

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510127275.2

[51] Int. Cl.

C08F 36/08 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

C08C 19/25 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347208C

[22] 申请日 2002.9.25

[21] 申请号 200510127275.2

分案原申请号 02821535.4

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 27 [33] JP [31] 2001 - 297687

[32] 2002. 6. 14 [33] JP [31] 2002 - 174067

[32] 2002. 6. 14 [33] JP [31] 2002 - 174902

[32] 2002. 6. 17 [33] JP [31] 2002 - 175300

[32] 2002. 6. 20 [33] JP [31] 2002 - 179342

[32] 2002. 7. 19 [33] JP [31] 2002 - 210398

[73] 专利权人 JSR 株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 突回惠介 小林直一 丰岛司

但木稔弘 谷口孝太

[56] 参考文献

JP2001 - 131229A 2001.5.15

US5652310A 1997.7.29

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈 昕

权利要求书 2 页 说明书 86 页

[54] 发明名称

共轭二烯均聚或共聚橡胶、均聚或共聚橡胶
的制造方法、橡胶组合物、复合体以及轮胎

[57] 摘要

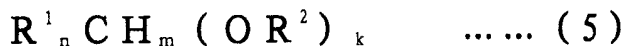
本发明提供一种含有共轭二烯均聚或共聚橡胶及其制造方法，所述共轭二烯均聚或共聚橡胶是共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物获得的共轭二烯均聚或共聚橡胶；该均聚或共聚橡胶中，含有在均聚或共聚物链上结合的烷氧基甲硅烷基、以及源自在同一碳原子上具有 2 个或大于 2 个的烷氧基的化合物的化合物残基；还提供其制造方法、橡胶组合物、复合体及轮胎，所述共轭二烯均聚或共聚橡胶具有良好的加工性，同时兼有耐磨耗性、破坏特性、低滞后损耗和抗湿滑性的平衡的用于形成汽车用轮胎胎面。

1. 一种共轭二烯均聚或共聚橡胶，它是共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物获得的共轭二烯均聚或共聚橡胶；该均聚或共聚橡胶中，含有在均聚或共聚物链上结合的烷氧基甲硅烷基、以及源自在同一碳原子上具有2个或大于2个的烷氧基的化合物的化合物残基。

2. 权利要求1中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶的制造方法，该方法是将有机碱金属和有机碱土金属中选出的至少1种金属的化合物用作引发剂，使共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物在烃溶剂中进行阴离子聚合后，使其聚合活性末端与烷氧基硅烷系化合物反应，制造具有在均聚或共聚物链上结合的烷氧基甲硅烷基的共轭二烯均聚或共聚橡胶的方法；该方法中，

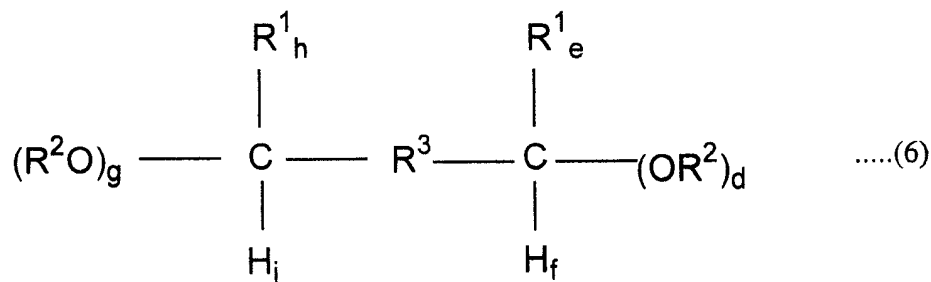
添加下述式(5)或者下述式(6)表示的在同一碳原子上具有2个或大于2个的烷氧基的化合物进行处理：

式(5)



此处， R^1 、 R^2 相同或不同，且当 R^1 、 R^2 各有多个时相同或不同，为碳原子数1~20的烷基、芳基、乙烯基或卤代烷基， n 为0~2的整数， m 为0~2的整数， k 为2~4的整数，并且 $n + m + k$ 为4；

式(6)



此处， R^1 、 R^2 的定义与上述式(1)相同， R^3 为碳原子数1~12的亚烷基， h 为0~1的整数， j 为0~1的整数， g 为2~3的整数，并且 $h + j + g$ 为3， f 为0~1的整数， e 为0~1的整数， d 为2~3的整数，并且 $f + e + d$ 为3。

3. 权利要求2中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶的制造方法，其中，

上述烷氧基硅烷系化合物为含氨基的烷氧基硅烷化合物。

4. 一种充油均聚或共聚橡胶，其中，相对于权利要求1中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶100重量份，含有填充油10~100重量份。

5. 权利要求4中记载的充油均聚或共聚橡胶，其中，填充油的粘度比重常数为0.790~1.100。

6. 一种橡胶组合物，其中，相对于权利要求1中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶占总橡胶成分等于30重量%或大于30重量%的橡胶成分总量100重量份，含有填料20~120重量份。

7. 权利要求6中记载的橡胶组合物，其中，上述填料的至少1重量份为二氧化硅，进而，相对于二氧化硅，含有0.5~20重量%的硅烷偶联剂。

8. 一种橡胶-无机化合物复合体，其中含有(I)权利要求1中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶、以及(II)无机化合物。

9. 权利要求8中记载的橡胶-无机化合物复合体，其中，相对于(I)成分100重量份，配合(II)无机化合物1~1000重量份。

10. 权利要求8或9中记载的橡胶-无机化合物复合体，其中，(II)无机化合物为从二氧化硅、炭黑和下述式(10)表示的化合物中选出的至少1种，



式中， M^1 表示Na、K， M^2 表示从Mg、Fe、Al、Ti、Mn和Ca中选出的至少一种的、金属、金属氧化物或者金属氢氧化物，A表示F、Cl，v、w、x、y、z和n分别为0~1的数、1~5的数、0~10的数、2~5的数、0~10的数、和0~2的数。

11. 一种轮胎，其中，将权利要求6或7项中记载的橡胶组合物用于胎面部件或者胎侧部件。

共轭二烯均聚或共聚橡胶、均聚或共聚橡胶的 制造方法、橡胶组合物、复合体以及轮胎

本发明申请号为 02821535.4、申请日 2002 年 9 月 25 日、发明名称“共轭二烯（共）聚合橡胶、（共）聚合橡胶的制造方法、橡胶组合物、复合体以及轮胎”的分案申请。

技术领域

本发明涉及一种共轭二烯均聚或共聚橡胶、其制造方法、橡胶组合物以及轮胎。更详细地说，本发明涉及一种具有良好的加工性，并且耐磨耗性、破坏特性、低滞后损耗和抗湿滑性平衡的能够形成汽车用轮胎胎面的共轭二烯系均聚或共聚橡胶、其制造方法、橡胶组合物以及轮胎。

另外，本发明还涉及一种冷流得到改善、各种特性的平衡优良的共轭二烯均聚或共聚橡胶、及其制造方法等。

另外，本发明还涉及一种所得橡胶的门尼粘度稳定、而且门尼粘度经时变化少的共轭二烯均聚或共聚橡胶及其制造方法、橡胶组合物以及轮胎。

进而，本发明还涉及一种将各种橡胶用无机化合物（无机填充剂）与新型的共轭二烯均聚或共聚橡胶混合制成母料的橡胶·无机化合物复合体。

背景技术

近年来，随着对汽车低燃费化的要求，作为轮胎用橡胶材料，希望开发出滚动阻力小，耐磨耗性、破坏特性优良，进而还兼有以抗湿滑性为代表的操纵稳定性的共轭二烯系橡胶。

为了降低轮胎的滚动阻力，只要减小硫化橡胶的滞后损耗即可，作为硫化橡胶的评价指标，采用 50~80℃ 的回弹性、50~80℃ 的 $\tan \delta$ 、

Goodrich 生热等。较优选的是 50~80℃ 的回弹性大、或是 50~80℃ 的 $\tan \delta$ 或者 Goodrich 生热小的橡胶材料。

作为滞后损耗小的橡胶材料，已知有天然橡胶、聚异戊二烯橡胶或者聚丁二烯橡胶等，但他们均存在着抗湿滑性差的问题。

作为不损害抗湿滑性而降低滞后损耗的方法，曾提出向在烃溶剂中用有机锂引发剂聚合而成的各种结构的苯乙烯-丁二烯共聚物的聚合物末端引入官能团的方法。已知有将聚合物末端用锡化合物进行改性或者偶联而得到的苯乙烯-丁二烯共聚物（参照特开昭 57-55912 号公报）、将聚合物末端用异氰酸酯化合物等进行改性的苯乙烯-丁二烯共聚物（参照特开昭 61-141741 号公报）。这些改性聚合物，特别是在配合炭黑作为补强剂的组合物中，具有不损害抗湿滑性而降低滞后损耗，进而耐磨耗性、破坏特性优良的效果。

另一方面，最近提出这样的方法：作为轮胎用橡胶材料，使用一种在补强剂中配合二氧化硅或二氧化硅与炭黑的混合物的橡胶组合物。配合了二氧化硅或二氧化硅与炭黑的混合物的轮胎胎面，其滚动阻力小，以抗湿滑性为代表的操纵稳定性能良好，而另一方面，存在着硫化胶的拉伸强度和耐磨耗性低的问题。上述的改性苯乙烯-丁二烯共聚物在以炭黑作为补强剂的组合物中，可以形成耐磨耗性、破坏特性优良的轮胎用橡胶材料，但是在将二氧化硅作为补强剂使用的组合物中，这种改善效果小。

为了改善配合了二氧化硅或二氧化硅与炭黑的混合物的硫化物的拉伸强度和耐磨耗性，曾提出这样一种橡胶组合物，其中含有引入了与二氧化硅具有亲和性的官能团的聚合物。特公昭 49-36957 号公报中公开了一种使四卤化硅或三卤代硅烷等进行反应、生成聚合物的方法。另外，特公昭 52-5071 号公报中公开了一种用卤代硅烷化合物改性的聚合物的制造方法。进而，还公开了引入烷基甲硅烷基（特开平 1-188501 号公报）、卤代甲硅烷基（特开平 5-230286 号公报）的二烯系橡胶。另外，特开平 7-233217 号公报中公开了引入叔氨基和烷氧基甲硅烷基的二烯系橡胶。

在配合了二氧化硅或二氧化硅与炭黑的混合物的组合物中使用这些改性聚合物，虽然可观察到物性有一定程度的改善，但硫化物的拉伸强度

和耐磨耗性的改善尚不足，而且，特别是随着配合二氧化硅与炭黑的混合物时的炭黑比率提高，滞后损耗的降低也不足。另外，一般来说，配合二氧化硅的组合物相对于配合炭黑的组合物的加工性差，故存在着加工成本高的问题。如果使用上述的引入与二氧化硅具有亲和性的官能团的聚合物，则其加工性有进一步恶化的倾向，是不优选的。

以往知道的改性聚合物主要分为适于炭黑配合的和适于二氧化硅配合物的两类，在制造轮胎等时，一旦改变其补强剂种类，就必须重新选择所使用的橡胶。进而，在配合二氧化硅与炭黑的混合物时，即便使用任何一种改性聚合物，该效果也会随着二氧化硅与炭黑的混合比而增加或降低。

另外，作为在炭黑配合和二氧化硅配合中都有效的改性聚合物，认为是引入氨基的聚合物。对于炭黑配合，曾提出：（1）用氨基化锂引发剂将氨基引入聚合末端的聚合物（参照特开昭 59-38209 号、特公平 5-1298 号、特开平 6-279515 号、特开平 6-199923 号和特开平 7-53616 号各公报）、（2）将使用有机锂引发剂聚合的各种结构的苯乙烯-丁二烯共聚物的聚合物末端用尿素化合物（参照特开昭 61-27338 号公报）、二烷氨基二苯甲酮化合物（参照特开昭 58-162604 号公报和特开昭 58-189203 号公报）、内酰胺化合物（参照特开昭 61-43402 号公报）等含氮化合物进行改性而得到的聚合物。另外，作为二氧化硅配合用聚合物，特开平 1-101344 号公报、特开昭 64-22940 号公报和特开平 9-71687 号公报中提出了引入氨基的二烯系橡胶。

采用这些方法得到的聚合物，在炭黑配合·二氧化硅配合的分别配合中，在一定程度上达到了各种物性的改良。但是，上述文献中主要详细叙述了将氨基引入聚合物中的方法，而对于聚合物本身的结构与各性能的关系除一般公知的之外没有提及。

另外，这些引入氨基等基团的二烯系橡胶，往往冷流也很大，在保存稳定性等方面存在问题，从而在实用上还有问题。

另外，可用于汽车轮胎等的、分枝状的共轭二烯均聚或共聚橡胶的制造方法，通常已知是：使单独的共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基

化合物在阴离子聚合引发剂的存在下进行聚合,以四氯硅烷等卤化硅化合物作为偶联剂,将得到的活性聚合物偶联的方法。但是,这些偶联剂中含有作为反应部位的卤素原子,在偶联反应后,副产出LiCl等含卤化合物。故另一方面,还希望减少橡胶中存在的卤化物。

为此,有人曾提出各种非卤素系的偶联剂。例如,特开平7-2958号公报中提出作为偶联剂使用烷氧基硅烷来制造具有特定分枝结构的共轭二烯系聚合物的方法。

但是,当作为偶联剂使用烷氧基硅烷时,得到的分枝状共轭二烯均聚或共聚橡胶存在这样一个问题:随着时间的经过,生成了目的分支结构以外的高分子量成分,这在以往的与多卤化硅化合物的偶联反应中是不会出现的。

为了解决这一问题,特开平10-25313号公报提出,作为高效且稳定地制造不含卤素的分支状共轭二烯系聚合物的方法,是采用这样一种方法:用有机锂化合物作为引发剂,使共轭二烯系单体在烃溶剂中进行聚合来制造活性聚合物,在用烷氧基硅烷化合物使其偶联后,将选自叔二胺、1分子中具有2个以上氧原子的链状醚或环状醚中的至少1种路易斯碱添加到上述烃溶剂中进行处理。

但是,该方法中,得到的聚合物的门尼粘度不稳定,而且难以抑制该聚合物的门尼粘度的经时变化。

近年来,从下述背景出发,粒状橡胶药品母料等在市场中的需求变得强烈:

(1) 从工作场所的劳动环境方面考虑,防止微粉末状橡胶药品等的飞散。

(2) 可以在短时间内将添加到橡胶配合物中的橡胶用药品混合,而且在配合物中的分散优良。

(3) 使橡胶用药品的自动计量化成为可能。

为了解决上述(1)、(2),过去已知有例如使用通常的橡胶制成的片状橡胶药品母料或用油等处理过的橡胶药品,但从橡胶药品的自动计量和便于操作的方面考虑,最近对于粒状药品母料的要求增多。

作为与橡胶用药品母料有关的技术,特开平 1-223130 号公报中提出一种由橡胶用药品、橡胶以及乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、油类三种成分构成的橡胶用配合剂组合物,但根据橡胶用药品的品种或者三种成分的组成比不同,组合物带有粘着性,在加工上或者组合物的贮藏上有问题。例如,在制造片状母料的情况,用辊筒进行压片,此时,一旦组合物的粘着性大,往往片材就会贴到辊筒表面上,脱模性差,作业性显著被破坏。另外,为了合理地计量上述那样的混合组合物,往往用挤出造粒机造粒成形,一旦组合物的粘着性大,在造粒物的贮藏过程中,粒状物往往因自重而相互粘结在一起(结块),形成块状物,从而损害其功能。特别是在外部空气为高温的夏季进行贮藏时,这种倾向更为显著。

另一方面,特开昭 53-41342 号公报中记述了在用由橡胶和硫化促进剂等构成的组合物制造母料时,作为粘合剂选择橡胶,作为油类选择橡胶用操作油。但是,这种母料中也存在着其本身的粘着性的问题,并且存在着上述结块的问题。

为了解决上述的问题,特开平 7-224188 号公报中提出了这样一种橡胶·塑料用药品母料,其中以(a)橡胶·塑料用药品、(b)1,2-聚丁二烯、以及(c)软化剂作为必须成分,以便维持母料本身的良好形状,进而不破坏在橡胶、弹性体或塑料等中的良好分散性,并且防止组合物的粘着性,改善辊筒加工性或者贮藏中的结块性。但是,根据该母料,流动性不足,各种药品的分散性也不能说充分,而且,难以将大量的药品分散到母料中,另外,在制作母料方面需要专门技术,存在着制作时需要长时间的问题。

进而,在以上的现有技术中,没有发现使母料中所用的橡胶成分本身带有特定的官能团、以便提高与无机填充剂的亲和性的技术思想。

本发明的目的在于,提供一种能够用作低燃费用轮胎、大型轮胎、高性能轮胎的胎面用材料的共轭二烯均聚或共聚橡胶、其制造方法、橡胶组合物以及轮胎,其中所说的共轭二烯均聚或共聚橡胶在炭黑配合·二氧化硅配合任一种配合中都具有良好的加工性,不破坏耐磨耗性、破坏特性同时又能改善低滞后损耗性、抗湿滑特性,或者不破坏抗湿滑特性同时又能

平衡良好地改善低滞后损耗性、耐磨耗性和破坏特性。

本发明的目的还在于，提供一种冷流也得到改善的共轭二烯均聚或共聚橡胶、其制造方法等。

另外，本发明的目的在于，提供一种可以使具有在均聚或共聚物链上结合的烷氧基甲硅烷基的共轭二烯均聚或共聚橡胶的门尼粘度稳定、且其后的门尼粘度的经时变化也受到抑制的共轭二烯均聚或共聚橡胶及其制造方法等。

进而，本发明的目的在于，提供一种使用具有特定官能团、对无机化合物（无机填充剂）具有亲和性的新型共轭二烯均聚或共聚橡胶，可以将橡胶用药品、特别是无机化合物大量且均匀地分散、并且可以采用通常的橡胶混炼技术容易制作的由高性能的母料构成的橡胶·无机化合物复合体。另外，本发明的目的还在于，提供一种通过无机化合物的均一分散化而具有更加优良特性的母料。

发明内容

本发明者们鉴于上述的现状，反复进行了深入的研究，其结果，利用具有下述结构的共轭二烯均聚或共聚橡胶、均聚或共聚橡胶的制造方法、橡胶组合物、复合体和轮胎来完成本发明。

1. 一种共轭二烯均聚或共聚橡胶（以下也称为“共聚橡胶(i)”），它是共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物的均聚或共聚橡胶，其特征在于，具有在均聚或共聚物链上结合的伯氨基和烷氧基甲硅烷基。

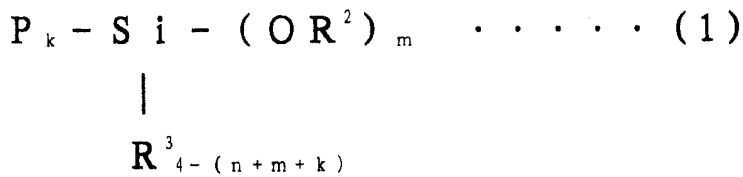
2. 上述第1项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶，其中，伯氨基的含量为 $0.5 \sim 200 \text{ mmol} / \text{kg} \cdot \text{均聚或共聚橡胶聚合物}$ ，烷氧基甲硅烷基的含量为 $0.5 \sim 200 \text{ mmol} / \text{kg} \cdot \text{均聚或共聚橡胶聚合物}$ 。

