢化催化剂,可以使用日本特公昭 42-8704 号公报、日本特公昭 43-6636 号公报、日本特公昭 63-4841 号公报、日本特公平 1-37970 号公报、日本特公平 1-53851 号公报、日本特公平 2-9041 号公报、日本特开平 8-109219 号公报中记载的氢化催化剂。作为优选的氢化催化剂,可以举出二茂钛化合物与还原性有机金属化合物的反应混合物。

[0277] < 共轭二烯系聚合物的微结构、特性 >

[0278] [结合共轭二烯量]

[0279] 对通过聚合工序得到的共轭二烯系聚合物中的结合共轭二烯量没有特别限定,优选为 50 ~ 100 质量 %,更优选为 60 ~ 80 质量 %。

[0280] [结合芳香族乙烯基量]

[0281] 另外,对通过聚合工序得到的共轭二烯系聚合物中的结合芳香族乙烯基量没有特别限定,优选为 0 ~ 50 质量 %,更优选为 20 ~ 40 质量 %。

[0282] 若结合共轭二烯量和结合芳香族乙烯基量在上述范围,则能够得到低磁滞损耗性与抗湿滑性的平衡更优异、耐摩耗性和破坏强度也令人满意的硫化物。

[0283] 此处,结合芳香族乙烯基量可以利用苯基的紫外吸光来测定,还可以由此求出结合共轭二烯量。具体来说,可以利用后述的实施例的方法来测定。

[0284] [乙烯基结合量]

[0285] 另外,对共轭二烯结合单元中的乙烯基结合量没有特别限定,优选为 10 ~ 75 摩尔 %,更优选为 25 ~ 65 摩尔 %。

[0286] 若乙烯基结合量在上述范围,则能够得到低磁滞损耗性与抗湿滑性的平衡更优异、耐摩耗性和破坏强度也令人满意的硫化物。

[0287] 此处,在改性共轭二烯系聚合物为丁二烯与苯乙烯的共聚物的情况下,可以利用 Hampton 的方法(R. R. Hampton, Analytical Chemistry, 21, 923(1949))求出丁二烯结合单元中的乙烯基结合量(1, 2-结合量)。

[0288] [聚合物结构]

[0289] 共轭二烯系聚合物可以为无规共聚物,也可以为嵌段共聚物。作为无规共聚物,例如,可以举出丁二烯-异戊二烯无规共聚物、丁二烯-苯乙烯无规共聚物、异戊二烯-苯乙烯无规共聚物、丁二烯-异戊二烯-苯乙烯无规共聚物等。

[0290] 作为共聚物链中的各单体的组成分布,没有特别限定,例如,可以举出统计上近似于无规组成的完全无规共聚物、组成以锥状分布的锥状(梯度)无规共聚物等。共轭二烯的结合形式、即 1, 4-结合或 1, 2-结合等组成可以是均匀的,也可以具有分布。

[0291] 作为嵌段共聚物,例如,可以举出由 2 个嵌段构成的 2 型嵌段共聚物、由 3 个嵌段构成的 3 型嵌段共聚物、由 4 个嵌段构成的 4 型嵌段共聚物等。例如,将由苯乙烯等芳香族乙烯基化合物构成的嵌段表示为 S,将由丁二烯、异戊二烯等共轭二烯化合物构成的嵌段和/或由芳香族乙烯基化合物与共轭二烯化合物的共聚物构成的嵌段表示为 B 时,可以表示

为 2 型嵌段共聚物 S-B、3 型嵌段共聚物 S-B-S、4 型嵌段共聚物 S-B-S-B 等。

[0292] 在上式中,各嵌段的分界并不一定需要明确区别。例如,嵌段 B 为芳香族乙烯基化合物与共轭二烯化合物的共聚物时,嵌段 B 中的芳香族乙烯基化合物可以均匀地分布,或者也可以锥状分布。另外,在嵌段 B 中,芳香族乙烯基化合物均匀分布的部分和 / 或锥状分布的部分可以各自共存 2 个以上。而且,在嵌段 B 中,芳香族乙烯基化合物含量不同的链段可以共存 2 个以上。在共聚物中,嵌段 S、嵌段 B 各自存在 2 个以上时,它们的分子量和组成等结构可以相同,也可以不同。

[0293] [共轭二烯系聚合物的玻璃化转变温度]

[0294] 微结构(上述改性共轭二烯系共聚物中的各结合量)在上述范围、并且共聚物的玻璃化转变温度在 $-45^{\circ}\text{C} \sim -15^{\circ}\text{C}$ 的范围时,能够得到低磁滞损耗性与抗湿滑性的平衡更优异的硫化物。关于玻璃化转变温度,可以根据 ISO22768:2006 一边在规定的温度范围升温一边记录 DSC 曲线,将 DSC 微分曲线的峰顶(拐点)作为玻璃化转变温度。

[0295] [共轭二烯系聚合物的芳香族乙烯基的链]

[0296] 本实施方式的共轭二烯系聚合物为共轭二烯-芳香族乙烯基共聚物时,优选 30 个以上芳香族乙烯基单元的链的嵌段的数量少或者没有。具体来说,共聚物为丁二烯-苯乙烯共聚物时,利用 Kolthoff 的方法(I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) 所述的方法)来分解聚合物,并对不溶于甲醇的聚苯乙烯量进行分析,在该公知的方法中,相对于聚合物的总量,30 个以上芳香族乙烯基单元的链的嵌段优选为 5 质量% 以下,更优选为 3 质量% 以下。

[0297] (改性工序)

[0298] 在改性工序中,使通过上述聚合工序得到的共轭二烯系聚合物的活性末端与下述式(6)表示的化合物(改性剂)反应,得到改性共轭二烯系聚合物。

[0299] [化学式 42]

[0300]



[0301] 所述式(6)中, $R^1 \sim R^7$ 各自独立地表示碳原子数为 1 ~ 20 的烷基或碳原子数为 6 ~ 20 的芳基, R^8 表示碳原子数为 3 ~ 10 的亚烷基, R^9 表示碳原子数为 1 ~ 20 的亚烷基, m 为 1 或 2 的整数, n 为 2 或 3 的整数。

[0302] 在所述式(6)表示的化合物(改性剂)中,优选 m 为 2、 n 为 3。由此,改性剂的官能团与二氧化硅等无机填充剂的反应性增加,制成硫化物时的省油耗性能、湿抓地性能的平衡提高,另外,还能够实现加工性的提高。

[0303] 作为所述式(6)表示的改性剂,可以举出但不限于例如 2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2,2-二乙氧基-1-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2,2-二甲氧基-1-(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)-1-氮杂-2-硅杂环己烷、2,2-二甲氧基-1-(5-三甲氧基甲硅烷基戊基)-1-氮杂-2-硅杂环庚烷、2,2-二甲氧基-1-(3-二甲氧基甲基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2,2-二乙氧基-1-(3-二乙氧基乙基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2-甲氧基-2-甲

基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2-乙氧基-2-乙基-1-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2-甲氧基-2-甲基-1-(3-二甲氧基甲基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2-乙氧基-2-乙基-1-(3-二乙氧基乙基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷等。

[0304] 这些之中,从改性剂的官能团与二氧化硅等无机填充剂的反应性和相互作用性的观点及加工性的观点来看,优选m为2、n为3的物质。具体来说,优选为2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2,2-二乙氧基-1-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷。

[0305] 关于使上述改性剂与聚合活性末端反应时的反应温度、反应时间等,没有特别限定,优选在0~120℃反应30秒以上。

[0306] 关于上述改性剂,与上述式(6)表示的化合物中的甲硅烷基结合的烷氧基的总摩尔数优选为构成上述聚合引发剂的锂的摩尔数的0.6~3倍的范围,更优选为0.8~2.5倍的范围,进一步优选为0.8~2倍的范围。

