



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119403841 A

(43) 申请公布日 2025.02.07

(21) 申请号 202380047308.9

(22) 申请日 2023.06.22

(30) 优先权数据

2022-108011 2022.07.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/023191 2023.06.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/009793 JA 2024.01.11

(71) 申请人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 松冈大悟 此元恒成 早田大祐

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 李洋 庞东成

(51) Int.Cl.

*C08F 8/04* (2006.01)

*B60C 1/00* (2006.01)

*C08F 236/10* (2006.01)

*C08K 3/04* (2006.01)

*C08L 7/00* (2006.01)

*C08L 9/06* (2006.01)

*C08L 15/00* (2006.01)

权利要求书1页 说明书34页

(54) 发明名称

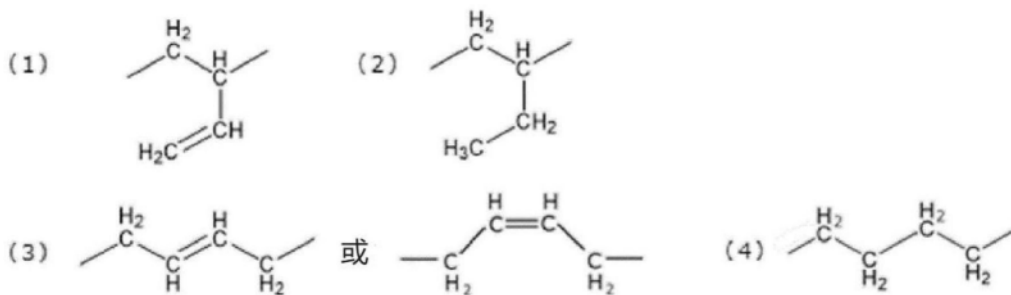
共轭二烯聚合物、橡胶组合物以及轮胎用部件

(57) 摘要

本发明提供一种共轭二烯聚合物,其中,缠结点间分子量为 $2400\text{g/mol}$ 以上 $3000\text{g/mol}$ 以下,在 $100^{\circ}\text{C}$ 测定的门尼粘度为40以上、并且门尼应力松弛率(MSR)为0.8以上,乙烯基芳香族单体单元的含量为1质量%以上18质量%以下。

1. 一种共轭二烯聚合物,其中,  
缠结点间分子量为2400g/mol以上3000g/mol以下,  
在100°C测定的门尼粘度为40以上,并且门尼应力松弛率(MSR)为0.8以上,  
乙烯基芳香族单体单元的含量为1质量%以上18质量%以下。
2. 如权利要求1所述的共轭二烯聚合物,其中,重均分子量为30万以上。
3. 如权利要求1所述的共轭二烯聚合物,其中,氮含量为70ppm以上300ppm以下,改性率为60%以上。
4. 如权利要求1所述的共轭二烯聚合物,其中,所述门尼应力松弛率(MSR)为0.80以上1.80以下。
5. 如权利要求1所述的共轭二烯聚合物,其中,在下述式(1)所表示的结构含量:C1mol%、下述式(2)所表示的结构含量:C2mol%、下述式(3)所表示的结构含量:C3mol%、下述式(4)所表示的结构含量:C4mol%中,

[化1]



$(C2+C4)/(C1+C2+C3+C4)$  的值与  $(C1+C2)/(C1+C2+C3+C4)$  的值的差量 $\alpha$ 为0.1以下。

6. 如权利要求1所述的共轭二烯聚合物,其中,  
氮含量为90ppm以上300ppm以下,  
改性率为60%以上。
7. 如权利要求1所述的共轭二烯聚合物,其中,所述共轭二烯聚合物是氢化率为50mol%以上的氢化苯乙烯-丁烯共聚物。
8. 一种橡胶组合物,其含有:  
100质量份的橡胶成分,其包含30质量份以上的权利要求1~7中任一项所述的共轭二烯聚合物和30质量份以上的天然橡胶;和  
30质量份以上的炭黑。
9. 一种轮胎用部件,其由权利要求8所述的橡胶组合物形成。

## 共轭二烯聚合物、橡胶组合物以及轮胎用部件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及共轭二烯聚合物、橡胶组合物以及轮胎用部件。

### 背景技术

[0002] 以往,从减轻环境负荷的方面出发,要求汽车用轮胎的长寿命化。阻碍轮胎的长寿命化的课题之一可以举出因行驶时所受到的重复应变所致的龟裂生长、因飞石的崩裂所致的侧壁劣化。

[0003] 作为应对上述这样的轮胎的长寿命化要求的轮胎用橡胶组合物,需要耐龟裂生长性和耐崩裂性高的橡胶组合物。

[0004] 已知轮胎的耐崩裂性与橡胶组合物的断裂伸长率具有相关性。因此,为了实现轮胎的长寿命化,需要提高橡胶组合物的耐龟裂生长性和断裂伸长率。

[0005] 通常,作为改善橡胶组合物的包括断裂伸长率的断裂物性的方法,可以举出提高橡胶的分子量的方法。另外,作为改善橡胶组合物的龟裂生长性的方法,公开了利用高分子量且低分支的聚丁二烯的方法(例如,参见专利文献1)。

[0006] 如上所述,为了实现轮胎用橡胶组合物的断裂伸长率和耐龟裂生长性的提高,认为优选使用混配有高分子量且低分支的聚丁二烯的橡胶组合物。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2019-218503号公报

### 发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 但是,高分子量的聚丁二烯中,由于橡胶彼此的缠结密度高,因此能量散逸性不充分,使用了该高分子量的聚丁二烯的橡胶组合物存在耐龟裂生长性尚有改善余地的问题。

[0012] 因此,本发明的目的在于提供可得到断裂伸长率与耐龟裂生长性的平衡优异的橡胶组合物的共轭二烯聚合物。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明人为了解决上述现有技术的课题进行了深入研究探讨,结果发现,通过使共轭二烯聚合物具有特定的缠结点间分子量、门尼粘度和门尼应力松弛率为规定的值以上、并且乙烯基芳香族单体单元的含量为规定的数值范围,能够解决上述现有技术的课题,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明如下所述。

[0016] [1]

[0017] 一种共轭二烯聚合物,其中,

[0018] 缠结点间分子量为2400g/mol以上3000g/mol以下,

[0019] 在100°C测定的门尼粘度为40以上,并且门尼应力松弛率(MSR)为0.8以上,

[0020] 乙烯基芳香族单体单元的含量为1质量%以上18质量%以下。

[0021] [2]

[0022] 如上述[1]中所述的共轭二烯聚合物,其中,重均分子量为30万以上。

[0023] [3]

[0024] 如上述[1]或[2]中所述的共轭二烯聚合物,其中,氮含量为70ppm以上300ppm以下,改性率为60%以上。

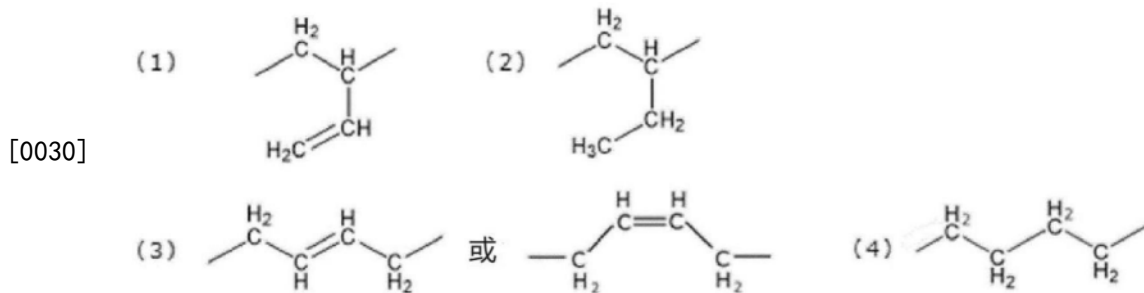
[0025] [4]

[0026] 如上述[1]~[3]中任一项所述的共轭二烯聚合物,其中,上述门尼应力松弛率(MSR)为0.80以上1.80以下。

[0027] [5]

[0028] 如上述[1]~[4]中任一项所述的共轭二烯聚合物,其中,在下述式(1)所表示的结构含量:C1mol%、下述式(2)所表示的结构含量:C2mol%、下述式(3)所表示的结构含量:C3mol%、下述式(4)所表示的结构含量:C4mol%中,

[0029] [化1]



[0031]  $(C2+C4)/(C1+C2+C3+C4)$  的值与  $(C1+C2)/(C1+C2+C3+C4)$  的值的差量 $\alpha$ 为0.1以下。

[0032] [6]

[0033] 如上述[1]~[5]中任一项所述的共轭二烯聚合物,其中,

[0034] 氮含量为90ppm以上300ppm以下,

[0035] 改性率为60%以上。

[0036] [7]

[0037] 如上述[1]~[6]中任一项所述的共轭二烯聚合物,其中,上述共轭二烯聚合物是氢化率为50mol%以上的氢化苯乙烯-丁烯共聚物。

[0038] [8]

[0039] 一种橡胶组合物,其含有:

[0040] 100质量份的橡胶成分,其包含30质量份以上的上述[1]~[7]中任一项所述的共轭二烯聚合物和30质量份以上的天然橡胶;和

[0041] 30质量份以上的炭黑。

[0042] [9]

[0043] 一种轮胎用部件,其由上述[8]所述的橡胶组合物形成。

[0044] 发明的效果

[0045] 根据本发明,能够提供可得到断裂伸长率和耐龟裂生长性的平衡优异的橡胶组合物的共轭二烯聚合物。

## 具体实施方式

[0046] 以下对本发明的具体实施方式(下文中称为“本实施方式”)进行详细说明。

[0047] 需要说明的是,以下的本实施方式是用于说明本发明的例示,本发明并不限定于以下的实施方式。本发明可以在其要点的范围内适宜地变形来实施。

[0048] [共轭二烯聚合物]

[0049] 本实施方式的共轭二烯聚合物中,缠结点间分子量为2400~3000g/mol,在100°C测定的门尼粘度(ML)为40以上、且门尼应力松弛率(MSR)为0.8以上,乙烯基芳香族单体单元的含量为1质量%以上18质量%以下。

[0050] 需要说明的是,本说明书中,将聚合物的构成要素记载为“单体单元”,将聚合前记载为“化合物”。

[0051] 如上所述,在共轭二烯聚合物中,通过使缠结点间分子量、门尼粘度(ML)、门尼应力松弛率(MSR)以及乙烯基芳香族单体单元的含量为规定的数值范围,具有得到耐龟裂生长性和断裂伸长率优异的橡胶组合物的倾向。

[0052] 以下对于各结构与性能的关系进行说明。

[0053] (缠结点间分子量)

[0054] 已知在准平衡弹性模量 $G_n$ 与缠结点间分子量 $M_e$ 之间,下式的关系是成立的(最もゴム領域の高いポリマー(橡胶区域最高的聚合物)The Polymer Having the Highest Rubbery Plateau(高分子48卷9月号(1999年))。

[0055]  $G_n = cRT/M_e$

[0056] (c表示密度,R表示气体常数,T表示绝对温度。)

[0057] 需要说明的是,缠结点间分子量是分子链彼此的缠结点与缠结点间的分子量,表示负载应力的单元的分子量。

[0058] 本实施方式的共轭二烯聚合物中,缠结点间分子量是将27°C的弹性模量 $G_n$ 作为变量,通过下式求出的。

[0059] 缠结点间分子量 =  $cRT/G_n \cdot \cdot \cdot (1)$

[0060] c:  $0.9 \times 10^6$  (g/m<sup>3</sup>)

[0061] R: 8.31 (J/K/mol)

[0062] T: 300 (K)

[0063]  $G_n$ : 27°C的弹性模量 $G_n$  (Pa)

[0064] 上述式(1)中,将通式中的密度作为常数。其理由是由于,尽管聚合物的密度取决于温度和分子结构,但在测定弹性模量时,使温度固定于27°C,此外在本实施方式的共轭二烯聚合物中,将该共轭二烯聚合物的密度带来影响的乙烯基芳香族单体单元的含量限定为1质量%以上18质量%以下,已确认到在该范围内时,使密度近似于 $0.9 \times 10^6$  (g/m<sup>3</sup>)也是无妨的。

[0065] 具体地说,本实施方式的共轭二烯聚合物的缠结点间分子量可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0066] 本实施方式的共轭二烯聚合物中,从橡胶组合物的耐龟裂生长性的方面出发,缠结点间分子量为2400~3000g/mol。优选为2600~3000g/mol、更优选为2700~3000g/mol。