3. 上述第1或第2项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶，它以下述式(1)或下述式(2)表示：

式(1)

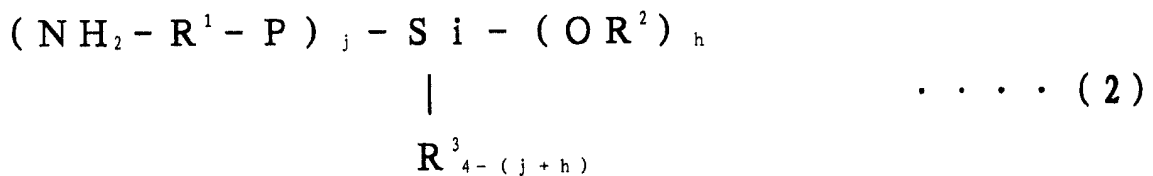


|



此处，P为共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物的均聚或共聚物链， R^1 为碳原子数1~12的亚烷基， R^2 和 R^3 各自独立地为碳原子数1~20的烷基、烯丙基或芳基，n为1~2的整数，m为1~2的整数，k为1~2的整数，并且n+m+k为3~4的整数；

式(2)



此处，P、 R^1 、 R^2 和 R^3 的定义与上述式(1)相同，j为1~3的整数，h为1~3的整数，并且j+h为2~4的整数。

4. 上述第1~3项任一项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶，其中，(1)芳香族乙烯基化合物聚合单元的含量为均聚或共聚橡胶的0重量%以上、小于5重量%，共轭二烯聚合单元的含量为均聚或共聚橡胶的大于95重量%、100重量%以下，可共聚第三单体聚合单元的含量为均聚或共聚橡胶的0重量%以上、小于25重量%，并且，(2)乙烯基键含量为共轭二烯聚合单元的10摩尔%以上。

5. 上述第1~3项任一项中记载的共轭二烯共聚橡胶，其中，(1)芳香族乙烯基化合物聚合单元的含量为共聚橡胶的5重量%以上、小于30重量%，

共轭二烯聚合单元的含量为共聚橡胶的大于70重量%、95重量%以下，可共聚第三单体聚合单元的含量为共聚橡胶的0重量%以上、小于25重量%，并且，(2)乙烯基键含量为共轭二烯的聚合单元的50摩尔%以上。

6. 上述第1~3项任一项中记载的共轭二烯共聚橡胶，其中，(1)芳香族乙烯基化合物聚合单元的含量为共聚橡胶的30~50重量%，共轭二烯聚合单元的含量为共聚橡胶的50~70重量%，可共聚第三单体聚合单

元的含量为共聚橡胶的 0~20 重量%，并且，(2) 乙烯基键含量为共轭二烯的聚合单元的 15~50 摩尔%。

7. 上述第 1~3 项任一项中记载的共轭二烯共聚橡胶，其中，

(1) 芳香族乙烯基化合物聚合单元的含量为共聚橡胶的 5 重量%以上、60 重量%以下；

(3) 芳香族乙烯基化合物的聚合单元为 1 个的芳香族乙烯基化合物单键低于总结合芳香族乙烯基化合物的 40 重量%，且

(4) 芳香族乙烯基化合物单元 8 个以上相连的芳香族乙烯基化合物长链占总结合芳香族乙烯基化合物的 10 重量%以下。

8. 上述第 1~7 项任一项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶，其中，重均分子量为 15 万~200 万。

9. 上述第 1~8 项任一项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶，其中，GPC 法测定的分子量分布为多模态 (polymodal) 型。

10. 上述第 1~8 项任一项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶，其中，GPC 法测定的分子量分布为单模态 (monomodal) 型，重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 之比 M_w/M_n 为 1.3~4.0。

11. 上述第 1~10 项任一项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶，其中，将 2 官能性以上的单体共聚到均聚或共聚物链中，和/或用 2 官能性以上的偶联剂将均聚或共聚物链的至少一部分偶联。

12. 上述第 10 项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶，其中，2 官能性以上的单体聚合单元的含量为均聚或共聚橡胶的 0.001~5 重量%。

13. 上述第 11 或第 12 项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶，其中，2 官能性以上的偶联剂为锡化合物。

14. 上述第 1~13 项任一项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶，其中，含有源自在同一碳原子上具有 2 个以上烷氧基的化合物的化合物残基。

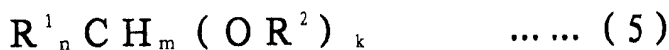
15. 一种共轭二烯均聚或共聚橡胶 (以下也称为“均聚或共聚橡胶 (ii)”)，它是由共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物获得的共轭二烯均聚或共聚橡胶；该均聚或共聚橡胶中，含有在均聚或共聚物链上结合的烷氧基甲硅烷基、以及源自在同一碳原子上具有 2 个以上烷氧基

酸、有机亚磷酸、伯胺、和仲胺中选出的至少 1 种以相对于(a)钾盐每 1 摩尔为 0.1~5 摩尔、且相对于有机碱金属和/或有机碱土金属每 1g 原子为 0.1 摩尔以下的量,使这样得到的聚合活性末端与上述式(3)或者式(4)表示的含有至少 1 个氨基的烷氧基硅烷化合物反应,然后进行水解。

18. 上述第 14 或第 15 项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶的制造方法,该方法是将有机碱金属和有机碱土金属中选出的至少 1 种金属的化合物用作引发剂,使共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物在烃溶剂中进行阴离子聚合后,使其聚合活性末端与烷氧基硅烷系化合物反应,制造具有在均聚或共聚物链上结合的烷氧基甲硅烷基的共轭二烯均聚或共聚橡胶的方法;该方法中,

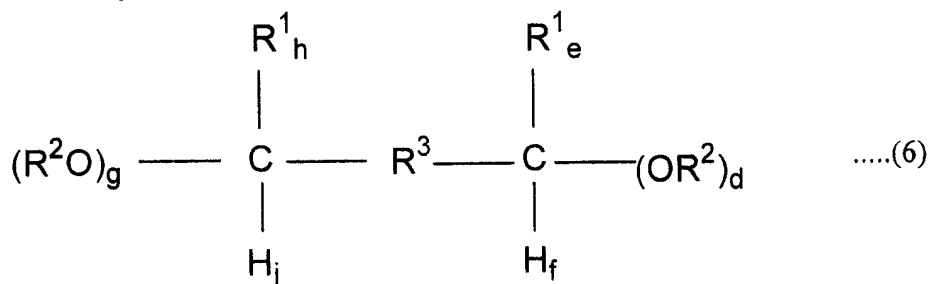
添加下述式(5)或者下述式(6)表示的在同一碳原子上具有 2 个以上烷氧基的化合物进行处理:

式(5)



此处, R^1 、 R^2 相同或不同,且当 R^1 、 R^2 各有多个时相同或不同,为碳原子数 1~20 的烷基、芳基、乙烯基或卤代烷基, n 为 0~2 的整数, m 为 0~2 的整数, k 为 2~4 的整数,并且 $n + m + k$ 为 4;

式(6)



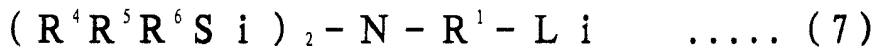
此处, R^1 、 R^2 的定义与上述式(1)相同, R^3 为碳原子数 1~12 的亚烷基, h 为 0~1 的整数, j 为 0~1 的整数, g 为 2~3 的整数,并且 $h + j + g$ 为 3, f 为 0~1 的整数, e 为 0~1 的整数, d 为 2~3 的整数,并且 $f + e + d$ 为 3。

19. 上述第 18 项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶的制造方法,其中,上述烷氧基硅烷系化合物为含氨基的烷氧基硅烷化合物。

20. 上述第 1~7 和 8~15 项任一项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶

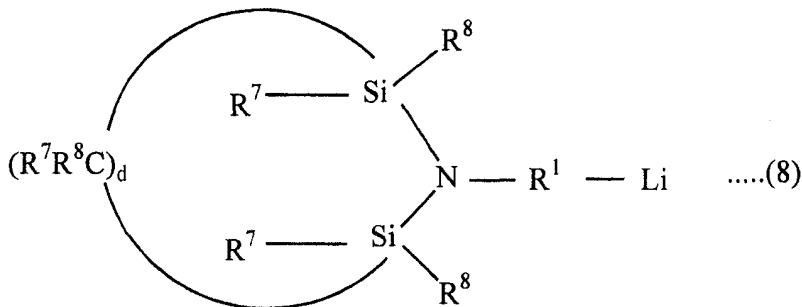
的制造方法，该方法是使用下述式(7)或者下述式(8)表示的氨基化锂引发剂，使共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物在烃溶剂中进行阴离子聚合后，使其聚合活性末端与下述式(9)表示的烷氧基硅烷化合物反应，然后进行水解：

式(7)



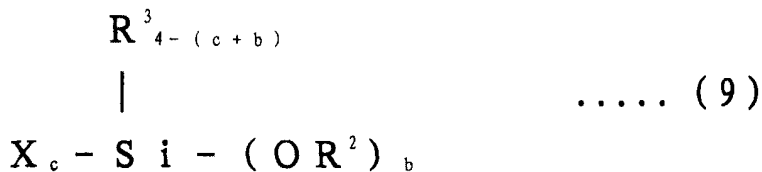
此处， R^1 的定义与上述式(1)相同， R^4 、 R^5 和 R^6 的定义与上述式(3)相同；

式(8)



此处， R^1 的定义与上述式(1)相同， R^7 和 R^8 各自独立地为氢或者碳原子数1~20的烷基或芳基， d 为1~7的整数；

式(9)



此处， R^2 和 R^3 的定义与上述式(1)相同， X 为卤素原子， c 为0~2的整数， b 为1~4的整数，并且 $c + b$ 为2~4的整数。

21. 上述第7项中记载的共轭二烯共聚橡胶的制造方法，其中，当使用上述式(7)或者式(8)表示的氨基化锂引发剂，使共轭二烯与芳香族乙烯基化合物在烃溶剂中进行阴离子聚合时，以相对于有机碱金属和/或有机碱土金属每1g原子为0.01~0.5摩尔的量使用(a)从醇钾、酚钾、有机羧酸的钾盐、有机磺酸的钾盐、和有机亚磷酸部分酯的钾盐中选出的至

少 1 种钾盐, 以及以相对于 (a) 钾盐每 1 摩尔为 0.1~5 摩尔、且相对于有机碱金属和 / 或有机碱土金属每 1g 原子为 0.1 摩尔以下的量使用 (b) 从醇、硫醇、有机羧酸、有机磺酸、有机亚磷酸、伯胺、和仲胺中选出的至少 1 种, 使这样得到的聚合活性末端与上述式 (9) 表示的烷氧基硅烷化合物反应, 然后进行水解。

22. 一种充油均聚或共聚橡胶, 其中, 相对于上述第 1~15 项任一项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶 100 重量份, 含有填充油 10~100 重量份。

23. 上述第 22 项中记载的充油均聚或共聚橡胶, 其中, 填充油的粘度比重常数 (V. G. C) 为 0.790~1.100。

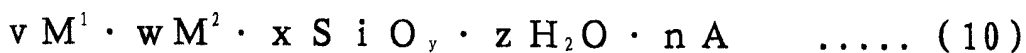
24. 一种橡胶组合物, 其中, 相对于上述第 1~15 项任一项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶占总橡胶成分 30 重量% 以上的橡胶成分总量 100 重量份, 含有填料 20~120 重量份。

25. 上述第 24 项中记载的橡胶组合物, 其中, 上述填料的至少 1 重量份为二氧化硅, 进而, 相对于二氧化硅, 含有 0.5~20 重量% 的硅烷偶联剂。

26. 一种橡胶·无机化合物复合体, 其中含有 (I) 上述第 1~15 项任一项中记载的共轭二烯均聚或共聚橡胶、以及 (II) 无机化合物。

27. 上述第 26 项中记载的橡胶·无机化合物复合体, 其中, 相对于 (I) 成分 100 重量份, 配合 (II) 无机化合物 1~1000 重量份。

28. 上述第 26 或第 27 项中记载的橡胶·无机化合物复合体, 其中, (II) 无机化合物为从二氧化硅、炭黑和下述式 (10) 表示的化合物中选出的至少 1 种,



式中, M^1 表示 Na、K, M^2 表示从 Mg、Fe、Al、Ti、Mn 和 Ca 中选出的至少一种的、金属、金属氧化物或者金属氢氧化物, A 表示 F、Cl, v、w、x、y、z 和 n 分别为 0~1 的数、1~5 的数、0~10 的数、2~5 的数、0~10、和 0~2 的数。

29. 一种轮胎, 其中, 将上述第 24 和 / 或 25 项中记载的橡胶组合物

用于胎面部件或者胎侧部件。

发明的最佳实施方案

共聚橡胶(i)

本发明的共聚橡胶(i)是将共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物进行均聚或共聚而得到的均聚或共聚物,其特征在于,具有在均聚或共聚物链上结合的伯氨基和烷氧基甲硅烷基。

在均聚或共聚橡胶上结合的伯氨基的含量,优选为 $0.5 \sim 200 \text{mmol} / \text{kg} \cdot \text{均聚或共聚橡胶聚合物}$ 。该含量更优选为 $1 \sim 100 \text{mmol} / \text{kg} \cdot \text{均聚或共聚橡胶聚合物}$,特别优选为 $2 \sim 50 \text{mmol} / \text{kg} \cdot \text{均聚或共聚橡胶聚合物}$ 。此处,均聚或共聚橡胶聚合物是指不含有在制造时或制造后所添加的防老剂等添加剂的仅为聚合物的重量。

只要伯氨基结合到均聚或共聚物链上,它可以结合到聚合开始末端、聚合终止末端、均聚或共聚物主链、侧链任一处,但从抑制来自均聚或共聚物末端的能量消失、改善滞后损耗特性的观点考虑,优选将其引入到聚合开始末端或者聚合终止末端。

另外,如果聚合物链上结合的伯氨基的个数超过 $200 \text{mmol} / \text{kg} \cdot \text{均聚或共聚橡胶聚合物}$,则与炭黑或二氧化硅等补强剂的相互作用变得过高,从而使配合粘度提高,加工性恶化。另外,当伯氨基的个数不足 $0.5 \text{mmol} / \text{kg} \cdot \text{均聚或共聚橡胶聚合物}$ 时,难以出现引入伯氨基的效果。即,所得均聚或共聚橡胶的滞后损耗特性、耐磨耗性、破坏特性得不到充分的改善,因此是不优选的。

另外,均聚或共聚橡胶的聚合物链上结合的烷氧基甲硅烷基的含量,优选为 $0.5 \sim 200 \text{mmol} / \text{kg} \cdot \text{均聚或共聚橡胶聚合物}$ 。该含量更优选为 $1 \sim 100 \text{mmol} / \text{kg} \cdot \text{均聚或共聚橡胶聚合物}$,特别优选为 $2 \sim 50 \text{mmol} / \text{kg} \cdot \text{均聚或共聚橡胶聚合物}$ 。

烷氧基甲硅烷基可以结合到聚合开始末端、聚合终止末端、均聚或共聚物主链、侧链任一处,但从抑制来自均聚或共聚物末端的能量消失、改善滞后损耗特性的观点考虑,优选将其引入到聚合开始末端或者聚合终止

末端。

另外，如果聚合物链上结合的烷氧基甲硅烷基的个数超过 $200\text{mmol} / \text{kg}$ ·均聚或共聚橡胶聚合物，则与炭黑或二氧化硅等补强剂的相互作用变得过高，从而使配合粘度提高，加工性恶化。另外，当烷氧基甲硅烷基的个数不足 $0.5\text{mmol} / \text{kg}$ ·均聚或共聚橡胶聚合物时，不能呈现引入烷氧基甲硅烷基的效果。即，所得均聚或共聚橡胶的滞后损耗特性、耐磨耗性、破坏特性得不到充分的改善，因此是不优选的。

本发明的均聚或共聚橡胶，根据第1制造方法，可以通过将有机碱金属和/或有机碱土金属作为聚合引发剂，使共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物在烃溶剂中进行阴离子聚合，当聚合实际上完成时，添加具有被保护基团保护的伯氨基和烷氧基甲硅烷基的化合物，使其与活性聚合链末端反应，接着进行脱保护（水解）来制造。只要是本制造方法，则(1)可以以一级反应很容易地同时引入伯氨基和烷氧基甲硅烷基、(2)可以得到高的引入率。

作为具有被保护基团保护的伯氨基和烷氧基甲硅烷基的化合物，可以举出例如上述式(3)或者式(4)表示的化合物。

上述式(3)、(4)中，作为 R^1 的碳原子数1~12的亚烷基，可以举出例如亚甲基、亚乙基和亚丙基。

作为 R^2 和 R^3 的碳原子数1~20的烷基，可以举出例如甲基、乙基和丙基。

作为 R^2 和 R^3 的碳原子数1~20的芳基，可以举出例如苯基、甲苯酰基和萘基。

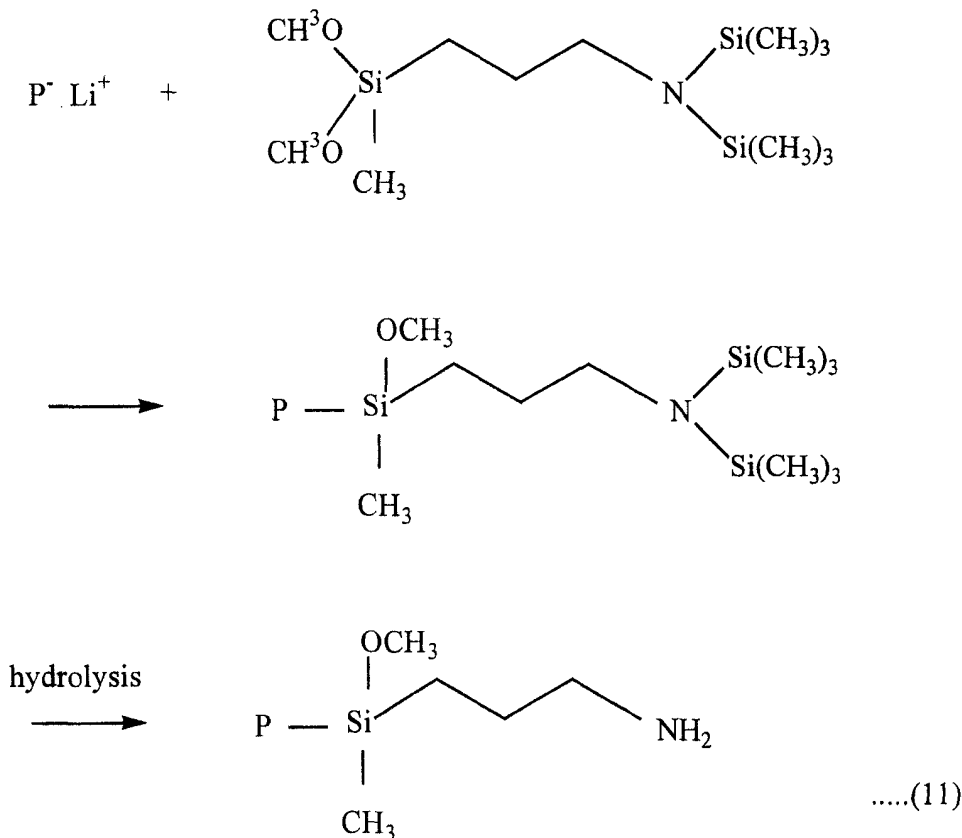
另外，上述式(4)中， R^4 、 R^5 和 R^6 中的2个相互结合并与它们所结合的硅原子一起形成的环，可以是4~7元环。