[0307] 从在改性共轭二烯系聚合物中得到充分的改性率的观点来看,优选为0.6倍以上,除了为了改善加工性而优选使聚合物末端彼此偶联从而得到分支状聚合物成分以外,从改性剂的成本的观点来看,优选为3倍以下。

[0308] 本实施方式的改性共轭二烯系聚合物的制造方法中,在进行了上述改性工序后,根据需要可以在改性共轭二烯系聚合物的溶液中添加失活剂、中和剂等。

[0309] 作为失活剂,没有特别限定,例如,可以举出水、甲醇、乙醇、异丙醇等醇等。

[0310] 作为中和剂,没有特别限定,例如,可以举出硬脂酸、油酸、新癸酸等羧酸;无机酸的水溶液、二氧化碳气体等。

[0311] (脱溶剂工序)

[0312] 作为由聚合物溶液获得本实施方式的改性共轭二烯系聚合物的方法,可以使用公知的方法。例如,可以举出利用汽提等将溶剂分离之后,将改性共轭二烯系聚合物过滤分离,进一步对其进行脱水和干燥,从而获得改性共轭二烯系聚合物的方法;通过闪蒸罐进行浓缩,进而用排气挤出机等脱挥的方法;利用滚筒干燥机等直接脱挥的方法;等等。

[0313] (改性共轭二烯系聚合物)

[0314] (结构)

[0315] 在上述改性工序中,只要通过聚合工序得到的共轭二烯系共聚物的活性末端与上述式(6)表示的改性剂反应,从而得到改性共轭二烯系聚合物即可,对于其作用进行了如下推测。

[0316] 例如,使用2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷等具有环状结构的氮杂硅烷化合物作为改性剂的情况下,共轭二烯系聚合物的活性末端与改性剂的烷氧基甲硅烷基或Si-N键部分反应,从而形成共轭二烯系聚合物末端和Si的结合(参照下述式(10))。

[0317] 例如,4摩尔的共轭二烯系聚合物活性末端与1摩尔的改性剂反应的情况下,可以得到如下述式(10)所示那样的4个分子链偶联的形态的改性共轭二烯系聚合物。

[0318] 进一步,通过与醇、水等的反应,形成了仲氨基。

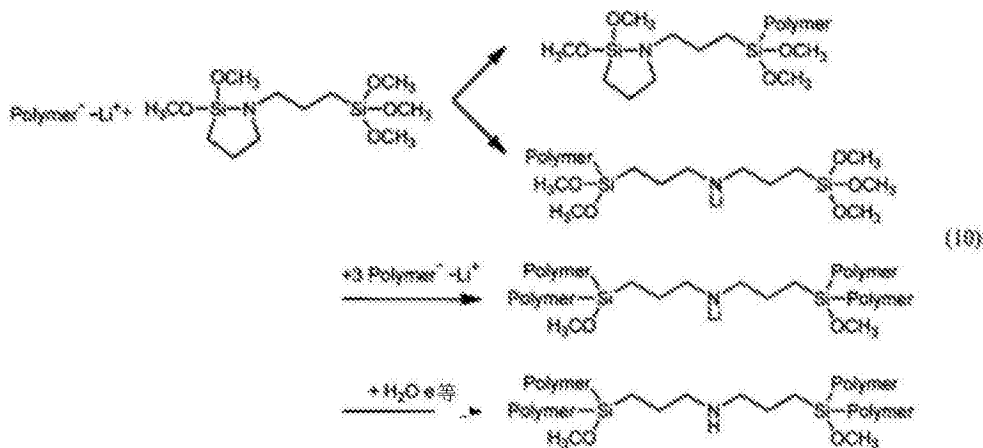
[0319] 据认为,通过使用所述具有仲胺基和烷氧基甲硅烷基的改性共轭二烯系聚合物,

制成硫化物时的低磁滞损耗性与抗湿滑性的平衡性优异,并且能够赋予实用上充分的耐磨耗性和破坏强度,同时也能够体现出优异的加工性。

[0320] 需要说明的是,本实施方式的作用不限于上述例子。

[0321] [化学式 43]

[0322]



[0323] 注: Polymer 是指聚合物。

[0324] 上述改性工序中得到的改性共轭二烯系聚合物在起始端具有含氮原子的官能团时,通过使用该改性共轭二烯系聚合物,在制成硫化物时,省油耗性能与抗湿滑性的平衡优异,并且耐磨耗性、加工性优异。

[0325] 另外,上述改性工序中得到的改性共轭二烯系聚合物具有 1 个仲氨基和至少 1 个烷氧基甲硅烷基时,通过使用该改性共轭二烯系聚合物,制成硫化物时的低磁滞损耗性与抗湿滑性的平衡性优异,并且能够赋予实用上充分的耐磨耗性和破坏强度,同时也能够体现出优异的加工性。

[0326] 此外,上述改性工序中得到的改性共轭二烯系聚合物具有 1~6 分支的结构时,该改性共轭二烯系聚合物和该聚合物组合物的加工性优异,从所述观点来看,更优选具有 1~4 分支的结构。

[0327] <具有官能团成分的聚合物的量(改性率)>

[0328] 改性工序中,从在制成硫化物时低磁滞损耗性与抗湿滑性的平衡优异、并且具有实用上充分的耐磨耗性和破坏强度的观点来看,对于具有官能团成分的聚合物(至少对单末端进行了改性的聚合物)的比例(改性率),优选制造改性共轭二烯系聚合物以使其成为含有该比例优选为 50 质量%以上、更优选为 80 质量%以上、进一步优选为 90 质量%以上、更进一步优选为含有 95 质量%的聚合物。

[0329] 利用本实施方式的改性共轭二烯系聚合物的制造方法得到的改性共轭二烯系聚合物中的改性率是指通过使用了二氧化硅颗粒填充柱的凝胶渗透色谱法(GPC)测定的柱上的吸附量所求出的、即具有官能团成分的聚合物的比例。测定改性率的时机是在改性工序后使活性末端失活之后。

[0330] 作为具有官能团成分的聚合物的定量方法,可以利用能够分离含有官能团的改性成分和非改性成分的色谱法来测定。作为使用了该色谱法的方法,可以举出下述方法:使用将吸附官能团成分的二氧化硅等极性物质作为填充剂的 GPC 柱,将非吸附成分的内标用于

比较来进行定量。

[0331] < 改性共轭二烯系聚合物的分子量 >

[0332] 从加工性和后述的改性共轭二烯系聚合物组合物的拉伸特性等性能的观点来看,本实施方式的改性共轭二烯系聚合物的分子量(重均分子量:聚苯乙烯换算)优选为 3 万~200 万。更优选为 5 万~150 万。

[0333] 另外,从加工性和后述的改性共轭二烯系聚合物组合物的磁滞损耗降低的观点来看,分子量分布(重均分子量/数均分子量)优选为 1.0~3.0,更优选为 1.1~2.0。

[0334] 重均分子量例如可以使用连接了 3 根以聚苯乙烯系凝胶作为填充剂的柱的 GPC 来测定色谱图,通过使用了标准聚苯乙烯的校正曲线来计算求出分子量。

[0335] 具体来说,可以使用四氢呋喃(THF)作为洗脱液,使用保护柱:东曹 TSKguardcolumn HHR-H;柱:东曹 TSKgel G6000HHR、TSKgel G5000HHR、TSKgel G4000HHR 作为柱,在烘箱温度为 40℃、THF 流量为 1.0mL/分钟 的条件下,使用东曹制造的 HLC8020(检测器:RI)进行测定。

[0336] 相对于 20mL 的 THF,在分子量分布窄的聚合物(1 以上且小于 1.8)的情况下溶解 10mg 试样,在分子量分布宽的聚合物(1.8 以上)的情况下溶解 20mg 试样,注入 20 μ L 进行测定是适宜的。

[0337] (添加物)