[0067] 本发明人在对于橡胶组合物的耐龟裂生长性与共轭二烯聚合物的结构的关系进

行各种研究的过程中发现了,橡胶组合物的耐龟裂生长性与共轭二烯聚合物的缠结点间分子量具有相关性。关于其机理,经实验确认到了,即使共轭二烯聚合物的分子量发生变化,对橡胶组合物的龟裂生长的影响也很小,共轭二烯聚合物的缠结密度、分支数占支配地位。即,共轭二烯聚合物的缠结密度越低、以及支化度越小,则橡胶组合物的耐龟裂生长性越趋于良好。因此,通过使共轭二烯聚合物的缠结点间分子量增大,具有高分子链彼此的缠结密度容易减小、熵弹性模量容易降低的倾向。作为其结果,认为赋予至共轭二烯聚合物的应力容易分散、橡胶组合物的耐龟裂生长性提高。

[0068] 作为将本实施方式的共轭二烯聚合物的缠结点间分子量控制在范围的方法,可以举出对共轭二烯聚合物的乙烯基芳香族单体单元的含量、共轭二烯聚合物中的1,2-乙烯基键合量(以下有时记载为乙烯基键合量)、以及氢化率进行调整的方法。

[0069] 例如,在共轭二烯聚合物的聚合工序中,通过增加作为乙烯基芳香族化合物之一的苯乙烯的添加量,能够提高共轭二烯聚合物的缠结点间分子量。另一方面,通过降低氢化率、或者通过提高氢化前的共轭二烯聚合物中的1,2-乙烯基键合量,能够向降低共轭二烯聚合物的缠结点间分子量的方向进行控制。

[0070] 具体地说,在苯乙烯含量为18质量%的情况下,由于苯乙烯含量高而具有缠结点间分子量容易提高的倾向,因此通过将氢化前的共轭二烯聚合物中的1,2-乙烯基键合量调整为50~80mol%、将氢化率调整为40~80mol%,具有可得到目标缠结点间分子量的倾向。

[0071] 另一方面,在苯乙烯含量为1质量%的情况下,由于苯乙烯含量低而具有缠结点间分子量容易降低的倾向,因此通过将氢化前的共轭二烯聚合物中的1,2-乙烯基键合量调整为40~70mol%、将氢化率调整为50~90mol%,具有可得到目标缠结点间分子量的倾向。

[0072] 乙烯基芳香族单体单元的含量、1,2-乙烯基键合量以及氢化率可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0073] (乙烯基芳香族单体单元的含量)

[0074] 本实施方式的共轭二烯聚合物中,乙烯基芳香族单体单元的含量为1质量%以上18质量%以下。从将含有本实施方式的共轭二烯聚合物和交联剂的交联用橡胶组合物用于轮胎时的断裂物性的方面出发,乙烯基芳香族单体单元的含量为1质量%以上18质量%以下,优选为6质量%以上18质量%以下,更优选为12质量%以上18质量%以下。

[0075] 作为构成乙烯基芳香族单体单元的乙烯基芳香族化合物,可以举出但不限于例如苯乙烯、对甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基乙苯、乙烯基二甲苯、乙烯基萘以及二苯基乙烯。

[0076] 这些之中,从工业上获得的容易性的方面出发,优选苯乙烯。

[0077] 它们可以单独使用1种,也可以将两种以上合用。

[0078] 本实施方式的共轭二烯聚合物的乙烯基芳香族单体单元的含量可以通过调整聚合工序中的乙烯基芳香族化合物的添加量、聚合时间而控制在上述数值范围。

[0079] (共轭二烯单体单元)

[0080] 本实施方式的共轭二烯聚合物含有共轭二烯单体单元。

[0081] 作为构成共轭二烯单体单元的共轭二烯化合物,可以举出但不限于例如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-己二烯以及1,3-庚二烯。这些之中,从工业上获得的容易性的方面出发,优选1,3-丁二烯以及异戊二

烯,更优选1,3-丁二烯。

[0082] 它们可以单独使用1种,也可以将两种以上合用。

[0083] (门尼粘度)

[0084] 共轭二烯聚合物的门尼粘度(ML)是包括共轭二烯聚合物的分子量、分子量分布、支化度、软化剂的含量等信息的指标。

[0085] 关于本实施方式的共轭二烯聚合物在100°C测定的门尼粘度,从将含有共轭二烯聚合物和交联剂的交联用橡胶组合物用于轮胎时的断裂伸长率的方面出发为40以上,优选为50以上,更优选为60以上。

[0086] 另一方面,从包含本实施方式的共轭二烯聚合物的橡胶组合物的生产率、混配有填充剂等的橡胶组合物的加工性的方面出发,在100°C测定的门尼粘度优选为100以下,更优选为80以下,进一步优选为70以下。

[0087] 作为门尼粘度的测定方法,可以应用后述的ISO289中规定的方法。

[0088] 共轭二烯聚合物的门尼粘度可以通过调整共轭二烯聚合物的聚合工序中的聚合引发剂的添加量、偶联剂的添加量、种类而控制在上述数值范围。

[0089] 例如,作为提高共轭二烯聚合物的门尼粘度的方法,可以举出降低聚合引发剂的添加量、提高偶联工序前的分子量的方法;使用最大偶联数多的偶联剂的方法。从橡胶组合物的耐龟裂生长性的方面出发,优选分支结构比例少的共轭二烯聚合物。由于分支越多则越具有门尼粘度增高的倾向,因此在减少分支结构比例的同时也使门尼粘度为40以上的情况下,通过相对于每1g共轭二烯聚合物使聚合引发剂的添加量为0.001g左右,具有可得到目标共轭二烯聚合物的倾向。

[0090] (门尼应力松弛率)

[0091] 本实施方式的共轭二烯聚合物的门尼应力松弛率(MSR)为0.8以上。MSR越大则应力松弛速度越快,作为结果,能量散逸性优异。与缠结点间分子量同样地,能量散逸性越高则应力越不会集中,由此具有橡胶组合物的耐龟裂生长性提高的倾向。

[0092] 从橡胶组合物的耐龟裂生长性的方面出发,本实施方式的共轭二烯聚合物的MSR为0.8以上,优选为0.9以上,更优选为1.0以上。

[0093] 作为将共轭二烯聚合物的MSR控制在0.8以上的方法,降低共轭二烯聚合物的支化度的方法、降低门尼粘度的方法是有效的。具体地说,在未分支的共轭二烯聚合物中,可得到在门尼粘度80时为1.4左右的MSR。

[0094] 由于共轭二烯聚合物的门尼粘度和MSR均取决于分子量和支化度,因此为了使两者同时成为所期望的数值范围,需要根据对于门尼粘度和MSR的控制的贡献度来调整分子量和支化度。作为容易采用的方法,可以举出按照共轭二烯聚合物的门尼粘度落入所期望的范围的方式调整聚合引发剂的添加量而对分子量进行调整,之后通过偶联剂种的选择来调整支化度的方法。

[0095] 从共轭二烯聚合物的储藏稳定性(冷流性)的方面出发,共轭二烯聚合物的MSR优选为1.80以下、更优选为1.50以下、进一步优选为1.30以下。作为降低MSR的方法,与上述方法相反地提高共轭二烯聚合物的支化度的方法、提高门尼粘度的方法是有效的。

[0096] 通过使MSR为1.80以下,聚合物分子链彼此在实用上充分缠结,在常温下保存共轭二烯聚合物时,能够保持经成型得到的形态,能够抑制自重下的变形。因此,冷流性是共轭

二烯聚合物的储藏稳定性的晴雨表,与共轭二烯聚合物的MSR和门尼粘度密切相关。

[0097] MSR可以通过后述实施例中记载的方法进行测定,冷流动性可以通过后述实施例中记载的方法进行评价。

[0098] (共轭二烯聚合物的重均分子量)

[0099] 本实施方式的共轭二烯聚合物中,通过凝胶渗透色谱(GPC)法求出的重均分子量(Mw)优选为30万以上、更优选为40万以上、进一步优选为44万以上。

[0100] 通过使共轭二烯聚合物的Mw为30万以上,硫化物倾向于具有高拉伸强度。

[0101] 本实施方式的共轭二烯聚合物的Mw优选为70万以下、更优选为65万以下、进一步优选为60万以下。通过使Mw为70万以下,将本实施方式的共轭二烯聚合物用于轮胎组合物时,混炼时的加工性优异,填充剂充分分散,省油耗性能优异。

[0102] 共轭二烯聚合物的重均分子量可以根据通过GPC测定的聚苯乙烯换算的分子量计算出,可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0103] 共轭二烯聚合物的重均分子量可以通过调整聚合工序中的单体的添加量、聚合时间、聚合温度、聚合引发剂、极性化合物的添加量而控制在上述数值范围。

[0104] (共轭二烯聚合物的玻璃化转变温度)

[0105] 本实施方式的共轭二烯聚合物中,利用差示扫描量热计测定的玻璃化转变温度(Tg)优选为-50°C以下、更优选为-55°C以下、进一步优选为-60°C以下。通过使Tg为上述范围内,具有包含共轭二烯聚合物的硫化物的磁滞损耗降低、制成轮胎用组合物时的省油耗性能优异的倾向。

[0106] 共轭二烯聚合物的Tg可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0107] (共轭二烯聚合物的改性)

[0108] 本实施方式的共轭二烯聚合物中,从作为轮胎的材料使用时的省油耗性能的方面出发,优选含有锡原子、氮原子或硅原子,更优选含有氮原子和硅原子这两者。

[0109] 本实施方式中,将具有氮原子的化合物称为改性剂,将改性剂加成至共轭二烯聚合物的操作记载为改性。

[0110] (共轭二烯聚合物的改性率)

[0111] 本实施方式的共轭二烯聚合物中,通过柱吸附GPC法测定的改性率优选为60%以上。

[0112] 通过使改性率为60%以上,在将含有炭黑和/或氧化硅作为填充剂的硫化物用作轮胎部件的情况下,具有得到优异的省油耗性能的倾向。

[0113] 本实施方式的共轭二烯聚合物的改性率更优选为70%以上、进一步优选为75%以上。

[0114] 改性率可以通过能够将含有官能团的改性成分与非改性成分分离的色谱仪进行测定。

[0115] 作为使用该色谱仪的方法,可以举出使用将可吸附特定官能团的氧化硅等极性化合物作为填充剂的凝胶渗透色谱用柱,将非吸附成分的内标用于比较来进行定量的方法(柱吸附GPC法)。

[0116] 更具体地说,改性率可以如下得到:根据对包含试样和低分子量内标聚苯乙烯的试样溶液利用聚苯乙烯系凝胶柱进行测定得到的色谱图与利用氧化硅系柱进行测定得到

的色谱图的差量来测定在氧化硅系柱上的吸附量,由此得到该改性率。

[0117] 进一步具体地说,改性率可以通过实施例中进行记载的方法进行测定。

[0118] 本实施方式的共轭二烯聚合物中,改性率可以通过调整改性剂的添加量和反应方法来进行控制,由此能够将其控制在上述数值范围。

[0119] 例如,可以将下述方法进行组合,对聚合条件进行控制,由此控制为上述改性率,所述方法为:作为聚合引发剂使用下述的在分子内具有至少1个氮原子的有机锂化合物来进行聚合的方法;将在分子内具有至少1个氮原子的单体进行共聚的方法;使用下述结构式的改性剂的方法。

[0120] (氮含量)

[0121] 本实施方式的共轭二烯聚合物中,通过微量氮分析测定的氮含量优选为70ppm以上300ppm以下。

[0122] 通过使氮含量为70ppm以上,具有显示出优异的省油耗性能的倾向。氮含量更优选为90ppm以上、进一步优选为110ppm以上。

[0123] 本实施方式的共轭二烯聚合物中,在末端改性的情况下,即使改性剂中包含的氮原子的数目固定,只要分子链延长、分子量增大,也具有氮含量降低的倾向。

[0124] 从加工性的方面出发,共轭二烯聚合物的氮含量优选为300ppm以下、更优选为250ppm以下、进一步优选为200ppm以下。

[0125] 氮含量可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0126] 氮含量可以通过调整改性剂的种类、添加量而控制在上述数值范围。

[0127] 在利用相同的共轭二烯聚合物进行比较的情况下,存在改性率越高则氮含量越高的倾向,但由于氮含量也取决于改性剂的种类、分子量,因此未必与改性率相关。其结果,如上所述,改性率容易对将共轭二烯聚合物用于轮胎时的省油耗性能带来影响,具有氮含量容易对拉伸强度带来影响的倾向。

[0128] 本实施方式的共轭二烯聚合物中,作为分别对改性率和氮含量进行控制的方法,在维持改性率的同时提高氮含量的情况下,添加氮含量高的改性剂的方法是有效的。通过使用该氮含量高的改性剂,在对使用了共轭二烯聚合物的轮胎用橡胶组合物进行混炼时通过利用氢键与炭黑产生作用而促进炭黑的分散,具有能够改善省油耗性能的倾向。同样地,还可以举出分子量的调整方法作为对共轭二烯聚合物的改性率和氮含量分别进行控制的方法。具体地说,通过降低共轭二烯聚合物的分子量,能够在维持改性率的同时改变氮含量。

[0129] (改性剂)