另外，作为氨基的保护基团，可以举出烷基甲硅烷基。作为烷基甲硅烷基，可以举出例如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、甲基二苯基甲硅烷基和乙基甲基苯基甲硅烷基。

作为被保护基团保护的含氨基的烷氧基硅烷化合物，可以举出例如N,N-二(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、1-三甲基甲硅烷

基-2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、N,N-二(三甲基甲硅烷基)氨基丙基三甲氧基硅烷、N,N-二(三甲基甲硅烷基)氨基丙基三乙氧基硅烷、N,N-二(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N,N-二(三甲基甲硅烷基)氨基乙基三甲氧基硅烷、N,N-二(三甲基甲硅烷基)氨基乙基三乙氧基硅烷、N,N-二(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二甲氧基硅烷和N,N-二(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二乙氧基硅烷等,优选为1-三甲基甲硅烷基-2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、N,N-二(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N,N-二(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷。

活性聚合链末端(例如 $P^{\cdot-}Li^+$)与N,N-二(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷的反应,可以以下述反应式(11)来表示。



另外, P表示共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物的均聚或共聚物链。

同样,活性均聚或共聚物链末端与1-三甲基甲硅烷基-2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷的反应,可以以下述式(12)来表示。

胶发生硬化,从而使地面抓着性能、抗湿滑性恶化。

作为芳香族乙烯基化合物,可以举出例如苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、二乙烯基苯、叔丁氧基苯乙烯、乙烯基苄基二甲胺、(4-乙烯基苄基)二甲氨基乙醚、N,N-二甲基氨基乙基苯乙烯、2-叔丁基苯乙烯、3-叔丁基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、乙烯基吡啶以及它们的混合物等。其中,特别优选苯乙烯。

芳香族乙烯基化合物的用量,通常在全部分体中为60重量%以下,优选为50~5重量%。

另外,作为第3单体,可以举出例如丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯和丙烯酸羟乙酯。

第3单体的用量,通常在全部分体中为小于25重量%,优选为15重量%以下,更优选为10重量%以下。

进而,为了改善所得到的橡胶的冷流现象,可以在本发明的共轭二烯均聚或共聚橡胶中共聚“2官能性以上的单体”。特别地,如果在本发明的共轭二烯均聚或共聚橡胶中共聚“2官能性以上的单体”并同时用后述的“2官能性以上的偶联剂”进行偶联,则不仅能够改善冷流,而且也可以提高所得橡胶组合物的加工性和物性。

此处,作为“2官能性以上的单体,可以举出二乙烯基苯、二异丙基苯、三乙烯基苯等。2官能性以上的单体的用量,在均聚或共聚橡胶中为5重量%以下,优选为0.001~5重量%,更优选为0.001~0.1重量%。如果超过5重量%,则往往所得橡胶组合物的加工性和物性低下。

作为本发明的均聚或共聚橡胶(i),优选下述(A)、(B)、(C)或(D)的均聚或共聚橡胶。

(A)一种均聚或共聚橡胶(以下往往称为“均聚或共聚橡胶(A)”),其中,(1)芳香族乙烯基化合物聚合单元的含量为均聚或共聚橡胶的0重量%以上、小于5重量%,共轭二烯聚合单元的含量为均聚或共聚橡胶的大于95重量%、100重量%以下,可共聚第3单体聚合单元的含量为

均聚或共聚橡胶的 0 重量%以上、小于 25 重量%，并且，(2) 乙烯基键含量为共轭二烯的聚合单元的 10 摩尔%以上，优选为 15~90 摩尔%。

(B) 一种共聚橡胶(以下往往称为“共聚橡胶(B)”)，其中，(1) 芳香族乙烯基化合物聚合单元的含量为共聚橡胶的 5 重量%以上、小于 30 重量%，共轭二烯聚合单元的含量为共聚橡胶的 70 重量%~95 重量%以下、可共聚第三单体聚合单元的含量为共聚橡胶的 0 重量%以上、小于 25 重量%、并且，(2) 乙烯基键含量为共轭二烯的聚合单元的 50 摩尔%以上，优选为 50 摩尔%以上、小于 60 摩尔%。

(C) 一种共聚橡胶(以下往往称为“共聚橡胶(C)”)，其中，(1) 芳香族乙烯基化合物聚合单元的含量为共聚橡胶的 30~50 重量%，共轭二烯聚合单元的含量为共聚橡胶的 50~70 重量%，可共聚第三单体聚合单元的含量为共聚橡胶的 0~20 重量%，并且，(2) 乙烯基键含量为共轭二烯的聚合单元的 15~50 摩尔%。

(D) 一种共聚橡胶(以下往往称为“共聚橡胶(D)”)，其中，(1) 芳香族乙烯基化合物聚合单元的含量为共聚橡胶的 5 重量%以上、60 重量%以下，

(3) 芳香族乙烯基化合物的聚合单元为 1 个的芳香族乙烯基化合物单链占总结合芳香族乙烯基化合物的 40 重量%以下，且

(4) 芳香族乙烯基化合物单元为 8 个以上相连的芳香族乙烯基化合物长链占总结合芳香族乙烯基化合物的 10 重量%以下。

本发明的均聚或共聚橡胶(A)中，聚合物链中结合的芳香族乙烯基化合物的含量、即芳香族乙烯基化合物聚合单元的含量，基于均聚或共聚橡胶，为 0 重量%以上、小于 5 重量%，更优选为 0 重量%以上、1 重量%以下。结合芳香族乙烯基化合物的含量为 5 重量%以上时，低温特性恶化。而聚合物链中结合的共轭二烯的含量、即共轭二烯聚合单元的含量，为大于 95 重量%、100 重量%以下，优选为 99 重量%以上、100 重量%以下。进而，乙烯基键(1,2-结合和/或 3,4-结合)含量，基于共轭二烯的聚合单元，为 10 摩尔%以上，优选为 15 摩尔%以上、小于 90 摩尔%。在将通常的有机碱金属和/或碱土金属作为聚合引发剂进行阴离子

聚合的情况，难以使乙烯基键含量小于10摩尔%。

本发明的共聚橡胶(B)中，结合芳香族乙烯基化合物的含量，基于共聚橡胶，为5重量%以上、小于30重量%，更优选为10重量%以上、27重量%以下。结合芳香族乙烯基化合物的含量不足5重量%时，抗湿滑性、耐磨耗性·破坏特性恶化。如果为30重量%以上，则滞后损耗和抗湿滑性的平衡发生恶化。另外，共轭二烯聚合单元的含量，为大于70重量%、95重量%以下，优选为73重量%以上、90重量%以下。进而，乙烯基键含量，基于共轭二烯的聚合单元，为50摩尔%以上，优选为50摩尔%以上、小于60摩尔%。乙烯基键含量不足50摩尔%时，滞后损耗和抗湿滑性的平衡发生恶化。另外，采用通常的芳香族乙烯基化合物与共轭二烯的均聚或共聚物的合成法，难以超过90摩尔%。

另外，本发明的共聚橡胶(C)中，结合芳香族乙烯基化合物的含量，基于共聚橡胶，为30~50重量%，优选为30~45重量%。结合芳香族乙烯基化合物的含量不足30重量%时，抗湿滑性、耐磨耗性·破坏特性恶化。如果超过50重量%，则滞后损耗增大。另外，共轭二烯聚合单元的含量，为50~70重量%，优选为55~70重量%。进而，乙烯基键含量，基于共轭二烯的聚合单元，为15~50摩尔%，优选为18~47摩尔%。乙烯基键含量不足15摩尔%时，抗湿滑性低下，操纵稳定性差。而如果超过50摩尔%，则破坏强度、耐磨耗性恶化，滞后损耗性增大。

进而，本发明的共聚橡胶(D)中，结合芳香族乙烯基化合物的含量，基于共聚橡胶，为5~60重量%，优选为5~50重量%。不足5重量%时，破坏强度差，得不到目的橡胶组合物。另一方面，如果超过60重量%，则耐磨耗性、回弹性差，是不优选的。另外，共轭二烯聚合单元的含量，为40~95重量%，优选为50~95重量%。不足40重量%时，耐磨耗性、回弹性差，而如果超过95重量%，则破坏强力差，得不到目的橡胶组合物。进而，第3单体的含量(使用量)，通常为25重量%以下，优选为15重量%以下。

进而，本发明的共聚橡胶(D)中，芳香族乙烯基化合物的聚合单元为1个的单链为小于40重量%，优选为35重量%以下，且芳香族乙烯基

化合物的聚合单元为 8 个以上相连的长链为总结合芳香族乙烯基化合物的 10 重量%以下, 优选为 5 重量%以下。芳香族乙烯基化合物单链为 40 重量%以上时, 耐磨耗性差, 而如果芳香族乙烯基化合物长链超过 10 重量%, 则回弹性、耐磨耗性差。此处, 上述共聚橡胶的芳香族乙烯基化合物链, 例如, 用臭氧分解共聚橡胶后, 用凝胶渗透色谱进行分析〔田中等, *Polymer*, 22, 1721(1981)〕。

以下说明第 1 制造方法。

用来得到本发明的均聚或共聚橡胶的、聚合反应以及与具有被保护基团保护的伯氨基和烷氧基甲硅烷基的化合物的反应, 通常在 0~120℃ 的温度范围内进行, 也可以在一定温度条件下或上升温度条件下进行。用于将被保护的伯氨基脱保护的水解反应, 通过在 80~150℃、优选在 90~120℃ 的温度范围内, 添加相当于具有被保护的伯氨基和烷氧基甲硅烷基的化合物的 2 倍摩尔以上的水或者酸性水等, 使其反应 10 分钟以上、优选 30 分钟以上来进行。聚合方式可以是间歇聚合方式或者连续聚合方式任一种。

作为聚合中所使用的有机碱金属和/或有机碱土金属的引发剂的例子, 可以举出正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂等的烷基锂; 1,4-丁烷二锂等的亚烷基二锂; 苯基锂、1,2-二苯乙烯锂、锂萘、钠萘、钾萘、正丁基镁、正己基镁、乙氧基钙、硬脂酸钙、叔丁氧基铯、乙氧基钡、异丙氧基钡、乙基巯基钡、叔丁氧基钡、苯氧基钡、二乙氧基钡、硬脂酸钡等。

引发剂的用量, 相对于全部单体成分 1g, 按碱金属原子或者碱土金属原子换算, 为 0.002~0.1 毫摩尔, 优选为 0.005~0.03 毫摩尔。

另外, 作为上述引发剂, 可以使用有机碱金属和/或有机碱土金属与仲胺化合物或叔胺化合物的反应生成物。作为上述与仲胺化合物或叔胺化合物反应的有机碱金属, 优选有机锂化合物。更优选使用正丁基锂、仲丁基锂。

作为与有机碱金属和/或有机碱土金属反应的仲胺化合物的例子, 可以举出二甲胺、二乙胺、二丙胺、二正丁胺、二仲丁胺、二戊胺、二己胺、二正辛胺、二-(2-乙基己基)胺、二环己胺、N-甲基苄胺、二烯丙基

胺、吗啉、哌嗪、2,6-二甲基吗啉、2,6-二甲基哌嗪、1-乙基哌嗪、2-甲基哌嗪、1-苄基哌嗪、哌啶、3,3-二甲基哌啶、2,6-二甲基哌啶、1-甲基-4-(甲基氨基)哌啶、2,2,6,6-四甲基哌啶、吡咯烷、2,5-二甲基吡咯烷、氮杂环丁烷、六亚甲基亚胺、七亚甲基亚胺、5-苄基吡啶、3-氮杂螺[5,5]十一烷、3-氮杂双环[3.2.2]壬烷、呋唑等。

另外,作为与有机碱金属和/或有机碱土金属反应的叔胺化合物的例子,可以举出N,N-二甲基-o-甲苯胺、N,N-二甲基-p-甲苯胺、N,N-二甲基-m-甲苯胺、 α -甲基吡啶、 β -甲基吡啶、 γ -甲基吡啶、苄基二甲胺、苄基二乙胺、苄基二丙胺、苄基二丁胺、(o-甲基苄基)二甲胺、(m-甲基苄基)二甲胺、(p-甲基苄基)二甲胺、N,N-四亚甲基-o-甲苯胺、N,N-七亚甲基-o-甲苯胺、N,N-六亚甲基-o-甲苯胺、N,N-三亚甲基苄胺、N,N-四亚甲基苄胺、N,N-六亚甲基苄胺、N,N-四亚甲基(o-甲基苄基)胺、N,N-四亚甲基(p-甲基苄基)胺、N,N-六亚甲基(o-甲基苄基)胺、N,N-六亚甲基(p-甲基苄基)胺等。

另外,聚合中,可以根据需要,将乙醚、二正丁基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丁基醚、二乙二醇二甲基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、丙二醇二丁基醚、四氢呋喃、2,2-(双四氢糠基)丙烷、双四氢糠基甲缩醛、四氢糠基醇的甲基醚、四氢糠基醇的乙基醚、四氢糠基醇的丁基醚、 α -甲氧基四氢呋喃、二甲氧基苯、二甲氧基乙烷等的醚化合物和/或三乙胺、吡啶、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、二哌啶并乙烷、N,N-二乙基乙醇胺的甲基醚、N,N-二乙基乙醇胺的乙基醚、N,N-二乙基乙醇胺的丁基醚等的叔胺化合物添加到聚合体系中,以便调整二烯系均聚或共聚物的共轭二烯部分的微结构(乙烯基键含量)。

作为在本发明均聚或共聚橡胶聚合时所使用的烃溶剂,可以举出例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、甲基环戊烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯等。其中,优选环己烷、庚烷。

烃溶剂的用量,通常为使全部单体浓度达到5~30重量%、优选10~20重量%左右的量。

在想要提高本发明中所使用的引发剂的反应性的情况,或者想要将聚合物中引入的芳香族乙烯基化合物无规排列或是赋予芳香族乙烯基化合物的单链的情况下,也可以与聚合引发剂一起添加(a)钾化合物。作为与聚合引发剂一起添加的(a)钾化合物,可以使用例如异丙醇钾、叔丁醇钾、叔戊醇钾、正庚醇钾、苜醇钾、以苯酚钾为代表的醇钾、酚钾;异戊酸、辛酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、2-乙基己酸等的有机羧酸的钾盐;十二烷基苯磺酸、十四烷基苯磺酸、十六烷基苯磺酸、十八烷基苯磺酸等的有机磺酸的钾盐;亚磷酸二乙酯、亚磷酸二异丙酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸二丁酯、亚磷酸二月桂基酯等的有机亚磷酸部分酯的钾盐等。

这些(a)钾化合物的添加量,相对于引发剂的碱金属1克原子当量,为0.005~0.5摩尔。不足0.005摩尔时,不能出现(a)钾化合物的添加效果(提高引发剂的反应性、芳香族乙烯基化合物的无规化或者单链付与),而如果超过0.5摩尔,则聚合活性低下,使生产性大幅降低,同时,在进行用官能团对聚合物末端进行改性的反应时,改性效率低下。

在本发明的共聚橡胶(D)的制造过程中,为了使芳香族乙烯基化合物的上述单链和长链以上述特定比例混杂,与上述聚合引发剂一起添加上述(a)钾化合物。(a)钾化合物的添加量与上述相同,不足0.005摩尔时,不能出现钾化合物的添加效果(提高引发剂的反应性、芳香族乙烯基化合物的无规化或者单链·长链付与),而如果超过0.5摩尔,则聚合活性低下,使生产性大幅降低,同时,在进行用官能团对聚合物末端进行改性的反应时,改性效率低下。

另外,与上述(a)钾盐一起,可以根据需要,以相对于(a)钾盐1摩尔为0.1~5摩尔、且相对于有机碱金属和/或有机碱土金属1摩尔为0.1摩尔以下的量,使用(b)从醇、硫醇、有机羧酸、有机磺酸、有机亚磷酸、伯胺和仲胺中选出的至少1种化合物。

作为这些(b)化合物的优选例子,可以举出甲醇、正丁醇、叔丁醇、己醇、2-乙基己醇、正辛醇、月桂醇等的脂肪族醇和各种酚性醇衍生物以及丁胺、二丁胺、己胺、二己胺、辛胺、二辛胺、苜胺、二苜胺、苯胺

等的各种伯胺或仲胺、丁基硫醇、辛基硫醇、十二烷基硫醇等的硫醇类、辛酸、硬脂酸、己酸等的有机羧酸以及有机亚磷酸、有机磺酸等。

本发明的(共)聚合橡胶(i)，其 GPC 法测定的分子量分布可以是多模态型，或者，该分子量分布也可以是单模态型，且重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比 M_w/M_n 为 1.3~4.0。

以下，分别说明本发明的(共)聚合橡胶(i)的多模态型和单模态型。

本发明的(共)聚合橡胶(i)，其 GPC 法测定的分子量分布可以是多峰性(多模态型)。如果分子量分布为单峰性(单模态型)且分子量分布窄(M_w/M_n 小于 1.3)，则在配合补强剂或其他配合剂时粘度升高，加工性恶化。配合物的加工性的恶化，不仅使加工成本提高，而且与引起补强剂或其他配合剂的分散不良、配合物的物性低下有关系。一旦为了使配合物的粘度降低而降低生胶的分子量，低滞后损耗性就会恶化，同时，橡胶的粘着性提高，使操纵性能变差，而且冷流变大，使贮藏稳定性恶化。另外，如果分子量分布为单峰性(单模态型)且分子量分布宽(M_w/M_n 在 4.0 以上)，则低分子量成分增加，低滞后损耗性能·耐磨耗性能恶化。

使本发明的(共)聚合橡胶(i)的 GPC 法测定的分子量分布为多峰性(多模态型)的方法没有特别的限定，例如有以下的方法。

方法(1)：在共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物均聚或共聚后，在聚合转化率达到 90%~100%时，除了添加式(3)、(4)表示的偶联剂以外，还添加其他的官能性的特定偶联剂，使该偶联剂与一部分聚合物活性末端进行反应，从而使分子量复数倍地增加。通过调节偶联剂的添加量来控制分子量复数倍地增加的聚合物和与特定偶联剂反应的聚合物的量，可以使分子量分布成为多峰性。

方法(2)：在共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物均聚或共聚时，使少量的多官能性单体存在。作为多官能性单体，可以举出二乙烯基苯、二异丙烯基苯等，其添加量，相对于共轭二烯与芳香族乙烯基化合物的合计 100 重量份，为 0.001~10 重量份，优选为 0.01~3 重量份。

方法(3)：在共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物均聚

或共聚时，在聚合转化率为 50% 以下时，添加能够使一部分聚合活性末端失活的试剂（即聚合终止剂）。由于未失活的聚合末端进一步使剩余的单体聚合，因此，分子量比失活了的聚合物大，分子量分布成为多峰性。