[0338] < 橡胶用稳定剂 >

[0339] 另外,从防止在聚合后产生凝胶的观点或提高加工时的稳定性的观点来看,本实施方式的改性共轭二烯系聚合物优选添加橡胶用稳定剂。

[0340] 对橡胶用稳定剂没有特别限定,可以使用公知的物质,例如,优选为 2,6-二叔丁基-4-羟基甲苯(BHT)、3-(4'-羟基-3',5'-二叔丁基苯酚)丙酸正十八烷醇酯、2-甲基-4,6-双[(辛基硫)甲基]苯酚等抗氧化剂。

[0341] < 填充油 >

[0342] 另外,为了进一步改善本实施方式的改性共轭二烯系聚合物的加工性,根据需要可以向改性共轭二烯系共聚物中添加填充油。

[0343] 作为向改性共轭二烯系聚合物中添加填充油的方法,没有特别限定,优选为下述方法:将填充油添加至聚合物溶液中,进行混合,形成充油共聚物溶液后进行脱溶剂。

[0344] 作为填充油,可以举出但不限于例如芳香油、环烷油、石蜡油等。这些之中,从环境安全上的观点或防止泄油以及湿抓地特性的观点来看,优选为基于 IP346 法得到的多环芳香族(PCA)成分为 3 质量%以下的替代芳香油。

[0345] 作为替代芳香油,可以举出 Kautschuk Gimmi Kunststoffe52(12)799(1999)中所示的 TDAE(Treated Distillate Aromatic Extracts)、MES(Mild Extraction Solvate)等,除此之外还可以举出 RAE(ResidualAromatic Extracts)等。

[0346] 对填充油的添加量没有特别限定,相对于改性共轭二烯系聚合物 100 质量份,填充油通常为 10~60 质量份、优选为 20~37.5 质量份。

[0347] (改性共轭二烯系聚合物组合物)

[0348] 本实施方式的改性共轭二烯系聚合物组合物含有:包含上述本实施方式的改性共轭二烯系聚合物 20 质量份以上的橡胶成分 100 质量份、和二氧化硅系无机填充剂 0.5~

300 质量份。

[0349] (橡胶成分)

[0350] 作为所述橡胶成分,可以将本实施方式的改性共轭二烯系聚合物以外的橡胶状聚合物与本实施方式的改性共轭二烯系聚合物组合使用。

[0351] 作为本实施方式的改性共轭二烯系聚合物以外的橡胶状聚合物,没有特别限定,例如,可以举出共轭二烯系聚合物或其氢化物、共轭二烯系化合物与乙烯基芳香族化合物的无规共聚物或其氢化物、共轭二烯系化合物与乙烯基芳香族化合物的嵌段共聚物或其氢化物、非二烯系聚合物、天然橡胶等。

[0352] 具体来说,可以举出丁二烯橡胶或其氢化物、异戊二烯橡胶或其氢化物、苯乙烯-丁二烯橡胶或其氢化物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物或其氢化物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物或其氢化物等苯乙烯系弹性体、丙烯腈-丁二烯橡胶或其氢化物等。

[0353] 另外,作为非二烯系聚合物,可以举出乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、乙烯-丁烯-二烯橡胶、乙烯-丁烯橡胶、乙烯-己烯橡胶、乙烯-辛烯橡胶等烯烃系弹性体、丁基橡胶、溴化丁基橡胶、丙烯酸橡胶、氟橡胶、硅橡胶、氯化聚乙烯橡胶、环氧氯丙烷橡胶、 α 、 β -不饱和腈-丙烯酸酯-共轭二烯共聚橡胶、聚氨酯橡胶、多硫化橡胶等。

[0354] 上述的各种橡胶状聚合物可以是赋予了羟基或氨基等具有极性的官能团的改性橡胶。另外,从性能与加工特性的平衡的观点来看,其重均分子量优选为 2,000 ~ 2,000,000,更优选为 5,000 ~ 1,500,000。另外,也可以使用低分子量的所谓液态橡胶。这些橡胶状聚合物可以单独使用,也可以将 2 种以上组合使用。

[0355] 在所述橡胶成分中包含本实施方式的改性共轭二烯系聚合物和上述橡胶状聚合物时,这些的混配比例(质量比)以改性共轭二烯系聚合物/橡胶状聚合物计,优选为 20/80 ~ 100/0,更优选为 30/70 ~ 90/10,进一步优选为 50/50 ~ 80/20。若改性共轭二烯系聚合物/橡胶状聚合物的混配比例在上述范围,则能够得到低磁滞损耗性与抗湿滑性的平衡更优异、耐摩耗性和破坏强度也更令人满意的硫化物。

[0356] (二氧化硅系无机填充剂)

[0357] 通过在本实施方式的改性共轭二烯系聚合物中分散二氧化硅系无机填充剂,在制成硫化物时,低磁滞损耗性与抗湿滑性的平衡优异,并且具有实用上充分的耐摩耗性和破坏强度,能够赋予优异的加工性。

[0358] 作为二氧化硅系无机填充剂,没有特别限定,可以使用公知的二氧化硅系无机填充剂,优选为包含 SiO_2 或 Si_3Al 作为结构单元的固体颗粒,更优选为以 SiO_2 或 Si_3Al 作为结构单元的主要成分的固体颗粒。

[0359] 此处,主要成分是指在二氧化硅系无机填充剂中含有 50 质量%以上、优选为 70 质量%以上、更优选为 80 质量%以上的成分。

[0360] 作为二氧化硅系无机填充剂,可以举出但不限于例如二氧化硅、粘土、滑石、云母、硅藻土、硅灰石、蒙脱土、沸石、玻璃纤维等无机纤维状物质等。

[0361] 另外,还可以使用对表面进行了疏水化的二氧化硅系无机填充剂、二氧化硅系无机填充剂与二氧化硅系以外的无机填充剂的混合物。

[0362] 这些之中,从强度和耐摩耗性等观点来看,优选为二氧化硅和玻璃纤维,更优选为二氧化硅。

[0363] 作为二氧化硅,可以举出干式二氧化硅、湿式二氧化硅、合成硅酸盐二氧化硅等。这些之中,从破坏特性的改善效果和抗湿滑性的平衡优异的观点来看,优选为湿式二氧化硅,在改性共轭二烯系聚合物组合物中,从得到实用上良好的耐摩耗性和破坏特性的观点来看,二氧化硅系无机填充剂的利用 BET 吸附法求出的氮吸附比表面积优选为 $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$,更优选为 $170 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

[0364] 另外,根据需要,可以将比表面积较小(例如比表面积为 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下的)二氧化硅系无机填充剂与比表面积较大(例如为 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上)的二氧化硅系无机填充剂组合使用。由此,能够使良好的耐摩耗性、破坏特性与低磁滞损耗性高度平衡。

[0365] 如上所述,相对于包含本实施方式的改性共轭二烯系聚合物的橡胶成分 100 质量份,改性共轭二烯系聚合物组合物中的二氧化硅系无机填充剂的含量为 $0.5 \sim 300$ 质量份,优选为 $5 \sim 200$ 质量份,更优选为 $20 \sim 100$ 质量份。

[0366] 从体现无机填充剂的添加效果的观点来看,二氧化硅系无机填充剂的含量为 0.5 质量份以上,另一方面,从使无机填充剂充分分散、使组合物的加工性和机械强度在实用上充分的观点来看,为 300 质量份以下。

[0367] (炭黑)

[0368] 本实施方式的改性共轭二烯系聚合物组合物中可以含有炭黑。

[0369] 作为炭黑,没有特别限定,例如,可以使用 SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF 等各等级炭黑。这些之中,优选氮吸附比表面积为 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油量为 $80 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 的炭黑。

[0370] 相对于包含本实施方式的改性共轭二烯系聚合物的橡胶成分 100 质量份,炭黑的含量优选为 $0.5 \sim 100$ 质量份,更优选为 $3 \sim 100$ 质量份,进一步优选为 $5 \sim 50$ 质量份。从体现早抓地性能和导电性等,在轮胎等用途中所要求的性能的观点来看,炭黑的混配量优选为 0.5 质量份以上,从分散性的观点来看,优选为 100 质量份以下。

