



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106459227 B

(45)授权公告日 2018.11.02

(21)申请号 201580031671.7

(22)申请日 2015.06.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106459227 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(30)优先权数据
2014-132472 2014.06.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/068527 2015.06.26

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/199226 JA 2015.12.30

(73)专利权人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 樱井拓郎 饭塚崇

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413

代理人 邵秋雨 赵曦

(51)Int.Cl.
C08C 19/25(2006.01)
B60C 1/00(2006.01)
C08F 297/04(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)
C08L 53/02(2006.01)

(56)对比文件
WO 2014/050341 A1,2014.04.03,说明书第
[0008],[0036],[0056]-[0057],[0069],
[0078],[0083]段.

US 2010/0099866 A1,2010.04.22,说明书
第[0023],[0044],[0088]段.

CN 101835807 A,2010.09.15,权利要求1-
56.

CN 101679571 A,2010.03.24,权利要求1-
17.

审查员 李胤

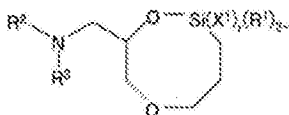
权利要求书1页 说明书18页

(54)发明名称

共轭二烯系橡胶的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种共轭二烯系橡胶的制造方法,其特征在于,包含:在非活性溶剂中,利用聚合引发剂使异戊二烯、或者包含异戊二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物聚合,形成具有活性末端的聚合物嵌段(A)的工序;通过将具有活性末端的聚合物嵌段(A)和1,3-丁二烯、或者包含1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物混合,使聚合反应继续,得到具有聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的工序;以及使下述通式(1)所示的化合物与具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的上述活性末端反应的工序。



①(上述通式(1))

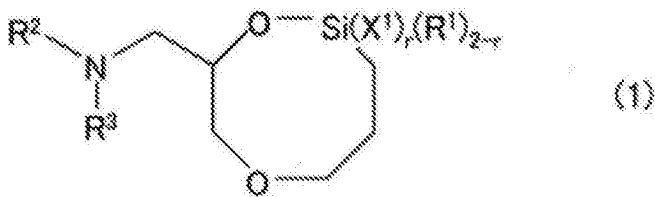
中,X¹表示选自烷氧基、卤素基和羟基中的官能团,R¹表示可具有取代基的烷基,R²和R³各自独立地表示可具有取代基的烷基,R²和R³可相互结合并与通式(1)中由“N”表示的氮原子一起形成环结构,形成该环结构的情况下,除了上述“N”所示的氮原子以外,还可与上述“N”所示的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。r为0~2的整数。)

1. 一种共轭二烯系橡胶的制造方法,其特征在于,包含:

在非活性溶剂中,利用聚合引发剂使异戊二烯或者包含异戊二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物聚合,形成包含异戊二烯单体单元80~100重量%和芳香族乙烯基单体单元0~20重量%的具有活性末端的聚合物嵌段(A)的工序;

通过将所述具有活性末端的聚合物嵌段(A)和1,3-丁二烯或者包含1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物混合,使聚合反应继续,与所述聚合物嵌段(A)接续地形成包含1,3-丁二烯单体单元50~100重量%和芳香族乙烯基单体单元0~50重量%的具有活性末端的聚合物嵌段(B),从而得到具有所述聚合物嵌段(A)和所述聚合物嵌段(B)的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的工序;以及

使下述通式(1)所示的化合物与所述具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的所述活性末端反应的工序,



所述通式(1)中, X^1 表示选自烷氧基、卤素基和羟基中的官能团, R^1 表示可具有取代基的烷基, R^2 和 R^3 各自独立地表示可具有取代基的烷基, R^2 和 R^3 能够相互结合并与通式(1)中由“N”表示的氮原子一起形成环结构,形成该环结构的情况下,除了所述“N”所示的氮原子以外,还能够与所述“N”所示的氮原子以外的杂原子一起形成环结构, r 为0~2的整数。

2. 根据权利要求1所述的共轭二烯系橡胶的制造方法,其中,在得到所述具有聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的工序后,还具有使该活性末端的一部分与卤化锡、卤化硅、或由下述通式(2)表示的化合物反应的工序,



所述通式(2)中, R^4 表示可具有取代基的2价烷基, X^2 表示卤素基, M 表示硅原子或锡原子。

3. 根据权利要求1或2所述的共轭二烯系橡胶的制造方法,其中,所述具有聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链中的、所述聚合物嵌段(A)与所述聚合物嵌段(B)的重量比用(聚合物嵌段(A)的重量)/(聚合物嵌段(B)的重量)表示,为0.001~0.1。

4. 根据权利要求1或2所述的共轭二烯系橡胶的制造方法,其中,在所述通式(1)中, R^2 和 R^3 相互结合并与通式(1)中由“N”表示的氮原子一起形成哌嗪环结构。

5. 一种共轭二烯系橡胶,是通过权利要求1~4中任一项所述的制造方法而得到的。

6. 一种橡胶组合物,相对于包含权利要求5所述的共轭二烯系橡胶的橡胶成分100重量份,含有二氧化硅10~200重量份。

7. 根据权利要求6所述的橡胶组合物,其中,还含有交联剂。

8. 一种橡胶交联物,是将权利要求7所述的橡胶组合物交联而成的。

9. 一种轮胎,包含权利要求8所述的橡胶交联物。

共轭二烯系橡胶的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及共轭二烯系橡胶的制造方法,更详细地说,涉及用于制造形状稳定性优异、并且能够形成低发热性和湿抓地性优异的橡胶交联物的共轭二烯系橡胶的方法。另外,本发明也涉及通过该制造方法得到的共轭二烯系橡胶、含有该共轭二烯系橡胶的橡胶组合物及其橡胶交联物。

背景技术

[0002] 近年来,由于环境问题和资源的问题,对汽车用的轮胎强烈地要求低发热性,进而从安全性的方面出发,要求优异的湿抓地性和强度。使用作为填充剂配合了二氧化硅的橡胶组合物得到的轮胎与使用配合了以往使用的炭黑的橡胶组合物得到的轮胎相比,由于低发热性提高,因此能够制成耗油量更低的轮胎。

[0003] 作为用于形成这样的低耗油量的轮胎的共轭二烯系橡胶,在专利文献1中公开了使特定的卤化锡化合物与在一端具有异戊二烯嵌段、在另一端具有活性末端的共轭二烯系聚合物链反应而得到的共轭二烯系橡胶。另外,在专利文献2中公开了含有规定量以上的通过使特定的改性剂与在一端具有异戊二烯嵌段、在另一端具有活性末端的共轭二烯系聚合物链反应而生成的3个以上的共轭二烯系聚合物链结合而成的结构体的共轭二烯系橡胶。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特表2003-531257号公报;

[0007] 专利文献2:国际公开第2011/105362号。

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 但是,鉴于近年来的对于汽车用轮胎的要求性能的提高,对于今后新开发的轮胎,与使用这些专利文献中具体地记载的共轭二烯系橡胶得到的轮胎相比,希望有能够制造同时具有更进一步的低发热性和湿抓地性的轮胎的共轭二烯系橡胶。另外,作为用于这样的轮胎的橡胶组合物,从在其制造工序中提高制造稳定性、处理性的观点出发,也要求在加工为规定的形状(例如面罩状)时能够良好地维持这样的规定的形状(即,形状稳定性优异)。

[0010] 本发明是鉴于这样的实际情况而完成的,其目的在于提供用于制造形状稳定性优异、并且能够形成低发热性和湿抓地性优异的橡胶交联物的共轭二烯系橡胶的方法。

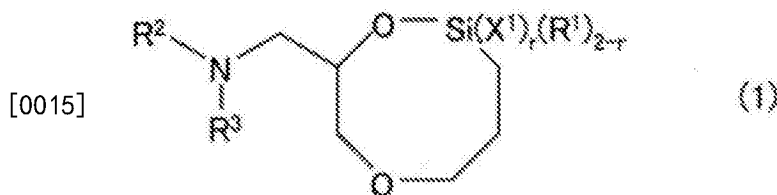
[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明人等为了实现上述目的而深入研究,结果发现:通过非活性溶剂中,使用聚合引发剂形成包含特定量的异戊二烯单体单元的具有活性末端的聚合物嵌段(A),接下来,形成包含特定量的1,3-丁二烯单体单元和根据需要的芳香族乙烯基单体单元的具有活性末端的聚合物嵌段(B),从而得到具有上述聚合物嵌段(A)和上述聚合物嵌段(B)的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链,接着,通过使具有第8位被含有叔胺结构的基团取代了的