其中，方法（1）的添加偶联剂的方法，从聚合物的物性方面、生产性方面考虑，都是优选的。作为当聚合转化率达到 90% ~ 100% 时使聚合活性末端发生反应的特定偶联剂，可以举出从下述化合物中选出的至少 1 种化合物：（a）异氰酸酯化合物和 / 或异硫氰酸酯化合物（以下也称为“偶联剂（a）”）、（b）酰胺化合物和 / 或酰亚胺化合物（以下也称为“偶联剂（b）”）、（c）吡啶基取代酮化合物和 / 或吡啶基取代乙烯基化合物（以下也称为“偶联剂（c）”）、（d）硅化合物（以下也称为“偶联剂（d）”）、（e）酯化合物（以下也称为“偶联剂（e）”）、（f）酮化合物（以下也称为“偶联剂（f）”）以及（g）锡化合物（以下也称为“偶联剂（g）”）。

另一方面，本发明的（共）聚合橡胶（i）的 GPC 法测定的分子量分布为单峰性（单模态型），重均分子量（ M_w ）与数均分子量（ M_n ）之比 M_w / M_n 为 1.3 ~ 4.0，优选为 1.5 ~ 3.0，更优选为 1.5 ~ 2.5。

即使分子量分布为单峰性（单模态型），如果分子量分布窄（ M_w / M_n 小于 1.3），则在配合补强剂或其他配合剂时粘度升高，加工性恶化。配合物的加工性的恶化，不仅使加工成本提高，而且与引起补强剂或其他配合剂的分散不良、配合物的物性低下有关系。如果想要使配合物的粘度降低而降低生胶的分子量，配合物的低滞后损耗性就会恶化，同时，橡胶的粘着性提高，使操纵性能变差，而且冷流变大，使贮藏稳定性恶化。

另一方面，如果分子量分布宽（ M_w / M_n 超过 4.0），则配合物的低滞后损耗性恶化。

使本发明的（共）聚合橡胶（i）的分子量分布为单峰性（单模态型）、重均分子量（ M_w ）与数均分子量（ M_n ）之比 M_w / M_n 为 1.3 ~ 4.0 的方法没有特别的限定，例如有以下的方法。

（方法 1）：一边向聚合体系中连续加入溶剂、单体、上述聚合引发剂、根据需要的醚化合物、叔胺化合物一边进行聚合（连续聚合方式）。

(方法2): 预先向聚合体系中加入溶剂、聚合引发剂、根据需要的醚化合物、叔胺化合物, 连续地或者断断续续地加入单体进行聚合的方法(单体连续添加方式)。

上述单模态型的(共)聚合橡胶(i)中, 全均聚或共聚物链的至少5%以上、不超过50%的聚合物链的聚合终止末端被从下述偶联剂(a)~(g)中选出的至少1种化合物改性或偶联, 这在聚合物的物性方面(例如, 降低滞后损耗、或者使耐磨耗性·破坏强度良好)、生产性方面都是优选的。

另外, 即使在聚合结束前将分子量分布宽的单模态型的本发明(共)聚合橡胶(i)偶联, 由于分子量分布宽, 故不会变成多模态型, 而维持单模态型。

偶联剂(a)~(g)的具体例如下。

作为偶联剂(a)的异氰酸酯化合物或者硫代异氰酸酯化合物的具体例, 优选的例子可以举出2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、聚合型的二苯基甲烷二异氰酸酯(C-MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯、二异氰酸己二酯、1,3,5-苯三异氰酸酯、1,4-二异硫氰酸苯酯等。

作为偶联剂(b)的酰胺化合物或者酰亚胺化合物的具体例, 优选的例子可以举出琥珀酰胺、邻苯二甲酰胺、N,N,N',N'-四甲基邻苯二甲酰胺、草酰胺、N,N,N',N'-四甲基草酰胺等的酰胺化合物; 琥珀酰亚胺、N-甲基琥珀酰亚胺、马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、邻苯二甲酰亚胺、N-甲基邻苯二甲酰亚胺等的酰亚胺化合物。

作为偶联剂(c)的吡啶基取代酮化合物或者吡啶基取代乙烯基化合物的具体例, 优选的例子可以举出二苯甲酰基吡啶、二乙酰基吡啶、二乙烯基吡啶等。

作为偶联剂(d)的硅化合物的具体例, 优选的例子可以举出二丁基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、甲基二氯硅烷、四氯化硅、三乙氧基甲基硅烷、三苯氧基甲基硅烷、三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、4,5-环氧庚基甲基二甲氧基硅烷、双(三乙氧基甲基硅烷基丙基)四硫化物等。

作为偶联剂 (e) 的酯化化合物的具体例, 优选的例子可以举出己二酸二乙酯、丙二酸二乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、戊二酸二乙酯、马来酸二乙酯等。

作为偶联剂 (f) 的酮化化合物的具体例, 优选的例子可以举出 N, N, N', N' - 四甲基 - 4, 4' - 二氨基二苯甲酮、N, N, N', N' - 四乙基 (4, 4' - 二氨基) - 二苯甲酮、N, N - 二甲基 - 1 - 氨基苯醌、N, N, N', N' - 四甲基 - 1, 3 - 二氨基苯醌、N, N - 二甲基 - 1 - 氨基蒽醌、N, N, N', N' - 四甲基 - 1, 4 - 二氨基蒽醌等。

作为偶联剂 (g) 的锡化化合物的具体例, 优选的例子可以举出四氯化锡、四溴化锡、三氯丁基锡、三氯甲基锡、三氯辛基锡、二溴二甲基锡、二氯二甲基锡、二氯二丁基锡、二氯二辛基锡、1, 2 - 双 (三氯甲锡烷基) 乙烷、1, 2 - 双 (甲基二氯甲锡烷基乙烷)、1, 4 - 双 (三氯甲锡烷基) 丁烷、1, 4 - 双 (甲基二氯甲锡烷基) 丁烷、乙基锡三硬脂酸酯、丁基锡三辛酸酯、丁基锡三硬脂酸酯、丁基锡三月桂酸酯、二丁基锡二辛酸酯、二丁基锡二硬脂酸酯、二丁基锡二月桂酸酯等。上述偶联剂可以单独使用 1 种, 或者也可以将 2 种以上合并使用。

上述偶联剂的用量, 相对于引发剂的碱金属 1 克原子当量, 为 0.05 ~ 50 摩尔, 优选为 0.1 ~ 30 摩尔。不足 0.05 摩尔时, 所得橡胶组合物的物性差, 而且冷流增大, 使贮藏稳定性恶化。另一方面, 如果超过 50 摩尔, 则为了得到本发明的 (共) 聚合橡胶 (i), 必要的式 (3)、(4) 中记载的化合物的反应率低下, 得不到期待的性能。

另外, 用上述偶联剂进行的全均聚或共聚物链中的偶联率, 通常为 5% 以上, 优选为 10 ~ 35%。

另外, 在制造本发明的共聚橡胶 (D) 的情况, 上述偶联剂的用量为 0.4 摩尔以下, 优选为 0.3 摩尔以下。如果超过 0.4 摩尔, 则利用本发明中使用的含氨基的烷氧基硅烷化合物进行改性的改性率低下, 物性差。另外, 利用上述偶联剂进行偶联的在共聚橡胶 (D) 的全共聚物链上的偶联率, 通常为 40% 以下, 优选为 30% 以下。

另外, 作为上述偶联剂, 也可以使用 2 官能性以上的偶联剂。通过用

“2官能性以上的偶联剂”使其偶联，不仅可以改善冷流，而且也可以提高所得橡胶组合物的加工性和物性。

作为2官能性以上的偶联剂(a)的具体例，优选的例子可以举出2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、聚合型的二苯基甲烷二异氰酸酯(C-MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯、二异氰酸己二酯、1,3,5-苯三异氰酸酯、1,4-二异硫氰酸苯酯等。

作为2官能性以上的偶联剂(b)的具体例，优选的例子可以举出琥珀酰胺、邻苯二甲酰胺、N,N,N',N'-四甲基邻苯二甲酰胺、草酰胺、N,N,N',N'-四甲基草酰胺等的酰胺化合物；琥珀酰亚胺、N-甲基琥珀酰亚胺、马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、邻苯二甲酰亚胺、N-甲基邻苯二甲酰亚胺等的酰亚胺化合物。

作为2官能性以上的偶联剂(c)的具体例，优选的例子可以举出二苯甲酰基吡啶、二乙酰基吡啶、二乙烯基吡啶等。

作为2官能性以上的偶联剂(d)的具体例，优选的例子可以举出二丁基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、甲基二氯硅烷、四氯化硅、三乙氧基甲基硅烷、三苯氧基甲基硅烷、三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、4,5-环氧庚基甲基二甲氧基硅烷、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物等。

作为2官能性以上的偶联剂(e)的具体例，优选的例子可以举出己二酸二乙酯、丙二酸二乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、戊二酸二乙酯、马来酸二乙酯等。

作为2官能性以上的偶联剂(f)的具体例，优选的例子可以举出N,N-二甲基-1-氨基苯醌、N,N,N',N'-四甲基-1,3-二氨基苯醌、N,N-二甲基-1-氨基蒽醌、N,N,N',N'-四甲基-1,4-二氨基蒽醌等。

作为2官能性以上的偶联剂(g)的具体例，优选的例子可以举出四氯化锡、四溴化锡、三氯丁基锡、三氯甲基锡、三氯辛基锡、二溴二甲基锡、二氯二甲基锡、二氯二丁基锡、二氯二辛基锡、1,2-双(三氯甲锡烷基)乙烷、1,2-双(甲基二氯甲锡烷基乙烷)、1,4-双(三氯甲锡烷基)丁烷、1,4-双(甲基二氯甲锡烷基)丁烷、乙基锡三硬脂酸酯、丁基锡三辛酸酯、丁基锡三硬脂酸酯、丁基锡三月桂酸酯、二丁基锡二辛酸

酯、二丁基锡双硬脂酸酯、二丁基锡双月桂酸酯等。

上述 2 官能性以上的偶联剂可以单独使用 1 种, 或者也可以将 2 种以上合并使用。

上述 2 官能性以上的偶联剂 (a) ~ (g) 中, 优选为 (g) 锡化合物。

另外, 在作为 2 官能性以上的偶联剂使用 (g) 锡化合物以使共轭二烯与芳香族乙烯基化合物共聚的情况, 优选在使该共轭二烯与芳香族乙烯基化合物进行阴离子聚合后, 当其聚合活性末端与 2 官能性以上的锡化合物进行偶联时, 在进行偶联之前添加共轭二烯进行聚合, 得到含有共轭二烯单元-锡结合链的共轭二烯均聚或共聚橡胶, 是优选的 (参照特公昭 57-87407 号公报)。

象这样, 通过在偶联之前添加共轭二烯来抑制芳香族乙烯基化合物 (苯乙烯) 单元与锡的结合链的生成, 由此可以得到滚动摩擦阻力特性和破坏特性优良的橡胶。

上述 2 官能性以上的偶联剂的用量, 相对于引发剂的碱金属 1 克原子当量, 为 0.005~1 摩尔, 优选为 0.01~0.5 摩尔。不足 0.005 摩尔时, 得到的橡胶缺乏冷流的改善效果, 而且, 往往橡胶硫化物的物性低下。另一方面, 如果超过 1 摩尔, 则未反应物增多, 不仅发生臭气, 而且硫化速度加快, 往往橡胶硫化物的物性低下。

另外, 上述 2 官能性以上的偶联剂, 希望结合到占全均聚或共聚物链的 1% 以上、优选 5% 以上的均聚或共聚物链上。

不足 5% 时, 缺乏冷流的改善效果, 而且, 加工性的改善效果低下, 往往橡胶硫化物的物性低下。

以下说明本发明的第 2 制造方法。

用于得到本发明的均聚或共聚橡胶的、由伯氨基被保护的氨基化锂引发剂引发的聚合反应、以及与烷氧基硅烷化合物的反应, 通常在 0~120℃ 的温度范围内进行, 也可以在一定温度条件下或上升温度条件下进行。用于将被保护的伯氨基脱保护的水解反应, 通过在 80~150℃、优选在 90~120℃ 的温度范围内, 添加相当于伯氨基被保护的氨基化锂引发剂的

2 倍摩尔以上的水或者酸性水等，使其反应 10 分钟以上、优选 30 分钟以上来进行。聚合方式可以是间歇聚合方式或者连续聚合方式任一种。

另外，关于第 2 制造方法，此处没有记载的事项，应理解为按照在关于第 1 制造方法所记载的事项适用或者增加本行业人员熟知的变更来适用。

作为上述式 (7) 表示的氨基化锂引发剂，可以举出例如 3- [N, N-二(三甲基甲硅烷基)]-1-丙基锂、3- [N, N-二(三甲基甲硅烷基)]-2-甲基-1-丙基锂、3- [N, N-二(三甲基甲硅烷基)]-2, 2-二甲基-1-丙基锂、4- [N, N-二(三甲基甲硅烷基)]-1-丁基锂、5- [N, N-二(三甲基甲硅烷基)]-1-戊基锂、8- [N, N-二(三甲基甲硅烷基)]-1-辛基锂。

另外，作为上述式 (8) 表示的氨基化锂引发剂，可以举出例如 3-(2, 2, 5, 5, -四甲基-2, 5-二硅杂-1-氮杂环戊烷)-1-丙基锂、2-甲基-3-(2, 2, 5, 5, -四甲基-2, 5-二硅杂-1-氮杂环戊烷)-1-丙基锂、2, 2-二甲基-3-(2, 2, 5, 5, -四甲基-2, 5-二硅杂-1-氮杂环戊烷)-1-丙基锂、4-(2, 2, 5, 5, -四甲基-2, 5-二硅杂-1-氮杂环戊烷)-1-丁基锂、6-(2, 2, 5, 5, -四甲基-2, 5-二硅杂-1-氮杂环戊烷)-1-己基锂。

另外，上述氨基化锂引发剂也可以使用由对应的卤化物与有机锂化合物在烃溶剂中反应而形成的合成体。另外，卤化物与有机锂的反应，也可以用与聚合反应器不同的反应容器预先实施。

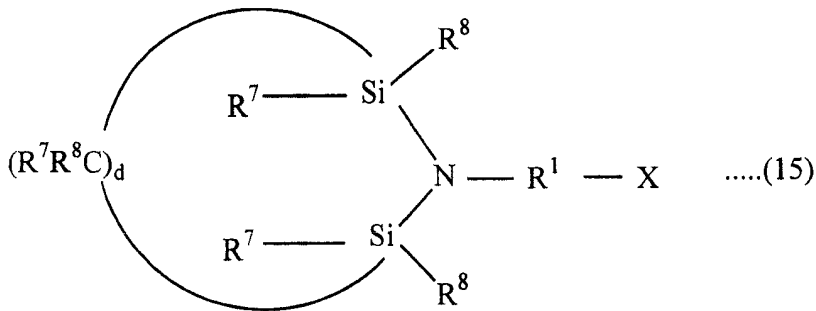
作为与上述氨基化锂引发剂相对应的卤化物，可以举出下述式 (14) 或者下述式 (15) 表示的化合物：

式 (14)



此处， R^1 、 R^4 、 R^5 和 R^6 的定义与上述式 (3) 相同，X 为卤素原子；

式 (15)



此处， R^1 的定义与上述式(3)相同， R^7 、 R^8 各自独立地为氢或者碳原子数1~20的烷基、芳基， d 为1~7的整数。

进而，作为上述式(9)表示的烷氧基硅烷化合物，可以举出例如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、四苯氧基硅烷、四甲苯酰氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、甲基三丁氧基硅烷、甲基三苯氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三丙氧基硅烷、乙基三丁氧基硅烷、乙基三苯氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二丙氧基硅烷、二甲基二丁氧基硅烷、二甲基二苯氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二乙基二丙氧基硅烷、二乙基二丁氧基硅烷、二乙基二苯氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、烯丙基三苯氧基硅烷、辛烯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三丙氧基硅烷、苯基三丁氧基硅烷、苯基三苯氧基硅烷、三甲氧基氯硅烷、三乙氧基氯硅烷、三丙氧基氯硅烷、三丁氧基氯硅烷、三苯氧基氯硅烷、二甲氧基二氯硅烷、二丙氧基二氯硅烷、二苯氧基二氯硅烷。

本发明中所得(共)聚合橡胶(i)的重均分子量，通常为10万~200万，优选为15万~170万，更优选为15万~150万。不足10万时，所得橡胶组合物的破坏强度、耐磨耗性、低滞后损耗性等不足，而如果超过200万，则加工性差，而且混炼时的填料分散性恶化，破坏强度、耐磨耗性、低滞后损耗性、抗湿滑性恶化。

另外，本发明中所得(共)聚合橡胶(i)的门尼粘度($ML_{1+4}, 100^\circ\text{C}$)优选为20~200的范围，不足20时，破坏强度、耐磨耗性、低滞后损耗性恶化，而如果超过200，则加工性低下。而且，门尼粘度($ML_{1+4}, 100$

℃) 超过 100 的均聚或共聚物如果原封不动地使用, 则其加工性差, 是不优选的, 但通过添加芳香族系操作油、环烷烃系操作油等的填充油或重均分子量在 15 万以下的液态聚合物, 将门尼粘度降低到 100 以下, 则可以在加工上毫无问题地使用。作为所使用的填充油, 只要是二烯系橡胶中通常使用的填充油或软化剂, 就没有特别的限制, 优选使用矿物油系的填充油。一般来说, 矿物油系填充油是芳香族系油、脂环族系油、以及脂肪族系油的混合物, 根据它们的含量比例, 被分为芳香族系(芳香族系)、脂环族系(环烷烃系)、脂肪族系(链烷烃系)几类, 本发明中, 可以使用任一种。作为填充油, 优选粘度比重常数(或者称为粘度比重定数。以下简称为 V. G. C.) 为 0.790~1.100、优选 V. G. C. 为 0.790~1.049、更优选 V. G. C. 为 0.790~0.999、特别优选 V. G. C. 为 0.790~0.949 的填充油。其中, 从低滞后损耗性/抗湿滑性的观点考虑, 优选使用粘度比重常数(V. G. C. 值)为 0.900~1.049 的芳香族系矿物油(芳香油)以及为 0.800~0.899 的脂肪族系矿物油(环烷油)。

本发明的共聚橡胶(D)中, 从低滞后损耗性/抗湿滑性的观点考虑, 优选使用粘度比重常数(V. G. C. 值)为 0.900~1.049 的芳香族系矿物油(芳香油)以及为 0.800~0.899 的脂肪族系矿物油(环烷油)。

其中, 作为满足上述粘度比重常数的芳香族系填充油, 可以举出出光兴产公司制造的ダイアナ操作油 AC-12、AC460、AH-16、AH-58; エクソンモービル有限公司制造的モービルゾールK、同 22、同 130; 富士兴产公司制造的フツコール・アロマックス#3; 日矿共石公司制造的共石プロセスX50、X100、X140; シエル化学公司制造的レゾックス No. 3、デュートレックス 729UK; 日石三菱公司制造的コウモレックス 200、300、500、700; エクソンモービル有限公司制造のエツソ操作油 110、同 120; 日石三菱公司制造的三菱 34 ヘビー操作油、三菱 44 ヘビー操作油、三菱 38 ヘビー操作油、三菱 39 ヘビー操作油等。