[0371] (金属氧化物和金属氢氧化物)

[0372] 在本实施方式的改性共轭二烯系聚合物组合物中,除了上述二氧化硅系无机填充剂和炭黑以外,还可以含有金属氧化物和金属氢氧化物。

[0373] 金属氧化物是指以化学式 M_xO_y (M 表示金属原子, x 和 y 各自表示 $1 \sim 6$ 的整数)作为结构单元的主要成分的固体颗粒,没有特别限定,例如,可以使用氧化铝、二氧化钛、氧化镁、氧化锌等。此外,还可以使用金属氧化物与金属氧化物以外的无机填充剂的混合物。

[0374] 作为金属氢氧化物,没有特别限定,例如,可以举出氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙等。

[0375] (硅烷偶联剂)

[0376] 在本实施方式的改性共轭二烯系聚合物组合物中可以含有硅烷偶联剂。

[0377] 硅烷偶联剂具有使橡胶成分与二氧化硅系无机填充剂的相互作用变得紧密的功能,并具有分别针对橡胶成分和二氧化硅系无机填充剂的亲和性或结合性的基团,一般来说,可以使用在一分子中具有硫键部分与烷氧基甲硅烷基、硅烷醇基部分的化合物。具体来说,可以举出双[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、双[2-(三乙氧基甲硅烷基)-乙基]-四硫化物等。

[0378] 相对于上述二氧化硅系无机填充剂 100 质量份,硅烷偶联剂的含量优选为 $0.1 \sim$

30 质量份,更优选为 0.5 ~ 20 质量份,进一步优选为 1 ~ 15 质量份。若硅烷偶联剂的混配量在上述范围,则能够使由硅烷偶联剂产生的上述添加效果更加显著。

[0379] (橡胶用软化剂)

[0380] 为了实现加工性的改善,在本实施方式的改性共轭二烯系聚合物组合物中可以含有橡胶用软化剂。

[0381] 作为橡胶用软化剂,矿物油、或者液态或低分子量的合成软化剂是适宜的。

[0382] 矿物油系橡胶用软化剂是为了实现橡胶的软化、增容、加工性的提高而使用的,被称为加工油或填充油,其是芳香环、环烷烃环以及链烷烃链的混合物,链烷烃链的碳原子数占全部碳原子中的 50% 以上的物质被称为链烷烃系,环烷烃环碳原子数为 30 ~ 45% 的物质被称为环烷烃系,芳香族碳原子数超过 30% 的物质被称为芳香系。

[0383] 作为本实施方式的改性共轭二烯系聚合物组合物中使用的橡胶用软化剂,从环境安全上的观点和防止泄油以及湿抓地特性的观点来看,优选为基于 IP346 法得到的多环芳香族 (PCA) 成分为 3 质量 % 以下的替代芳香油。

[0384] 相对于含有改性共轭二烯系聚合物的橡胶成分 100 质量份,橡胶用软化剂的含量优选为 0 ~ 100 质量份,更优选为 10 ~ 90 质量份,进一步优选为 30 ~ 90 质量份。若橡胶用软化剂的含量相对于橡胶成分 100 质量份超过 100 质量份,则有可能容易发生渗出,在组合物表面上产生黏附感。

[0385] (其他添加剂)

[0386] 在不损坏本实施方式的目的的范围内,在本实施方式的改性共轭二烯系聚合物组合物中还可以使用上述以外的其他软化剂、填充剂,进一步还可以使用耐热稳定剂、抗静电剂、耐候稳定剂、抗老化剂、着色剂、润滑剂等各种添加剂。作为其他软化剂,可以使用公知的软化剂。

[0387] 作为其他填充剂,具体来说,可以举出碳酸钙、碳酸镁、硫酸铝、硫酸钡等。

[0388] 作为上述耐热稳定剂、抗静电剂、耐候稳定剂、抗老化剂、着色剂、润滑剂,分别可以使用公知的材料。

[0389] (改性共轭二烯系聚合物组合物的制造方法)

[0390] 关于本实施方式的改性共轭二烯系聚合物组合物的制造方法,没有特别限定。例如,可以举出下述方法:例如使用开放式辊、班伯里混合机、捏合机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、多螺杆挤出机等通常的混合机,将上述橡胶成分与二氧化硅系无机填充剂、其他根据需要所添加的各种材料熔融混炼方法;将各成分溶解混合后,加热去除溶剂的方法;等等。

[0391] 这些之中,从生产率、优良的混炼性的观点来看,优选为利用辊、班伯里混合机、捏合机、挤出机的熔融混炼法。

[0392] 另外,可以适用将改性共轭二烯系聚合物与各种材料一次性混炼的方法、分数次混合的方法中的任一种方法。

[0393] (硫化剂)

[0394] 本实施方式的改性共轭二烯系聚合物组合物适合用作硫化物。

[0395] 硫化物可以通过下述方法而得到:将改性共轭二烯系聚合物与二氧化硅系无机填充剂、根据需要所添加的炭黑等无机填充剂、改性共轭二烯系聚合物以外的橡胶状聚合物、

硅烷偶联剂、橡胶用软化剂、硫化剂、硫化促进剂、硫化助剂等混合，加热从而硫化，由此得到所述硫化物。

[0396] 作为硫化剂，例如，可以使用有机过氧化物和偶氮化合物等自由基产生剂、肟化合物、亚硝基化合物、多胺化合物、硫、含硫化合物。含硫化合物包括一氯化硫、二氯化硫、二硫化物化合物、高分子多硫化合物等。

[0397] 相对于包含本实施方式的改性共轭二烯系聚合物的橡胶成分 100 质量份，硫化剂的含量通常为 0.01 ~ 20 质量份，优选为 0.1 ~ 15 质量份。作为硫化方法，可以适用现有公知的方法，硫化温度通常为 120 ~ 200℃，优选为 140 ~ 180℃。

[0398] 作为硫化促进剂，可以使用现有公知的材料，例如，可以举出次磺酰胺系、胍系、秋兰姆系、醛-胺系、醛-氨基、噻唑系、硫脲系、二硫代氨基甲酸酯系等硫化促进剂。

[0399] 相对于含有本实施方式的改性共轭二烯系聚合物的橡胶成分 100 质量份，硫化促进剂的含量通常为 0.01 ~ 20 质量份，优选为 0.1 ~ 15 质量份。

[0400] 另外，作为硫化助剂，可以使用锌白、硬脂酸等。

[0401] (对改性共轭二烯系聚合物组合物进行了交联处理的橡胶组合物)

[0402] 上述改性共轭二烯系聚合物组合物可以加入硫化剂、各种混配剂等进行交联，制成橡胶组合物而用于所期望的橡胶制品的制造。

[0403] (轮胎等)

[0404] 对上述改性共轭二烯系聚合物组合物进行了交联处理的橡胶组合物能够用于轮胎、防震橡胶、各种工业用品。

[0405] 实施例

[0406] 通过下述实施例来更详细地说明本发明，但是，本发明不受下述实施例的任何限定。需要说明的是，试样的分析利用以下所示的方法进行。

[0407] (1) 结合苯乙烯量

[0408] 用三氯甲烷将后述实施例和比较例中得到的改性共轭二烯系聚合物的试样 100mg 定容为 100mL，溶解制成测定样品。

[0409] 使用岛津制作所制造：UV-2450，根据苯乙烯的苯基在 UV254nm 处的吸收来测定结合苯乙烯量（质量 %）。

[0410] (2) 丁二烯部分的微结构（1,2-乙烯基结合量）

[0411] 将后述实施例和比较例中得到的改性共轭二烯系聚合物的试样 50mg 溶解于 10mL 的二硫化碳中，制成测定样品。

[0412] 使用溶液皿，使用日本分光（株）制造：FT-IR230 作为测定装置，在 600 ~ 1000cm⁻¹ 的范围测定红外线光谱，根据规定的波数下的吸光度，按照 Hampton 方法的计算式来求出丁二烯部分的微结构（1,2-乙烯基结合量（摩尔 %））。