[0130] 改性剂没有特别限定,可以使用现有公知的改性剂。

[0131] 作为改性剂,从本实施方式的共轭二烯聚合物的硫化物的省油耗性能的方面出发,优选具有氮原子的化合物,更优选含有氨基的烷氧基硅烷化合物。

[0132] 作为含有氨基的烷氧基硅烷化合物,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、以及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、三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、三(3-甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)胺、三(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、三(3-甲基二乙氧基甲硅烷基丙基)胺、三(三甲氧基甲硅烷基甲基)胺、三(2-三甲氧基甲硅烷基乙基)胺、以及三(4-三甲氧基甲硅烷基丁基)胺、四[3-(2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、四(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1,3-丙二胺、四(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-1,3-双氨基甲基环己烷、以及N-(3-(双(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)氨基)丙基)-N-甲基-N-(3-(甲基(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)氨基)丙基)-N-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)-1,3-丙二胺、3-(4-甲基哌嗪-1-基)丙基三乙氧基硅烷。

[0133] (共轭二烯聚合物的具有不饱和基团的单体单元)

[0134] 本实施方式的共轭二烯聚合物优选含有10质量%以上的共轭二烯单体单元、月桂烯等具有不饱和基团的单体单元(将共轭二烯的一部分氢化的情况下,未被氢化而作为不饱和基团残留的单体单元)。

[0135] 作为具有不饱和基团的单体单元,并不限于共轭二烯单体单元、月桂烯,也可以包含其他单体单元。

[0136] 由于共轭二烯单体单元、月桂烯具有双键,因此通过具有这些单体单元,本实施方式的共轭二烯聚合物具有可交联的不饱和基团。

[0137] 本实施方式的共轭二烯聚合物的具有不饱和基团的单体单元的含量与碘价密切相关。

[0138] 通过使共轭二烯单体单元、月桂烯等具有不饱和基团的单体单元的含量为10质量%以上,本实施方式的共轭二烯聚合物从交联容易性的方面出发是优异的。相对地,通过使具有不饱和基团的单体单元的含量为10质量%以上,也具有容易将缠结点间分子量设定为一定值以上的倾向,从耐龟裂生长性的方面出发是优选的。另外,由于门尼粘度容易降低,因此从共轭二烯聚合物的加工性的方面出发也是优选的。

[0139] 共轭二烯单体单元、月桂烯等具有不饱和基团的单体单元的含量更优选为15质量%以上、进一步优选为20质量%以上。

[0140] 另外,共轭二烯单体单元、月桂烯等具有不饱和基团的单体单元的含量优选为50质量%以下、更优选为40质量%以下、进一步优选为30质量%以下。由此具有耐候性、耐经年劣化性优异的倾向。

[0141] 作为共轭二烯单体单元、月桂烯等具有不饱和基团的单体单元,从经济性、制造性的方面出发,优选共轭二烯单体单元。

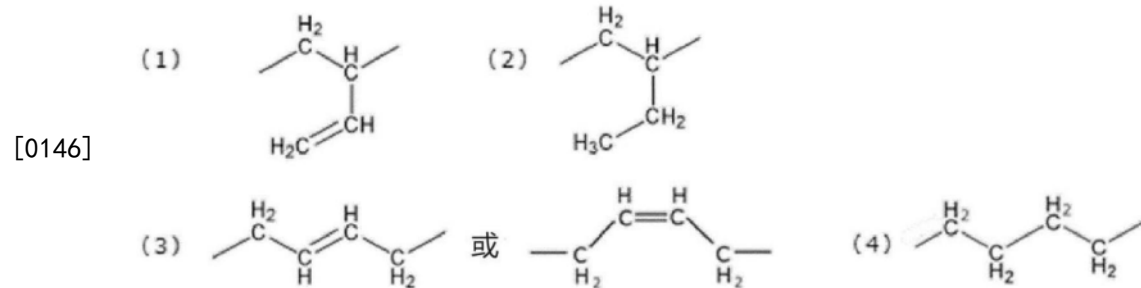
[0142] 本实施方式的共轭二烯聚合物的具有不饱和基团的单体单元的含量可以通过后述实施例中记载的NMR测定方法进行测定,可以通过对后述的共轭二烯单体单元、月桂烯等具有不饱和基团的单体的添加量、共轭二烯单体的氢化率进行调整而控制在上述数值范围。

[0143] 本实施方式的共轭二烯聚合物中,将下述式(1)所表示的结构的含量设为

C1mol%、将下述式(2)所表示的结构含量设为C2mol%、将下述式(3)所表示的结构含量设为C3mol%、将下述式(4)所表示的结构含量设为C4mol%时,  $(C2+C4)/(C1+C2+C3+C4)$  的值与  $(C1+C2)/(C1+C2+C3+C4)$  的值的差量 $\alpha$ 优选为0.1以下。

[0144] 此处,  $(C2+C4)/(C1+C2+C3+C4)$  的值是指氢化率,  $(C1+C2)/(C1+C2+C3+C4)$  的值是指氢化前的1,2-乙烯基键含量。

[0145] [化2]



[0147] 通过使上述 $\alpha$ 为0.1以下,本实施方式的共轭二烯聚合物的缠结减少,使用了本实施方式的共轭二烯聚合物的橡胶组合物中倾向于显示出优异的耐龟裂生长性。上述 $\alpha$ 更优选为0.09以下、进一步优选为0.08以下。

[0148] 另外,本实施方式的共轭二烯聚合物为氢化物的情况下,关于其氢化率,来自共轭二烯化合物、例如来自丁二烯的结构单元的氢化率优选为50mol%以上、更优选为60mol%以上、进一步优选为65mol%以上。

[0149] 另外,优选为90mol%以下、更优选为85mol%以下、进一步优选为80mol%以下。

[0150] 本实施方式的共轭二烯聚合物中,通过使来自共轭二烯化合物的结构单元的氢化率为50mol%以上,具有硫化物的耐臭氧性优异的倾向。

[0151] 通过使来自共轭二烯化合物的结构单元的氢化率为90mol%以下,硫化后的交联密度增加,具有硫化物的断裂强度、省油耗性能优异的倾向。

[0152] 本实施方式的共轭二烯聚合物的氢化率可以通过调整氢相对于来自共轭二烯化合物的结构单元的添加量而进行控制。

[0153] 氢化反应的温度没有特别限定,优选为60~105°C、更优选为70~100°C。

[0154] 氢化率可以利用<sup>1</sup>H-NMR进行测定。

[0155] 本实施方式的共轭二烯聚合物的氢化率、乙烯单元、共轭二烯单体单元、月桂烯等具有不饱和基团的单体单元、以及乙烯基芳香族单体单元等在分子间、分子内的分布没有特别限定,可以均匀、可以不均匀、也可以具有分布。

[0156] (共轭二烯聚合物的软化剂)

[0157] 本实施方式的共轭二烯聚合物可以根据需要含有橡胶用软化剂。

[0158] 橡胶用软化剂的含量优选为30质量%以下。

[0159] 本实施方式的共轭二烯聚合物中,从在制造轮胎时改善混配无机填充剂等时的加工性的方面出发,橡胶用软化剂的添加量优选为1~30质量%。

[0160] 共轭二烯聚合物的分子量高的情况下,例如在重均分子量超过100万等情况下,橡胶用软化剂的添加量优选为15~30质量%,另一方面,从在制成混配有填充剂的橡胶组合物扩大的填充剂的混配量的自由度的方面出发,橡胶用软化剂的添加量优选为1~

15质量%。

[0161] 从抑制制成轮胎时的经年劣化的方面出发,使用了本实施方式的共轭二烯聚合物的橡胶组合物中的橡胶用软化剂的含量更优选为20质量%以下、进一步优选为10质量%以下、进一步更优选为5质量%以下。

[0162] 作为橡胶用软化剂,可以举出但不限于例如填充油、低分子的共轭二烯聚合物、树脂等,从加工性、生产率、经济性的方面出发,优选填充油。另外,从轮胎用橡胶组合物的耐磨耗性的方面出发,橡胶用软化剂优选能够有助于交联的低分子的共轭二烯聚合物。

[0163] 作为将橡胶用软化剂添加到本实施方式的共轭二烯聚合物中的方法,优选但不限于下述方法:将橡胶用软化剂加入到共轭二烯聚合物的溶液中,进行混合,制成含有橡胶用软化剂的聚合物溶液,将其脱溶剂。

[0164] 作为优选的软化剂,可以举出但不限于例如芳香油、环烷烃油、链烷烃油等。

[0165] 这些之中,从环境安全的方面、防止橡胶组合物的油渗出的方面和湿地抓地特性的方面出发,优选基于IP346法的多环芳香族(PCA)成分为3质量%以下的替代芳香油。

[0166] 作为替代芳香油,例如可以举出Kautschuk Gummi Kunststoffe 52(12)799(1999)中示出的TDAE(经处理的蒸馏芳香提取物,Treated Distillate Aromatic Extracts)、MES(温和提取的溶剂化物,Mild Extraction Solvate)等、以及RAE(剩余芳香提取物,Residual Aromatic Extracts)。

[0167] (其他添加剂)

[0168] 本实施方式的共轭二烯聚合物可以根据需要含有抗氧化剂等各种添加剂。

[0169] [共轭二烯聚合物的制造方法]

[0170] 本实施方式的共轭二烯聚合物的制造方法中,作为一例,可以通过将共轭二烯化合物与乙烯基芳香族化合物共聚,根据需要对所得到的共轭二烯聚合物进行氢化而得到。

[0171] 通常,若将聚丁二烯的缠结点间分子量与聚苯乙烯的缠结点间分子量进行比较,则聚苯乙烯一方更大。共轭二烯聚合物中的单体比例也观察到同样的倾向,若乙烯基芳香族单体单元的含量增多,则缠结点间分子量增加。另一方面,若着眼于共轭二烯单体的键合方式,则在共轭二烯单体利用1,2-或3,4-键合(所谓的乙烯基键合)进行聚合的情况下,与1,4-键合相比,具有缠结点间分子量增大的倾向。另外,若进行氢化,则与非氢化相比,缠结点间分子量增大。

[0172] 因此,为了控制缠结点间分子量,对乙烯基芳香族单体单元的含量、共轭二烯单体的乙烯基键合量以及氢化率进行调整是恰当的。当然,这些要素对共轭二烯聚合物的其他特性也会带来影响,因此优选按照与所要求的性能相平衡的方式设计。例如,若将乙烯基芳香族单体单元的含量设定得高,则即使氢化率低,也能够提高缠结点间分子量,反之,在为乙烯基芳香族单体单元的含量少的共轭二烯聚合物的情况下,通过将乙烯基键合量和氢化率设定得高,具有缠结点间分子量容易满足本实施方式的条件的倾向。

[0173] 在本实施方式的共轭二烯聚合物的构成成分为共轭二烯化合物的1,3-丁二烯和乙烯基芳香族化合物的苯乙烯的情况下,聚合单体中的苯乙烯的比例为1质量%以上18质量%以下。为了将共轭二烯聚合物的缠结点间分子量控制在所期望的范围,苯乙烯的比例优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上。通过将苯乙烯量控制在上述范围,具有在提高橡胶组合物的耐龟裂生长性的同时能够实现断裂强度的提高的倾向。

[0174] 本实施方式的共轭二烯聚合物的制造方法中,从分子结构的控制容易的方面出发,优选在聚合工序中实施阴离子聚合。另外,优选将至少共轭二烯单体聚合而成的共轭二烯聚合物中的双键的一部分或大部分进行氢化(加氢)。

[0175] 作为本实施方式的共轭二烯聚合物的制造方法,例如可以举出如国际公开第96/05250号公报、日本特开2000-053706号公报、国际公开第2003/085010号公报、国际公开第2019/151126号公报、国际公开第2019/151127号公报、国际公开第2002/002663号公报、以及国际公开第2015/006179号公报中所记载那样,在各种添加剂、条件的基础上通过阴离子聚合将共轭二烯单体进行聚合,根据需要与其他单体共聚,之后进行氢化的方法。

[0176] 本实施方式的共轭二烯聚合物的制造方法中的聚合时所使用的乙烯基芳香族化合物、乙烯、 $\alpha$ -烯烃、共轭二烯化合物以及其他单体可以使用与上述各种文献中记载的物质相同的物质。

[0177] 聚合工序、氢化工序分别可以通过分批式或连续式中的任一方式来进行。

[0178] (聚合工序)