另外, 作为满足上述粘度比重常数的环烷烃系填充油, 可以举出出光兴产公司制造的ダイアナ操作油 NS-24、NS-100、NM-26、NM-280、NP-24; エクソンモービル有限公司制造的ナプレックス 38;

富士兴产公司制造的フツコールFLEX #1060N、#1150N、#1400N、#2040N、#2050N；日矿共石公司制造的共石プロセスR25、R50、R200、R1000；シエル化学公司制造的シエルフレックス371JY、同371N、同451、同N-40、同22、同22R、同32R、同100R、同100S、同100SA、同220RS、同220S、同260、同320R、同680；日石三菱公司制造的コウモレックス2号操作油；エクソンモービル有限公司制造のエッソ操作油L-2、同765；日石三菱公司制造的三菱20ライト操作油等。

进而，作为满足上述粘度比重常数的链烷烃系填充油，可以举出出光兴产公司制造的ダイヤナ操作油PW-90、PW-380、PS-32、PS-90、PS-430；富士兴产公司制造的フツコールプロセスP-100、P-200、P-300、P400、P-500；日矿共石公司制造的共石プロセスP-200、P-300、P-500、共石EPT750、同1000、共石プロセスS90；シエル化学公司制造的ルプレックス26、同100、同460；エクソンモービル有限公司制造のエッソ操作油815、同845、同B-1；エクソンモービル有限公司制造的ナプレックス32；日石三菱公司〔旧三菱石油公司〕制造的三菱10ライト操作油等。

象这样，通过对本发明的(共)聚合橡胶(i)用填充油充油，就可以使炭黑、二氧化硅等的填料均一微分散于该(共)聚合橡胶中，从而可以显著提高加工性、硫化胶的各种特性。而且，由此，令人出乎意料地，可以提高得到的充油(共)聚合橡胶和硫化胶的机械强度、特别是耐磨耗性。

本发明中使用的填充油的配合量，相对于(共)聚合橡胶(i)100重量份，为10~100重量份，优选为15~90重量份。不足10重量份时，缺乏耐磨耗性提高效果和加工性，而如果超过100重量份，则显著变软，加工性差。

另外，填充油也可以是重均分子量在15万以下的液态聚合物(或其溶液)。

作为充油方法没有特别的限制，可以举出例如，向上述(共)聚合橡胶的聚合溶液中添加填充油、以溶液状态进行混合的方法。该方法在操作上

可以省去(共)聚合橡胶与填充油混合的过程,从二者的混合均一性优良的观点考虑,是优选的。在向聚合溶液中添加填充油的情况,添加操作优选在聚合结束后,例如,在末端改性剂添加后或者聚合终止剂添加后(稳定剂等添加后)进行。向含有有机溶剂的聚合物溶液中添加必要量的填充油,以溶液状态充分混合(第1工序)。接着,①采用向含有填充油的聚合物溶液中吹入蒸汽的汽提法来得到团块、或者②使用挤出机、デボラチライザ一等对含有填充油的聚合物溶液直接进行脱溶剂,并将充油(共)聚合橡胶与溶剂分离(第2工序)。得到的未干燥的充油(共)聚合橡胶根据需要进行洗涤,用真空干燥机、热风干燥机或辊筒等进行干燥(第3工序),由此可以分离出目的充油(共)聚合橡胶。

另外,作为充油方法,也可以将本发明的(共)聚合橡胶(i)和填充油在熔融状态下共混来调制充油(共)聚合橡胶。该情况下,作为共混方法,可使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、本伯里氏密炼机、辊筒、捏和机、プラストミル等,熔融混炼温度以50~200℃为宜。

本发明的均聚或共聚橡胶可以单独使用,或者与天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、乳化聚合苯乙烯丁二烯橡胶等共混,再与炭黑、二氧化硅等的补强剂以及各种配合剂一起,用辊筒、本伯里氏密炼机进行混炼,然后添加硫磺、硫化促进剂等,可以用于以胎面、胎侧、胎体等的轮胎用橡胶为主、胶带、防震橡胶、其他工业用品。

在将本发明的均聚或共聚橡胶用于轮胎、特别是轮胎胎面的情况,作为均聚或共聚橡胶中填充的补强材料,可以举出例如炭黑、二氧化硅等的填料。

特别地,当有效地补强硫化胶而期待良好的耐磨耗性、破坏强度时,优选使用炭黑。填料的充填量,相对于总橡胶成分100重量份,优选为20~120重量份、更优选为30~110重量份。作为炭黑为炉法炭黑,优选氮吸附比表面积为 $50\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量为 $80\sim 200\text{ml}/100\text{g}$ 的炭黑,优选使用FEF、HAF、ISAF、SAF级的炭黑,特别优选高凝集型的炭黑。

特别地,在低燃费轮胎用途中,为了降低硫化胶的滞后损耗、赋予良

好的滚动阻力、同时提高抗湿滑性，优选使用二氧化硅。作为二氧化硅，可以使用湿式法二氧化硅、干式法二氧化硅、合成硅酸盐二氧化硅中的任一种。补强效果高的是粒子径小的二氧化硅，小粒子·高凝集型（高表面积、高吸油性）的二氧化硅在橡胶中的分散性良好，在物性和加工性方面是特别优选的。

另外，使用高分散型(High Dispersible Type)的二氧化硅，在橡胶中的分散性良好，在物性、加工性方面也是优选的。

二氧化硅的平均粒子径，一次粒子径为 $5\sim 60\mu\text{m}$ ，特别优选为 $10\sim 35\mu\text{m}$ 。该二氧化硅的充填量，相对于总橡胶成分100重量份，优选为20~120重量份，更优选为30~110重量份。

进而，在将二氧化硅用于填充剂时，为了提高其补强效果，可以使用公知的各种硅烷偶联剂。硅烷偶联剂是指在分子中同时具有烷氧基甲硅烷基等的可与二氧化硅表面反应的构成成分和多硫化物、巯基、环氧基等的可与橡胶、特别是碳-碳双键反应的构成成分的化合物。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)二硫化物以及3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基丙基-N,N-二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物、3-三乙氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物等，作为硅烷偶联剂是众所周知的。

另外，通过将炭黑和二氧化硅以相对于总橡胶成分100重量份为20~120重量份范围的量组合使用，也可以使良好的耐磨耗性、破坏强度与优良的低滞后损耗性能、湿路面抓着性能的平衡并存。

另外，作为填料使用二氧化硅的情况，希望填料中的至少1重量份为二氧化硅，进而含有相对于该二氧化硅为0.5~20重量%的硅烷偶联剂。这样一来，由于二氧化硅的分散性提高，而且二氧化硅与橡胶的结合比率提高，因此，可以进一步提高二氧化硅与橡胶的补强效果，从而可以获得破坏强度、耐磨耗性、低滞后损耗性得到改善的效果。

另外，通过将炭黑和二氧化硅以相对于总橡胶成分100重量份为20~120重量份范围的量组合使用，也可以使良好的耐磨耗性、破坏强度与优良的低滞后损耗性能、湿路面抓着性能的平衡并存。

另外,通过向本发明的均聚或共聚橡胶中配合炭黑-二氧化硅双相填料(Dual Phase Filler),可以获得与炭黑和二氧化硅并用时同样优良的优点。

炭黑-二氧化硅双相填料是使二氧化硅化学结合到炭黑的表面上而形成的所谓二氧化硅包覆炭黑,由Carbot公司以商品名CRX2000、CRX2002、CRX2006销售。

炭黑-二氧化硅双相填料的配合量,相对于橡胶成分的合计100重量份,优选为1~100重量份,更优选为5~95重量份。

本发明中,可以将炭黑-二氧化硅双相填料与它以外的填充剂合并使用。作为可以并用的填充剂,可以举出炭黑、二氧化硅、碳酸钙、碳酸镁,但不受它们的限制。其中,优选炭黑、二氧化硅。

这些可以并用的填充剂,相对于橡胶成分的合计量100重量份,优选以3~100重量份、特别优选以5~95重量份的量配合。

另一方面,在使用上述充油均聚或共聚橡胶调制橡胶组合物的情况,优选的是,在使其含有相对于总橡胶成分为30重量%以上的上述充油(共)聚合橡胶的同时,作为填料,相对于总橡胶成分100重量份,使其含有2~100重量份的炭黑和/或30~100重量份的二氧化硅,在含有二氧化硅的情况,使其含有相对于二氧化硅为5~20重量%的硅烷偶联剂。这样一来,由于二氧化硅的分散性提高,而且二氧化硅与橡胶的结合比率提高,因此,可以获得破坏强度、耐磨耗性、低滞后损耗性得到改善的效果。

另外,在使用上述充油均聚或共聚橡胶调制橡胶组合物的情况,优选的方案还有:在使其含有相对于总橡胶成分为30重量%以上的该充油均聚或共聚橡胶的同时,作为填料,相对于总橡胶成分100重量份,使其含有:

- (1) 炭黑和二氧化硅,其合计量为30~100重量份、
- (2) 炭黑-二氧化硅双相填料30~100重量份、或者
- (3) 炭黑-二氧化硅双相填料以及炭黑和/或二氧化硅,其合计量为30~100重量份、

并且,使其含有相对于二氧化硅和/或炭黑-二氧化硅双相填料的合

计量为 5~20 重量% 的硅烷偶联剂。这样一来, 由于二氧化硅的分散性提高, 而且二氧化硅与橡胶的结合比率提高, 因此, 可以获得破坏强度、耐磨耗性、低滞后损耗性得到改善的效果。

使用本发明的均聚或共聚橡胶(包括充油(共)聚合橡胶)而得到的橡胶组合物的混炼方法没有特别的限定, 在填料中含有二氧化硅的情况, 为了用二氧化硅充分地进行补强, 进一步提高硫化橡胶的物性, 也可以采用下述方法进行混炼。

作为含有本发明的均聚或共聚橡胶(包括充油(共)聚合橡胶)、二氧化硅、硅烷偶联剂、氧化锌和硫化剂的橡胶组合物的混炼方法, 可以举出:

(a) 向均聚或共聚橡胶中配合二氧化硅, 进行混炼, 调制第 1 橡胶配合物, 然后, 向该第 1 橡胶配合物中配合硅烷偶联剂, 进行混炼, 调制第 2 橡胶配合物, 接着, 向该第 2 橡胶配合物中配合氧化锌和硫化剂, 进行混炼的方法; 或者, (b) 向均聚或共聚橡胶中配合二氧化硅, 进行混炼, 调制第 1 橡胶配合物, 然后, 向该第 1 橡胶配合物中配合硅烷偶联剂, 进行混炼, 进而配合氧化锌, 继续进行混炼, 调制第 2 橡胶配合物, 接着, 向该第 2 橡胶配合物中配合硫化剂, 进行混炼的方法。

只要是上述混炼方法, 由于在均聚或共聚橡胶与二氧化硅混炼时硅烷偶联剂不共存, 因此可以将混炼温度提高至 170~180℃ 左右, 因为本发明的均聚或共聚橡胶与二氧化硅的反应性高, 故以较少的混炼次数就可以使二氧化硅充分分散, 从而使性能提高。

另外, 在本发明的橡胶组合物中的硫化剂的用量, 相对于总橡胶成分 100 重量份, 优选为 0.5~10 重量份, 更优选为 1~6 重量份。

作为硫化剂, 可以举出代表性的硫磺, 另外还可以举出含硫化合物、过氧化物等。

另外, 与硫化剂并用, 使用根据需要量的次磺酰胺系、胍系、秋兰姆系等的硫化促进剂。进而, 也可以使用根据需要量的氧化锌、硫化助剂、防老剂、加工助剂等。

进而, 使用本发明均聚或共聚橡胶得到的橡胶组合物的各种配合剂, 没有特别的限定, 但为了改善混炼时的加工性、或者进一步提高抗湿滑性、

低滞后损耗性、耐磨耗性的平衡，除了其他的填充油和通常橡胶组合物中所配合的硫化剂、硫化促进剂、氧化锌、防老剂、防焦剂、增粘剂、其他的填料等各种配合剂以外，还可以在混炼时添加下述相容化剂。

优选的相容化剂是从含环氧基的化合物、羧酸化合物、羧酸酯化合物、酮化合物、醚化合物、醛化合物、含羟基的化合物以及含氨基的化合物中选出的有机化合物，或者是从烷氧基硅烷化合物、硅氧烷化合物以及氨基硅烷化合物中选出的有机硅化合物。

作为相容化剂的有机化合物的具体例，可以举出下述的化合物。

含环氧基的化合物：丁基缩水甘油基醚、二缩水甘油基醚、环氧丙烷、新戊二醇缩水甘油基醚、环氧树脂、环氧化大豆油、环氧化脂肪酸酯等；

羧酸化合物：己二酸、辛酸、甲基丙烯酸等；

羧酸酯化合物：丙烯酸酯、丙烯酸二亚乙酯、甲基丙烯酸乙酯、原乙酸酯、乙酰乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、碳酸二甲酯、乙酸对羟基苯酯、聚酯系增塑剂、硬脂酸系增塑剂等；

酮化合物：甲基环己酮、乙酰丙酮等；

醚化合物：异丙醚、二丁醚等

醛化合物：十一碳烯醛、癸醛、香草醛、3,4-二甲氧基苯甲醛、枯醛等

含氨基的化合物：正丙胺、异丙胺、二正丙胺、二异丙胺、三乙胺、3-乙氧基丙胺、正己胺、正辛胺、2-乙基己胺、异丙醇胺、乙二胺、N-乙基乙二胺、乙亚胺、六亚甲基二胺、3-月桂氧基丙胺、氨基苯酚、苯胺、3-异丙氧基苯胺、苯二胺、氨基吡啶、N-甲基二乙醇胺、N-甲基乙醇胺、3-氨基-1-丙醇、盐酸乙胺、盐酸正丁胺等；

含羟基的化合物：异丙醇、丁醇、辛醇、辛二醇、乙二醇、甲基环己醇、2-巯基乙醇、3-甲基-3-甲氧基-1-丁醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1-十八烷醇、二乙二醇、丁二醇、二丁二醇、三乙二醇等；

其中，优选含环氧基的化合物、含氨基的化合物、含羟基的化合物。作为相容化剂的有机硅化合物的具体例，优选：

烷氧基硅烷化合物：三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三苯氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷等；

硅氧烷化合物：二甲基硅氧烷低聚物、硅油、氨基改性硅油、环氧改性硅油、羧基改性硅油、聚醚改性硅油、烷基改性硅油、高级脂肪酸酯改性硅油、高级烷氧基改性硅油、含高级脂肪酸的硅油等；

氨基硅烷化合物：六甲基二硅氮烷、九甲基三硅氮烷、苯胺基三甲基硅烷、双（二甲氨基）二甲基硅烷、双（二乙氨基）二甲基硅烷、三乙基氨基硅烷等，其中，优选硅氮烷化合物、双（二甲氨基）二甲基硅烷。

均聚或共聚橡胶(ii)

本发明的含有均聚或共聚物链上结合的烷氧基甲硅烷基、以及源自在同一碳原子上具有 2 个以上烷氧基的化合物的化合物残基的共轭二烯均聚或共聚橡胶(ii)，可以由共轭二烯或者共轭二烯和 / 或芳香族乙烯基化合物得到的共轭二烯均聚或共聚橡胶、以及在同一碳原子上具有 2 个以上烷氧基的化合物得到。

本发明的均聚或共聚橡胶(ii)的制备方法是：将有机碱金属和 / 或碱土金属作为聚合引发剂，使共轭二烯、或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物（以及根据情况的可共聚第 3 单体）在烃溶剂中进行阴离子聚合，在聚合实际上完成时，使聚合活性末端与烷氧基硅烷系化合物（偶联剂）反应，从而使均聚或共聚物链与烷氧基甲硅烷基偶联，进而，在均聚或共聚橡胶干燥前，添加在同一碳原子上具有 2 个以上烷氧基的化合物并进行处理（将上述制造方法称为“第 1-3 制造方法”）。作为在同一碳原子上具有 2 个以上烷氧基的化合物，可以举出上述式(5)和 / 或(6)表示的化合物（以下也称为“化合物(5)和 / 或(6)”）。

由此，由于抑制了均聚或共聚物链上结合的烷氧基甲硅烷基水解后形成硅醇基而缩合，因此可以使所得均聚或共聚橡胶的门尼粘度稳定化，而且可以抑制该均聚或共聚橡胶的门尼粘度的经时变化。

上述聚合反应通常在聚合温度为 0~120℃的范围、聚合时间为 1~120 分钟的范围内进行，也可以在一定温度条件下或上升温度条件下进

行。另外，聚合可以是间歇式聚合，也可以是连续聚合。

此处，本发明的第1-3制造方法中使用的烃溶剂、共轭二烯、芳香族乙烯基化合物、第3单体、引发剂（有机碱金属、仲胺、叔胺等），与上述第1制造方法中使用的相同。

另外，本发明的第1-3制造方法中使用的烷氧基硅烷系化合物，也包括含氨基的烷氧基硅烷系化合物，可以举出上述记载的、式(9)表示的烷氧基硅烷化合物、被保护基团保护的含氨基的烷氧基硅烷化合物等。

上述偶联反应中使用的烷氧基硅烷系化合物的用量，相对于引发剂的碱金属或者碱土金属1克原子当量，通常为0.05~5.0摩尔，优选为0.1~2.0摩尔。

另外，第1-3制造方法中，在想要提高引发剂的反应性的情况，或者想要将聚合物中引入的芳香族乙烯基化合物无规排列或是赋予芳香族乙烯基化合物的单链的情况，也可以与聚合引发剂一起添加上述钾化合物。

本发明中，如上所述，使共轭二烯或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物进行阴离子聚合，并使其聚合活性末端与上述烷氧基硅烷系化合物进行偶联反应。偶联反应的反应温度通常为0~120℃，优选为50~100℃，反应时间通常为1~30分钟，优选为5~20分钟。

另外，在同一碳原子上具有2个以上烷氧基的化合物的添加，可以在聚合开始时、聚合结束时、偶联反应后、溶剂分离时、干燥前的任一时期进行，但从使其效率良好地分散于聚合物中的观点考虑，优选添加到偶联反应后的聚合体系中。

上述在同一碳原子上具有2个以上烷氧基的化合物添加时的温度，通常为0~100℃，优选为20~80℃，添加时间（处理时间）通常为1~30分钟，优选为5~20分钟左右。

作为上述化合物(5)，可以举出例如四甲氧基甲烷、四乙氧基甲烷、四正丙氧基甲烷、原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯、原甲酸三正丙酯、原甲酸三异丙酯、原甲酸三丁酯、原乙酸三甲酯、原乙酸三乙酯、原丙酸三甲酯、原丙酸三乙酯、原正丁酸三甲酯、原正丁酸三乙酯、原戊酸三甲酯、