[0413] (3) 改性共轭二烯系聚合物的门尼粘度

[0414] 如下所述测定后述实施例和比较例中得到的改性共轭二烯系聚合物的门尼粘度。

[0415] 使用门尼粘度计（上岛制作所社制造、“VR1132”），根据 JIS K6300 (ISO289-1) 来测定门尼粘度。测定温度设为 100℃。首先，将试样预热 1 分钟后，以 2rpm 使转子旋转，测定 4 分钟后的扭矩作为门尼粘度 (ML₁₊₄)。

[0416] (4) 改性率

[0417] 利用改性的成分会吸附于以二氧化硅系凝胶作为填充剂的 GPC 柱的特性,对后述实施例和比较例中得到的改性共轭二烯系聚合物的改性率进行测定。

[0418] 此处,改性率是指至少单末端被改性的聚合物的比例。

[0419] 通过以聚苯乙烯系凝胶柱对含有后述实施例和比较例中得到的改性共轭二烯系聚合物的试样和低分子量内标聚苯乙烯的试样溶液进行测定而得到的色谱图、和以二氧化硅系柱对含有后述实施例和比较例中得到的改性共轭二烯系聚合物的试样和低分子量内标聚苯乙烯的试样溶液进行测定而得到的色谱图的差值,来测定出二氧化硅柱上的吸附量,从而求出改性率。

[0420] • 试样制备:

[0421] 将试样 10mg 和标准聚苯乙烯 5mg 溶解于 20mL 的四氢呋喃 (THF) 中。

[0422] • 聚苯乙烯系柱 GPC 测定条件:

[0423] 将 THF 用作洗脱液,将试样 200 μ L 注入到装置中进行测定。对于柱,使用了保护柱:东曹 TSKguardcolumn HHR-H、柱:东曹 TSKgel G6000HHR、TSKgel G5000HHR、TSKgel G4000HHR。在烘箱温度为 40℃、THF 流量为 1.0mL/ 分钟的条件下,利用东曹制造 HLC8020 的 RI 检测器进行测定,得到色谱图。

[0424] • 二氧化硅系柱 GPC 测定条件:

[0425] 将 THF 用作洗脱液,将试样 200 μ L 注入装置中进行测定。对于柱,使用了杜邦社制造 Zorbax。在柱烘箱温度为 40℃、THF 流量为 0.5mL/ 分钟的条件下,利用东曹制造 HLC8020 的 RI 检测器进行测定,得到色谱图。

[0426] • 改性率的计算方法:

[0427] 将使用聚苯乙烯系柱的色谱图的峰面积的整体设为 100,将试样的峰面积设为 P1、标准聚苯乙烯的峰面积设为 P2;将使用二氧化硅系柱的色谱图的峰面积的整体设为 100,将试样的峰面积设为 P3、标准聚苯乙烯的峰面积设为 P4,由下式求出改性率 (%)。

[0428] 改性率 (%) = $[1 - (P2 \times P3) / (P1 \times P4)] \times 100$

[0429] (需要说明的是, $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$)

[0430] (实施例 1)

[0431] 将内容积为 10L 且具备搅拌机和夹套的能够控制温度的高压釜用作反应器,向反应器中加入预先去除了杂质的 1,3-丁二烯 762g、苯乙烯 268g、环己烷 4710g、作为极性物质的 2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷 1.3g,将反应器内温保持为 42℃。

[0432] 作为聚合引发剂,将使二丁胺 (13.0mmol) 和正丁基锂 (13.0mmol) 预先在四氢呋喃 (26.0mmol) 的存在下反应而得到的二丁基氨基锂 13.0mmol 的环己烷溶液供给到反应器。

[0433] 聚合反应开始后,反应器内的温度因聚合所产生的放热而开始上升,最终反应器内的温度达到 80℃。

[0434] 达到反应温度的峰值 2 分钟后,向反应器中添加 2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷 3.25mmol,实施改性反应 5 分钟。

[0435] 向该聚合物溶液中添加抗氧化剂 (2,6-二叔丁基-4-羟基甲苯;BHT) 2.1g 后,通过汽提去除溶剂,利用干燥机实施干燥处理,得到改性共轭二烯系聚合物 (试样 A)。

[0436] 对试样 A 进行分析的结果为,结合苯乙烯量为 26 质量%,结合丁二烯量为 74 质

量%。100℃的门尼粘度为58。根据利用红外分光光度计的测定结果,按照 Hampton 方法计算求出的丁二烯部分的微结构的乙烯基结合量(1,2-结合量)为55摩尔%。另外,改性率为98%。试样A的分析结果示于表1。

[0437] (实施例2)

[0438] 将内容积为10L且具备搅拌机和夹套的能够控制温度的高压釜用作反应器,向反应器中加入预先去除了杂质的1,3-丁二烯762g、苯乙烯268g、环己烷4710g、作为极性物质的2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷1.45g,将反应器内温保持为42℃。

[0439] 作为聚合引发剂,将使六亚甲基亚胺(13.0mmol)和正丁基锂(13.0mmol)预先反应而得到的六亚甲基亚氨基锂13.0mmol的环己烷溶液供给到反应器。

[0440] 聚合反应开始后,反应器内的温度因聚合所产生的放热而开始上升,最终反应器内的温度达到78℃。达到反应温度的峰值2分钟后,向反应器中添加2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷3.25mmol,实施改性反应5分钟。

[0441] 向该聚合物溶液中添加抗氧化剂(2,6-二叔丁基-4-羟基甲苯;BHT)2.1g后,通过汽提去除溶剂,利用干燥机实施干燥处理,得到改性共轭二烯系聚合物(试样B)。

[0442] 对试样B进行分析的结果为,结合苯乙烯量为26质量%,结合丁二烯量为74质量%。100℃的门尼粘度为57。根据利用红外分光光度计的测定结果,按照 Hampton 方法计算求出的丁二烯部分的微结构的乙烯基结合量(1,2-结合量)为56摩尔%。另外,改性率为99%。试样B的分析结果示于表1。

[0443] (实施例3)

[0444] 在室温下向二丁胺(13.3mmol)、四氢呋喃(26.6mmol)和己烷的混合物中加入正丁基锂(13.3mmol),制备二丁基氨基锂。将该氨基锂的己烷溶液冷却至-25℃,加入1-氯-3-溴丙烷(13.3mmol)。一边搅拌一边用1小时升温至0℃,再次冷却至-25℃后,加入叔丁基锂(26.6mmol)的戊烷溶液,得到(3-(二丁基氨基)-丙基)锂的混合物。以该状态进行搅拌,使其为室温,搅拌一晚。

[0445] 使用该混合物,进行改性共轭二烯系聚合物(试样C)的聚合。

[0446] 将内容积为10L且具备搅拌机和夹套的能够控制温度的高压釜用作反应器,向反应器中加入预先去除了杂质的1,3-丁二烯762g、苯乙烯268g、环己烷4710g、作为极性物质的2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷1.30g,将反应器内温保持为42℃。

[0447] 作为聚合引发剂,将(3-(二丁基氨基)-丙基)锂13.3mmol的己烷溶液供给到反应器。聚合反应开始后,反应器内的温度因聚合所产生的放热而开始上升,最终反应器内的温度达到83℃。达到反应温度的峰值2分钟后,向反应器中添加2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷3.33mmol,实施改性反应5分钟。

[0448] 向该聚合物溶液中添加抗氧化剂(2,6-二叔丁基-4-羟基甲苯;BHT)2.1g后,通过汽提去除溶剂,利用干燥机实施干燥处理,得到改性共轭二烯系聚合物(试样C)。

[0449] 对试样C进行分析的结果为,结合苯乙烯量为26质量%,结合丁二烯量为74质量%。100℃的门尼粘度为62。根据利用红外分光光度计的测定结果,按照 Hampton 方法计算求出的丁二烯部分的微结构的乙烯基结合量(1,2-结合量)为55摩尔%。另外,改性率为99%。试样C的分析结果示于表1。