1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷结构的化合物与上述具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的活性末端反应,从而能够使由此得到的共轭二烯系橡胶成为形状稳定性优异、并且形成低发热性和湿抓地性优异的橡胶交联物的共轭二烯系橡胶,以至完成了本发明。

[0013] 即,根据本发明,可提供一种共轭二烯系橡胶的制造方法,其特征在于,包含:在非活性溶剂中,利用聚合引发剂使异戊二烯或者包含异戊二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物聚合,形成包含异戊二烯单体单元80~100重量%和芳香族乙烯基单体单元0~20重量%的具有活性末端的聚合物嵌段(A)的工序;通过将上述具有活性末端的聚合物嵌段(A)和1,3-丁二烯或者包含1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物混合,使聚合反应继续,与上述聚合物嵌段(A)接续地形成包含1,3-丁二烯单体单元50~100重量%和芳香族乙烯基单体单元0~50重量%的具有活性末端的聚合物嵌段(B),从而得到具有上述聚合物嵌段(A)和上述聚合物嵌段(B)的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的工序;以及使下述通式(1)所示的化合物与上述具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的上述活性末端反应的工序。

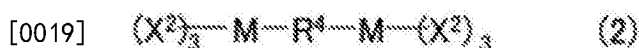
[0014] [化学式1]



[0016] (上述通式(1)中, X^1 表示选自烷氧基、卤素基和羟基中的官能团, R^1 表示可具有取代基的烷基, R^2 和 R^3 各自独立地表示可具有取代基的烷基, R^2 和 R^3 可相互结合并与通式(1)中由“N”表示的氮原子一起形成环结构,形成该环结构的情况下,除了上述“N”所示的氮原子以外,还可与上述“N”所示的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。 r 为0~2的整数。)

[0017] 本发明的制造方法中,优选在得到上述具有聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的工序后,还具有使该活性末端的一部分与卤化锡、卤化硅、或由下述通式(2)表示的化合物反应的工序。

[0018] [化学式2]



[0020] (上述通式(2)中, R^4 表示可具有取代基的烷基, X^2 表示卤素基, M 表示硅原子或锡原子。)

[0021] 本发明的制造方法中,优选地,上述具有聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链中的、上述聚合物嵌段(A)与上述聚合物嵌段(B)的重量比用(聚合物嵌段(A)的重量)/(聚合物嵌段(B)的重量)表示,为0.001~0.1。

[0022] 本发明的制造方法中,优选地,在上述通式(1)中, R^2 和 R^3 相互结合并与通式(1)中由“N”表示的氮原子一起形成哌嗪环结构。

[0023] 另外,根据本发明,可提供一种通过上述的制造方法得到的共轭二烯系橡胶。

[0024] 进而,根据本发明,可提供一种橡胶组合物,其相对于包含上述共轭二烯系橡胶的橡胶成分100重量份,含有二氧化硅10~200重量份。

[0025] 本发明的橡胶组合物优选还含有交联剂。

[0026] 另外,根据本发明,可提供一种将上述橡胶组合物交联而成的橡胶交联物、和包含该橡胶交联物的轮胎。

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明,能够提供形状稳定性优异、并且能够形成低发热性和湿抓地性优异的橡胶交联物的共轭二烯系橡胶、含有该改性共轭二烯系橡胶的橡胶组合物、将该橡胶组合物交联而成的低发热性和湿抓地性优异的橡胶交联物、和包含该橡胶交联物的轮胎。

具体实施方式

[0029] 本发明的共轭二烯系橡胶的制造方法,其特征在于,包含:在非活性溶剂中,利用聚合引发剂使异戊二烯或者包含异戊二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物聚合,形成包含异戊二烯单体单元80~100重量%和芳香族乙烯基单体单元0~20重量%的具有活性末端的聚合物嵌段(A)的工序;通过将上述具有活性末端的聚合物嵌段(A)和1,3-丁二烯或者包含1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物混合,使聚合反应继续,与上述聚合物嵌段(A)接续地形成包含1,3-丁二烯单体单元50~100重量%和芳香族乙烯基单体单元0~50重量%的具有活性末端的聚合物嵌段(B),从而得到具有上述聚合物嵌段(A)和上述聚合物嵌段(B)的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的工序;以及使后述的通式(1)所示的化合物与上述具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的上述活性末端反应的工序。

[0030] <具有活性末端的共轭二烯系聚合物链>

[0031] 本发明的共轭二烯系橡胶的制造方法中,首先,实施在非活性溶剂中,利用聚合引发剂使异戊二烯或者包含异戊二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物聚合,形成包含异戊二烯单体单元80~100重量%和芳香族乙烯基单体单元0~20重量%的具有活性末端的聚合物嵌段(A)的工序,其次,实施通过将上述具有活性末端的聚合物嵌段(A)和1,3-丁二烯或者包含1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物混合,使聚合反应继续,与上述聚合物嵌段(A)接续地形成包含1,3-丁二烯单体单元50~100重量%和芳香族乙烯基单体单元0~50重量%的具有活性末端的聚合物嵌段(B),从而得到具有上述聚合物嵌段(A)和上述聚合物嵌段(B)的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的工序。

[0032] [聚合物嵌段(A)]

[0033] 本发明涉及的共轭二烯系聚合物链中的聚合物嵌段(A)只要在聚合物嵌段(A)中包含异戊二烯单体单元80~100重量%和芳香族乙烯基单体单元0~20重量%,则并无特别限定,优选包含异戊二烯单体单元85~95重量%和芳香族乙烯基单体单元5~15重量%,更优选包含异戊二烯单体单元89~95重量%和芳香族乙烯基单体单元5~11重量%。如果异戊二烯单体单元和芳香族乙烯基单体单元的含有比例在上述范围内,则在共轭二烯系橡胶中配合了二氧化硅的情况下,共轭二烯系橡胶与二氧化硅的亲和性变得良好,形状稳定性提高,并且能够使使用其得到的橡胶交联物成为低发热性和湿抓地性优异的橡胶交联物。

[0034] 作为用于构成聚合物嵌段(A)中所含的芳香族乙烯基单体单元的芳香族乙烯基单体,可以列举出例如:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-乙基苯乙烯、3-乙基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、5-叔丁基-2-甲基苯乙烯、乙烯基萘、二甲基氨基甲基苯乙烯、二甲基氨基乙基苯乙烯等。这些中,优选苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或4-甲基苯乙烯,特别优选苯乙烯。再有,

这些芳香族乙烯基单体可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0035] 聚合物嵌段(A)优选为只由异戊二烯单体单元形成的嵌段、或者只由异戊二烯单体单元和芳香族乙烯基单体单元形成的嵌段,但在不损害本发明中的本质的特性的范围内,可根据所需,在异戊二烯单体单元和芳香族乙烯基单体单元以外,进一步包含其它单体单元。作为用于构成其它单体单元的其它单体,可列举出:1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和1,3-己二烯等异戊二烯以外的共轭二烯单体;丙烯酸腈和甲基丙烯酸腈等 α,β -不饱和腈;丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸酐等不饱和羧酸或酸酐;甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯等不饱和羧酸酯;1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、二环戊二烯和5-乙叉基-2-降冰片烯等非共轭二烯等。这些中,优选1,3-丁二烯。这些其它单体能够各自单独地使用或者将2种以上组合使用。聚合物嵌段(A)中的其它单体单元的含有比例优选为15重量%以下,更优选为10重量%以下,进一步优选为6重量%以下。

[0036] 本发明中,共轭二烯系聚合物链中的聚合物嵌段(A)通过非活性溶剂中,利用聚合引发剂使异戊二烯或者包含异戊二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物聚合而形成。所形成的聚合物嵌段(A)具有活性末端。

[0037] 作为为了形成聚合物嵌段(A)而在异戊二烯或者包含异戊二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物的聚合中使用的非活性溶剂,只要是溶液聚合中通常使用并且不阻碍聚合反应的溶剂,则并无特别限定。作为其具体例,可列举出例如:丁烷、戊烷、己烷、庚烷、2-丁烯等链状脂肪族烃;环戊烷、环己烷、环己烯等脂环式烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃等。非活性溶剂的使用量优选为单体浓度成为1~80重量%的量,更优选为成为10~50重量%的量。