原戊酸三乙酯、原苯甲酸三甲酯、原苯甲酸三乙酯、二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、乙醛二甲基(乙)缩醛、乙醛二乙基(乙)缩醛、1,1-二甲氧基丙烷、1,1-二乙氧基丙烷、苯甲醛二甲基(乙)缩醛、苯基乙醛二甲基(乙)缩醛、2-氯-1,1,1-三甲氧基乙烷、2-溴-1,1,1-三甲氧基乙烷、2-溴-1,1-二甲氧基乙烷、2-氯-1,1-二甲氧基乙烷、3,3-二甲氧基-1-丙烯等,优选为原甲酸三乙酯、原甲酸三正丙酯、二乙氧基甲烷。

作为上述化合物(6),可以举出例如1,1,3,3-四甲氧基丙烷、1,1,3,3-四乙氧基丙烷、1,1,3,3-四甲氧基丁烷、1,1,3,3-四乙氧基丁烷等,优选为1,1,3,3-四乙氧基丙烷。

上述化合物(5)和/或(6)的添加量,相对于与聚合活性末端反应的烷氧基硅烷系化合物,为0.1倍摩尔以上,优选为等倍摩尔以上,更优选为等倍~15倍摩尔。不足0.1倍摩尔时,干燥后的门尼粘度升高。而且,抑制门尼粘度的经时变化的效果也不充分,故不优选。

另外,上述化合物(5)和/或(6)的添加量,相对于共轭二烯均聚或共聚橡胶100重量份,为0.005重量份以上,优选为0.05重量份以上,更优选为0.05~1.0重量份。

另外,本发明的均聚或共聚橡胶(ii)的重均分子量,通常为10万~200万,优选为15万~170万。不足10万时,所得橡胶组合物的破坏强度、耐磨耗性、低滞后损耗性等不充分,而如果超过200万,则加工性差,而且混炼时的填料分散性恶化,破坏强度、耐磨耗性、低滞后损耗性、抗湿滑性恶化。

另外,本发明的均聚或共聚橡胶(ii)的门尼粘度(ML_{1+4} , 100℃)优选为20~200的范围,不足20时,破坏强度、耐磨耗性、低滞后损耗性恶化,而如果超过200,则加工性低下。

本发明的均聚或共聚橡胶(ii),与上述均聚或共聚橡胶(i)同样,可以进行充油以便得到充油均聚或共聚橡胶,可以与补强剂、配合剂等进行混炼、硫化,用于各种工业制品。使用二氧化硅、硅烷偶联剂、炭黑等的补强剂、硫化剂及其他的情况,它们的种类、用量也与上述相同。

橡胶·无机化合物复合体

本发明的橡胶·无机化合物复合体中使用的共轭二烯均聚或共聚橡胶(I)，是上述共轭二烯均聚或共聚橡胶(i)和/或共轭二烯均聚或共聚橡胶(ii)。上述均聚或共聚橡胶(i)成分，由于同时具有伯氨基和烷氧基甲硅烷基，故具有对于二氧化硅、炭黑、上述式(10)表示的化合物等的(II)无机化合物的亲和性，从而可以大量且均一地共混该(II)无机化合物。

本发明中，可以在向(I)成分中添加填充油而制成充油橡胶后，配合(II)无机化合物，制成本发明的充油橡胶·无机化合物复合体，或者，也可以将(I)~(II)成分共混，制成橡胶·无机化合物复合体后，配合填充油，制成充油橡胶·无机化合物复合体。优选为前者。

另外，本发明的充油橡胶·无机化合物复合体中的充油量，相对于橡胶·无机化合物复合体中的橡胶成分100重量份，填充油为10~100重量份。填充油不足10重量份时，看不到添加的效果，而如果超过100重量份，则破坏强度低下。

本发明的橡胶·无机化合物复合体中所配合的(II)无机化合物，只要是无机化合物就没有特别的限定，例如，除了二氧化硅、炭黑(包括炭黑-二氧化硅双相填料)、上述式(10)表示的化合物以外，还可以举出粘土、碳酸钙、碳酸镁等。其中，优选二氧化硅、炭黑与二氧化硅的并用、炭黑-二氧化硅双相填料的使用、或者炭黑-二氧化硅双相填料与炭黑和/或二氧化硅的并用。

另外，作为化合物(10)的具体例，优选层状无机化合物，可以举出例如，膨润性云母、蒙脱石、膨润土、滑石粉、锂蒙脱石、有机改性膨润性云母、有机改性蒙脱石、有机改性膨润土、有机改性滑石粉、以及有机改性锂蒙脱石等。

使用层状化合物的情况，可以发挥出能够调整粘弹性的效果。

作为(II)无机化合物，特别是在低燃费轮胎用途中，优选使用上述记载的二氧化硅。其比表面积(BET法)优选为 $45\sim 280\text{m}^2/\text{g}$ 。

另外，作为(II)无机化合物，当期待良好的耐磨耗性、破坏强度时，优选使用上述记载的炭黑。

另外，也可以将炭黑和二氧化硅合并使用进行配合。作为(II)无机化合物，通过将炭黑和二氧化硅并用，可以使这些具有补强作用的填充剂均匀微分散于橡胶中，从而制成辊筒加工性、压出性等优良的橡胶。

本发明中，可以与上述同样地配合炭黑-二氧化硅双相填料(Dual Phase Filler: 炭黑-二氧化硅双相填料)。

以上的(II)无机化合物的配合量，相对于(I)共轭二烯均聚或共聚橡胶100重量份，为1~1,000重量份，优选为20~200重量份，不足1重量份时，复合化所带来的改善效果不充分，而如果超过1,000重量份，则橡胶的量相对于无机化合物过少，复合体难以取出。

本发明的橡胶·无机化合物复合体，可以将(II)成分共混到(I)成分的聚合物溶液中(湿式共混法)，或者也可以将(I)~(II)成分干混(干混法)。

此处，湿式共混法的情况，可以举出例如，向(I)共轭二烯均聚或共聚橡胶的聚合物溶液中添加(II)无机化合物，以浆液状态进行混合的方法。该方法在操作上可以省去(I)成分与(II)成分混合的过程，从二者的混合均一性优良的观点考虑，是优选的。在向聚合物溶液中添加(II)无机化合物的情况，添加操作优选在聚合结束后，例如，在末端改性剂添加后或者聚合终止剂添加后进行。向含有有机溶剂的聚合物溶液中添加必要量的(II)无机化合物，以浆液状态充分混合(第1工序)。接着，①采用向含有(II)无机化合物的聚合物浆液中吹入蒸汽的汽提法来得到团块，或者②使用挤出机、デボラチライザー等对含有(II)无机化合物的聚合物浆液直接进行脱溶剂，并将橡胶·无机化合物复合体与溶剂分离(第2工序)。得到的未干燥的橡胶·无机化合物复合体根据需要用真空干燥机、热风干燥机或辊筒等进行干燥(第3工序)，由此可以分离出目的橡胶·无机化合物复合体。

另外，干混法的情况，也可以将(I)共轭二烯均聚或共聚橡胶与(II)无机化合物共混来调制橡胶·无机化合物复合体。该情况下，作为共混方法，优选使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、本伯里氏密炼机、辊筒、捏和机、プラストミル等，混炼温度以50~200℃为宜。

含有复合体的橡胶组合物

本发明的(充油)橡胶·无机化合物复合体,除了本发明中使用的(I)(共)聚合橡胶以外,通过配合其他的橡胶成分或是含有(II)无机化合物的填料等,由此作为橡胶组合物进行调制。

即,本发明的橡胶·无机化合物复合体,将本发明的(I)均聚或共聚橡胶[包括充油(共)聚合橡胶],此外还有天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、乳化聚合苯乙烯丁二烯橡胶等的其他橡胶成分、以及本发明的含有(II)无机化合物的炭黑、二氧化硅等的各种填料和各种配合剂用辊筒、本伯里氏密炼机进行混炼,然后,添加硫磺、硫化促进剂等,制成橡胶组合物,除了拘束板用的减震材料以外,还可以用于以胎面、胎侧、胎体等轮胎用橡胶为主、胶带、其他防震橡胶、其他工业用品。

此处,含有本发明复合体的橡胶组合物中,含有(I)成分的橡胶成分与含有(II)无机化合物的填料的比,相对于橡胶成分100重量份,填料为20~120重量份。不足20重量份时,填料对橡胶的改善效果不充分,而如果超过120重量份,则制成的材料变得过硬,不能实用。

另外,含有本发明复合体的橡胶组合物中,为了改善滞后损耗特性,希望相对于橡胶成分100重量份,填料配合至少1重量份、优选5~100重量份的二氧化硅,进而配合相对于二氧化硅为0.5~20重量%的硅烷偶联剂。二氧化硅的配合量不足1重量份时,滞后损耗特性的改善不充分。

另外,二氧化硅(包括炭黑-二氧化硅双相填料)和硅烷偶联剂,可以在本发明的橡胶·无机化合物复合体的调制时配合进去,另外,也可以在本发明的橡胶组合物的调制时配合进去。

通过使用硅烷偶联剂,在将二氧化硅、或者炭黑和二氧化硅并用而用于填料的情况,或者在将炭黑-二氧化硅双相填料用于填料的情况,可以提高其补强效果。

另外,含有本发明的复合体的橡胶组合物中,可以根据需要,与上述同样地使用硫化剂、硫化促进剂、氧化锌、硫化助剂、防老剂、加工助剂等。

含有本发明的复合体的橡胶组合物的混炼方法没有特别的限定,在填

料中含有二氧化硅的情况，为了使二氧化硅进行的补强更充分、进一步提高硫化橡胶的物性，也可以采用下述方法进行混炼。

作为含有本发明的橡胶·无机化合物复合体、其他的橡胶成分、二氧化硅、硅烷偶联剂、氧化锌以及硫化剂的橡胶组合物的混炼方法，可以举出：(a)向橡胶·无机化合物复合体以及其他的橡胶成分中配合二氧化硅，进行混炼，调制第1橡胶配合物，然后，向该第1橡胶配合物中配合硅烷偶联剂，进行混炼，调制第2橡胶配合物，接着，向该第2橡胶配合物中配合氧化锌和硫化剂，进行混炼的方法；或者，(b)向橡胶·无机化合物复合体以及其他的橡胶成分中配合二氧化硅，进行混炼，调制第1橡胶配合物，然后，向该第1橡胶配合物中配合硅烷偶联剂，进行混炼，进而配合氧化锌，继续进行混炼，调制第2橡胶配合物，接着，向该第2橡胶配合物中配合硫化剂，进行混炼的方法。

只要是上述混炼方法，由于在橡胶·无机化合物复合体以及其他的橡胶成分与二氧化硅混炼时二氧化硅偶联剂不共存，因此可以将混炼温度提高至170~180℃左右，从而以较少的混炼次数就可以使二氧化硅充分分散。

含有本发明的复合体的橡胶组合物的各种配合剂没有特别的限定，为了改善混炼时的加工性、或者进一步提高抗湿滑性、低滞后损耗性、耐磨耗性的平衡，也可以在混炼时添加上述相溶化剂。

实施例

以下，用实施例更具体地说明本发明，但本发明不受这些实施例的任何限制。

另外，实施例中的各种测定按照下述的方法进行。

(1) 共轭二烯部分的乙烯基含量

采用 $270\text{MHz } ^1\text{H-NMR}$ 进行测定。

(2) 结合苯乙烯含量

采用 $270\text{MHz } ^1\text{H-NMR}$ 进行测定。

(3) 苯乙烯单元为1个的苯乙烯单链、以及苯乙烯单元为8个以上相连的苯乙烯长链的含率

按照田中等人的方法〔Polymer, 22, 1721(1981)〕, 将苯乙烯丁二烯共聚橡胶用臭氧分解后, 用凝胶渗透色谱(GPC)(東ソー(株)制, HLC-8120GPC)进行分析。

(4) 玻璃化转变温度

按照ASTM D 3418 进行测定。

(4) 重均分子量

使用GPC〔与上述(4)中的相同〕, 按聚苯乙烯换算求出。

(5) 分子量分布

根据GPC〔与上述(4)中的相同〕的溶出曲线, 判定(共)聚合橡胶的分子量分布为1个峰还是2个峰。另外, 分子量分布根据按聚苯乙烯换算的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比 M_w / M_n 求出。

(6) 偶联率

由使用上述GPC测定而得到的GPC曲线, 从偶联前的聚合物与经过偶联而使分子量增加的聚合物的峰面积比计算出来。另外, 对于分子量分布为单峰性(单模态型)的聚合物, 由偶联前的重均分子量和偶联后的重均分子量计算出偶联率。

(7) 门尼粘度 (ML_{1+4} , 100℃)

按照JIS K 6300, 在L转子、预热1分钟、转子工作时间4分钟、温度100℃条件下求出。

(8) 聚合橡胶的加热促进评价

将聚合橡胶放置于温度90℃·湿度50%的恒温槽中, 测定1、2天后的门尼粘度。(测定门尼粘度的经时变化。)

(9) 伯氨基含量 (mmol/kg)

首先, 将均聚或共聚物溶解于甲苯中后, 在大量的甲醇中使其沉淀, 由此将未结合到均聚或共聚橡胶中的含氨基的化合物从橡胶中分离出来后, 进行干燥。将经过本处理的均聚或共聚橡胶作为试样, 按照JIS K 7237 中记载的“总胺值试验方法”定量测定总氨基含量。接着, 将经过上述处理的均聚或共聚橡胶作为试样, 按照“乙酰丙酮ブロックド法”定量测定仲氨基和叔氨基的含量。向溶解有试样的溶剂中, 使用o-硝基甲

苯, 添加乙酰丙酮, 用高氯酸乙酸溶液进行电位差滴定。从总氨基含量中减去仲氨基和叔氨基的含量, 求出伯氨基含量 (mmol), 除以用于分析的聚合物重量, 求出聚合物中结合的伯氨基含量 (mmol/kg)。

(10) 叔氨基含量 (mmol/kg)

首先, 将聚合物溶解于甲苯中后, 在大量的甲醇中使其沉淀, 由此将未结合到均聚或共聚橡胶中的含氨基的化合物从橡胶中分离出来后, 进行干燥。将经过本处理的均聚或共聚橡胶作为试样, 按照“乙酰基化法”定量测定叔氨基含量。向溶解有试样的溶剂中, 使用 *o*-硝基甲苯 + 乙酸, 添加甲酸乙酸酐混合溶液, 用高氯酸乙酸溶液进行电位差滴定。定量值通过叔氨基含量 (mmol) 除以用于分析的聚合物重量来求出聚合物中结合的叔氨基含量 (mmol/kg)。

(11) 烷氧基甲硅烷基含量 (mmol/kg)

用红外吸收光谱, 由 Si - C 键引起的 1160 cm^{-1} 处的吸收量求出。

(12) 冷流 C / F (mg/min)

在 3.51 b/in^2 的压力下, 在 50°C 的温度下, 将聚合物通过 $1/4$ 英寸锐孔进行挤出, 由此进行测定。为了使其处于稳定状态, 放置 10 分钟后, 测定挤出速度, 测定值以每分钟毫克数 (mg/min) 表示。测定值越小, 表示贮藏稳定性越好。

(13) 硫化橡胶的物性评价

使用均聚或共聚橡胶, 按照表中所示的配合处方, 用 250 cc 实验室用 *プラスチックミル* 进行混炼, 然后在 145°C 下所定时间、使用经过硫化的硫化橡胶, 进行下述 (一) ~ (四) 的各种测定。

(一) 拉伸强度 (300% 模量): 按照 J I S K 6301 的方法进行测定。以指数表示, 数值越大, 表示拉伸强度越大, 就越好。

(二) $\tan \delta$: $\tan \delta (50^\circ\text{C})$ 是使用美国 *レオメトリックス* 公司制的动态分光仪, 在拉伸动态应变 1%、频率 10 Hz、 50°C 的条件下进行测定。以指数表示, 数值越大, 表示滚动阻力 (滞后损耗) 越小, 就越好。

$\tan \delta (0^\circ\text{C})$ 也使用相同的仪器, 在拉伸动态应变 0.1%、频率 10 Hz、 0°C 的条件下进行测定。以指数表示, 数值越大, 表示抗湿滑性越

大，就越好。

$\tan \delta$ (25℃) 也使用相同的仪器，在拉伸动态应变 0.5%、频率 1 Hz 以及 100 Hz、25℃ 的条件下进行测定。以指数表示，数值越大，表示衰减特性越优良，就越好。

(三) 动倍率：使用上述动态分光仪，测定 25℃ 下的 E' (弹性率)，计算出频率 100 Hz 下的 $E'_{100\text{Hz}}$ 相对于频率 1 Hz 下的 $E'_{1\text{Hz}}$ 的比例。动倍率越小 (越接近于 1)，表示防震性能越优良，就越好。

另外，如果为低动倍率且高 $\tan \delta$ ，则作为衰减特性和防震性能平衡优良的防震橡胶是优选的。

(四) ランボーン磨耗指数：使用ランボーン型磨耗试验机，以滑动率为 25% 的磨耗量表示，而且，测定温度为室温。指数越大，表示耐磨耗性越好。

(五) 混炼加工性：目视检查混炼后的ダンブ橡胶的整体以及光泽外观，进行评价。

实施例 1

向氮气置换的内容积 5 升的高压釜反应器中，加入环己烷 2,750 g、四氢呋喃 41.3 g、苯乙烯 125 g、1,3-丁二烯 365 g。将反应器内容物的温度调整至 20℃ 后，添加正丁基锂 ($n\text{-BuLi}$) 325 mg，开始聚合。聚合在绝热条件下实施，最高温度达到 85℃。

当聚合转化率达到 99% 时，追加丁二烯 10 g，再使其聚合 5 分钟后，加入 N,N -双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷 1560 mg，进行 15 分钟反应。向反应后的聚合物溶液中添加 2,6-二叔丁基- p -甲酚后，进而添加填充油 (富士兴产(株)制、商品名“フツコール・アロマックス (AROMAX) #3”、 $V.G.C = 0.963$) (以下也称为“A-O i 1”) 187.5 g (相对于聚合物溶液中含有的橡胶成分 100 份为 37.5 份)。接着，采用汽提法进行脱溶剂，用调温至 110℃ 的热辊筒将橡胶干燥，得到充油橡胶。将该充油橡胶记为共聚橡胶 P-1。得到的共聚橡胶 P-1 的组成和物性示于表 3 中。

实施例 2

实施例1中,将添加剂的种类和用量变更为1-三甲基甲硅烷基-2,2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷1.120 mg,除此之外,与实施例1同样地进行,得到共聚橡胶P-2。得到的共聚橡胶P-2的组成和物性示于表3中。

实施例3

实施例1中,为了向聚合开始末端中引入叔氨基,将引发剂变更为作为仲胺的哌啶和正丁基锂,除此之外,与实施例1同样地进行,得到共聚橡胶P-3。得到的共聚橡胶P-3的组成和物性示于表3中。

实施例4

实施例1中,不添加填充油,除此之外,与实施例1同样地进行,得到共聚橡胶P-4。得到的共聚橡胶P-4的组成和物性示于表3中。

实施例5(采用连续法的合成)

向氮气置换的内容积16升的高压釜反应器中,连续地加入作为单体的1,3-丁二烯25.0 g/分钟、苯乙烯14.05 g/分钟、作为溶剂的环己烷237.1 g/分钟、四氢呋喃3.0 g/分钟、正丁基锂18.67 mg/分钟,反应器的温度控制在75℃。