[0450] (实施例 4)

[0451] 在室温下向六亚甲基亚胺 (13.2mmol)、四氢呋喃 (26.4mmol) 和己烷的混合物中加入正丁基锂 (13.2mmol), 制备六亚甲基亚氨基锂。将该氨基锂的己烷溶液冷却至 -25°C , 加入 1-氯-3-溴丙烷 (13.2mmol)。一边搅拌一边用 1 小时升温至 0°C , 再次冷却至 -25°C 后, 加入叔丁基锂 (26.4mmol) 的戊烷溶液, 得到 (3-(六亚甲基亚氨基)丙基)锂的混合物。以该状态进行搅拌, 使其为室温, 搅拌一晚。

[0452] 使用该混合物, 进行改性共轭二烯系聚合物 (试样 D) 的聚合。

[0453] 将容积为 10L 且具备搅拌机和夹套的能够控制温度的高压釜用作反应器, 向反应器中加入预先去除了杂质的 1,3-丁二烯 762g、苯乙烯 268g、环己烷 4710g、作为极性物质的 2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷 1.30g, 将反应器内温保持为 42°C 。作为聚合引发剂, 将 (3-(六亚甲基亚氨基)丙基)锂 13.2mmol 的己烷溶液供给到反应器。聚合反应开始后, 反应器内的温度因聚合所产生的放热而开始上升, 最终反应器内的温度达到 84°C 。达到反应温度的峰值 2 分钟后, 向反应器中添加 2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷 3.30mmol, 实施改性反应 5 分钟。

[0454] 向该聚合物溶液中添加抗氧化剂 (2,6-二叔丁基-4-羟基甲苯;BHT) 2.1g 后, 通过汽提去除溶剂, 利用干燥机实施干燥处理, 得到改性共轭二烯系聚合物 (试样 D)。

[0455] 对试样 D 进行分析的结果为, 结合苯乙烯量为 26 质量%, 结合丁二烯量为 74 质量%。100 $^{\circ}\text{C}$ 的门尼粘度为 59。根据利用红外分光光度计的测定结果, 按照 Hampton 方法计算求出的丁二烯部分的微结构的乙烯基结合量 (1,2-结合量) 为 55 摩尔%。另外, 改性率为 99%。试样 D 的分析结果示于表 1。

[0456] (实施例 5)

[0457] 在室温下, 将由二丁胺 (0.5mol)、环己烷和正丁基锂 (0.25mol) 构成的混合物在密封容器内搅拌 4 小时。接着, 向该混合物中加入 1,3-丁二烯 (0.34mol), 在 50°C 搅拌一晚。用 10mL 的乙醇处理该瓶的内容物后, 进行蒸馏, 由此对其进行浓缩。收集以 133Pa 进行真空蒸馏时的最后 2 个馏分、即 $125 \sim 145^{\circ}\text{C}$ 和 $135 \sim 155^{\circ}\text{C}$ 的成分。

[0458] 将上述馏分 2.45g 和正丁基锂 (13.4mmol) 在四氢呋喃 (26.8mmol) 的存在下于环己烷中搅拌一晚, 从而使其反应, 得到 (4-(二丁基氨基)-2-丁烯基)锂。

[0459] 将容积为 10L 且具备搅拌机和夹套的能够控制温度的高压釜用作反应器, 向反应器中加入预先去除了杂质的 1,3-丁二烯 762g、苯乙烯 268g、环己烷 4710g、作为极性物质的 2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷 1.30g, 将反应器内温保持为 42°C 。

[0460] 作为聚合引发剂, 将 (4-(二丁基氨基)-2-丁烯基)锂 13.4mmol 的环己烷溶液供给到反应器。聚合反应开始后, 反应器内的温度因聚合所产生的放热而开始上升, 最终反应器内的温度达到 84°C 。达到反应温度的峰值 2 分钟后, 向反应器中添加 2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷 3.35mmol, 实施改性反应 5 分钟。

[0461] 向该聚合物溶液中添加抗氧化剂 (2,6-二叔丁基-4-羟基甲苯;BHT) 2.1g 后, 通过汽提去除溶剂, 利用干燥机实施干燥处理, 得到改性共轭二烯系聚合物 (试样 E)。

[0462] 对试样 E 进行分析的结果为, 结合苯乙烯量为 26 质量%, 结合丁二烯量为 74 质量%。100 $^{\circ}\text{C}$ 的门尼粘度为 63。根据利用红外分光光度计的测定结果, 按照 Hampton 方法计

算求出的丁二烯部分的微结构的乙烯基结合量(1,2-结合量)为55%。另外,改性率为98%。试样E的分析结果示于表1。

[0463] (实施例6)

[0464] 在室温下,将由六亚甲基亚胺(0.5mol)、环己烷和正丁基锂(0.25mol)构成的混合物在密封容器内搅拌4小时。接着,向该混合物中加入1,3-丁二烯(0.34mol),在50℃搅拌一晚。用10mL的乙醇处理该瓶的内容物后,进行蒸馏,由此对其进行浓缩。收集以133Pa进行真空蒸馏时的最后2个馏分、即110~130℃和120~140℃的成分。

[0465] 将上述馏分2.02g和正丁基锂(13.3mmol)在四氢呋喃(26.6mmol)的存在下于环己烷中搅拌一晚,从而使其反应,得到(4-(六亚甲基亚氨基)-2-丁烯基)锂。

[0466] 将容积为10L且具备搅拌机和夹套的能够控制温度的高压釜用作反应器,向反应器中加入预先去除了杂质的1,3-丁二烯762g、苯乙烯268g、环己烷4710g、作为极性物质的2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷1.30g,将反应器内温保持为42℃。

[0467] 作为聚合引发剂,将(4-(六亚甲基亚氨基)-2-丁烯基)锂13.3mmol的环己烷溶液供给到反应器。聚合反应开始后,反应器内的温度因聚合所产生的放热而开始上升,最终反应器内的温度达到85℃。达到反应温度的峰值2分钟后,向反应器中添加2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷3.33mmol,实施改性反应5分钟。

[0468] 向该聚合物溶液中添加抗氧化剂(2,6-二叔丁基-4-羟基甲苯;BHT)2.1g后,通过汽提去除溶剂,利用干燥机实施干燥处理,得到改性共轭二烯系聚合物(试样F)。

[0469] 对试样F进行分析的结果为,结合苯乙烯量为26质量%,结合丁二烯量为74质量%。100℃的门尼粘度为61。根据利用红外分光光度计的测定结果,按照Hampton方法计算求出的丁二烯部分的微结构的乙烯基结合量(1,2-结合量)为55%。另外,改性率为99%。试样F的分析结果示于表1。

[0470] (实施例7)

[0471] 将容积为10L且具备搅拌机和夹套的能够控制温度的高压釜用作反应器,向反应器中加入预先去除了杂质的1,3-丁二烯762g、苯乙烯268g、环己烷4710g、作为极性物质的2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷1.30g,将反应器内温保持为42℃。

[0472] 作为聚合引发剂,将使哌啶(13.0mmol)和正丁基锂(13.0mmol)在四氢呋喃(26.0mmol)的存在下预先反应而得到的哌啶锂13.0mmol的环己烷溶液供给到反应器。

[0473] 聚合反应开始后,反应器内的温度因聚合所产生的放热而开始上升,最终反应器内的温度达到79℃。达到反应温度的峰值2分钟后,向反应器中添加2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷3.25mmol,实施改性反应5分钟。

[0474] 向该聚合物溶液中添加抗氧化剂(2,6-二叔丁基-4-羟基甲苯;BHT)2.1g后,通过汽提去除溶剂,利用干燥机实施干燥处理,得到改性共轭二烯系聚合物(试样G)。