[0038] 作为用于形成聚合物嵌段(A)的聚合引发剂,只要能够使异戊二烯或者包含异戊二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物聚合,形成具有活性末端的聚合物链,则并无特别限定。作为其具体例,优选使用有机碱金属化合物和有机碱土金属化合物、以及以镧系金属化合物等作为主催化剂的聚合引发剂。作为有机碱金属化合物,可列举出例如正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、己基锂、苯基锂、苈锂等有机单锂化合物;二锂甲烷、1,4-二锂丁烷、1,4-二锂-2-乙基环己烷、1,3,5-三锂苯、1,3,5-三(锂甲基)苯等有机多元锂化合物;钠萘等有机钠化合物;钾萘等有机钾化合物等。另外,作为有机碱土金属化合物,可列举出例如二正丁基镁、二正己基镁、二乙氧基钙、二硬脂酸钙、二叔丁氧基锶、二乙氧基钡、二异丙氧基钡、二乙基巯基钡、二叔丁氧基钡、二苯氧基钡、二乙基氨基钡、二硬脂酸钡、二羧基钡等。作为以镧系金属化合物作为主催化剂的聚合引发剂,可列举出例如以由镧、铈、镨、钕、钐、钕等镧系金属与羧酸和含磷有机酸等组成的镧系金属的盐作为主催化剂、由其与烷基铝化合物、有机氢化铝化合物和有机卤化铝化合物等助催化剂组成的聚合引发剂等。这些聚合引发剂中,优选使用有机单锂化合物,更优选使用正丁基锂。再有,有机碱金属化合物也可预先与二丁胺、二己胺、二苈胺、吡咯烷、六亚甲基亚胺、七亚甲基亚胺等仲胺反应而作为有机碱金属氨化物化合物使用。这些聚合引发剂能够各自单独地使用或者将2种以上组合使用。

[0039] 聚合引发剂的使用量可根据目标的分子量决定,相对于异戊二烯或者包含异戊二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物100g,优选为4~250mmol,更优选为6~200mmol,特别优选为10~70mmol的范围。

[0040] 将异戊二烯或者包含异戊二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物聚合时的聚合

温度优选为 $-80\sim+150^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 $0\sim100^{\circ}\text{C}$ ，进一步优选为 $20\sim90^{\circ}\text{C}$ 的范围。作为聚合方式，能够采用间歇式、连续式等任何方式。另外，作为结合方式，能够使其为例如嵌段状、锥状和无规状等各种结合方式。

[0041] 另外，本发明的制造方法中，为了调节聚合物嵌段(A)中的异戊二烯单体单元中的乙烯基键含量，优选在聚合时在非活性溶剂中添加极性化合物。作为极性化合物，可列举出二丁基醚、四氢呋喃和2,2-二(四氢糠基)丙烷等醚化合物；四甲基乙二胺等叔胺；碱金属醇盐；膦化合物等。这些中，优选醚化合物、叔胺，其中，更优选可与聚合引发剂的金属形成螯合物结构的极性化合物，特别优选2,2-二(四氢糠基)丙烷和四甲基乙二胺。极性化合物的使用量可根据目标的乙烯基键含量决定，相对于聚合引发剂1mol，优选 $0.01\sim30\text{mol}$ ，更优选 $0.05\sim10\text{mol}$ 。如果极性化合物的使用量在上述范围内，则异戊二烯单体单元中的乙烯基键含量的调节容易，而且也难以发生聚合引发剂的失活引起的不利情形。另外，通过在上述范围内使极性化合物的使用量增加，从而能够使异戊二烯单体单元中的乙烯基键含量增加。

[0042] 聚合物嵌段(A)中的异戊二烯单体单元中的乙烯基键含量优选 $5\sim90$ 重量%，更优选 $5\sim80$ 重量%。通过使异戊二烯单体单元中的乙烯基键含量成为上述范围内，从而能够使得到的橡胶交联物的低发热性和湿抓地性进一步提高。应予说明，本说明书中，异戊二烯单体单元中的乙烯基键含量是指异戊二烯单体单元中的具有1,2-结构的异戊二烯单体单元和具有3,4-结构的异戊二烯单体单元的合计量的比例。

[0043] 聚合物嵌段(A)的重均分子量(M_w)，以采用凝胶渗透色谱法测定的聚苯乙烯换算的值计，优选为 $500\sim15000$ ，更优选为 $1000\sim12000$ ，特别优选为 $1500\sim10000$ 。如果聚合物嵌段(A)的重均分子量在上述范围内，则能够使得到的橡胶交联物的低发热性和湿抓地性进一步提高。

[0044] 另外，由聚合物嵌段(A)的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)表示的分子量分布优选为 $1.0\sim1.5$ ，更优选为 $1.0\sim1.3$ 。如果聚合物嵌段(A)的分子量分布的值(M_w/M_n)在上述范围内，则共轭二烯系橡胶的制造变得更为容易。

[0045] [聚合物嵌段(B)]

[0046] 本发明涉及的共轭二烯系聚合物链中的聚合物嵌段(B)，只要在聚合物嵌段(B)中包含1,3-丁二烯单体单元 $50\sim100$ 重量%和芳香族乙烯基单体单元 $0\sim50$ 重量%，则并无特别限定，优选包含1,3-丁二烯单体单元 $55\sim95$ 重量%和芳香族乙烯基单体单元 $5\sim45$ 重量%，更优选包含1,3-丁二烯单体单元 $55\sim90$ 重量%和芳香族乙烯基单体单元 $10\sim45$ 重量%。如果1,3-丁二烯单体单元与芳香族乙烯基单体单元的含有比例在上述范围内，则共轭二烯系橡胶的制造变得更为容易。

[0047] 作为用于构成聚合物嵌段(B)中所含的芳香族乙烯基单体单元的芳香族乙烯基单体，能够同样地使用上述的聚合物嵌段(A)中例示的芳香族乙烯基单体，这些中，优选苯乙烯。

[0048] 聚合物嵌段(B)优选为只由1,3-丁二烯单体单元形成的嵌段、或者只由1,3-丁二烯单体单元和芳香族乙烯基单体单元形成的嵌段，但在不损害本发明中的本质的特性的范围内，可根据所需，在1,3-丁二烯单体单元和芳香族乙烯基单体单元以外，进一步包含其它单体单元。作为用于构成其它单体单元的其他单体，能够同样地使用上述的聚合物嵌段(A)

中例示的化合物(不过,不包括1,3-丁二烯)。另外,聚合物嵌段(B)中,作为其它单体,也能够使用异戊二烯。聚合物嵌段(B)中的其它单体单元的含有比例优选为50重量%以下,更优选为40重量%以下,进一步优选为35重量%以下。

[0049] 本发明中,共轭二烯系聚合物链中的聚合物嵌段(B)通过将上述的具有活性末端的聚合物嵌段(A)与1,3-丁二烯或者包含1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物混合,继续聚合反应,从而与聚合物嵌段(A)接续地形成。形成的聚合物嵌段(B)具有活性末端。

[0050] 作为为了形成聚合物嵌段(B)而在聚合物嵌段(A)与1,3-丁二烯或者包含1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物的聚合中使用的非活性溶剂,并无特别限定,能够使用与上述的聚合物嵌段(A)的制备中使用的非活性溶剂同样的非活性溶剂。

[0051] 形成聚合物嵌段(B)时的具有活性末端的聚合物嵌段(A)的使用量可根据目标的分子量决定,相对于1,3-丁二烯或者包含1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物100g,优选为0.1~5mmol,更优选为0.15~2mmol,进一步优选为0.2~1.5mmol的范围。

[0052] 对聚合物嵌段(A)与1,3-丁二烯或者包含1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物的混合方法并无特别限定,可在1,3-丁二烯或者包含1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物的溶液中加入具有活性末端的聚合物嵌段(A),也可在具有活性末端的聚合物嵌段(A)的溶液中加入1,3-丁二烯或者包含1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物。从聚合的控制的观点出发,优选在1,3-丁二烯或者包含1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物的溶液中加入具有活性末端的聚合物嵌段(A)的方法。

[0053] 将1,3-丁二烯或者包含1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体的单体混合物聚合时的聚合温度优选为-80~+150℃,更优选为0~100℃,进一步优选为20~90℃的范围。作为聚合方式,能够采用间歇式、连续式等任何的方式。使聚合物嵌段(B)成为共聚物链的情况下,从容易控制结合的无规性的方面出发,优选间歇式。

[0054] 使聚合物嵌段(B)成为共聚物链时的各单体的结合方式,能够使其成为例如嵌段状、锥状、和无规状等各种结合方式。这些中,优选无规状。通过使其成为无规状,从而能够使得到的橡胶交联物的低发热性进一步提高。再有,使1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体的结合方式成为无规状的情况下,优选在聚合体系内将1,3-丁二烯或者1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体连续地或者断续地供给到聚合体系内而聚合以使芳香族乙烯基单体相对于1,3-丁二烯和芳香族乙烯基单体的合计量的比率不过度升高。