从第1座反应器中连续地将聚合物溶液以279.2 g/分钟的量排料,向其中以90 mg/分钟的量添加N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷,连续地导入第2座反应器中,进行反应。在第2座反应器的出口,添加相对于橡胶100重量份为0.7重量份的二叔丁基-p-甲酚。进而添加填充油14.64 g/分钟(相对于聚合物溶液中含有的橡胶成分100份为37.5份)。接着,采用汽提法进行脱溶剂,用调温至110℃的热辊筒将橡胶干燥,得到充油橡胶。将该充油橡胶记为共聚橡胶P-5。得到的共聚橡胶P-5的组成和物性示于表3中。

实施例6(采用间歇法的合成)

实施例1中,当聚合转化率达到99%时,添加丁二烯10 g,再使其反应5分钟后,添加N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷1,250 g,使其反应10分钟后,再添加SiC₁ 43.1 g,使其反应15分钟,除此之外,与实施例1同样地进行,得到共聚橡胶P-6。

实施例 7

实施例 6 中, 将所添加的填充油变更为富士兴产(株)制、商品名; フッコール FLEX #1400N (V. G. C = 0.901) (以下也称为“N-O i 1”), 除此之外, 与实施例 6 同样地进行, 得到共聚橡胶 P-7。

比较例 1~2、4~7

实施例 1 中, 将聚合物处方变更为表 2 所示的处方, 除此之外, 与实施例 1 同样地进行, 得到共聚橡胶 Q-1~Q-2、Q-4~Q-7。得到的共聚橡胶的组成和物性示于表 4 中。

比较例 3 (采用连续法的合成)

实施例 5 中, 将聚合处方变更为表 2 所示的处方, 除此之外, 与实施例 5 同样地进行, 得到橡胶 Q-3。得到的橡胶的组成和物性示于表 4 中。

实施例 8~14

使用实施例 1~7 中合成的共聚橡胶 P-1~P-7, 分别按照表 5 所示的配合处方 I 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果示于表 6 中。

比较例 8~14

使用比较例 1~7 中合成的均聚或共聚橡胶 Q-1~Q-7, 分别按照表 5 所示的配合处方 I 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果示于表 6 中。

实施例 15~21

使用实施例 1~7 中合成的共聚橡胶 P-1~P-7, 分别按照表 5 所示的配合处方 II 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果示于表 7 中。

比较例 15~21

使用比较例 1~7 中合成的均聚或共聚橡胶 Q-1~Q-7, 分别按照表 5 所示的配合处方 II 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果示于表 7 中。

实施例 22~25

使用实施例 1、2 中合成的共聚橡胶 P-1、P-2, 分别按照表 5 所

示的配合处方 III (实施例 22、23)、配合处方 IV (实施例 24、25) 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果示于表 8 中。

比较例 22 ~ 25

使用比较例 1、4 中合成的共聚橡胶 Q-1、Q-4, 分别按照表 5 所示的配合处方 III (比较例 22、23)、配合处方 IV (比较例 24、25) 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果示于表 8 中。

实施例 26

使用实施例 1 中合成的共聚橡胶 P-1, 按照表 5 所示的配合处方 V 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果示于表 8 中。

比较例 26

使用比较例 1 中合成的共聚橡胶 Q-1, 按照表 5 所示的配合处方 V 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果示于表 8 中。

实施例 27

使用实施例 4 中合成的共聚橡胶 P-4, 按照表 5 所示的配合处方 VI 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果示于表 9 中。

比较例 27

使用比较例 2 中合成的共聚橡胶 Q-2, 按照表 5 所示的配合处方 VI 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果示于表 9 中。

由表 6 ~ 11 的结果可以得出如下结论。

从表 6 ~ 7 的炭黑系配合的评价结果看出, 在使用本发明的共轭二烯共聚橡胶的实施例 8 ~ 14 的情况, 具有良好的加工性, 不损害破坏强度, 同时, 高水平地使抗湿滑性 (0°C 下的 $\tan \delta$)、低滞后损耗性 (50°C 下的 $\tan \delta$) 和耐磨耗性平衡。这在表 7 ~ 9 的二氧化硅配合 (实施例 15 ~ 21)、表 8 的并用炭黑和二氧化硅的配合 (实施例 22 ~ 25)、炭黑 - 二氧化硅双相填料 (双相填料) 配合 (实施例 26)、表 9 的二氧化硅低填充配合 (实施例 27) 任一种配合中也是同样的。

另一方面, 在使用仅具有伯氨基的共轭二烯共聚橡胶 Q-4 的比较例 11、16 的情况, 特别是二氧化硅配合的各种物性的改善效果小。另外, 在使用仅具有烷氧基甲硅烷基的共轭二烯共聚橡胶 Q-5 的比较例 12、19

的情况，特别是炭黑配合的各种物性的改善效果小。使用具有叔氨基和烷氧基甲硅烷基的共轭二烯共聚橡胶Q-6的比较例13、20中，也没有达到本发明的共轭二烯均聚或共聚橡胶的各种物性的改善程度。

从表8的并用炭黑和二氧化硅而将硅烷偶联剂减量的配合的评价结果（实施例24、25与比较例24、25的比较）更显著地看出，本发明的共轭二烯均聚或共聚橡胶不损害加工性、破坏强度、耐磨耗性，而改善抗湿滑性、低滞后损耗性。

另外，从表1~表9看出，实施例1~3、实施例5是使用以N,N-双（三甲基甲硅烷基）氨基丙基甲基二甲氧基硅烷改性且预先充油的橡胶的例子，另外，实施例6~7是使用以N,N-双（三甲基甲硅烷基）氨基丙基甲基二甲氧基硅烷/四氯化硅改性且预先充油的橡胶的例子，可得到本发明目的的物性。

与此相反，比较例1、3是使用仅以四氯化硅改性且预先充油的橡胶的例子，与上述实施例相比，物性差。

实施例28

向氮气置换的、内容积5升的反应容器中，加入环己烷3,000g、1,3-丁二烯550g、四氢呋喃21.2g。

将聚合开始温度调节至30℃后，添加正丁基锂337mg，进行聚合。当聚合添加率达到100%时，加入N,N-双（三甲基甲硅烷基）氨基丙基甲基二甲氧基硅烷1620mg，使其反应15分钟。向聚合物溶液中添加2,6-二叔丁基-p-甲酚，采用汽提法进行脱溶剂，用110℃热辊筒进行干燥，得到橡胶P-8。该橡胶P-8的性质示于表10中，使用该橡胶，按照表5的配合处方II进行调制，得到橡胶组合物。结果示于表11中。

实施例29

实施例28中，加入作为改性剂的N,N-双（三甲基甲硅烷基）氨基丙基甲基二甲氧基硅烷1,250g，使其反应10分钟后，再添加SnCl₄66.1mg，使其反应10分钟，除此之外，与实施例28同样地进行，得到表10所示的橡胶P-9，与实施例28同样地进行，得到表11所示的橡胶组合物。

比较例 28

将橡胶 P - 8 的 N,N - 双 (三甲基甲硅烷基) 氨基丙基甲基二甲氧基硅烷 1,620 mg 变更为四氯化锡 308 mg, 除此之外, 与实施例 28 同样地进行, 得到表 10 所示的橡胶 Q - 8, 与实施例 28 同样地进行, 得到表 11 所示的橡胶组合物。

实施例 30

向氮气置换的、内容积 5 升的反应容器中, 加入环己烷 3,000 g、异戊二烯 550 g、四氢呋喃 24 g。将聚合开始温度调节至 30℃ 后, 添加正丁基锂 337 mg, 进行聚合。

当聚合添加率达到 100% 时, 加入 N,N - 双 (三甲基甲硅烷基) 氨基丙基甲基二甲氧基硅烷 1620 mg, 使其反应 10 分钟。

向聚合物溶液中添加 2,6 - 二叔丁基 - p - 甲酚, 采用汽提法进行脱溶剂, 用 110℃ 热辊筒进行干燥, 得到橡胶 P - 10。该橡胶 P - 10 的性质示于表 10 中, 使用该橡胶, 按照表 5 的配合处方 II 进行调制, 得到橡胶组合物。结果示于表 11 中。

比较例 29

将橡胶 P - 8 的 N,N - 双 (三甲基甲硅烷基) 氨基丙基甲基二甲氧基硅烷 1,620 mg 变更为四氯化锡 308 mg, 除此之外, 与实施例 28 同样地进行, 得到表 10 所示的橡胶 Q - 9, 与实施例 28 同样地进行, 得到表 11 所示的橡胶组合物。

表 1

实施例	1	2	3	4	5	6	7
共聚橡胶	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5*6	P-6	P-7
聚合处方	间歇	间歇	间歇	间歇	连续	间歇	间歇
溶剂: 环己烷 (g)	2,750	2,750	2,750	2,750	237.1	2,750	2,750
乙烯基含量调整剂: 四氢呋喃 (g)	41.3	41.3	41.3	19.25	3.0	41.3	41.3
聚合单体: 苯乙烯 (g)	125	125	125	180	14.05	125	125
丁二烯 (g)	375	375	375	320	25.0	375	375
引发剂: n-BuLi*1 (mg)	325	325	325	215	18.67	325	325
吡啶 (mg)	0	0	256	0	0	0	0
添加剂: N-Si-1*2 (mg)	1,560	0	1,560	1,030	90	1250	1250
N-Si-2*3 (mg)	0	1,120	0	0	0	0	0
SiCl ₄ (mg)	0	0	0	0	0	43.1	43.1
填充油: A oil (g)*4	187.5	187.5	187.5	0	14.64	187.5	0
N oil (g)*5	0	0	0	0	0	0	187.5

- * 1) n - B u L i : 正丁基锂
- * 2) N-Si-1: N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷
- * 3) N-Si-2: 1-三甲基甲硅烷基-2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷
- * 4) A - O i l : 富士兴产(株)制、フッユール・アロマックス (AROMAX) # 3
- * 5) N - O i l : 富士兴产(株)制、商品名: フッコール・フレックス (FLEX) # 1400N
- * 6) 共聚橡胶 P-5: 采用连续法的每分钟添加量

表 2

比较例	1	2	3	4	5	6	7
均聚或共聚橡胶	Q-1	Q-2	Q-3*3	Q-4	Q-5	Q-6	Q-7
聚合处方	间歇	间歇	连续	间歇	间歇	间歇	间歇
溶剂: 环己烷 (g)	2,750	2,750	237.1	2,750	2,750	2,750	2,750
乙烯基含量调整剂 四氢呋喃 (g)	41.3	19.25	3.0	41.3	41.3	41.3	41.3
聚合单体: 苯乙烯 (g)	125	180	14.05	125	125	125	125
丁二烯 (g)	375	320	0	375	375	375	375
引发剂: n-BuLi (mg)	325	215	18.67	325	325	325	325
啉咬 (mg)	0	0	0	0	0	256	0
添加剂: SiOR-1*1 (mg)	0	0	0	0	1,270	1,270	0
SiCl ₄ (mg)	172	114	10	0	0	0	172
NH ₂ -1*2 (mg)	0	0	0	1,205	0	0	0
填充油: A oil (g)	187.5	0	14.64	187.5	187.5	187.5	0
N oil (g)	0	0	0	0	0	0	187.5

- * 1) SiOR-1; 甲基三苯氧基硅烷
- * 2) NH₂-1; N,N-双(三甲基硅烷基)-3-氯丙胺
- * 3) 均聚或共聚橡胶 Q-3: 采用连续法的每分钟添加量

表 3

实施例	1	2	3	4	5	6	7
均聚或共聚橡胶	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
结合苯乙烯量 (wt%)	25	25	25	36	37	25	25
乙烯基含量 (摩尔%)	55	55	54	42	43	55	55
玻璃化转变温度 (°C)	-32	-32	-33	-31	-31	-32	-36
重均分子量 (万)	31	28	30	40	60	35	35
门尼粘度	42	36	40	80	39	44	41
伯氨基含量 (mmol/kg)	6.3	5.7	5.9	3.7	3.0	5.9	5.9
叔氨基含量 (mmol/kg)	-	-	6.3	-	-	-	-
烷氧基甲基硅烷基含量 (mmol/kg)	6.0	10.3	5.6	3.6	2.8	5.8	5.9
分子量分布模式	1峰	2峰	1峰	1峰	1峰	2峰	2峰
M _w / M _n	1.1	1.5	1.1	1.1	2.0	1.5	1.5

表 4

比较例	1	2	3	4	5	6	7
均聚或共聚橡胶	Q-1	Q-2	Q-3	Q-4	Q-5	Q-6	Q-7
结合苯乙烯量 (wt%)	25	36	36	25	25	25	25
乙烯基含量 (摩尔%)	55	42	43	55	55	55	55
玻璃化转变温度 (°C)	-32	-31	-31	-32	-32	-32	-36
重均分子量 (万)	76	77	115	28	32	30	76
门尼粘度	45	40	80	28	46	44	40
伯氨基含量 (mmol/kg)	-	-	-	3.8	-	-	-
叔氨基含量 (mmol/kg)	-	-	-	-	-	6.0	-
烷氧基甲基硅烷基含量 (mmol/kg)	-	-	-	-	9.0	5.7	-
分子量分布模式	2峰	2峰	1峰	1峰	2峰	2峰	2峰
M _w / M _n	1.6	1.6	2.2	1.1	1.4	1.5	1.6

表 5

配合处方 (p h r)	I	II	III	IV	V	VI
均聚或共聚橡胶*1	100	70	100	100	70	80
填充油 (A-Oil)*2	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	10
丁二烯橡胶 BR01*3	0	30	0	0	30	0
天然橡胶 RSS3号*4	0	0	0	0	0	20
炭黑 N339*5	70	0	40	40	0	0
二氧化硅 AQ*6	0	70	30	30	0	50
双相填料 CRX2002*7	0	0	0	0	70	0
硅烷偶联剂 Si69*8	0	5.6	2.4	0.3	1.4	4.0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
防老剂 810NA*9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
氧化锌	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硫化促进剂 NS*10	1.0	0	0	0	0	0
硫化促进剂 CZ*11	0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫化促进剂 D*12	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

* 1; 当使用预先充油的均聚或共聚橡胶时, 表示从该充油均聚或共聚橡胶中除去填充油成分的仅为橡胶部分的量。

* 2; 使用预先充油的共聚橡胶时, 表示该充油均聚或共聚橡胶中含有的填充油量与混炼时追加添加的填充油量的合计量。

- * 3; J S R 公司制造 B R 01
- * 4; 天然橡胶 R S S 3 号
- * 5; 三菱化学公司制造ダイヤブラック N 339
- * 6; 日本二氧化硅工业公司制造ニブシル A Q
- * 7; キヤボット公司制造 C R X 2002
- * 8; デグツサ公司制造 S i 69
- * 9; 大内新兴化学工业公司制造ノクラック 810 N A
- * 10; 大内新兴化学工业公司制造ノクセラ- N S - F
- * 11; 大内新兴化学工业公司制造ノクセラ- C Z
- * 12; 大内新兴化学工业公司制造ノクセラ- D

表 6

	实施例							比较例						
	8	9	10	11	12	13	14	8	9	10	11	12	13	14
配合处方No(表 5)	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
均聚或共聚橡胶No	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	Q-1	Q-2	Q-3	Q-4	Q-5	Q-6	Q-7
混炼加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
拉伸强度(指数)*1	112	112	116	108	110	112	108	100	108	110	103	100	110	96
tan δ (0℃)(指数)*1	132	124	109	127	133	133	127	100	105	108	111	102	125	94
tan δ (50℃)(指数)*1	120	120	136	117	118	118	126	100	100	107	110	102	101	108
耐磨耗性(指数)*1	109	109	110	104	108	108	109	100	108	110	94	100	97	101

* 1) 指数(index number); 将比较例的值按 100 计算。

表 7

	实施例							比较例						
	15	16	17	18	19	20	21	15	16	17	18	19	20	21
配合处方No(表 5)	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II
均聚或共聚橡胶No	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	Q-1	Q-2	Q-3	Q-4	Q-5	Q-6	Q-7
混炼加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
拉伸强度(指数)	100	101	102	100	102	102	100	100	105	107	98	100	108	47
tan δ (0℃)(指数)	126	121	137	117	131	125	117	100	97	99	105	109	114	95
tan δ (50℃)(指数)	130	128	130	123	128	128	135	100	100	101	100	115	112	107
耐磨耗性(指数)	113	115	107	124	128	111	112	100	106	115	105	116	100	102

表 8

	实施例					比较例				
	22	23	24	25	26	22	23	24	25	26
配合处方No(表 5)	III	III	IV	IV	V	III	III	IV	IV	V
均聚或共聚橡胶No	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	Q-1	Q-4	Q-1	Q-4	Q-1
混炼加工性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
拉伸强度(指数)	110	109	100	100	112	100	100	85	90	102
tan δ (0℃)(指数)	128	122	119	118	130	100	110	93	105	101
tan δ (50℃)(指数)	125	123	115	110	125	100	105	88	100	101
耐磨耗性(指数)	108	106	100	105	110	100	100	80	90	100

表 9

	实施例	比较例
	27	27
配合处方No(表 5)	VI	VI
均聚或共聚橡胶No	P-4	Q-2
混炼加工性	○	○
拉伸强度(指数)	100	100
tan δ (0℃)(指数)	108	100
tan δ (50℃)(指数)	116	100
耐磨耗性(指数)	110	100

表 10

	实施例	实施例	比较例	实施例	比较例
	28	29	28	30	29
均聚或共聚橡胶	P-8	P-9	Q-8	P-10	Q-9
乙烯基含量(摩尔%)	51	51	50	52	53
玻璃化转变温度(°C)	-43	-43	-43	-35	-34
重均分子量(万)	27	26	27	26	27
门尼粘度	38	46	80	39	77
伯氨基含量 (mmol/kg)	5.9	6.0	0	6.1	0
叔氨基含量 (mmol/kg)	-	-	-	-	-
烷氧基甲硅烷基含量 (mmol/kg)	5.9	6.0	0	6.0	0
分子量分布模式	1 峰	2 峰	2 峰	1 峰	2 峰
M _w / M _n	1.1	1.5	1.6	1.1	1.6

表 11

	实施例	实施例	比较例	实施例	比较例
	28	29	28	30	29
配合处方No(表 5)	II	II	II	II	II
均聚或共聚橡胶No	P-8	P-9	Q-8	P-10	Q-9
混炼加工性	○	○	○	△	○
拉伸强度(指数)	115	116	100	103	95
tan δ (0°C)(指数)	130	128	100	180	140
tan δ (50°C)(指数)	115	114	100	105	86
耐磨耗性(指数)	108	107	100	132	88

实施例 31

向氮气置换的内容积 5 升的高压釜反应器中, 加入环己烷 2,750 g、

四氢呋喃 41.3 g、苯乙烯 125 g、1,3-丁二烯 365 g、十二烷基苯磺酸钾 (DBS-K) 148 mg (0.41mmol)。将反应器内容物的温度调整至 20℃后, 添加正丁基锂 325 mg (5.07mmol), 开始聚合。

聚合在绝热条件下实施, 最高温度达到 85℃。

当聚合转化率达到 99% 时, 追加丁二烯 10 g, 再使其聚合 5 分钟后, 加入 N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷 1,560 mg, 进行 15 分钟反应。向反应后的聚合物溶液中, 添加 2,6-二叔丁基-p-甲酚后, 进而添加填充油 (A-Oil) 187.5 g (相对于聚合物溶液中含有的橡胶成分 100 份为 37.5 份)。接着, 采用汽提法进行脱溶剂, 用调温至 110℃的热辊筒将橡胶干燥, 得到充油橡胶。将该充油橡胶记为共聚橡胶 P-11。

实施例 32

末端改性剂不使用 N,N-双(三乙氧基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷, 添加 1-三甲基甲硅烷基-2-二甲氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷 1,120 mg, 除此之外, 采用与实施例 31 相同的方法得到充油橡胶。将该充油橡胶记为共聚橡胶 P-12。

实施例 33

添加作为末端改性剂使用的 N,N-二(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷 1,248 mg, 进行 15 分钟反应后, 进而添加四氯化硅 42.5 mg (0.25mmol), 再进行 15 分钟反应, 除此之外, 采用与实施例 31 相同的方法得到充油橡胶。将该充油橡胶记为共聚橡胶 P-13。

实施例 34

不使用十二烷基苯磺酸钾 (DBS-K), 添加叔丁醇钾 (t-BuOK) 45.6 mg, 除此之外, 采用与实施例 33 相同的方法得到充油橡胶。将该充油橡胶记为共聚橡胶 P-14。

实施例 35

添加十二烷基苯磺酸钾 (DBS-K) 148 mg, 同时添加 2-乙基己醇 (2-EHOH) 26.4 mg (DBS-K 的 0.5 倍摩尔), 除此之外, 采用与实施例 33 相同的方法得到充油橡胶。将该充油橡胶记为共聚橡胶 P

- 15.