[0179] 在聚合工序中,使用聚合引发剂,将共轭二烯化合物、乙烯基芳香族化合物以及必要时的其他单体进行聚合。

[0180] 作为聚合工序中使用的聚合引发剂,可以举出有机单锂化合物等。

[0181] 作为有机单锂化合物,可以举出但不限于例如低分子化合物、可溶性低聚物的有机单锂化合物。

[0182] 另外,作为有机单锂化合物,在该有机基团与该锂的键合方式中,例如可以举出具有碳-锂键合的化合物、具有氮-锂键合的化合物、以及具有锡-锂键合的化合物。

[0183] 作为聚合引发剂的有机单锂化合物的用量优选根据作为目标的本实施方式的共轭二烯聚合物的结构和分子量来决定。

[0184] 相对于聚合引发剂的用量的共轭二烯化合物等单体的用量与共轭二烯聚合物的聚合度相关。即,与共轭二烯聚合物的数均分子量和/或重均分子量相关。

[0185] 因此,为了增大分子量,可以向减少聚合引发剂的用量的方向调整,为了降低分子量,可以向增加聚合引发剂的用量的方向调整。

[0186] 从作为向共轭二烯聚合物中导入氮原子的一种方法使用的方面出发,作为聚合引发剂的有机单锂化合物优选为具有取代氨基的烷基锂化合物、或者二烷基氨基锂。

[0187] 这种情况下,可得到在聚合起始末端具有构成氨基的氮原子的共轭二烯聚合物。

[0188] 取代氨基是不具有活性氢的、或者对活性氢进行了保护的结构的氨基。

[0189] 作为具有氨基(其不具有活性氢)的烷基锂化合物,可以举出但不限于例如3-二甲氨基丙基锂、3-二乙基氨基丙基锂、4-(甲基丙基氨基)丁基锂以及4-六亚甲基亚氨基丁基锂。

[0190] 作为具有对活性氢进行了保护的结构的氨基的烷基锂化合物,可以举出但不限于例如3-双三甲基甲硅烷基氨基丙基锂以及4-三甲基甲硅烷基甲基氨基丁基锂。

[0191] 作为二烷基氨基锂,可以举出但不限于例如二甲基氨基锂、二乙基氨基锂、二丙基氨基锂、二丁基氨基锂、二正己基氨基锂、二庚基氨基锂、二异丙基氨基锂、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、六亚甲基亚氨基锂、吡咯烷基锂、哌啶锂、七亚甲基亚氨基锂、吗啉锂、

1-锂氮杂环辛烷、6-锂基-1,3,3-三甲基-6-氮杂双环[3.2.1]辛烷、以及1-锂基-1,2,3,6-四氢吡啶。

[0192] 这些具有取代氨基的有机单锂化合物也可以与能够聚合的单体、例如1,3-丁二烯、异戊二烯、苯乙烯等单体少量地反应,以可溶性低聚物的有机单锂化合物的形式进行使用。

[0193] 从工业获得的容易性以及聚合反应控制的容易性的方面出发,作为聚合引发剂的有机单锂化合物优选为烷基锂化合物。这种情况下,可得到在聚合起始末端具有烷基的共轭二烯聚合物。

[0194] 作为上述烷基锂化合物,可以举出但不限于例如正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、正己基锂、苄基锂、苯基锂以及均二苯代乙烯锂。

[0195] 作为烷基锂化合物,从工业获得的容易性以及聚合反应控制的容易性的方面出发,优选正丁基锂以及仲丁基锂。

[0196] 上述有机单锂化合物可以单独使用1种,也可以合用两种以上。另外,也可以与其他有机金属化合物合用。

[0197] 作为上述其他有机金属化合物,例如可以举出碱土金属化合物、其他碱金属化合物、其他有机金属化合物。

[0198] 作为碱土金属化合物,可以举出但不限于例如有机镁化合物、有机钙化合物以及有机锶化合物。另外还可以举出碱土金属的醇盐、磺酸盐、碳酸盐以及酰胺化合物。

[0199] 作为有机镁化合物,例如可以举出二丁基镁以及乙基丁基镁。

[0200] 作为其他有机金属化合物,例如可以举出有机铝化合物。

[0201] 作为聚合工序的聚合反应形式,可以举出但不限于例如间歇式(也称为“分批式”)、连续式的聚合反应形式。

[0202] 在连续式中,可以使用1个、或2个以上进行了连结的反应器。连续式反应器例如使用带搅拌机的槽型和管型反应器。

[0203] 在连续式中,优选连续地将单体、惰性溶剂以及聚合引发剂装填到反应器中,在上述反应器内得到包含聚合物的聚合物溶液,连续地排出聚合物溶液。

[0204] 间歇式反应器例如使用带搅拌机的槽型反应器。

[0205] 在间歇式中,优选将单体、惰性溶剂以及聚合引发剂装填到反应器中,根据需要在聚合中连续地或间断地追加单体,在该反应器内得到聚合物的溶液,在聚合结束后将聚合物的溶液排出。

[0206] 本实施方式的共轭二烯聚合物的制造方法中,为了以高比例得到具有活性末端的聚合物,优选能够连续地排出聚合物、在短时间内供给到后续反应中的连续式。

[0207] 本实施方式的共轭二烯聚合物的聚合工序优选在惰性溶剂中进行聚合。

[0208] 作为惰性溶剂,可以举出但不限于例如饱和烃、芳香族烃等烃系溶剂。

[0209] 作为烃系溶剂,可以举出但不限于例如丁烷、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它们的混合物构成的烃。

[0210] 在实施聚合工序之前,通过利用有机金属化合物对作为杂质的丙二烯类以及乙炔类进行处理,具有可得到具有高浓度的活性末端的共轭二烯聚合物的倾向,并且具有经过

改性工序得到高改性率的共轭二烯聚合物的倾向,因而优选利用上述有机金属化合物对杂质进行处理。

[0211] 在聚合工序中,可以添加极性化合物。由此能够使乙烯基芳香族化合物与共轭二烯化合物进行无规共聚。另外,极性化合物具有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的倾向。另外具有在聚合反应的促进等中也具有效果的倾向。

[0212] 作为极性化合物,可以举出但不限于例如四氢呋喃、二乙醚、二氧六环、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。

[0213] 这些极性化合物可以单独使用1种,也可以合用两种以上。

[0214] 极性化合物的用量没有特别限定,可以根据目的等进行选择,相对于1摩尔聚合引发剂,优选为0.01摩尔以上10摩尔以下。

[0215] 通过在相对于1摩尔聚合引发剂为0.01摩尔以上10摩尔以下的范围内添加极性化合物,共轭二烯聚合物中的1,2-乙烯基键含量增加;相反地,1,4-乙烯基键含量降低。通过使共轭二烯聚合物中的1,2-乙烯基键含量增多,具有共轭二烯聚合物的缠结点间分子量容易提高的倾向,即使在乙烯基芳香族单体单元的含量比较少,也具有容易将本实施方式的共轭二烯聚合物的缠结点间分子量控制在2400g/mol以上3000g/mol以下的数值范围的倾向。具有能够由这样得到的乙烯基芳香族单体单元含量少、1,2-乙烯基键含量高的共轭二烯聚合物得到具有优异的耐龟裂生长性和省油耗性能的硫化物的倾向。

[0216] 这样的极性化合物(乙烯基化剂)作为共轭二烯聚合物的共轭二烯部分的微结构的调整剂能够根据所期望的1,2-乙烯基键含量来适量地使用。大部分极性化合物同时在共轭二烯化合物与乙烯基芳香族化合物的共聚中具有有效的无规化效果,具有能够作为乙烯基芳香族化合物的分布的调整剂、苯乙烯嵌段量的调整剂使用的倾向。

[0217] 作为在共轭二烯化合物与乙烯基芳香族化合物的共聚中进行无规化的方法,例如可以举出如日本特开昭59-140211号公报中所记载那样利用苯乙烯的总量与1,3-丁二烯的一部分引发共聚反应、在共聚反应的中途断续地添加余下的1,3-丁二烯的方法。

[0218] 聚合工序中的聚合温度优选为进行活性阴离子聚合的温度,从生产率的方面出发,更优选为0°C以上,优选为120°C以下,更优选为50°C以上100°C以下。通过为这样的温度范围,具有能够充分确保改性剂对于聚合结束后的活性末端的反应量的倾向。

[0219] (支化工序)

[0220] 本实施方式的共轭二烯聚合物的制造方法中,可以进一步实施对共轭二烯聚合物的支化度进行调整的工序。

[0221] 作为提高共轭二烯聚合物的支化度的方法,例如可以举出使用来自包含烷氧基甲硅烷基和/或卤代甲硅烷基的乙烯基系单体的化合物即支化剂的方法。

[0222] 通过在聚合工序中添加支化剂,其后添加单体继续进行聚合反应,能够使在支化点分支的高分子链伸长。并且,其后可以添加改性剂、偶联剂等,实施改性工序。

[0223] (改性工序)

[0224] 对于经历了上述聚合工序、以及必要时的使用了规定的支化剂的支化工序而得到的聚合物的活性末端,使用上述偶联剂或具有含氮原子基团的改性剂实施改性工序。

[0225] (失活剂、中和剂)

[0226] 本实施方式的共轭二烯聚合物的制造方法中,在改性工序后可以根据需要在聚合物溶液中添加失活剂、中和剂等。

[0227] 作为失活剂,可以举出但不限于例如水;甲醇、乙醇、异丙醇等醇;等等。

[0228] 作为中和剂,可以举出但不限于例如硬脂酸、油酸、新癸酸(碳原子数9~11个、以10个为中心的多分支羧酸混合物)等羧酸;无机酸的水溶液、二氧化碳。

[0229] (氢化工序)

[0230] 本实施方式的共轭二烯聚合物的制造方法没有特别限定,可以具有按照使氢化率如上所述为50mol%以上90mol%以下的方式对共轭二烯聚合物进行氢化的工序。

[0231] 氢化率例如可以通过调整氢化时的氢量而进行控制,氢化速度例如可以通过调整氢添加量、压力和温度等而进行控制。共轭二烯聚合物的氢化率可以通过质子核磁共振(<sup>1</sup>H-NMR)法进行测定。

[0232] (橡胶用稳定剂的添加)

[0233] 本实施方式的共轭二烯聚合物的制造方法中,从防止聚合后的凝胶生成的方面、以及提高加工时的稳定性的方面出发,优选添加橡胶用稳定剂。

[0234] 作为橡胶用稳定剂,可以使用公知的物质,可以举出但不限于例如2,6-二叔丁基-4-羟基甲苯(以下也记为“BHT”)、3-(4'-羟基-3',5'-二叔丁基苯酚)丙酸正十八烷基酯、2-甲基-4,6-双[辛硫基]甲基苯酚等抗氧化剂。

[0235] (脱溶剂工序)

[0236] 本实施方式的共轭二烯聚合物的制造方法中,作为将所得到的聚合物从聚合物溶液中取出的方法,可以使用公知的方法。作为该方法没有特别限定,例如可以举出:通过汽提等分离出溶剂后,滤出聚合物,将其进一步进行脱水和干燥,取得聚合物的方法;利用闪蒸罐进行浓缩,进一步利用排气挤出机等进行脱挥的方法;利用转筒干燥机等直接进行脱挥的方法。

[0237] [橡胶组合物]

[0238] 本实施方式的橡胶组合物含有100质量份的橡胶成分和30质量份以上的炭黑,该橡胶成分包含30质量份以上的上述本实施方式的共轭二烯聚合物和30质量份以上的天然橡胶。

[0239] 本实施方式的橡胶组合物通过具有上述构成,断裂伸长率与耐龟裂生长性的平衡优异。

[0240] 本实施方式的橡胶组合物中,除了上述本实施方式的共轭二烯聚合物以外,还可以进一步含有其他橡胶。有时将本实施方式的共轭二烯聚合物、天然橡胶、以及其他橡胶合在一起记载为橡胶成分。

[0241] (炭黑)

[0242] 作为炭黑没有特别限定,例如可以使用SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等各等级的炭黑。这些之中,从挤出成型性的方面以及滚动阻力特性的方面出发,优选氮吸附比表面积为50m<sup>2</sup>/g以上、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油量为80mL/100g以上的炭黑。

[0243] 从橡胶组合物的断裂强度的方面出发,相对于橡胶成分100质量份,炭黑的含量优选为30质量份以上、更优选为40质量份以上、进一步优选为50质量份以上。另外,从提高橡

胶组合物的省油耗性能的方面出发,炭黑的含量优选为100质量份以下、更优选为90质量份以下、进一步优选为80质量份以下。

[0244] 关于本实施方式的橡胶组合物中的天然橡胶的含量,相对于橡胶成分100质量份优选为30质量份以上。从所得到的硫化物的撕裂强度的方面出发,更优选为40质量份以上、进一步优选为50质量份以上。

[0245] 另外,关于本实施方式的橡胶组合物中的共轭二烯聚合物的含量,相对于橡胶成分100质量份,优选为30质量份以上。从所得到的硫化物的耐臭氧性的方面出发,更优选为40质量份以上、进一步优选为50质量份以上。

[0246] 作为其他橡胶没有特别限定,可以根据橡胶组合物的目的适宜地选择。例如可以举出苯乙烯-丁二烯橡胶(乳液聚合型、溶液聚合型)、聚异戊二烯、丁二烯橡胶(高顺式聚丁二烯、低顺式聚丁二烯、间规-1,2-聚丁二烯)、丁腈橡胶(NBR)、氯丁橡胶、乙烯-丙烯橡胶(EPM)等乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、丁基橡胶、多硫橡胶、硅酮橡胶、氟橡胶、氨基甲酸酯橡胶等。