[0055] 另外,本发明中,为了调节聚合物嵌段(B)中的1,3-丁二烯单体单元中的乙烯基键含量,优选与聚合物嵌段(A)中的异戊二烯单体单元中的乙烯基键含量的调节时同样地,在聚合时在非活性溶剂中添加极性化合物。不过,聚合物嵌段(A)的制备时,在非活性溶剂中添加了对于调节聚合物嵌段(B)中的1,3-丁二烯单体单元中的乙烯基键含量足够的量的极性化合物的情况下,可不重新添加极性化合物。对于用于调节乙烯基键含量的极性化合物的具体例,与上述的聚合物嵌段(A)的制备中使用的极性化合物相同。极性化合物的使用量,可根据目标的乙烯基键含量决定,相对于聚合引发剂1mol,可优选地在0.01~100mol、更优选地在0.1~30mol的范围内调节。如果极性化合物的使用量在该范围内,则1,3-丁二烯单体单元中的乙烯基键含量的调节容易,并且也不易发生聚合引发剂的失活引起的不利情形。

[0056] 聚合物嵌段(B)中的1,3-丁二烯单体单元中的乙烯基键含量优选为10~90重量%,更优选为20~80重量%,特别优选为25~70重量%。通过使聚合物嵌段(B)中的1,3-丁二烯单体单元中的乙烯基键含量成为上述范围内,从而得到的橡胶交联物成为低发热性更为优异的橡胶交联物。

[0057] 这样能够得到具有聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链。本发明中,具有活性末端的共轭二烯系聚合物链,从生产率的观点出发,优选由“聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)”形成,并且聚合物嵌段(B)的末端为活性末端,但可以为具有多个聚合物嵌段(A)的共轭二烯系聚合物链,也可以为具有其它聚合物嵌段的共轭二烯系聚合物链。可列举出例如“聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)-聚合物嵌段(A)”等具有活性末端的共轭二烯系聚合物链。在使聚合物嵌段(A)形成于共轭二烯系聚合物链的活性末端侧的情况下,异戊二烯的使用量相对于最初的聚合反应(用于形成第1个聚合物嵌段(A)的聚合反应)中使用的聚合引发剂1mol,优选为10~100mol,更优选为15~70mol,特别优选为20~35mol。

[0058] 本发明中得到的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链中的聚合物嵌段(A)与聚合物嵌段(B)的重量比(存在多个聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B)的情况下,以各个的合计重量为基准的重量比)用(聚合物嵌段(A)的重量)/(聚合物嵌段(B)的重量)表示,优选为0.001~0.1,更优选为0.003~0.07,特别优选为0.005~0.05。通过使聚合物嵌段(A)与聚合物嵌段(B)的重量比成为上述范围内,从而能够使得到的橡胶交联物成为低发热性和湿抓地性的平衡良好的橡胶交联物。

[0059] 本发明中得到的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的重均分子量(Mw)用采用凝胶渗透色谱法测定的聚苯乙烯换算的值表示,优选为100000~1000000,更优选为150000~700000,进一步优选为150000~500000。通过使具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的重均分子量(Mw)成为上述范围内,从而能够使得到的橡胶交联物成为低发热性和湿抓地性的平衡良好的橡胶交联物。

[0060] 由具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)表示的分子量分布优选为1.0~3.0,更优选为1.0~2.5,特别优选为1.0~2.2。如果具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的分子量分布(Mw/Mn)在上述范围内,则共轭二烯系橡胶的制造变得容易。

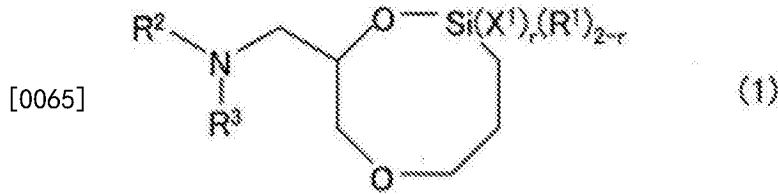
[0061] 具有活性末端的共轭二烯系聚合物链中的异戊二烯单体单元和1,3-丁二烯单体单元的合计单体单元以及芳香族乙烯基单体单元的含有比例优选在具有活性末端的共轭二烯系聚合物链中为异戊二烯单体单元和1,3-丁二烯单体单元的合计单体单元50~100重量%、和芳香族乙烯基单体单元0~50重量%,更优选为异戊二烯单体单元和1,3-丁二烯单体单元的合计单体单元55~95重量%、和芳香族乙烯基单体单元5~45重量%,特别优选为异戊二烯单体单元和1,3-丁二烯单体单元的合计单体单元55~90重量%、和芳香族乙烯基单体单元10~45重量%。另外,具有活性末端的共轭二烯系聚合物链中的异戊二烯单体单元和1,3-丁二烯单体单元中的乙烯基键含量优选在与上述的聚合物嵌段(B)中的1,3-丁二烯单体单元中的乙烯基键含量同样的范围。

[0062] <共轭二烯系橡胶>

[0063] 本发明的共轭二烯系橡胶的制造方法中,通过接着上述的工序,实施使由下述通

式(1)表示的化合物与上述的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的活性末端反应的工序,从而得到共轭二烯系橡胶。

[0064] [化学式3]



[0066] 上述通式(1)中, X^1 表示选自烃氧基、卤素基和羟基中的官能团, R^1 表示可具有取代基的烃基, R^2 和 R^3 各自独立地表示可具有取代基的烃基, R^2 和 R^3 可相互结合并与通式(1)中由“N”表示的氮原子一起形成环结构,形成该环结构的情况下,除了上述“N”所示的氮原子以外,还可与上述“N”所示的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。 r 为0~2的整数。

[0067] 上述通式(1)中, X^1 表示选自烃氧基、卤素基和羟基中的官能团,作为可成为由 X^1 表示的官能团的烃氧基,并无特别限定,可列举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等烷氧基;乙烯氧基、烯丙氧基等烯氧基;苯氧基、萘氧基等芳氧基;苄氧基等芳烷氧基等。这些中,优选烷氧基或者芳氧基,更优选烷氧基,特别优选甲氧基或者乙氧基。另外,作为可成为 X^1 的卤素基,并无特别限定,可列举出氟基、氯基、溴基、碘基,这些中,优选氯基。另外, X^1 可为羟基,该羟基也可以是曾为烃氧基、卤素基的基团水解而成为了羟基的羟基。

[0068] 另外,上述通式(1)中, r (即,式(1)中由 X^1 表示的官能团的数)为0~2的整数,优选为1或者2。通式(1)中的 r 为2的情况下,在由通式(1)表示的化合物1分子中包含2个的由 X^1 表示的基团可以为相同的基团,也可以为彼此不同的基团。

[0069] 上述通式(1)中, R^1 表示可具有取代基的烃基,作为可成为 R^1 的烃基,并无特别限定,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等烷基;乙烯基、烯丙基等烯基;乙炔基、丙炔基等炔基;苯基、萘基等芳基;苄基等芳烷基等。这些中,优选烷基或者芳基,更优选烷基。另外,由 R^1 表示的烃基可具有烃基以外的取代基,作为其取代基,并无特别限定,可以列举出羧基、酸酐基、烃基羰基、烷氧羰基、酰氧基等含有羰基的基团、环氧基、氧基、氰基、氨基、卤素基等。再有,通式(1)中的 r 为0的情况下,由通式(1)表示的化合物1分子中包含的2个由 R^1 表示的基团可以为相同的基团,也可以为彼此不同的基团。

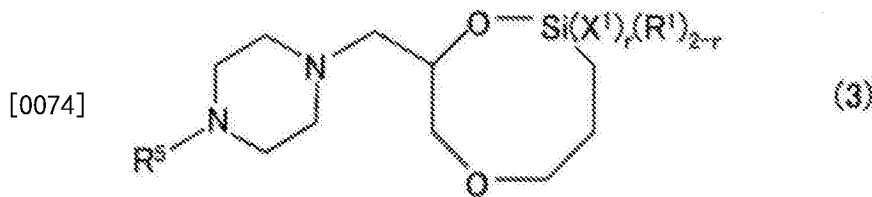
[0070] 上述通式(1)中, R^2 和 R^3 各自独立地表示可具有取代基的烃基, R^2 和 R^3 可相互结合并与通式(1)中由“N”表示的氮原子一起形成环结构,形成该环结构的情况下,除了通式(1)中由“N”表示的氮原子以外,还可与通式(1)中由“N”表示的氮原子以外的杂原子一起形成环结构。 R^2 和 R^3 没有相互结合的情况下,作为可成为 R^2 和 R^3 的烃基,并无特别限定,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等烷基;乙烯基、烯丙基等烯基;乙炔基、丙炔基等炔基;苯基、萘基等芳基;苄基等芳烷基等。这些中,优选烷基或者芳基,更优选烷基,特别优选甲基或者乙基。另外, R^2 和 R^3 相互结合并与通式(1)中由“N”表示的氮原子一起形成环结构的情况下,作为该 R^2 和 R^3 结合而成的2价的烃基,并无特别限定,可列举出正亚丁基(与通式(1)中由“N”表示的氮原子一起形成1-吡咯烷基的情形)、正亚戊基(形成1-哌啶基的情形)、亚丁二烯基(形成1-吡咯基的情形)等。