[0475] 对试样G进行分析的结果为,结合苯乙烯量为26质量%,结合丁二烯量为74质量%。100℃的门尼粘度为62。根据利用红外分光光度计的测定结果,按照Hampton方法计算求出的丁二烯部分的微结构的乙烯基结合量(1,2-结合量)为56%。另外,改性率为98%。试样G的分析结果示于表1。

[0476] (实施例 8)

[0477] 将容积为 10L 且具备搅拌机和夹套的能够控制温度的高压釜用作反应器,向反应器中加入预先去除了杂质的 1,3-丁二烯 762g、苯乙烯 268g、环己烷 4710g、作为极性物质的 2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷 1.30g,将反应器内温保持为 42℃。

[0478] 作为聚合引发剂,将使 1,2,3,6-四氢吡啶 (13.0mmol) 和正丁基锂 (13.0mmol) 在四氢呋喃 (26.0mmol) 的存在下预先反应而得到的 1,2,3,6-四氢吡啶锂 13.0mmol 的环己烷溶液供给到反应器。

[0479] 聚合反应开始后,反应器内的温度因聚合所产生的放热而开始上升,最终反应器内的温度达到 79℃。达到反应温度的峰值 2 分钟后,向反应器中添加 2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷 3.25mmol,实施改性反应 5 分钟。

[0480] 向该聚合物溶液中添加抗氧化剂 (2,6-二叔丁基-4-羟基甲苯;BHT) 2.1g 后,通过汽提去除溶剂,利用干燥机实施干燥处理,得到改性共轭二烯系聚合物(试样 H)。

[0481] 对试样 H 进行分析的结果为,结合苯乙烯量为 26 质量%,结合丁二烯量为 74 质量%。100℃的门尼粘度为 60。根据利用红外分光光度计的测定结果,按照 Hampton 方法计算求出的丁二烯部分的微结构的乙烯基结合量(1,2-结合量)为 55%。另外,改性率为 99%。试样 H 的分析结果示于表 1。

[0482] (实施例 9)

[0483] 将 2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷改变为 2-甲氧基-2-甲基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷,并改变添加量,除此以外与实施例 2 同样地制作了试样 I。

[0484] 对试样 I 进行分析的结果为,结合苯乙烯量为 26 质量%,结合丁二烯量为 74 质量%。100℃的门尼粘度为 57。根据利用红外分光光度计的测定结果,按照 Hampton 方法计算求出的丁二烯部分的微结构的乙烯基结合量(1,2-结合量)为 56%。另外,改性率为 99%。试样 I 的分析结果示于表 1。

[0485] (实施例 10)

[0486] 将容积为 10L 且具备搅拌机和夹套的能够控制温度的高压釜用作反应器,向反应器中加入预先去除了杂质的 1,3-丁二烯 762g、苯乙烯 268g、环己烷 4710g、六亚甲基亚胺(HMI、13.0mol)、作为极性物质的 2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷 1.45g,将反应器内温保持为 42℃。

[0487] 作为聚合引发剂,将正丁基锂 (13.0mmol) 供给到所述反应器。

[0488] 所述正丁基锂与所述六亚甲基亚胺反应,在反应器中生成六亚甲基亚氨基锂。

[0489] 聚合反应开始后,反应器内的温度因聚合所产生的放热而开始上升,最终反应器内的温度达到 80℃。达到反应温度的峰值 2 分钟后,向反应器中添加 2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷 3.25mmol,实施改性反应 5 分钟。

[0490] 向该聚合物溶液中添加抗氧化剂 (2,6-二叔丁基-4-羟基甲苯;BHT) 2.1g 后,通过汽提去除溶剂,利用干燥机实施干燥处理,得到改性共轭二烯系聚合物(试样 J)。

[0491] 对试样 J 进行分析的结果为,结合苯乙烯量为 27 质量%,结合丁二烯量为 73 质

量%。100℃的门尼粘度为58。根据利用红外分光光度计的测定结果,按照 Hampton 方法计算求出的丁二烯部分的微结构的乙烯基结合量(1,2-结合量)为55%。另外,改性率为97%。试样J的分析结果示于表1。

[0492] (比较例1~5)

[0493] 使2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷为表1所示的改性剂,使聚合引发剂的添加量、极性化合物的添加量、反应温度、改性剂的添加量为表1所示那样,除此以外与实施例2同样地制造试样K~O。

[0494] 与实施例2同样地进行试样的分析,试样K~O的分析结果示于表1。

[0495] (比较例6)

[0496] 将容积为10L且具备搅拌机和夹套的能够控制温度的高压釜用作反应器,向反应器中加入预先去除了杂质的1,3-丁二烯762g、苯乙烯268g、环己烷4710g、作为极性物质的2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷1.44g,将反应器内温保持为42℃。

[0497] 作为聚合引发剂,将正丁基锂(13.0mmol)供给到反应器。聚合反应开始后,反应器内的温度因聚合所产生的放热而开始上升,最终反应器内的温度达到80℃。

[0498] 达到反应温度的峰值2分钟后,向反应器中添加2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷3.25mmol,实施改性反应5分钟。

[0499] 向该聚合物溶液中添加抗氧化剂(2,6-二叔丁基-4-羟基甲苯;BHT)2.1g后,通过汽提去除溶剂,利用干燥机实施干燥处理,得到改性共轭二烯系聚合物(试样P)。

[0500] 对试样P进行分析的结果为,结合苯乙烯量为26质量%,结合丁二烯量为74质量%。100℃的门尼粘度为61。根据利用红外分光光度计的测定结果,按照 Hampton 方法计算求出的丁二烯部分的微结构的乙烯基结合量(1,2-结合量)为55%。另外,改性率为90%。试样P的分析结果示于表1。

[0501] (比较例7)

[0502] 将容积为10L且具备搅拌机和夹套的能够控制温度的高压釜用作反应器,向反应器中加入预先去除了杂质的1,3-丁二烯762g、苯乙烯268g、环己烷4710g、作为极性物质的2,2-双(2-四氢呋喃基)丙烷1.30g,将反应器内温保持为42℃。

[0503] 作为聚合引发剂,将使吡咯烷(13.2mmol)和正丁基锂(13.2mmol)在四氢呋喃(26.4mmol)的存在下预先反应而得到的吡咯烷基锂13.2mmol的环己烷溶液供给到反应器。

[0504] 聚合反应开始后,反应器内的温度因聚合所产生的放热而开始上升,最终反应器内的温度达到75℃。达到反应温度的峰值2分钟后,向反应器中添加2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷3.30mmol,实施改性反应5分钟。

[0505] 向该聚合物溶液中添加抗氧化剂(2,6-二叔丁基-4-羟基甲苯;BHT)2.1g后,通过汽提去除溶剂,利用干燥机实施干燥处理,得到改性共轭二烯系聚合物(试样Q)。

[0506] 对试样Q进行分析的结果,结合苯乙烯量为26质量%,结合丁二烯量为74质量%。100℃的门尼粘度为61。根据利用红外分光光度计的测定结果,按照 Hampton 方法计算求出的丁二烯部分的微结构的乙烯基结合量(1,2-结合量)为55%。另外,改性率为95%。试样Q的分析结果示于表1。

[0507] [表 1]

[0508]

试样 No.	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
十二碳	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762
苯乙烯	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268
叔己烷	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710
溶剂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合温度	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
聚合时间	30	78	83	84	84	85	79	78	79	80	81	80	82	81	80	80	75
聚合引发剂 *1	DBA-Li	HMF-Li	DBA-Pr-Li	HMF-Pr-Li	DBA-Bt-Li	HMF-Bt-Li	Pr-Li	THF-Li	HMF-Li	NBL	HMF-Li	HMF-Li	HMF-Li	HMF-Li	NBL	Pr-Li	Pr-Li
极性化合物 *2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
改性剂 *3	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1
改性剂 *3 的添加量	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25
改性剂 *3 的添加量 (100°C)	38	57	62	59	63	61	62	65	57	58	61	60	63	60	61	61	61
聚合苯乙烯量	26	26	26	26	26	26	26	26	26	27	26	26	26	26	26	26	25
乙烯基聚合量 (1,2-结合量)	55	56	55	55	55	55	56	55	56	56	55	55	55	55	55	55	55
改性率	88	88	88	88	88	88	88	88	88	87	88	88	88	88	88	88	88