[0247] 这些其他橡胶可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0248] 作为其他橡胶的混合方法,可以在共轭二烯聚合物的聚合后以干燥状态进行混合,也可以在共轭二烯聚合物的聚合中以溶液状态进行混合。

[0249] 本实施方式的橡胶组合物可以含有交联剂。

[0250] 关于本实施方式的橡胶组合物中的交联剂的含量,相对于橡胶成分100质量份优选为0.1质量份以上20质量份以下。从橡胶组合物中的高拉伸强度、高交联速度的方面出发,优选为0.1质量份以上、更优选为0.5质量份以上、进一步优选为1.5质量份以上。另一方面,从抑制交联不均、高拉伸强度的方面出发,优选为20质量份以下、更优选为5质量份以下、进一步优选为3质量份以下。

[0251] 作为上述交联剂没有特别限定,可以根据目的适宜地选择,例如可以举出硫系交联剂、有机过氧化物系交联剂、无机交联剂、多元胺交联剂、树脂交联剂、含硫化合物系交联剂、脞-亚硝基胺系交联剂等。它们可以单独使用1种,也可以合用两种以上。

[0252] 需要说明的是,将本实施方式的橡胶组合物作为轮胎用组合物的情况下,它们之中更优选硫系交联剂(硫化剂)。尤其进一步优选硫。

[0253] 本实施方式的橡胶组合物可以含有硫化剂,也可以进一步合用硫化促进剂。

[0254] 作为上述硫化促进剂,可以举出但不限于例如胍系、醛-胺系、醛-氨系、噻唑系、次磺酰胺系、硫脲系、秋兰姆系、二硫代氨基甲酸酯系、黄原酸酯系等化合物。

[0255] 另外,本实施方式的橡胶组合物可以含有上述以外的其他软化剂、填充剂、耐热稳定剂、抗静电剂、耐候稳定剂、抗老化剂、着色剂以及润滑剂等各种添加剂。

[0256] 作为其他软化剂,可以使用公知的软化剂。

[0257] 作为其他填充剂,可以举出但不限于例如碳酸钙、碳酸镁、硫酸铝、硫酸钡。

[0258] 作为耐热稳定剂、抗静电剂、耐候稳定剂、抗老化剂、着色剂以及润滑剂,分别可以使用公知的材料。

[0259] (硫化物)

[0260] 本实施方式的橡胶组合物可适宜地以硫化物的形式使用。通过将含有天然橡胶和炭黑的橡胶组合物硫化,能够低成本地得到显示出优异的断裂强度的硫化物。

[0261] 硫化物除了含有本实施方式的共轭二烯聚合物、天然橡胶以及炭黑以外,还可以含有氧化硅等无机填充剂、除共轭二烯聚合物、天然橡胶以外的橡胶成分、硅烷偶联剂、橡胶用软化剂、蜡、硫化剂、硫化促进剂、硫化助剂,可以通过与它们混合而制成橡胶组合物后,加热进行硫化来得到。

[0262] 对本实施方式的橡胶组合物中包含的橡胶成分的种类、含有比例进行鉴定的方法没有特别限定,可以举出通过使用NMR进行鉴定的方法。

[0263] 例如,可以如既有报告(JSR TECHNICALREVIEW No.126/2019)中所记载那样通过使用固体<sup>13</sup>C-NMR对橡胶组合物中包含的苯乙烯单元、1,2-乙烯基键含量、1,4-乙烯基键含量、1,4-顺式键含量、异戊二烯单元的比例进行定量计算。

[0264] (氧化硅)

[0265] 本实施方式的橡胶组合物可以包含氧化硅。

[0266] 关于橡胶组合物中的氧化硅的含量,相对于包含本实施方式的共轭二烯聚合物和天然橡胶的橡胶成分100质量份,优选为30质量份以上100质量份以下。

[0267] 从将本实施方式的橡胶组合物用于轮胎时的抓地性能、操纵稳定性的提高的方面出发,相对于橡胶成分100质量份,氧化硅的含量优选为60质量份以上、更优选为65质量份以上、进一步优选为75质量份以上。另外,从用于轮胎时的省油耗性能提高的方面出发,优选为100质量份以下、更优选为90质量份以下、进一步优选为80质量份以下。

[0268] 氧化硅没有特别限定,可以使用公知的物质,优选包含SiO<sub>2</sub>或Si<sub>3</sub>Al作为结构单元的固体粒子,更优选包含SiO<sub>2</sub>或Si<sub>3</sub>Al作为结构单元的主成分的固体粒子。此处,主成分是指在氧化硅中含有50质量%以上、优选含有70质量%以上、更优选含有80质量%以上的成分。

[0269] 作为氧化硅,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、沸石以及玻璃纤维等无机纤维状物质。

[0270] 作为氧化硅的市售品,例如可以举出Evonik Degussa公司制造的商品名“Ultrasil7000GR”。

[0271] 另外,作为氧化硅,可以使用表面进行了疏水化的氧化硅系无机填充剂,氧化硅系无机填充剂也可以与氧化硅系以外的无机填充剂合用。

[0272] 这些之中,从强度和耐磨耗性的方面出发,优选二氧化硅和玻璃纤维,更优选二氧化硅。

[0273] 作为氧化硅,例如可以举出干式氧化硅、湿式氧化硅、合成硅酸盐氧化硅。这些之中,从破坏特性的改良效果以及湿地抓地特性的平衡优异的方面出发,更优选湿式氧化硅。

[0274] 本实施方式的橡胶组合物中,从得到实用上良好的耐磨耗性、破坏特性的方面出发,在含有氧化硅系无机填充剂的情况下,该氧化硅系无机填充剂通过BET吸附法求出的氮吸附比表面积优选为100m<sup>2</sup>/g以上300m<sup>2</sup>/g以下、更优选为170m<sup>2</sup>/g以上250m<sup>2</sup>/g以下。

[0275] 另外,可以根据需要将比表面积较小(例如比表面积小于200m<sup>2</sup>/g)的氧化硅系无机填充剂与比表面积较大(例如比表面积为200m<sup>2</sup>/g以上)的氧化硅系无机填充剂组合使用。由此,能够使良好的耐磨耗性和破坏特性与省油耗特性高度地平衡。

[0276] (硅烷偶联剂)

[0277] 本实施方式的橡胶组合物中,从改善填充剂的分散性、提高交联体的拉伸强度的方面出发,可以包含硅烷偶联剂。

[0278] 作为硅烷偶联剂,优选为具有使橡胶成分与无机填充剂的相互作用变得紧密的功能、具有相对于橡胶成分和填充剂分别具有亲和性或键合性的基团、在一分子中具有硫键合部分与烷氧基甲硅烷基或硅烷醇基部分的化合物。

[0279] 作为这样的化合物,可以举出但不限于例如双-[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、3-辛酰基硫代丙基三乙氧基硅烷、3-辛酰基硫代丙基三乙氧基硅烷与[(三乙氧基甲硅烷基)-丙基]硫醇的缩合物、具有至少1个硫醇官能团(-SH)的巯基硅烷、负载有至少1个掩蔽巯基的硅烷类。

[0280] 相对于包含本实施方式的共轭二烯聚合物和天然橡胶的橡胶成分100质量份,本实施方式的橡胶组合物中的硅烷偶联剂的含量优选为0.1质量份以上、更优选为0.5质量份以上、进一步优选为1.0质量份以上。另外,优选为30质量份以下、更优选为20质量份以下、进一步优选为15质量份以下。

[0281] 硅烷偶联剂的含量为上述范围时,具有能够使由硅烷偶联剂带来的上述添加效果更为显著的倾向。

[0282] (软化剂)

[0283] 本实施方式的橡胶组合物优选含有100质量份的包含本实施方式的共轭二烯聚合物和天然橡胶的橡胶成分、以及1质量份以上60质量份以下的软化剂。

[0284] 作为软化剂没有特别限定,例如可以举出填充油、低分子的共轭二烯聚合物、树脂等,从加工性、生产率、经济性的方面出发,优选填充油。另外,从轮胎用橡胶组合物的耐磨耗性的方面出发,优选能够有助于交联的低分子的共轭二烯聚合物。

[0285] 作为优选的软化剂,可以举出但不限于例如芳香油、环烷烃油、链烷烃油等。

[0286] 这些之中,从环境安全的方面以及防止油渗出的方面和湿地抓地特性的方面出发,优选基于IP346法的多环芳香族(PCA)成分为3质量%以下的替代芳香油。

[0287] 作为替代芳香油,例如可以举出Kautschuk Gummi Kunststoffe 52(12)799(1999)中示出的TDAE(经处理的蒸馏芳香提取物,Treated Distillate Aromatic Extracts)、MES(温和提取的溶剂化物,Mild Extraction Solvate)等、以及RAE(剩余芳香提取物,Residual Aromatic Extracts)。

[0288] 本实施方式的橡胶组合物中,从加工性的方面出发,相对于橡胶成分100质量份,软化剂的含量优选为1质量份以上、更优选为5质量份以上、进一步优选为10质量份以上。另外,从耐磨耗性的方面出发,优选为60质量份以下、更优选为50质量份以下、进一步优选为40质量份以下。

[0289] (橡胶组合物的制造方法)

[0290] 本实施方式的橡胶组合物可以通过将由本实施方式的共轭二烯聚合物、天然橡胶以及其他橡胶构成的橡胶成分、炭黑、氧化硅、其他填充剂、交联剂、硅烷偶联剂、软化剂等各种添加剂进行混合来制造。

[0291] 关于将包含本实施方式的共轭二烯聚合物、天然橡胶以及其他橡胶的橡胶成分、交联剂、氧化硅、炭黑或其他填充剂、硅烷偶联剂、软化剂等添加剂进行混合的方法,可以举出但不限于例如使用开炼机、班伯里混炼机、捏合机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、多螺杆挤出机等常见的混合机的熔融混炼方法;将各成分溶解混合后,加热除去溶剂的方法。

[0292] 这些方法中,从生产率、良好的混炼性的方面出发,优选利用辊、班伯里混炼机、捏合机、挤出机的熔融混炼方法。另外还可应用将橡胶成分与填充剂、硅烷偶联剂以及添加剂一次性进行混炼的方法、分成多次进行混合的方法中的任一种方法。

[0293] [用途]

[0294] 本实施方式的橡胶组合物能够优选地以交联用橡胶组合物的形式用于轮胎用部件、汽车的内装及外装材料、防震橡胶、带、鞋类、发泡体、各种工业用品等中。

[0295] 这些之中,可适宜地用于轮胎用部件。

[0296] 作为轮胎用部件,可以举出省油耗轮胎、四季轮胎、高性能轮胎、雪地用轮胎、无钉轮胎等各种轮胎;轮胎用胎面、轮胎胎体、胎侧、胎圈部等构成轮胎的部位。

[0297] 特别是本实施方式的橡胶组合物在制成硫化物时耐龟裂生长性、省油耗性能、断裂伸长率的平衡优异,因此可适宜地用作省油耗轮胎的轮胎胎面、胎侧用的材料。

[0298] 作为轮胎的制造方法,可以使用公知的方法。例如,在轮胎成型用鼓上依次重叠粘贴选自由未硫化的交联用橡胶组合物和帘布组成的组中的至少1种轮胎胎体层、带层、胎面层等通常在轮胎制造中使用的部件,拔掉鼓,制成生胎。接下来,将该生胎按照常规方法加热硫化,由此可以制造出所期望的轮胎(例如充气轮胎)。

[0299] 实施例

[0300] 以下举出具体的实施例和比较例更详细地说明本实施方式,但本实施方式并不受以下的实施例和比较例的任何限定。

[0301] 实施例和比较例中的各种物性通过以下所示的方法进行测定。

[0302] (氢化前的共轭二烯聚合物的丁二烯部分的微结构(1,2-乙烯基键含量))

[0303] 将氢化前的共轭二烯聚合物50mg溶解在10mL的二硫化碳中,制成测定样品。

[0304] 使用溶液皿,在 $600 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 的范围测定红外线光谱,按照Hampton方法(R.R.Hampton, Analytical Chemistry 21, 923 (1949)中记载的方法)的计算式,由规定的波数下的吸光度求出丁二烯部分的微结构,即1,2-乙烯基键含量(mol%)。作为测定装置使用日本分光公司制造的傅利叶转换红外分光光度计“FT-IR230”。

[0305] (共轭二烯聚合物的重均分子量)

[0306] 使用连接有3根以聚苯乙烯系凝胶作为填充剂的柱的GPC测定装置,测定色谱图,基于使用标准聚苯乙烯得到的校正曲线,求出共轭二烯聚合物的重均分子量。

[0307] 洗脱液使用加入有5mmol/L三乙胺的THF(四氢呋喃)。

[0308] 关于柱,使用保护柱:东曹公司制造的商品名“TSKguardcolumn SuperH-H”、柱:东曹公司制造的商品名“TSKgel SuperH5000”、“TSKgel SuperH6000”、“TSKgel SuperH7000”。