[0071] 另外,由 R^2 和 R^3 表示的烃基,与有无形成环结构无关地,可具有烃基以外的取代基,

作为其取代基,并无特别限定,可以列举出羧基、酸酐基、烃基羰基、烷氧羰基、酰氧基等含有羰基的基团、环氧基、氧基、氰基、氨基、卤素基等。进而, R^2 和 R^3 相互结合并与通式(1)中由“N”表示的氮原子一起形成环结构的情况下,作为形成该环结构的原子,可包含碳原子和通式(1)中由“N”表示的氮原子以外的杂原子,作为这样的杂原子的例子,能够列举出氮原子、氧原子。

[0072] 本发明中,在上述由通式(1)表示的化合物中,作为特别优选的化合物,可列举出由 R^2 和 R^3 表示的烃基相互结合并与通式(1)中由“N”表示的氮原子一起形成哌嗪环结构的化合物。更具体地,优选使用由下述通式(3)表示的化合物。通过使用由下述通式(3)表示的化合物,从而能够使得到的橡胶交联物成为低发热性特别优异的橡胶交联物。

[0073] [化学式4]



[0075] 上述通式(3)中, X^1 、 R^1 、 r 都与上述通式(1)相同, R^5 表示烃基。

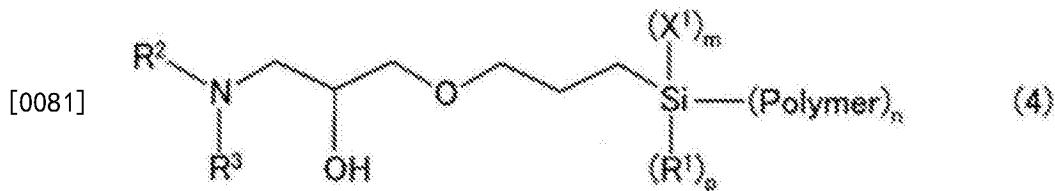
[0076] 上述通式(3)中, R^5 表示烃基,作为可成为 R^5 的烃基,并无特别限定,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等烷基;乙烯基、烯丙基等烯基;乙炔基、丙炔基等炔基;苯基、萘基等芳基;苄基等芳烷基等。这些中,优选烷基或者芳基,更优选烷基,特别优选甲基。

[0077] 作为上述由通式(1)表示的化合物的具体例,可列举出2,2-二甲氧基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷、2,2-二乙氧基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷、2,2-二甲氧基-8-(N,N-二乙基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷、2-甲氧基-2-甲基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷等。这些由通式(1)表示的化合物可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0078] 本发明的共轭二烯系橡胶的制造方法中,对上述由通式(1)表示的化合物的使用量并无特别限定,作为上述由通式(1)表示的化合物相对于反应的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的活性末端1摩尔的量,优选为0.5~10.0摩尔,更优选为0.7~5.0摩尔,特别优选为1.0~2.0摩尔。通过以这样的量使用上述由通式(1)表示的化合物,从而得到的共轭二烯系橡胶成为可形成低发热性特别优异的橡胶交联物的共轭二烯系橡胶。

[0079] 再有,通常,上述由通式(1)表示的化合物与具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的活性末端反应的情况下,认为如下所述进行反应。即,首先,作为第1阶段的反应,上述由通式(1)表示的化合物中的8元环结构中的氧-硅键开裂,该硅原子在与共轭二烯系聚合物链的活性末端之间重新形成键,氧原子与活性末端的反离子形成盐结构(应予说明,该盐结构为聚合反应终止时与来自聚合反应终止剂等的质子进行反应而产生羟基的盐结构)。进而,上述由通式(1)表示的化合物具有烃氧基甲硅烷基的情形(通式(1)中的 r 为1或者2的情形)下,该烃氧基甲硅烷基中的烃氧基与共轭二烯系聚合物链的活性末端反应,进而在硅原子与共轭二烯系聚合物链的活性末端之间产生键合。而且,通过这样的反应,从而能够使得到的共轭二烯系橡胶成为具有由下述通式(4)表示的结构的共轭二烯系橡胶。

[0080] [化学式5]



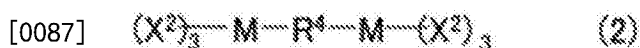
[0082] 上述通式(4)中,polymer表示共轭二烯系聚合物链, X^1 、 R^1 、 R^2 、 R^3 都与上述通式(1)相同。另外, n 为1~3的整数, m 为0~2的整数, p 为0~2的整数, $n+m+p=3$ 。

[0083] 对使上述由通式(1)表示的化合物与具有活性末端的共轭二烯系聚合物链反应的方法并无特别限定,可列举出将它们在各自可溶解的溶剂中进行混合的方法等。作为此时使用的溶剂,能够使用作为上述的用于形成聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的聚合中使用的非活性溶剂例示的溶剂等。另外,此时,在用于得到具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的聚合中使用的聚合溶液中添加由通式(1)表示的化合物的方法简便因而优选。另外,此时,优选将由通式(1)表示的化合物在非活性溶剂中溶解而添加到聚合体系内,优选使其溶液浓度成为1~50重量%的范围。对反应温度并无特别限定,通常为0~120℃,对反应时间也无特别限定,通常为1分钟~1小时。

[0084] 对在含有具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的溶液中添加上述由通式(1)表示的化合物的时期并无特别限定,优选在具有活性末端的共轭二烯系聚合物链中的聚合反应尚未完结、含有具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的溶液还含有单体的状态、更具体地、含有具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的溶液含有100ppm以上、更优选地300~50000ppm的单体的状态下,在该溶液中添加上述由通式(1)表示的化合物。通过这样进行上述由通式(1)表示的化合物的添加,从而可以抑制具有活性末端的共轭二烯系聚合物链和聚合体系中所含的杂质等的副反应,良好地控制反应。

[0085] 另外,本发明的制造方法中,优选还具有下述工序:在得到了具有聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链后,使上述由通式(1)表示的化合物与具有活性末端的共轭二烯系聚合物链反应前的状态时,或者,与上述由通式(1)表示的化合物反应后、具有活性末端的共轭二烯系聚合物链残存的状态时,使具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的活性末端的一部分与卤化锡、卤化硅或者由下述通式(2)表示的化合物反应。应予说明,卤化锡、卤化硅、由下述通式(2)表示的化合物通过与具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的活性末端反应而作为偶联剂发挥作用。而且,由此能够在得到的共轭二烯橡胶中导入分支结构(优选地,3个分支以上的分支结构),能够进一步提高共轭二烯系橡胶的形状稳定性。

[0086] [化学式6]



[0088] 上述通式(2)中, R^4 表示可具有取代基的2价烃基, X^2 表示卤素基, M 表示硅原子或者锡原子。

[0089] 作为卤化锡,可列举出四氯化锡、三苯基一氯化锡等,优选四氯化锡。另外,作为卤化硅,可列举出四氯化硅、六氯乙硅烷、三苯氧基氯硅烷、甲基三苯氧基硅烷、二苯氧基二氯硅烷等,优选四氯化硅。

[0090] 另外,上述通式(2)中, R^4 表示可具有取代基的2价烃基,作为可成为 R^4 的2价烃基,

并无特别限定,可列举出亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、4-甲基-2,2-亚戊基、2,3-二甲基-2,3-亚丁基等。这些中,优选1,2-亚乙基和1,6-亚己基。另外,作为可成为 X^2 的卤素基,并无特别限定,可列举出氟基、氯基、溴基、碘基,这些中,优选氯基。进而,M为硅原子或者锡原子,优选为硅原子。

[0091] 另外,作为上述由通式(2)表示的化合物的具体例,可列举出双(三氯甲硅烷基)甲烷、1,2-双(三氯甲硅烷基)乙烷、1,3-双(三氯甲硅烷基)丙烷、1,4-双(三氯甲硅烷基)丁烷、1,5-双(三氯甲硅烷基)戊烷和1,6-双(三氯甲硅烷基)己烷等。

[0092] 本发明的共轭二烯系橡胶的制造方法中,对卤化锡、卤化硅或者上述由通式(2)表示的化合物的使用量并无特别限定,作为相对于反应的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的活性末端1摩尔的量,优选为0.001~0.2摩尔,更优选为0.005~0.1摩尔,特别优选为0.01~0.05摩尔。通过以这样的量使用卤化锡、卤化硅或者上述由通式(2)表示的化合物,从而能够进一步提高得到的共轭二烯系橡胶的形状稳定性。