[0509] 表 1 中,关于 (聚合引发剂 *1)、(极性化合物 *2)、(改性剂 *3),下面进行记载。

- [0510] (聚合引发剂*1)
- [0511] DBA-Li :二丁基氨基锂
- [0512] HMI-Li :六亚甲基亚氨基锂
- [0513] DBA-Pr-Li : (3-(二丁基氨基)-丙基) 锂
- [0514] HMI-Pr-Li : (3-(六亚甲基亚氨基)丙基) 锂
- [0515] DBA-Bt-Li : (4-(二丁基氨基)-2-丁烯基) 锂
- [0516] HMI-Bt-Li : (4-(六亚甲基亚氨基)-2-丁烯基) 锂
- [0517] Pp-Li :哌啶锂
- [0518] THP-Li :1, 2, 3, 6-四氢哌啶锂
- [0519] NBL :正丁基锂
- [0520] HMI :六亚甲基亚胺
- [0521] Pr-Li :吡咯烷基锂
- [0522] (极性化合物*2)
- [0523] 2, 2-双-(2-四氢呋喃基) 丙烷
- [0524] (改性剂*3)
- [0525] AS-1 :2, 2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷
- [0526] AS-2 :2-甲氧基-2-甲基-1-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷
- [0527] HCDS :六氯二硅烷
- [0528] BTESE :1, 2-双(3-三乙氧基甲硅烷基) 乙烷
- [0529] BTES0 :1, 2-双(3-三乙氧基甲硅烷基) 辛烷
- [0530] BTMSA :双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-N-甲胺
- [0531] DMAPTES :3-(二甲基氨基) 丙基三乙氧基硅烷
- [0532] (实施例 11 ~ 20)、(比较例 8 ~ 14)
- [0533] 将表 1 所示的试样(试样 A ~ Q)作为原料橡胶,根据以下所示的配比,得到含有各自的原料橡胶的改性共轭二烯系聚合物组合物。
- [0534] 改性共轭二烯系聚合物(试样 A ~ Q) :100.0 质量份
- [0535] 二氧化硅(Evonik Degussa 社制造、Ultrasil7000GR) :75.0 质量份
- [0536] 炭黑(TOKAI CARBON 社制造、SEAST KH(N339)) :5.0 质量份
- [0537] 硅烷偶联剂(Evonik Degussa 社制造、Si75) :6.0 质量份
- [0538] S-RAE 油(Japan Energy 社制造、JOMO PROCESS NC140) :30.0 质量份
- [0539] 蜡(大内新兴化学社制造、SUNNOC N) :1.5 质量份
- [0540] 锌白 :2.5 质量份
- [0541] 硬脂酸 :2.0 质量份
- [0542] 抗老化剂(N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺) :2.0 质量份
- [0543] 硫 :1.8 质量份
- [0544] 硫化促进剂(N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺) :1.7 质量份
- [0545] 硫化促进剂(二苯胍) :2.0 质量份
- [0546] 合计 :229.5 质量份

[0547] 通过下述的方法混炼上述材料,得到改性共轭二烯系聚合物组合物。

[0548] 使用具备温度控制装置的密闭混炼机(容量为 0.3L),作为第一段混炼,在填充率为 65%、转子转速为 50/57rpm 的条件下,将原料橡胶(试样 A~Q)、填充剂(二氧化硅、炭黑)、有机硅烷偶联剂、加工油、锌白、硬脂酸混炼。此时,控制密闭混合机的温度,在 155~160℃的排出温度(混配物)得到改性共轭二烯系聚合物组合物。

[0549] 接下来,作为第二段混炼,将上述得到的混配物冷却至室温后,加入抗老化剂,为了提高二氧化硅的分散而再次进行混炼。此时也通过控制混合机的温度,将排出温度(混配物)调整为 155~160℃。冷却后,作为第三段混炼,使用设定在 70℃的开放式辊,加入硫、硫化促进剂进行混炼。然后进行成型,利用加压硫化机在 160℃硫化 20 分钟。

[0550] 硫化后,对改性共轭二烯系聚合物组合物的物性进行测定。物性测定结果示于表 2 和表 3。

[0551] 如上进行硫化后的作为硫化物的改性共轭二烯系聚合物组合物的物性是利用下述方法测定的。

[0552] (1) 组合物门尼粘度

[0553] 使用门尼粘度计,根据 JIS K6300-1,在 130℃进行 1 分钟预热,然后在转子以每分钟 2 转旋转 4 分钟后测定粘度,将比较例 12 的结果作为 100 进行指数化。值越小,表示加工性越优异。

[0554] (2) 300% 模量、伸长率

[0555] 根据 JIS K6251 的拉伸试验法来进行测定,将比较例 12 的结果作为 100 进行指数化。

[0556] (3) 粘弹性参数

[0557] 使用 Rheometric Scientific 社制造的粘弹性试验机(ARES),以扭振模式测定粘弹性参数。

[0558] 各测定值将比较例 12 作为 100 进行指数化。

[0559] 将在 0℃以 10Hz 的频率、1% 的变形测定的 $\tan \delta$ 作为抗湿滑性的指标。

[0560] 值越大,表示抗湿滑性能越良好。

[0561] 另外,将在 50℃以 10Hz 的频率、3% 的变形测定的 $\tan \delta$ 作为省油耗特性的指标。值越小,表示省油耗性能越良好。

[0562] (4) 耐摩耗性

[0563] 使用 AKRON 耐磨试验机(安田精机制作所制造),根据 JIS K6264-2,在负荷 44.1N、旋转 1000 转的条件下测定磨耗量,将比较例 12 作为 100 进行指数化。指数越大,表示耐磨耗性越优异。

[0564] [表 2]

[0565]

		实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20
改性共轭二烯系聚合物		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
硫化物性能	组合物流体粘度	91	88	93	91	90	92	89	83	84	85
	300%模量	100	100	105	107	100	101	102	100	101	99
	伸长率	97	98	100	102	99	101	102	100	101	99
	耐磨耗性	101	100	102	103	100	104	99	101	100	102
	0°C tan δ (变形1%)	105	107	105	106	105	107	104	104	105	104
50°C tan δ (变形3%)		85	79	78	75	81	79	79	80	83	85

[0566] [表 3]

[0567]

	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12	比较例 13	比较例 14
	K	L	M	N	O	P	Q
改性共轭二烯系聚合物							
组合物门尼粘度	90	93	98	95	100	80	91
300%模量	106	102	103	90	100	90	100
伸长率	105	102	103	100	100	89	101
耐磨耗性	98	96	101	102	100	67	99
0°C tan δ (变形1%)	99	100	98	102	100	106	99
50°C tan δ (变形3%)	134	121	119	95	100	105	95

[0568] 如表 2、3 所示,可以确认到:与比较例 7 ~ 12 的组合物相比,实施例 11 ~ 20 的改性共轭二烯系聚合物组合物的 50°C 的 $\tan \delta$ 低且磁滞损耗少,实现了轮胎的低滚动阻力,同时 0°C 的 $\tan \delta$ 也高,抗湿滑性优异。

[0569] 此外,可以确认到具有实用上充分的加工性(混配物门尼粘度)、耐摩耗性、300%模量、伸长率。

[0570] 本申请基于 2011 年 9 月 8 日向日本国专利局提交的日本特愿 2011-195867, 其内容在此处以参考的形式被引入。

[0571] 工业实用性

[0572] 本发明的改性共轭二烯系聚合物的制造方法作为构成适合于轮胎用橡胶、防震橡胶、鞋类用等的橡胶组合物的橡胶状聚合物的制造技术具有工业实用性。