[0309] 在烘箱温度 $40^\circ\text{C}$ 、THF流量 $0.6 \text{ mL/分钟}$ 的条件下,使用RI检测器(东曹公司制造的商品名“HLC8020”)。

[0310] 将测定用试样10mg溶解在20mL的THF中,制成测定溶液,将测定溶液 $20 \mu\text{L}$ 注入到GPC测定装置中,进行测定。

[0311] (共轭二烯聚合物的改性率)

[0312] 通过柱吸附GPC法如下测定共轭二烯聚合物的改性率。利用经含氮原子官能团改性的共轭二烯聚合物被柱吸附的特性来进行测定。

[0313] 根据对包含试样以及低分子量内标聚苯乙烯的试样溶液利用聚苯乙烯系柱进行测定得到的色谱图与利用氧化硅系柱进行测定得到的色谱图的差量来测定在氧化硅系柱上的吸附量,求出改性率。

[0314] 具体地说,如以下所示。

[0315] <试样溶液的制备>:

[0316] 将试样10mg和标准聚苯乙烯5mg溶解在20mL的THF中,制成试样溶液。

[0317] <使用聚苯乙烯柱的GPC测定条件>

[0318] 使用加入有5mmol/L三乙胺的THF作为洗脱液,将试样溶液20 $\mu$ L注入到装置中,进行测定。关于柱,使用保护柱:东曹公司制造的商品名“TSKguardcolumn SuperH-H”、柱:东曹公司制造的商品名“TSKgel SuperH5000”、“TSKgel SuperH6000”、“TSKgel SuperH7000”。在柱箱温度40 $^{\circ}$ C、THF流量0.6mL/分钟的条件使用RI检测器(东曹公司制造HLC8020)进行测定,得到色谱图。

[0319] <使用氧化硅系柱的GPC测定条件>:

[0320] 使用东曹公司制造的商品名“HLC-8320GPC”,使用THF作为洗脱液,将试样溶液50 $\mu$ L注入到装置中,在柱箱温度40 $^{\circ}$ C、THF流量0.5mL/分钟的条件使用RI检测器得到色谱图。关于柱,将商品名“Zorbax PSM-1000S”、“PSM-300S”、“PSM-60S”连接来使用,在其前段连接作为保护柱的商品名“DIOL 4.6 $\times$ 12.5mm 5micron”来使用。

[0321] <改性率的计算方法>:

[0322] 将使用聚苯乙烯系柱得到的色谱图的峰面积整体设为100,将试样的峰面积设为P1,将标准聚苯乙烯的峰面积设为P2,将使用氧化硅系柱得到的色谱图的峰面积整体设为100,将试样的峰面积设为P3,将标准聚苯乙烯的峰面积设为P4,由下式求出改性率(%)。

[0323] 改性率(%) =  $[1 - (P2 \times P3) / (P1 \times P4)] \times 100$

[0324] (其中,  $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$ )

[0325] (共轭二烯聚合物的氢化率)

[0326] 向氢化反应后的共轭二烯聚合物的反应液中添加大量的甲醇,由此使氢化前的共轭二烯聚合物和氢化共轭二烯聚合物沉淀,进行回收。

[0327] 接下来,用丙酮提取氢化共轭二烯聚合物,将氢化共轭二烯聚合物进行真空干燥。

[0328] 将其用作 $^1\text{H-NMR}$ 测定的样品,对氢化率进行测定。

[0329]  $^1\text{H-NMR}$ 测定的条件如下所述。

[0330] <测定条件>

[0331] 测定设备:JNM-LA400(JEOL制)

[0332] 溶剂:氘代氯仿

[0333] 测定样品:将聚合物进行氢化之前和之后的提取品

[0334] 样品浓度:50mg/mL

[0335] 观测频率:400MHz

[0336] 化学位移基准:TMS(四甲基硅烷)

[0337] 脉冲延迟:2.904秒

[0338] 扫描次数:64次

[0339] 脉冲宽度:45 $^{\circ}$

- [0340] 测定温度:26°C
- [0341] (共轭二烯聚合物的苯乙烯量(质量%))
- [0342] 将共轭二烯聚合物作为试样,将100mg试样用氯仿定容至100mL,进行溶解,制成测定样品。通过由苯乙烯的苯基引起的紫外线吸收波长(254nm附近)的吸收量,测定试样中的苯乙烯量(质量%) (测定装置:岛津制作所公司制造的分光光度计“UV-2450”)。
- [0343] (共轭二烯聚合物的玻璃化转变温度(°C))
- [0344] 将共轭二烯聚合物作为试样,使用差示扫描量热计,依据JIS K6240测定玻璃化转变温度。
- [0345] (共轭二烯聚合物的氮含量)
- [0346] 将共轭二烯聚合物作为试样,使用微量氮分析装置(Nitto Seiko Analytech TN-2100H)测定氮含量。
- [0347] (共轭二烯聚合物的门尼粘度(ML))
- [0348] 将共轭二烯聚合物作为试样,依据ISO289中规定的方法测定门尼粘度。
- [0349] 下述表1~表3中,将在100°C测定的门尼粘度的值记载为ML。
- [0350] (共轭二烯聚合物的门尼应力松弛率(MSR))
- [0351] 将共轭二烯聚合物作为试样,在100°C测定门尼粘度(ML)后,停止转子的旋转,对施加至转子的扭矩的衰减进行30秒测定。
- [0352] 利用双对数对松弛时间与门尼粘度的值的衰减进行作图,计算出其斜率,作为门尼应力松弛率(MSR)。
- [0353] (共轭二烯聚合物的冷流性(评价1))
- [0354] 将共轭二烯聚合物作为试样,切出10cm见方的立方体试样,作为评价样品。
- [0355] 在评价样品上放置1kg的砝码后,放置30分钟。将放置砝码30分钟前后的评价样品的高度的变化率作为冷流性,通过下述基准进行评价。
- [0356] ○:高度变化率小于10%
- [0357] △:高度变化率为10%以上且小于15%
- [0358] ×:高度变化率为15%以上
- [0359] 从共轭二烯聚合物保存时的成型性维持的方面出发,优选为○,其次优选为△。
- [0360] (共轭二烯聚合物的缠结点间分子量)
- [0361] 将共轭二烯聚合物作为试样,使用TA Instrument公司制造的ARES-G2测定27°C的弹性模量Gn。
- [0362] 根据所得到的弹性模量Gn以及下式计算出缠结点间分子量。
- [0363] 缠结点间分子量 =  $cRT/G_n$
- [0364]  $c: 0.9 \times 10^6$  (g/m<sup>3</sup>)
- [0365]  $R: 8.31$  (J/K/mol)
- [0366]  $T: 300$  (K)
- [0367] Gn: 由ARES测定的弹性模量 (Pa)
- [0368] <ARSE-G2的测定条件>
- [0369] 模式:压缩模式
- [0370] 应变:0.05%

[0371] 频率:1Hz

[0372] 测定试样使用将共轭二烯聚合物压制成1mm的厚度并冲压成直径10mm的圆状的物质。

[0373] [共轭二烯聚合物的制造]

[0374] (氢化催化剂的制备)

[0375] 通过下述制造例的方法来制备在后述的实施例和比较例中制备共轭二烯聚合物时所使用的氢化催化剂。

[0376] <制造例>

[0377] 在进行了氮气置换的反应容器中投入经干燥和精制的环己烷1升,添加双( $\eta^5$ -环戊二烯)二氯化钛100毫摩尔,一边充分进行搅拌一边添加包含三甲基铝200毫摩尔的正己烷溶液,在室温反应约3天,得到氢化催化剂(TC-1)。

[0378] (共轭二烯聚合物的聚合)

[0379] <(实施例1)共轭二烯聚合物A1>

[0380] 使用内容积43L、具备搅拌机和夹套的可进行温度控制的高压釜作为反应器,向反应器中加入预先除去了杂质的1,3-丁二烯3,956.0g、苯乙烯344.0g、环己烷25,800g、作为极性化合物的2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷7.8g,将反应器内温保持在42°C。

[0381] 接着,向上述反应器中供给作为聚合引发剂的正丁基锂1.7g。

[0382] 在聚合反应开始后,由于聚合所致的放热而使反应器内的温度开始上升,在温度上升结束后,向反应器内添加作为改性剂的1,3-二甲基-2-咪唑烷酮2.8g,搅拌5分钟。将一部分聚合溶液抽出,进行干燥,由此得到氢化前的共轭二烯聚合物。

[0383] 其后,向氢化前的共轭二烯聚合物溶液中添加相对于每100质量份氢化前的共轭二烯聚合物以Ti基准计为60ppm的上述<制造例>中制备的氢化催化剂(TC-1),在氢压0.8MPa、平均温度85°C的条件下进行50分钟氢化反应,得到共轭二烯聚合物A1。

[0384] 所得到的共轭二烯聚合物A1的氢化率为68mol%。

[0385] 向所得到的共轭二烯聚合物的溶液中添加作为抗氧化剂的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)-丙酸正十八烷基酯12.6g、以及4,6-双(辛硫基甲基)邻甲酚3.0g。

[0386] 将共轭二烯聚合物A1的分析值示于表1。

[0387] <(实施例2)共轭二烯聚合物A2>

[0388] 使用内容积43L、具备搅拌机和夹套的可进行温度控制的高压釜作为反应器,向反应器中加入预先除去了杂质的1,3-丁二烯3,569.0g、苯乙烯731.0g、环己烷25,800g、作为极性化合物的2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷7.8g,将反应器内温保持在42°C。

[0389] 接着,向上述反应器中供给作为聚合引发剂的正丁基锂1.6g。

[0390] 在聚合反应开始后,由于聚合所致的放热而使反应器内的温度开始上升,在温度上升结束后,向反应器内添加作为改性剂的1,3-二甲基-2-咪唑烷酮2.6g,搅拌5分钟。将一部分聚合溶液抽出,进行干燥,由此得到氢化前的共轭二烯聚合物。

[0391] 其后,向氢化前的共轭二烯聚合物溶液中添加相对于每100质量份氢化前的共轭二烯聚合物以Ti基准计为60ppm的上述<制造例>中制备的氢化催化剂(TC-1),在氢压0.8MPa、平均温度85°C的条件下进行50分钟氢化反应,得到共轭二烯聚合物A2。

[0392] 所得到的共轭二烯聚合物A2的氢化率为68mol%。

- [0393] 向所得到的共轭二烯聚合物的溶液中添加作为抗氧化剂的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)-丙酸正十八烷基酯12.6g、以及4,6-双(辛硫基甲基)邻甲酚3.0g。
- [0394] 将共轭二烯聚合物A2的分析值示于表1。
- [0395] <(实施例3)共轭二烯聚合物A3>
- [0396] 使用内容积43L、具备搅拌机和夹套的可进行温度控制的高压釜作为反应器,向反应器中加入预先除去了杂质的1,3-丁二烯4,171.0g、苯乙烯129.0g、环己烷25,800g、作为极性化合物的2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷8.2g,将反应器内温保持在42°C。
- [0397] 接着,向上述反应器中供给作为聚合引发剂的正丁基锂1.8g。
- [0398] 在聚合反应开始后,由于聚合所致的放热而使反应器内的温度开始上升,在温度上升结束后,向反应器内添加作为改性剂的1,3-二甲基-2-咪唑烷酮2.9g,搅拌5分钟。将一部分聚合溶液抽出,进行干燥,由此得到氢化前的共轭二烯聚合物。
- [0399] 其后,向氢化前的共轭二烯聚合物溶液中添加相对于每100质量份氢化前的共轭二烯聚合物以Ti基准计为60ppm的上述<制造例>中制备的氢化催化剂(TC-1),在氢压0.8MPa、平均温度85°C的条件下进行50分钟氢化反应,得到共轭二烯聚合物A3。
- [0400] 所得到的共轭二烯聚合物A3的氢化率为68mol%。
- [0401] 向所得到的共轭二烯聚合物的溶液中添加作为抗氧化剂的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)-丙酸正十八烷基酯12.6g、以及4,6-双(辛硫基甲基)邻甲酚3.0g。
- [0402] 将共轭二烯聚合物A3的分析值示于表1。
- [0403] <(实施例4)共轭二烯聚合物A4>
- [0404] 使除氢化量以外的制造条件与实施例1同样地得到共轭二烯聚合物A4。
- [0405] 将共轭二烯聚合物A4的分析值示于表1。
- [0406] <(实施例5)共轭二烯聚合物A5>
- [0407] 使除氢化量以外的制造条件与实施例1同样地得到共轭二烯聚合物A5。
- [0408] 将共轭二烯聚合物A5的分析值示于表1。
- [0409] <(实施例6)共轭二烯聚合物A6>
- [0410] 将作为聚合引发剂的正丁基锂的添加量变更为1.3g、将作为改性剂的1,3-二甲基-2-咪唑烷酮的添加量变更为2.1g,除此以外与实施例1同样地得到共轭二烯聚合物A6。
- [0411] 将共轭二烯聚合物A6的分析值示于表1。
- [0412] <(实施例7)共轭二烯聚合物A7>
- [0413] 将作为聚合引发剂的正丁基锂的添加量变更为3.0g、将作为改性剂的1,3-二甲基-2-咪唑烷酮的添加量变更为4.9g,除此以外与实施例1同样地得到共轭二烯聚合物A7。
- [0414] 将共轭二烯聚合物A7的分析值示于表1。
- [0415] <(实施例8)共轭二烯聚合物A8>
- [0416] 将作为改性剂的1,3-二甲基-2-咪唑烷酮的添加量变更为1.6g,除此以外与实施例1同样地得到共轭二烯聚合物A8。
- [0417] 将共轭二烯聚合物A8的分析值示于表1。
- [0418] <(实施例9)共轭二烯聚合物A9>
- [0419] 使用内容积43L、具备搅拌机和夹套的可进行温度控制的高压釜作为反应器,向反应器中加入预先除去了杂质的1,3-丁二烯3,956.0g、苯乙烯344.0g、环己烷25,800g、作为