[0093] 对使具有活性末端的共轭二烯系聚合物链端的一部分与卤化锡、卤化硅或者上述由通式(2)表示的化合物进行反应的方法并无特别限定,可列举出将它们在各自可溶解的溶剂中进行混合的方法等。作为此时使用的溶剂,能够使用作为上述的用于形成聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的聚合中使用的非活性溶剂例示的溶剂等。另外,此时,在用于得到具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的聚合中使用的聚合溶液中添加卤化锡、卤化硅或者上述由通式(2)表示的化合物的方法简便因而优选。另外,此时,优选将卤化锡、卤化硅或者上述由通式(2)表示的化合物溶解于非活性溶剂而添加到聚合体系内,优选使其溶液浓度成为1~50重量%的范围。对反应温度并无特别限定,通常为0~120℃,对反应时间也无特别限定,通常为1分钟~1小时。

[0094] 另外,在含有具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的溶液中添加卤化锡、卤化硅或者上述由通式(2)表示的化合物的时期也与上述由通式(1)表示的化合物的情形同样地,优选在具有活性末端的共轭二烯系聚合物链中的聚合反应尚未完结、含有具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的溶液还含有单体的状态下添加。

[0095] 对本发明的共轭二烯系橡胶的偶联率并无特别限定,优选为10重量%以上,更优选为15重量%以上,特别优选为20重量%以上,另外,优选为80重量%以下,更优选为75重量%以下,特别优选为70重量%以下。如果该偶联率过低,则由共轭二烯系橡胶得到的橡胶交联物的机械强度有可能变得不充分,另外,如果偶联率过高,则由共轭二烯系橡胶得到的橡胶交联物的耐磨损性有可能变得不充分。应予说明,偶联率为与上述的上述由通式(1)表示的化合物、和根据需要的卤化锡、卤化硅或者上述由通式(2)表示的化合物反应之前的具有活性末端的共轭二烯系聚合物链的具有峰顶分子量的1.8倍以上的分子量的聚合物分子的相对于最终得到的共轭二烯系橡胶的总量的重量分率,就此时的分子量的测定而言,设为采用凝胶渗透色谱法作为聚苯乙烯换算分子量求得。

[0096] 优选在使上述的上述由通式(1)表示的化合物、和根据需要的卤化锡、卤化硅或者上述由通式(2)表示的化合物与共轭二烯系聚合物链的活性末端反应后,添加甲醇和异丙醇等醇或者水等聚合终止剂,使未反应的活性末端失活。

[0097] 使共轭二烯系聚合物链的活性末端失活后,根据所需,将酚系稳定剂、磷系稳定剂、硫系稳定剂等防老剂、团粒化剂和阻垢剂等添加到聚合溶液中,然后,通过直接干燥或

者汽提等,从聚合溶液中分离聚合溶剂,将通过本发明的制造方法得到的共轭二烯系橡胶回收。应予说明,从聚合溶液分离聚合溶剂之前,可在聚合溶液中混合操作油,将共轭二烯系橡胶作为充油橡胶回收。

[0098] 作为将共轭二烯系橡胶作为充油橡胶回收的情况下使用的操作油,可列举出例如石蜡系、芳香族系和环烷系的石油系软化剂、植物系软化剂、以及脂肪酸等。使用石油系软化剂的情况下,优选采用IP346的方法(英国的THE INSTITUTE PETROLEUM的检查方法)抽提的多环芳香族的含量不到3%。使用操作油的情况下,其使用量相对于共轭二烯系橡胶100重量份,优选为5~100重量份,更优选为10~60重量份,进一步优选为20~50重量份。

[0099] 通过本发明的制造方法得到的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)用聚苯乙烯换算的采用凝胶渗透色谱法测定的值表示,优选为100000~3000000,更优选为150000~2000000,特别优选为200000~15000000。通过使共轭二烯系橡胶的重均分子量成为上述范围内,从而二氧化硅在共轭二烯系橡胶中的配合变得容易,橡胶组合物的加工性变得优异,能够使得到的橡胶交联物的低发热性进一步提高。

[0100] 通过本发明的制造方法得到的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)所示的分子量分布优选为1.1~3.0,更优选为1.2~2.5,特别优选为1.2~2.2。通过使共轭二烯系橡胶的分子量分布(Mw/Mn)成为上述范围内,从而能够使得到的橡胶交联物的低发热性进一步提高。

[0101] 另外,通过本发明的制造方法得到的共轭二烯系橡胶的门尼粘度(ML₁₊₄, 100℃)优选为20~100,更优选为30~90,特别优选为35~80。再有,使共轭二烯系橡胶作为充油橡胶的情况下,优选使该充油橡胶的门尼粘度成为上述的范围。

[0102] 通过像这样,通过本发明的制造方法得到的共轭二烯系橡胶形状稳定性优异,另外,在添加了填充剂和交联剂等配合剂后,能够适宜在各种用途中使用。特别地,配合了二氧化硅作为填充剂的情况下,能够形成适宜用于得到低发热性和湿抓地性优异的橡胶交联物的橡胶组合物。

[0103] <橡胶组合物>

[0104] 本发明的橡胶组合物是相对于包含通过上述的本发明的制造方法得到的共轭二烯系橡胶的橡胶成分100重量份、含有二氧化硅10~200重量份的组合物。

[0105] 作为本发明中使用的二氧化硅,可列举出例如干法白炭黑、湿法白炭黑、胶体二氧化硅、沉淀二氧化硅等。这些中,优选以含水硅酸为主成分的湿法白炭黑。另外,也可使用在炭黑表面负载了二氧化硅的碳-二氧化硅双相填料。这些二氧化硅可各自单独地使用、或者将2种以上组合使用。使用的二氧化硅的氮吸附比表面积(按照ASTM D3037-81采用BET法测定)优选为50~300m²/g,更优选为80~220m²/g,特别优选为100~170m²/g。另外,二氧化硅的pH优选为pH5~10。

[0106] 本发明的橡胶组合物中的二氧化硅的配合量相对于橡胶组合物中的橡胶成分100重量份,为10~200重量份,优选为30~150重量份,更优选为50~100重量份。通过使二氧化硅的配合量为上述范围,从而成为加工性优异的橡胶组合物,能够使得到的橡胶交联物的湿抓地性进一步提高。

[0107] 在本发明的橡胶组合物中,从使低发热性进一步提高的观点出发,可进一步配合硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂,可以列举出例如乙烯基三乙氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)

乙基三甲氧基硅烷、N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-辛硫基-1-丙基-三乙氧基硅烷、双(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)二硫醚、双(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)四硫醚、γ-三甲氧基甲硅烷基丙基二甲基硫代氨基甲酰基四硫醚和γ-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫醚等。这些硅烷偶联剂能够各自单独地使用或者将2种以上组合使用。硅烷偶联剂的配合量相对于二氧化硅100重量份,优选为0.1~30重量份,更优选为1~15重量份。

[0108] 另外,本发明的橡胶组合物中可进一步配合炉法炭黑、乙炔黑、热解炭黑、槽法炭黑和石墨等炭黑。这些中,优选炉法炭黑。这些炭黑能够各自单独地使用,或者将2种以上组合使用。炭黑的配合量相对于橡胶组合物中的橡胶成分100重量份,通常为120重量份以下。

[0109] 应予说明,作为在包含通过本发明的制造方法得到的共轭二烯系橡胶的橡胶成分中添加二氧化硅的方法,并无特别限定,能够应用对于固体的橡胶成分添加并进行混炼的方法(干式混炼法)、对于包含共轭二烯系橡胶的溶液添加并使其凝固、干燥的方法(湿式混炼法)等。

[0110] 另外,本发明的橡胶组合物优选进一步含有交联剂。作为交联剂,可列举出例如硫、卤化硫、有机过氧化物、醌二脲类、有机多元胺化合物、具有羟甲基的烷基酚醛树脂等。这些中,优选使用硫。交联剂的配合量相对于橡胶组合物中的橡胶成分100重量份,优选为0.1~15重量份,更优选为0.5~5重量份,特别优选为1~4重量份。

[0111] 进而,在本发明的橡胶组合物中,除了上述成分以外,能够按照常规方法分别配合必要量的交联促进剂、交联活化剂、防老剂、填充剂(不包括上述二氧化硅和炭黑)、活性剂、加工油、增塑剂、润滑剂、增粘剂等配合剂。