极性化合物的2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷18.3g,将反应器内温保持在42°C。

[0420] 接着,向上述反应器中供给作为聚合引发剂的正丁基锂4.1g。

[0421] 在聚合反应开始后,由于聚合所致的放热而使反应器内的温度开始上升,在温度上升结束后,向反应器内添加作为改性剂的2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)-1,2-氮硅杂环戊烷6.4g,搅拌5分钟。将一部分聚合溶液抽出,进行干燥,由此得到氢化前的共轭二烯聚合物。

[0422] 其后,向氢化前的共轭二烯聚合物溶液中添加相对于每100质量份氢化前的共轭二烯聚合物以Ti基准计为60ppm的上述<制造例>中制备的氢化催化剂(TC-1),在氢压0.8MPa、平均温度85°C的条件下进行50分钟氢化反应,得到共轭二烯聚合物A9。

[0423] 所得到的共轭二烯聚合物A9的氢化率为68mol%。

[0424] 向所得到的共轭二烯聚合物的溶液中添加作为抗氧化剂的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)-丙酸正十八烷基酯12.6g、以及4,6-双(辛硫基甲基)邻甲酚3.0g。

[0425] 将共轭二烯聚合物A9的分析值示于表1。

[0426] <(实施例10)共轭二烯聚合物A10>

[0427] 除了将极性化合物2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷的添加量变更为4.9g以外,与实施例1同样地得到共轭二烯聚合物A10。

[0428] 将共轭二烯聚合物A10的分析值示于表2。

[0429] <(实施例11)共轭二烯聚合物A11>

[0430] 在聚合完成时添加乙醇2.0g来代替改性剂,除此以外与实施例1同样地得到共轭二烯聚合物A11。

[0431] 将共轭二烯聚合物A11的分析值示于表2。

[0432] <(实施例12)共轭二烯聚合物A12>

[0433] 使极性化合物2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷的添加量为8.1g,改变氢化量,除此以外与实施例5同样地得到共轭二烯聚合物A12。

[0434] 将共轭二烯聚合物A12的分析值示于表2。

[0435] <(实施例13)共轭二烯聚合物A13>

[0436] 使聚合引发剂正丁基锂的添加量为4.1g,使极性化合物2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷的添加量为11.3g,将改性剂变更为1-甲基-4-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]哌嗪4.1g,除此以外与实施例1同样地得到共轭二烯聚合物A13。

[0437] 将共轭二烯聚合物A13的分析值示于表2。

[0438] <(实施例14)共轭二烯聚合物A14>

[0439] 将极性化合物2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷的添加量变更为18.5g,将作为改性剂的2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)-1,2-氮硅杂环戊烷的添加量变更为3.9g,除此以外与实施例9同样地得到共轭二烯聚合物A14。

[0440] 将共轭二烯聚合物A14的分析值示于表2。

[0441] <(实施例15)共轭二烯聚合物A15>

[0442] 将聚合引发剂正丁基锂的添加量变更为2.2g,将极性化合物2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷的添加量变更为9.9g,将作为改性剂的2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)-1,2-氮硅杂环戊烷的添加量变更为3.4g,除此以外与实施例9同样地得到共轭二烯

聚合物A15。

[0443] 将共轭二烯聚合物A15的分析值示于表2。

[0444] <(实施例16)共轭二烯聚合物A16>

[0445] 使用内容积43L、具备搅拌机和夹套的可进行温度控制的高压釜作为反应器,向反应器中加入预先除去了杂质的1,3-丁二烯3,999.0g、苯乙烯301.0g、环己烷25,800g、作为极性化合物的2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷59.9g,将反应器内温保持在42°C。

[0446] 接着,向上述反应器中供给作为聚合引发剂的正丁基锂8.1g。

[0447] 在聚合反应开始后,由于聚合所致的放热而使反应器内的温度开始上升,在温度上升结束后,向反应器内添加作为改性剂的四氯化硅1.6g,搅拌5分钟。将一部分聚合溶液抽出,进行干燥,由此得到氢化前的共轭二烯聚合物。

[0448] 其后,向氢化前的共轭二烯聚合物溶液中添加相对于每100质量份氢化前的共轭二烯聚合物以Ti基准计为60ppm的上述<制造例>中制备的氢化催化剂(TC-1),在氢压0.8MPa、平均温度85°C的条件下进行40分钟氢化反应,得到共轭二烯聚合物A16。

[0449] 所得到的共轭二烯聚合物A16的氢化率为55mol%。

[0450] 向所得到的共轭二烯聚合物的溶液中添加作为抗氧化剂的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)-丙酸正十八烷基酯12.6g、以及4,6-双(辛硫基甲基)邻甲酚3.0g。

[0451] 将共轭二烯聚合物A16的分析值示于表2。

[0452] <(实施例17)共轭二烯聚合物A17>

[0453] 将作为改性剂的1,3-二甲基-2-咪唑烷酮的添加量变更为1.9g,除此以外与实施例1同样地得到共轭二烯聚合物A17。

[0454] 将共轭二烯聚合物A17的分析值示于表2。

[0455] <(实施例18)共轭二烯聚合物A18>

[0456] 将极性化合物2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷的添加量变更为1.8g,除此以外与实施例1同样地得到共轭二烯聚合物A18。

[0457] 将共轭二烯聚合物A18的分析值示于表2。

[0458] <(比较例1)共轭二烯聚合物B1>

[0459] 使用内容积43L、具备搅拌机和夹套的可进行温度控制的高压釜作为反应器,向反应器中加入预先除去了杂质的1,3-丁二烯3,956.0g、苯乙烯344.0g、环己烷25,800g、作为极性化合物的2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷19.9g,将反应器内温保持在42°C。

[0460] 接着,向上述反应器中供给作为聚合引发剂的正丁基锂4.4g。

[0461] 在聚合反应开始后,由于聚合所致的放热而使反应器内的温度开始上升,在温度上升结束后,向反应器内添加作为改性剂的2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)-1,2-氮硅杂环戊烷4.8g,搅拌5分钟。将一部分聚合溶液抽出,进行干燥,由此得到氢化前的共轭二烯聚合物。

[0462] 其后,向氢化前的共轭二烯聚合物溶液中添加相对于每100质量份氢化前的共轭二烯聚合物以Ti基准计为60ppm的上述<制造例>中制备的氢化催化剂(TC-1),在氢压0.8MPa、平均温度85°C的条件下进行50分钟氢化反应,得到共轭二烯聚合物B1。

[0463] 所得到的共轭二烯聚合物B1的氢化率为68mol%。

[0464] 向所得到的共轭二烯聚合物的溶液中添加作为抗氧化剂的3-(3,5-二叔丁基-4-

羟苯基)-丙酸正十八烷基酯12.6g、以及4,6-双(辛硫基甲基)邻甲酚3.0g。

[0465] 将共轭二烯聚合物B1的分析值示于表3。

[0466] <比较例2)共轭二烯聚合物B2>

[0467] 除了将丁二烯的添加量变更为3225.0g、将苯乙烯的添加量变更为1075.0g以外,与实施例2同样地得到共轭二烯聚合物B2。

[0468] 将共轭二烯聚合物B2的分析值示于表3。

[0469] <比较例3)橡胶状聚合物B3>

[0470] 除了将极性化合物2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷的添加量变更为3.1g以外,与实施例10同样地得到共轭二烯聚合物B3。

[0471] 将共轭二烯聚合物B3的分析值示于表3。

[0472] <比较例4)共轭二烯聚合物B4>

[0473] 使用内容积43L、具备搅拌机和夹套的可进行温度控制的高压釜作为反应器,向反应器中加入预先除去了杂质的1,3-丁二烯3,956.0g、苯乙烯344.0g、环己烷25,800g、作为极性化合物的2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷10.6g,将反应器内温保持在42°C。

[0474] 接着,向上述反应器中供给作为聚合引发剂的正丁基锂12.6g。

[0475] 在反应器内的温度上升结束后,向反应器内添加作为改性剂的1,3-二甲基-2-咪唑烷酮20.2g,搅拌5分钟。将一部分聚合溶液抽出,进行干燥,由此得到氢化前的共轭二烯聚合物。

[0476] 其后,向氢化前的共轭二烯聚合物溶液中添加相对于每100质量份氢化前的共轭二烯聚合物以Ti基准计为60ppm的上述<制造例>中制备的氢化催化剂(TC-1),在氢压0.8MPa、平均温度85°C的条件下进行50分钟氢化反应,得到共轭二烯聚合物B4。

[0477] 所得到的共轭二烯聚合物B4的氢化率为68mol%。

[0478] 向所得到的共轭二烯聚合物B4的溶液中添加作为抗氧化剂的3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)-丙酸正十八烷基酯12.6g、以及4,6-双(辛硫基甲基)邻甲酚3.0g。

[0479] 将共轭二烯聚合物B4的分析值示于表3。

[0480] <比较例5)共轭二烯聚合物B5>

[0481] 除了变更氢化量以外,与实施例1同样地得到共轭二烯聚合物B5。

[0482] 将共轭二烯聚合物B5的分析值示于表3。

[0483] <比较例6)共轭二烯聚合物B6>

[0484] 除了将丁二烯的添加量变更为4300.0g、将苯乙烯的添加量变更为0g以外,与实施例3同样地得到共轭二烯聚合物B6。

[0485] 将共轭二烯聚合物B6的分析值示于表3。

[0486] <比较例7)共轭二烯聚合物B7>

[0487] 将聚合引发剂正丁基锂的添加量变更为6.8g、将极性化合物2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷的添加量变更为30.4g、将作为改性剂的2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)-1,2-氮硅杂环戊烷的添加量变更为7.3g,除此以外与比较例1同样地得到共轭二烯聚合物B7。

[0488] 将共轭二烯聚合物B7的分析值示于表3。

[0489]

[表 1]

项目	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	
合成条件	共轭二烯聚合物的种类	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
	环己烷(g)	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800
	2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷(g)	7.8	7.3	8.2	7.8	7.8	5.8	13.7	7.8	18.3
	苯乙烯(g)	344.0	731.0	129.0	344.0	344.0	344.0	344.0	344.0	344.0
	丁二烯(g)	3956.0	3569.0	4171.0	3956.0	3956.0	3956.0	3956.0	3956.0	3956.0
	正丁基锂(g)	1.7	1.6	1.8	1.7	1.7	1.3	3.0	1.7	4.1
	改性剂(g)	2.8	2.6	2.9	2.8	2.8	2.1	4.9	1.6	6.4
	氢化催化剂(ppm Ti vs. 聚合物)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	苯乙烯量(wt%)	8.0	17.0	3.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	1,2-乙烯基键合量(mol%, 丁二烯中)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
物性	氢化率(mol%)	68	68	68	84	54	68	68	68	68
	$\alpha$	0.08	0.08	0.08	0.24	0.06	0.08	0.08	0.08	0.08
	玻璃化转变温度 Tg(°C)	-60	-50	-64	-56	-60	-60	-60	-60	-60
	重均分子量 Mw( $\times 10^4$ g/mol)	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	49.4	20.8	36.4	34.3
	氮含量(ppm)	159.2	148.1	166.2	159.2	159.2	117.3	278.7	88.5	71.9
	改性率(%)	75	75	75	75	75	68	75	50	90
	门尼粘度 ML	80	85	72	90	50	101	46	80	82
	门尼应力松弛率 MSR	1.35	1.28	1.46	1.22	1.76	1.07	1.81	1.35	0.90
	缠结点间分子量(g/mol)	2609	2890	2451	2522	2408	2621	2633	2657	2589
	冷流性(评价1)	$\Delta$	$\circ$	$\Delta$	$\circ$	$\times$	$\circ$	$\times$	$\Delta$	$\circ$

[0490]

[表 2]