[0112] 作为交联剂使用硫或含硫化合物的情况下,优选将交联促进剂和交联活化剂并用。作为交联促进剂,可列举出例如次磺酰胺系交联促进剂;胍系交联促进剂;硫脲系交联促进剂;噻唑系交联促进剂;秋兰姆系交联促进剂;二硫代氨基甲酸系交联促进剂;黄原酸系交联促进剂等。这些中,优选包含次磺酰胺系交联促进剂的交联促进剂。这些交联促进剂可各自单独地使用或者将2种以上组合使用。交联促进剂的配合量相对于橡胶组合物中的橡胶成分100重量份,优选为0.1~15重量份,更优选为0.5~5重量份,特别优选为1~4重量份。

[0113] 作为交联活化剂,可以列举出例如:硬脂酸等高级脂肪酸;氧化锌等。这些交联活化剂可各自单独地使用或者将2种以上组合使用。交联活化剂的配合量相对于橡胶组合物中的橡胶成分100重量份,优选为0.05~20重量份,特别优选为0.5~15重量份。

[0114] 另外,在本发明的橡胶组合物中,可配合除了通过上述的本发明的制造方法得到的共轭二烯系橡胶以外的其它的橡胶。作为其它的橡胶,是指在例如天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、乳液聚合苯乙烯-丁二烯共聚橡胶、溶液聚合苯乙烯-丁二烯共聚橡胶、聚丁二烯橡胶(可以是高顺式-BR、低顺式BR。另外,也可以是包含由1,2-聚丁二烯聚合物形成的结晶纤维的聚丁二烯橡胶)、苯乙烯-异戊二烯共聚橡胶、丁二烯-异戊二烯共聚橡胶、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚橡胶、丙烯腈-丁二烯共聚橡胶、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚橡胶等中除了上述的通过本发明的制造方法得到的共轭二烯系橡胶以外的橡胶。这些中,优选天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、溶液聚合苯乙烯-丁二烯共聚橡胶。这些橡胶能够各自单独地使用,或者将2种以上组合使用。

[0115] 本发明的橡胶组合物中,通过本发明的制造方法得到的共轭二烯系橡胶优选占橡胶组合物中的橡胶成分的10~100重量%,特别优选占50~100重量%。通过以这样的比例使橡胶成分中包含本发明的共轭二烯系橡胶,从而能够得到使湿抓地性提高了的橡胶交联物。

[0116] 为了得到本发明的橡胶组合物,可按照常规方法对各成分进行混炼,例如,能够将除交联剂、交联促进剂等对热不稳定的成分以外的成分和共轭二烯系橡胶混炼后,在其混炼物中混合交联剂、交联促进剂等对热不稳定的成分,得到目标的组合物。除对热不稳定的成分以外的成分和共轭二烯系橡胶的混炼温度优选为80~200℃,更优选为120~180℃,其混炼时间优选为30秒~30分钟。另外,该混炼物与对热不稳定的成分的混合通常在冷却到100℃以下、优选地在冷却到80℃以下后进行。

[0117] 另外,本发明的橡胶组合物例如进行交联而能够用作轮胎,此外,能够用作抗冲击性聚苯乙烯等的树脂增强用橡胶等。

[0118] <橡胶交联物>

[0119] 本发明的橡胶交联物是将上述的本发明的橡胶组合物交联而成的。

[0120] 本发明的橡胶交联物能够使用本发明的橡胶组合物,例如,采用与所期望的形状对应的成型机、例如挤出机、注射成型机、压缩机、辊等进行成型,通过进行加热而进行交联反应,作为交联物将形状固定化,由此制造。这种情况下,可在预成型后进行交联,也可与成型同时地进行交联。成型温度通常为10~200℃,优选为25~120℃。交联温度通常为100~200℃,优选为130~190℃,交联时间通常为1分钟~24小时,优选为2分钟~12小时,特别优选为3分钟~6小时。

[0121] 另外,由于橡胶交联物的形状、大小等,有时即使表面交联,也没有充分地交联到内部,因此可进一步加热,进行二次交联。

[0122] 作为加热方法,可适当地选择加压加热、蒸汽加热、烘箱加热、热风加热等橡胶的交联中使用的一般的方法。

[0123] 这样得到的本发明的橡胶交联物由于是使用通过上述的本发明的制造方法得到的共轭二烯系橡胶而得到的,因此低发热性和湿抓地性优异。而且,本发明的橡胶交联物有效地利用这样的特性,例如能够在轮胎中冠部胎面、基部胎面、胎体、胎边、胎唇部等轮胎各部位的材料;软管、带、垫、防振橡胶、其它的各种工业用品的材料;树脂的抗冲击性改进剂;树脂膜缓冲剂;鞋底;橡胶鞋;高尔夫球;玩具等各种用途中使用。特别地,本发明的橡胶交联物在全天候轮胎、高性能轮胎和雪道防滑轮胎等各种轮胎中能够适合于胎面、胎体、胎边和胎唇部等轮胎各部位,由于低发热性特别优异,因此能够特别适合用作低耗油量轮胎的胎面用。

[0124] 实施例

[0125] 以下,基于更为详细的实施例对本发明进行说明,但本发明并不限于这些实施例。应予说明,以下“份”和“%”只要无特别说明,则为重量基准。另外,试验和评价按照下述进行。

[0126] [重均分子量、分子量分布、偶联率]

[0127] 就重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)和偶联率而言,采用凝胶渗透色谱法得到基于聚苯乙烯换算的分子量的谱图,基于得到的谱图而求出。凝胶渗透色谱法的具体的测

定条件如以下所述。

[0128] 测定器:高速液相色谱(东曹公司制造、商品名“HLC-8220”)

[0129] 柱:将东曹公司制造、商品名“GMH-HR-H”的两根串联地连结。

[0130] 检测器:差示折射计

[0131] 洗脱液:四氢呋喃

[0132] 柱温:40℃

[0133] 应予说明,对于偶联率,将在采用上述的条件的凝胶渗透色谱法得到的溶出曲线中,相对于总溶出面积的具有分子量最小的峰所显示的峰顶分子量的1.8倍以上的峰顶分子量的峰部分的面积比设为共轭二烯系聚合物链的偶联率的值。

[0134] [芳香族乙烯基单体单元含量、乙烯基键含量]

[0135] 芳香族乙烯基单体单元含量和乙烯基键含量通过¹H-NMR测定。

[0136] [共轭二烯系橡胶的形状稳定性]

[0137] 将共轭二烯系橡胶制成厚2mm的片状后,冲切为JIS K6251中规定的哑铃状8号形。在该哑铃状试验片的中央部划出2条标线以使标线间距离成为10mm。接下来,将试验片的抓手部的一方从上方固定并吊下,在温度23℃、湿度50%静置96小时,求出静置后的标线间距离,将其作为形状稳定性的值。对于该形状稳定性的值,用将比较例1的测定值设为100的指数表示。该指数越小,形状稳定性越优异。

[0138] [橡胶交联物的低发热性]

[0139] 对于低发热性,通过对于长50mm、宽12.7mm、厚2mm的试验片,使用Rheometrics, Inc.制ARES,在动态变形2.5%、10Hz的条件下测定60℃时的tanδ,从而评价。对于该tanδ的值,用将比较例1的测定值设为100的指数表示。该指数越小,低发热性越优异。

[0140] [橡胶交联物的湿抓地性]

[0141] 对于湿抓地性,通过对于长50mm、宽12.7mm、厚2mm的试验片,使用Rheometrics, Inc.制ARES,在动态变形0.5%、10Hz的条件下测定0℃时的tanδ的值,从而评价。对于该tanδ的值,用将比较例1的测定值设为100的指数表示。该指数越大,湿抓地性越优异。

[0142] [实施例1]

[0143] 在进行了氮置换的100ml安瓿瓶中添加环己烷49.6g和四甲基乙二胺0.56mmol,进而添加了正丁基锂5.6mmol。接下来,缓慢地添加异戊二烯11.48g和苯乙烯0.93g,在50℃的安瓿瓶内使其反应120分钟,从而得到了具有活性末端的聚合物嵌段(A)。该聚合物嵌段(A)的重均分子量(Mw)为3700,分子量分布(Mw/Mn)为1.09,芳香族乙烯基单体单元含量为7.5%,异戊二烯单体单元含量为92.5%,以及乙烯基键含量为8.1%。

[0144] 接下来,在带有搅拌机的高压釜中,在氮气氛下装入环己烷4000g、四甲基乙二胺8.1mmol、1,3-丁二烯440.4g和苯乙烯159.6g后,加入全部量的上述得到的具有活性末端的聚合物嵌段(A),在40℃引发了聚合。引发聚合后经过10分钟后,历时60分钟连续地添加1,3-丁二烯350.0g和苯乙烯50.0g。聚合反应中的最高温度为60℃。连续添加结束后,进而继续聚合反应20分钟,确认聚合转化率成为了95%至100%的范围后,添加1,6-双(三氯甲基硅烷基)己烷0.16mmol,使其反应了10分钟。接下来,添加2,2-二甲氧基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧化杂-2-硅杂环辛烷(为上述通式(3)中X¹=OCH₃、r=2、R⁵=CH₃的化合物)8.06mmol,使其反应了30分钟。然后,作为聚合终止剂,添加相当于使用的正丁基锂的2倍摩

尔的量的甲醇,得到了含有共轭二烯系橡胶的溶液。在该溶液中,作为防老剂,相对于共轭二烯系橡胶100份添加了0.15份的Irganox 1520L(汽巴特种化学品公司制造)后,通过汽提将溶剂除去,在60℃真空干燥24小时,得到了固体状的共轭二烯系橡胶。得到的实施例1的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)为527000,分子量分布(Mw/Mn)为1.30,偶联率为53.1%。另外,对于得到的实施例1的共轭二烯系橡胶,按照上述方法进行了形状稳定性的评价,结果形状稳定性的指数值(将比较例1的结果设为100时的值。以下,在各实施例和比较例中同样。)为30。

[0145] [实施例2]

[0146] 代替1,6-双(三氯甲硅烷基)己烷0.16mmol而使用了1,2-双(三氯甲硅烷基)乙烷0.16mmol,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了固体状的共轭二烯系橡胶。得到的实施例2的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)为508000,分子量分布(Mw/Mn)为1.30,偶联率为52.0%。另外,对于得到的实施例2的共轭二烯系橡胶,按照上述方法进行了形状稳定性的评价,结果形状稳定性的指数值为32。

[0147] [实施例3]

[0148] 代替1,6-双(三氯甲硅烷基)己烷0.16mmol而使用了四氯化锡0.16mmol,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了固体状的共轭二烯系橡胶。得到的实施例3的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)为522000,分子量分布(Mw/Mn)为1.29,偶联率为53.0%。另外,对于得到的实施例3的共轭二烯系橡胶,按照上述方法进行了形状稳定性的评价,结果形状稳定性的指数值为38。

[0149] [实施例4]

[0150] 代替1,6-双(三氯甲硅烷基)己烷0.16mmol而使用了四氯化硅0.16mmol,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了固体状的共轭二烯系橡胶。得到的实施例4的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)为532000,分子量分布(Mw/Mn)为1.33,偶联率为54.2%。另外,对于得到的实施例4的共轭二烯系橡胶,按照上述方法进行了形状稳定性的评价,结果形状稳定性的指数值为25。

[0151] [实施例5]

[0152] 代替1,6-双(三氯甲硅烷基)己烷0.16mmol而使用四氯化锡0.16mmol,代替2,2-二甲氧基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷8.06mmol而使用了2,2-二乙氧基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷(为上述通式(3)中 $X^1=OCH_2CH_3$ 、 $r=2$ 、 $R^5=CH_3$ 的化合物)8.06mmol,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了固体状的共轭二烯系橡胶。得到的实施例5的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)为466000,分子量分布(Mw/Mn)为1.28,偶联率为48.0%。另外,对于得到的实施例5的共轭二烯系橡胶,按照上述方法进行了形状稳定性的评价,结果形状稳定性的指数值为70。

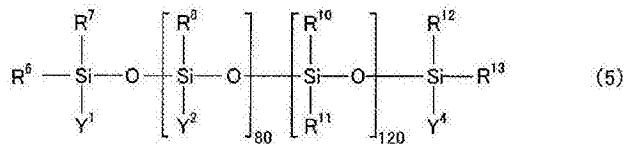
[0153] [实施例6]

[0154] 没有添加1,6-双(三氯甲硅烷基)己烷,除此以外,与实施例1同样地操作,得到了固体状的共轭二烯系橡胶。得到的实施例6的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)为428000,分子量分布(Mw/Mn)为1.26,偶联率为43.1%。另外,对于得到的实施例6的共轭二烯系橡胶,按照上述方法进行了形状稳定性的评价,结果形状稳定性的指数值为66。

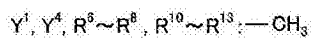
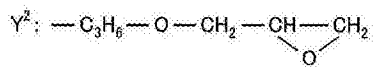
[0155] [比较例1]

[0156] 没有添加1,6-双(三氯甲硅烷基)己烷,以及代替2,2-二甲氧基-8-(4-甲基哌嗪基)甲基-1,6-二氧杂-2-硅杂环辛烷8.06mmol,对于由下述式(5)表示的聚有机硅氧烷,在20重量%浓度的二甲苯溶液的状态下、以环氧基的含量成为相当于使用的正丁基锂的0.33倍摩尔的量的方式,与实施例1同样地操作,得到了固体状的共轭二烯系橡胶。得到的比较例1的共轭二烯系橡胶的重均分子量(Mw)为536000,分子量分布(Mw/Mn)为1.35,偶联率为51.0%。另外,对于得到的比较例1的共轭二烯系橡胶,按照上述方法进行了形状稳定性的评价。将其测定值作为形状稳定性试验的基准值(100)。

[0157] [化学式7]



[0158]



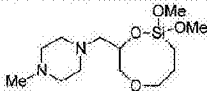
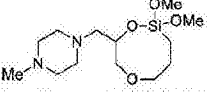
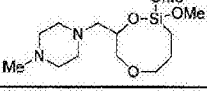
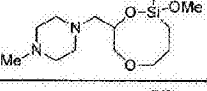
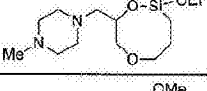
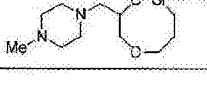
[0159] [橡胶组合物和橡胶交联物的制造与评价]

[0160] 在容量250ml的布拉本德型混炼机中,将实施例1的共轭二烯系橡胶100份捏合30秒,接下来,添加二氧化硅(罗地亚公司制造、商品名“Zeosil1115MP”)50份、加工油(新日本石油公司制造、商品名“Aromax T-DAE”)20份和硅烷偶联剂:双(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)四硫醚(德固赛公司制造、商品名“Si69”)6.0份,将110℃作为引发温度,混炼1.5分钟后,添加二氧化硅(罗地亚公司制造、商品名“Zeosil1115MP”)25份、氧化锌3份、硬脂酸2份和防老剂:N-苯基-N’-(1,3-二甲基丁基)-对苯二胺(大内新兴公司制造、商品名“Nocrac 6C”)2份,进一步混炼2.5分钟,从混炼机将混炼物排出。混炼结束时的混炼物的温度为150℃。将混炼物冷却到室温后,再次在布拉本德型混炼机中、以110℃作为引发温度混炼了2分钟后,从混炼机使混炼物排出。接下来,用50℃的开炼辊,在得到的混炼物中加入硫1.40份、交联促进剂:N-叔丁基-2-苯并噁唑基次磺酰胺(商品名“Nocceler NS-P”、大内新兴化学工业公司制造)1.2份和二苯基胍(商品名“Nocceler D”、大内新兴化学工业公司制造)1.2份,将它们混炼后,将片状的橡胶组合物取出。在160℃对该橡胶组合物进行加压交联20分钟,制作橡胶交联物的试验片,对于该试验片,进行了低发热性和湿抓地性的评价。对于实施例2~6和比较例1的共轭二烯系橡胶,分别同样地制作橡胶交联物的试验片,对于这些试验片,进行了低发热性和湿抓地性的评价。将这些结果汇总示于表1中。

[0161] [表1]

[0162] 表1

[0163]

	聚合引发末端中的 聚合物链段(A) 的形成的有无	偶联剂	改性剂	低发热性 (指数)	湿抓地性 (指数)
实施例1	有	1,6-双 (三氯甲基硅烷基) 己烷		91	115
实施例2	有	1,2-双 (三氯甲基硅烷基) 乙烷		91	114
实施例3	有	四氯化锡		91	117
实施例4	有	四氯化硅		89	118
实施例5	有	四氯化锡		87	120
实施例6	有	无		90	120
比较例1	有	无	环氧有机硅氧烷	100	100

[0164] 通过本发明的共轭二烯系橡胶的制造方法得到的共轭二烯系橡胶(实施例1~6)的形状稳定性优异,由表1可知,使用通过本发明的共轭二烯系橡胶的制造方法得到的共轭二烯系橡胶得到的橡胶交联物与使用通过以往的方法进行了末端改性的共轭二烯系橡胶(比较例1)得到的橡胶交联物相比,低发热性和湿抓地性优异。