项目	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	实施例18
共轭二烯聚合物的种类	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18
环己烷(g)	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800
2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷(g)	4.9	7.8	7.8	11.3	18.5	9.9	59.9	7.8	1.8
苯乙烯(g)	344.0	344.0	344.0	344.0	344.0	344.0	301.0	344.0	344.0
丁二烯(g)	3956.0	3956.0	3956.0	3956.0	3956.0	3956.0	3999.0	3956.0	3956.0
正丁基锂(g)	1.8	1.7	1.7	2.5	4.1	2.2	8.1	1.7	1.7
改性剂(g)	2.8	0.0	2.8	4.1	3.9	3.4	1.6	1.9	2.8
氯化催化剂(ppm Ti vs. 聚合物)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
苯乙烯量(wt%)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	7.0	8.0	8.0
1,2-乙烯基键合量(mol%, 丁二烯中)	50.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	77.0	60.0	40.0
氯化率(mol%)	68	68	30	68	68	68	55	68	50
$\alpha$	0.18	0.08	0.30	0.08	0.08	0.08	0.22	0.08	0.10
玻璃化转变温度 Tg(°C)	-63	-60	-52	-60	-60	-60	-40	-60	-70
重均分子量 Mw( $\times 10^4$ g/mol)	54.6	36.4	35.4	35.8	37.2	36.6	21.0	34.5	35.2
氮含量(ppm)	160.4	0.0	159.2	159.2	60.0	97.8	0.0	91.0	161.5
改性率(%)	75	0	75	75	75	75	0	60	75
门尼粘度 ML	86	80	56	74	78	77	44	70	88
门尼应力松弛率 MSR	1.15	1.35	1.61	1.02	0.98	1.32	0.82	1.42	0.91
缠结点间分子量(g/mol)	2390	2606	2499	2640	2598	2570	2920	2673	2578
冷流性(评价1)	○	△	x	△	○	△	△	△	△

[0491]

[表 3]

项目	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7
共轭二烯聚合物的种类	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
环己烷(g)	25800	25800	25800	25800	25800	25800	25800
2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷(g)	19.9	8.0	3.0	10.6	7.8	6.6	30.4
苯乙烯(g)	344.0	1075.0	344.0	344.0	344.0	0.0	344.0
丁二烯(g)	3956.0	3225.0	3956.0	3956.0	3956.0	4300.0	3956.0
正丁基锂(g)	4.4	1.8	1.8	12.6	1.7	1.9	6.8
改性剂(g)	4.8	2.9	2.8	20.2	2.8	3.0	7.3
氢化催化剂(ppm, Ti vs. 聚合物)	60	60	60	60	60	60	60
苯乙烯量(wt%)	8.0	25.0	8.0	8.0	8.0	0.0	8.0
1,2-乙烯基键合量(mol%, 丁二烯中)	60.0	60.0	40.0	25.0	60.0	55.0	60.0
氢化率(mol%)	68	68	68	40	92	68	68
$\alpha$	0.08	0.08	0.28	0.15	0.32	0.13	0.08
玻璃化转变温度 Tg(°C)	-60	-39	-66	-79	-54	-69	-60
重均分子量 Mw( $\times 10^4$ g/mol)	42.9	31.2	72.8	15.6	36.4	36.4	28.2
氮含量(ppm)	50.7	162.6	161.5	1144.4	159.2	171.3	159.2
改性率(%)	75	75	75	75	75	75	75
门尼粘度 ML	94	69	97	34	98	74	68
门尼应力松弛率 MSR	0.48	1.50	0.57	0.92	1.11	1.43	0.56
缠结点间分子量(g/mol)	2630	3056	2218	2539	3210	2129	2702
冷流性(评价1)	○	△	○	x	○	x	○

[0492] [实施例19 ~ 37]、[比较例8 ~ 14]

[0493] (交联用橡胶组合物的制备、物性评价)

[0494] 对于表1~表3所示的实施例1~18中得到的共轭二烯聚合物A1~A18、比较例1~7中得到的共轭二烯聚合物B1~B7,按照以下所示的配比得到含有各原料橡胶的交联用橡胶组合物。

[0495] 混配条件如下所示。

[0496] (混配条件)

[0497] 表4~表6中的各混配剂的添加量以相对于不包含橡胶用软化剂的橡胶成分100质量份的质量份数来表示。

[0498] • 共轭二烯聚合物:A1~A18、B1~B7

[0499] • 天然橡胶:RSS3

[0500] • 高顺式丁二烯:UBE株式会社制造

[0501] • 氧化硅:Evonik Degussa公司制造的VN3 ( $N_2SA:175m^2/g$ )

[0502] • 炭黑:三菱化学株式会社制造的Diablack N339 ( $N_2SA:96m^2/g$ 、DBP吸收值:124mL/100g)

[0503] • 软化剂:出光兴产株式会社制造的DIANA Process AH-24(芳香油)

[0504] • 硅烷偶联剂:Evonik Degussa公司制造的Si69

[0505] • 抗老化剂:大内新兴化学株式会社制造的NOCRAC 6C

[0506] • 硬脂酸:日油株式会社制造的Beads Stearic Acid“椿”

[0507] • 氧化锌:Hakusui Tech株式会社制造的Zinc Oxide III

[0508] • 蜡:日本精蜡株式会社制造的Ozoace 0355

[0509] • 硫:鹤见化学工业株式会社制造的粉末硫

[0510] • 硫化促进剂:大内新兴化学工业株式会社制造的NOCCELER CZ

[0511] (混炼方法以及橡胶组合物的成型性的评价)

[0512] 将上述材料通过下述方法进行混炼,得到交联用橡胶组合物。

[0513] 按照表4~表6中记载的配比,制备各实施例和比较例的橡胶组合物。

[0514] 使用具备温度控制装置的密闭混炼机(内容量0.3L),作为第一段的混炼,在填充率65%、转子转速30~50rpm的条件下,将橡胶成分、氧化硅、炭黑、硅烷偶联剂、软化剂、氧化锌以及硬脂酸进行混炼。

[0515] 此时,对密闭混合机的温度进行控制,在155~160°C的排出温度下得到各橡胶组合物(混配物)。

[0516] 接着,作为第二段的混炼,将上述得到的混配物冷却到室温后,加入抗老化剂,为了提高氧化硅的分散,再次进行混炼。这种情况下,也通过混合机的温度控制而将混配物的排出温度调整为155~160°C。

[0517] 冷却后,作为第三段的混炼,在设定为70°C的开炼机中加入硫、硫化促进剂进行混炼。混炼后,根据由开炼机中排出的交联用橡胶组合物片的表面粗糙度进行橡胶组合物的成型性的评价。

[0518] 其后进行成型,在160°C利用加压硫化机进行硫化,对硫化后的橡胶组合物进行评价。

[0519] 硫化时间被设为利用后述方法测定的各样品的90%硫化时间加上5分钟的值。

[0520] 具体地说,通过下述方法进行评价。将评价结果示于表4~表6。

[0521] <评价2:橡胶组合物的耐龟裂生长性>

[0522] 对于带有初期龟裂的橡胶组合物的5号哑铃形试样,使用北滨制作所制造的FT-3132,在应变100%、300rpm的条件下使其伸长,测定直至断裂为止的次数,由此对橡胶组合物的耐龟裂生长性进行评价。

[0523] 表4~表6中将比较例8的耐疲劳性作为100进行了数值化。本实施方式的共轭二烯聚合物以显示出优异的耐龟裂生长性为目标追求120以上的值。

[0524] <评价3:断裂伸长率>

[0525] 依据JIS K6251的拉伸试验法测定拉伸强度。

[0526] 表4~表6中将比较例8的断裂伸长率作为100进行了数值化。本实施方式的共轭二烯聚合物以显示出优异的耐龟裂生长性与断裂伸长率的平衡为目标追求50以上的值。

[0527] <评价4:橡胶组合物的省油耗性能>

[0528] 使用TA Instrument公司制造的粘弹性试验机“ARES-G2”,以扭振模式测定粘弹性参数。将在50°C在频率10Hz、应变3%的条件下测定的 $\tan\delta$ 作为省油耗性能的指标,将比较例8的省油耗性能作为100进行数值化。

[0529]

[表 4]

		实施例19	实施例20	实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25	实施例26	实施例27	实施例28	实施例29	
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	
配 比 组 成	共轭二烯聚合物	[phir] 40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
	天然橡胶	[phir] 40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
	高顺式丁二烯	[phir] 20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	氧化硅	[phir] 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	炭黑	[phir] 50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	软化剂	[phir] 6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	硅烷偶联剂	[phir] 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	氧化锌	[phir] 2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	硬脂酸	[phir] 2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	蜡	[phir] 3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	抗氧化剂	[phir] 3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	硫	[phir] 1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	硫化促进剂	[phir] 1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	物 性	耐龟裂生长性(评价2)	141	111	165	108	128	131	161	141	123	107	141
		断裂伸长率(评价3)	85	89	78	93	59	109	72	85	86	98	85
		拉伸强度(评价4)	126	134	113	141	79	159	72	126	43	135	126
		省油耗性能(评价5)	139	114	153	130	140	117	183	86	124	147	45

[0530]

[表 5]

	种类	实施例30	实施例31	实施例32	实施例33	实施例34	实施例35	实施例36	实施例37	
配 比 组 成	共轭二烯聚合物	A1	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	
		[phr]	40	40	40	40	40	40	40	
	天然橡胶	[phr]	40	40	40	40	40	40	40	
	高顺式丁二烯	[phr]	20	20	20	20	20	20	20	
	氧化硅	[phr]	50	0	0	0	0	0	0	
	炭黑	[phr]	3	50	50	50	50	50	3	
	软化剂	[phr]	6	6	6	6	6	6	6	
	硅烷偶联剂	[phr]	4	0	0	0	0	0	4	
	氧化锌	[phr]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	硬脂酸	[phr]	2	2	2	2	2	2	2	
	蜡	[phr]	3	3	3	3	3	3	3	
	抗老化剂	[phr]	3	3	3	3	3	3	3	
	硫	[phr]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	硫化促进剂	[phr]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	物 性	耐龟裂生长性(评价2)	170	106	129	124	124	105	138	135
		断裂伸长率(评价3)	93	62	110	90	84	121	83	87
拉伸强度(评价4)		101	68	145	51	41	48	118	117	
省油耗性能(评价5)		111	121	104	108	106	77	107	140	

[0531]

[表 6]

	种类	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	
配比组成	共轭二烯聚合物	B1 40	B2 40	B3 40	B4 40	B5 40	B6 40	B7 40	
	天然橡胶	[phr] 40	[phr] 40	[phr] 40	[phr] 40	[phr] 40	[phr] 40	[phr] 40	
	高顺式丁二烯	[phr] 20	[phr] 20	[phr] 20	[phr] 20	[phr] 20	[phr] 20	[phr] 20	
	氧化硅	[phr] 0	[phr] 0	[phr] 0	[phr] 0	[phr] 0	[phr] 0	[phr] 0	
	炭黑	[phr] 50	[phr] 50	[phr] 50	[phr] 50	[phr] 50	[phr] 50	[phr] 50	
	软化剂	[phr] 6	[phr] 6	[phr] 6	[phr] 6	[phr] 6	[phr] 6	[phr] 6	
	硅烷偶联剂	[phr] 0	[phr] 0	[phr] 0	[phr] 0	[phr] 0	[phr] 0	[phr] 0	
	氧化锌	[phr] 2.5	[phr] 2.5	[phr] 2.5	[phr] 2.5	[phr] 2.5	[phr] 2.5	[phr] 2.5	
	硬脂酸	[phr] 2	[phr] 2	[phr] 2	[phr] 2	[phr] 2	[phr] 2	[phr] 2	
	蜡	[phr] 3	[phr] 3	[phr] 3	[phr] 3	[phr] 3	[phr] 3	[phr] 3	
	抗老化剂	[phr] 3	[phr] 3	[phr] 3	[phr] 3	[phr] 3	[phr] 3	[phr] 3	
	硫	[phr] 1.5	[phr] 1.5	[phr] 1.5	[phr] 1.5	[phr] 1.5	[phr] 1.5	[phr] 1.5	
	硫化促进剂	[phr] 1.5	[phr] 1.5	[phr] 1.5	[phr] 1.5	[phr] 1.5	[phr] 1.5	[phr] 1.5	
	物性	耐龟裂生长性(评价2)	100	76	74	132	112	115	101
		断裂伸长率(评价3)	100	73	115	49	100	62	89
拉伸强度(评价4)		100	108	152	42	154	88	88	
省油耗性能(评价5)		100	92	156	172	126	166	103	

[0532] 如表4~表6所示,可知与比较例8~14相比,实施例19~37的耐龟裂生长性以及断裂伸长率的评价优异,并且这些特性的平衡也良好。

[0533] 本申请基于2022年7月4日向日本专利局提交的日本专利申请(日本特愿2022-108011),以参考的形式将其内容引入本说明书。

[0534] 工业实用性

[0535] 本发明的共轭二烯聚合物在轮胎胎面、胎侧等轮胎外壳部件、汽车的内装材料 and 外装材料、防震橡胶、带、鞋类、发泡体、各种工业用品等领域中具有工业实用性。