实施例 36

作为填充油，不使用 A - O i l，添加 N - O i l 187.5 g，除此之外，采用与实施例 33 相同的方法得到充油橡胶。将该充油橡胶记为共聚橡胶 P - 16。

共聚橡胶 P - 11 ~ P - 16 的聚合处方示于表 12 中，所得的共聚橡胶 P - 11 ~ P - 16 的性质示于表 13 中。

另外，使用共聚橡胶 P - 11 ~ P - 16，按照表 14 所示的配合处方进行调制，将所得的配合橡胶硫化，进行物性评价。其结果示于表 15 ~ 18 中。

实施例 37

实施例 1 得到的充油橡胶 P - 1 的聚合处方示于表 12 中，所得的共聚橡胶 P - 1 的性质示于表 13 中。

另外，使用共聚橡胶 P - 1，按照表 14 所示的配合处方进行调制，将所得的配合橡胶硫化，进行物性评价。其结果示于表 15 ~ 19 中。

比较例 30

不添加作为末端改性剂使用的 N,N-二(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷，添加四氯化硅 171.6 mg (1.01mmol)，进行 15 分钟反应，除此之外，采用与实施例 31 (共聚橡胶 P - 11) 相同的方法得到充油橡胶。将该充油橡胶记为共聚橡胶 Q - 10。

共聚橡胶 Q - 10 的聚合处方示于表 12 中，所得的共聚橡胶 Q - 10 的性质示于表 13 中。

另外，使用共聚橡胶 Q - 10，按照表 14 所示的配合处方进行调制，将所得的配合橡胶硫化，进行物性评价。其结果示于表 15 ~ 19 中。

比较例 31

作为填充油，不使用 A - O i l，添加 N - O i l 187.5 g，除此之外，采用与比较例 30 相同的方法得到充油橡胶。将该充油橡胶记为共聚橡胶 Q - 11。

实施例 38 ~ 39、比较例 32 ~ 33

按照表 12 中记载的聚合处方,采用与实施例 31 相同的方法得到聚合物。得到的聚合物溶液中不添加填充油,进行汽提、热辊筒干燥,得到非充油橡胶 P - 17、P - 18、Q - 12、Q - 13。

得到的共聚橡胶的性质示于表 13 中。另外,使用这些橡胶,按照表 14 所示的配合处方进行调制,将所得的配合橡胶硫化,进行物性评价。其结果示于表 18 中。

从表 12 ~ 20 可以看出,本发明的共聚橡胶,在使用二氧化硅的配合、使用炭黑的配合、使用二氧化硅和炭黑的配合任一种配合中,都不损害抗湿滑性,同时改善破坏特性、耐磨耗性、低滞后损耗。

与此相反,在使用芳香族乙烯基化合物的单链、长链处于本发明范围以外的共聚橡胶 P - 1A、Q - 12 的比较例中,破坏特性、耐磨耗性差。

另外,没有用含氨基的烷氧基硅烷化合物进行改性的共聚橡胶 Q - 10、Q - 11、Q - 13,其拉伸强度、抗湿滑性能、耐磨耗性、滞后损耗特性的平衡不充分。

表 12

	实施例										比较例		比较例	
	31	32	33	34	35	36	30	31	35	36	32	33		
共聚物胶	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16	Q-10	Q-11	P-17	P-18	Q-12	Q-13		
聚合处方	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750		
溶剂: 环己烷(g)	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3	19.3	19.3	19.3	19.3		
乙烯基含量调整剂:														
四氢呋喃(g)	125	125	125	125	125	125	125	125	180	180	180	180		
单体: 苯乙烯(g)	375	375	375	375	375	375	375	375	320	320	320	320		
丁二烯(g)	325	325	325	325	325	325	325	325	215	215	215	215		
聚合引发剂: n-Bu-Li	0	0	0	0	0	0	0	0	0	257	0	0		
(mg) 吡啶	148	148	148	0	148	148	148	148	122	122	0	122		
DBS-K*1	0	0	0	45.6	0	0	0	0	0	0	0	0		
t-BuOK*2	0	0	0	0	26.4	0	0	0	0	0	0	0		
2-EHCH*3	1560	0	1248	1248	1248	1248	1248	0	927	927	927	0		
添加剂: N-Si-3*4	0	1120	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
(mg) N-Si-2*5	0	0	0	0	0	0	0	0	32.8	32.8	32.8	197		
SnCl ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
SiCl ₄	0	0	42.5	42.5	42.5	42.5	171.6	171.6	0	0	0	0		
填充油: A-011(g)	187.5	187.5	187.5	187.5	187.5	187.5	187.5	0	0	0	0	0		
N-011(g)	0	0	0	0	0	187.5	0	187.5	0	0	0	0		

- * 1) DBS - K: 十二烷基苯磺酸钾
- * 2) t - B u O K: 叔丁醇钾
- * 3) 2 - E H O H: 2 - 乙基乙醇
- * 4) N - S i - 3: N, N - 双 (三乙氧基甲硅烷基) 氨基丙基甲基二甲氧基硅烷
- * 5) N - S i - 2: 1 - 三甲基甲硅烷基 - 2 - 二甲氧基 - 1 - 氮杂 - 2 - 硅杂环戊烷

表 13

	实施例										比较例		比较例		
	31	32	33	34	35	36	37	30	31	35	36	35	36	32	33
共聚橡胶	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16	P-1	Q-10	Q-11	P-17	P-18	Q-12	Q-13		
评价结果															
结合苯乙烯量 (wt%)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	36	35
乙烯基含量 (%)	55	56	56	55	55	56	56	55	55	56	42	42	43	43	43
ST1 (%)	33	32	32	34	36	32	70	33	32	36	35	58	37		
ST>8 (%)	1	1	0	1	2	0	2	1	1	2	1	7	2		
重均分子量 Mw (万)	31	30	35	35	34	35	32	46	43	40	41	39	67		
玻璃化转变温度 (°C)	-37	-38	-37	-37	-36	-38	-32	-36	-37	-36	-35	-31	-34		
门尼粘度	42	42	44	44	44	41	44	45	43	80	80	82	81		
伯氨基含量 (mmol/kg)	6.3	6.1	5.4	5.5	5.6	5.4	6.1	0	0	3.5	3.5	3.4	0		
叔氨基含量 (mmol/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.7	-	-		
SiOR 基含量 (mmol/kg)	6	5.9	5.2	5.2	5.3	5.3	5.8	0	0	3.3	3.2	3.2	0		

表 14

配合处方 (p h r)	I	II	III	IV	VI
共聚橡胶*1	100	70	100	100	80
填充油(A-Oil)*2	37.5	37.5	37.5	37.5	10
丁二烯橡胶 BR01	0	30	0	0	0
天然橡胶 RSS3 号	0	0	0	0	20
炭黑 N339	70	0	40	40	0
二氧化硅 AQ	0	70	30	30	50
硅烷偶联剂 Si69	0	5.6	2.4	0.3	4.0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
防老剂 810NA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
氧化锌	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硫化促进剂 NS	1.0	0	0	0	0
硫化促进剂 CZ	0	1.5	1.5	1.5	1.5
硫化促进剂 D	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

* 1: 当使用预先充油的共聚橡胶时, 表示从该充油共聚橡胶中除去填充油成分的仅为橡胶部分的量。

* 2: 当使用预先充油的共聚橡胶时, 表示该充油共聚橡胶中含有的填充油量与混炼时追加添加的填充油量的合计量。

表 15

	实施例										比较例	
	31	32	33	34	35	36	37	30	31			
共聚橡胶	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16	P-1	Q-10	Q-11			
配合处方	I	I	I	I	I	I	I	I	I			
拉伸强度 (指数)	112	110	110	111	112	108	96	100	95			
$\tan \delta$ (0℃) (指数)	125	122	123	121	122	115	110	100	95			
$\tan \delta$ (50℃) (指数)	120	116	118	117	118	128	125	100	105			
耐磨耗性 (指数)	110	107	109	109	112	110	93	100	101			

表 16

	实施例										比较例	
	31	32	33	34	35	36	37	30	31			
共聚橡胶	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16	P-1	Q-10	Q-11			
配合处方	II	II	II	II	II	II	II	II	II			
拉伸强度 (指数)	115	112	112	113	114	110	96	100	93			
$\tan \delta$ (0℃) (指数)	122	120	122	120	123	113	109	100	95			
$\tan \delta$ (50℃) (指数)	125	122	124	123	125	132	130	100	107			
耐磨耗性 (指数)	115	112	115	115	119	115	94	100	101			

表 17

	实施例			比较例			比较例
	33	34	36	37	30	31	
共聚橡胶	P-13	P-14	P-16	P-1	Q-10	Q-11	P-1
配合处方	III	III	III	III	III	III	IV
拉伸强度 (指数)	111	112	108	95	100	94	105
tan δ (0℃) (指数)	123	121	114	109	100	95	117
tan δ (50℃) (指数)	121	121	130	127	100	106	117
耐磨耗性 (指数)	112	112	113	93	100	101	107
							86
							91
							94
							96
							92

表 18

	实施例		比较例	
	38	39	32	33
共聚橡胶	P-17	P-18	Q-12	Q-13
配合处方	VI	VI	VI	VI
拉伸强度 (指数)	118	121	95	100
tan δ (0℃) (指数)	120	123	110	100
tan δ (50℃) (指数)	133	138	125	100
耐磨耗性 (指数)	118	120	91	100

实施例 40

向氮气置换的内容积 5 升的高压釜反应器中, 加入环己烷 2,500 g、四氢呋喃 25 g、苯乙烯 100 g、1,3-丁二烯 390 g、二乙烯基苯 0.125 g。将反应器内容物的温度调整至 10℃后, 添加正丁基锂 375 mg, 开始聚合。聚合在绝热条件下实施, 最高温度达到 85℃。

当聚合转化率达到 99%时, 追加丁二烯 10 g, 再使其聚合 5 分钟后, 加入 N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷 1570 mg, 进行 15 分钟反应。向反应后的聚合物溶液中, 添加 2,6-二叔丁基-p-甲酚。接着, 采用汽提法进行脱溶剂, 用调温至 110℃的热辊筒将橡胶干燥, 得到共聚橡胶。将该共聚橡胶记为共聚橡胶 P-19。得到的共聚橡胶 P-19 的组成和物性示于表 21 中。

使用共聚橡胶 P-19, 按照表 23 所示的配合处方 I 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果在表 24 中作为实施例 47 示出。

实施例 40

向氮气置换的内容积 5 升的高压釜反应器中, 加入环己烷 2,500 g、四氢呋喃 25 g、苯乙烯 100 g、1,3-丁二烯 390 g。将反应器内容物的温度调整至 10℃后, 添加正丁基锂 375 mg, 开始聚合。聚合在绝热条件下实施, 最高温度达到 85℃。

当聚合转化率达到 99%时, 追加丁二烯 10 g, 再使其聚合 5 分钟后, 加入四氯化锡 100 mg, 进行 5 分钟反应, 接着, 加入 N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷 1,020 mg, 进行 15 分钟反应。向反应后的聚合物溶液中, 添加 2,6-二叔丁基-p-甲酚。接着, 采用汽提法进行脱溶剂, 用调温至 110℃的热辊筒将橡胶干燥, 得到共聚橡胶 P-20。得到的共聚橡胶 P-20 的组成和物性示于表 21 中。

使用共聚橡胶 P-20, 按照表 23 所示的配合处方 I 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果在表 24 中作为实施例 48 示出。

实施例 42

实施例 40 中, 将添加剂变更为四氯化锡和 N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷, 除此之外, 与实施例 40 同样地进行,

得到共聚橡胶 P - 21。得到的共聚橡胶 P - 21 的组成和物性示于表 21 中。使用共聚橡胶 P - 21，按照表 23 所示的配合处方 I 进行调制，将所得的配合橡胶硫化，进行物性评价。其结果在表 24 中作为实施例 49 示出。

实施例 43

实施例 40 中，将添加剂变更为 N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基三乙氧基硅烷，除此之外，与实施例 40 同样地进行，得到共聚橡胶 P - 22。得到的共聚橡胶 P - 22 的组成和物性示于表 21 中。

使用共聚橡胶 P - 22，按照表 23 所示的配合处方 I 进行调制，将所得的配合橡胶硫化，进行物性评价。其结果在表 24 中作为实施例 50 示出。

实施例 44 (连续法)

向氮气置换的内容积 16 升的高压釜反应器中，连续地加入作为单体的 1,3-丁二烯 25.0 g / 分钟、苯乙烯 14.05 g / 分钟、作为溶剂的环己烷 237.1 g / 分钟、四氢呋喃 3.0 g / 分钟、正丁基锂 18.67 mg / 分钟，反应器的温度控制在 75℃。

从第 1 座反应器中连续地将聚合物溶液以 279.2 g / 分钟的量排料，向其中以 2.0 mg / 分钟的量添加四氯化硅，在线混合后，接着，以 90 mg / 分钟的量添加 N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷，连续地导入第 2 座反应器中，进行反应。在第 2 座反应器的出口，添加相对于橡胶 100 重量份为 0.7 重量份的二叔丁基 - p - 甲酚。进而以 14.64 g / 分钟的量添加填充油 (A - Oil) (相对于聚合物溶液中含有的橡胶成分 100 份为 37.5 份)。接着，采用汽提法进行脱溶剂，用调温至 110℃ 的热辊筒将橡胶干燥，得到充油橡胶。将该充油橡胶记为共聚橡胶 P - 23。得到的共聚橡胶 P - 23 的组成和物性示于表 21 中。

使用共聚橡胶 P - 23，按照表 23 所示的配合处方 II 进行调制，将所得的配合橡胶硫化，进行物性评价。其结果在表 24 中作为实施例 52 示出。

比较例 34、比较例 35 和实施例 45

实施例 40 中，不添加二乙烯基苯，将添加剂变更为表 20 所示的物质，除此之外，与实施例 40 同样地进行，得到共聚橡胶 Q - 14 ~ Q - 15、P - 24。

得到的共聚橡胶 Q - 14 ~ Q - 15、P - 24 的组成和物性示于表 22 中。

使用共聚橡胶 Q - 14 ~ Q - 15、P - 24，按照表 23 所示的配合处方 I 进行调制，将所得的配合橡胶硫化，进行物性评价。其结果在表 24 中作为比较例 37 ~ 比较例 38 和实施例 51 示出。

比较例 36、实施例 46 (连续法)

实施例 44 中，将添加剂变更为表 20 所示的物质，除此之外，与实施例 44 同样地进行，得到共聚橡胶 Q - 16、P - 25。得到的共聚橡胶 Q - 16、P - 25 的组成和物性示于表 22 中。

使用共聚橡胶 Q - 16、P - 25，按照表 23 所示的配合处方 II 进行调制，将所得的配合橡胶硫化，进行物性评价。其结果在表 24 中作为比较例 39、实施例 53 示出。

由表 21、表 22、表 24 和表 25 的结果可以得出如下结论。

从表 21、表 22 的橡胶的组成和物性可以看出，使用本发明的共轭二烯均聚或共聚橡胶的实施例 40 ~ 实施例 42，与实施例 45 相比，冷流得到大幅改善。另外，从表 24 的二氧化硅配合的评价结果看出，使用冷流得到改善的本发明的共轭二烯均聚或共聚橡胶的实施例 47 ~ 实施例 50，不损害加工性，具有良好的破坏强度，同时，高水平地使抗湿滑性 (0℃下的 $\tan \delta$)、低滞后损耗性 (50℃下的 $\tan \delta$)、以及耐磨耗性平衡。这在表 21、表 22 的采用连续法得到的均聚或共聚橡胶 (实施例 44、比较例 36、实施例 46) 的冷流、表 25 的炭黑配合 (实施例 52、比较例 39、实施例 53) 中的评价结果也是同样的。

特别地，可以更显著地看出，使用将 2 官能性以上的单体与 2 官能性以上的偶联剂并用的本发明的共轭二烯均聚或共聚橡胶 (实施例 42) 的实施例 49，冷流和硫化橡胶物性得到高度平衡。

表 19

实施例	40	41	42	43	44
共聚橡胶	P-19	P-20	P-21	P-22	P-23*4
聚合处方	间歇	间歇	间歇	间歇	连续
溶剂: 环己烷 (g)	2500	2500	2500	2500	237.1
乙烯基含量调整剂: 四氢呋喃 (g)	25	25	25	25	3.0
聚合单体: 苯乙烯 (g)	100	100	100	100	14.05
丁二烯 (g)	400	400	400	400	25.0
二乙烯基苯 (g)	0.125	0	0.05	0.025	0
引发剂 n-BuLi (mg)	375	375	375	375	18.67
添加剂: SnCl ₄ (mg)	0	100	60	0	0
SiCl ₄ (mg)	0	0	0	0	2.0
N-Si-1 (mg) *1	0	0	0	0	77
N-Si-4 (mg) *2	1570	1020	1255	0	0
N-Si-5 (mg) *3	0	0	0	680	0
填充油 (A-Oil) (g)	0	0	0	0	14.64

*1) N - S i - 1: N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷

*2) N - S i - 4: N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷

*3) N - S i - 5: N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基三乙氧基硅烷

*4) 共聚橡胶 P-23: 采用连续法的每分钟添加量

表 20

	比较例		实施例	比较例	实施例
	34	35	45	36	46
共聚橡胶	Q-14	Q-15	P-24	Q-16*1	P-25*1
聚合处方	间歇	间歇	间歇	连续	连续
溶剂: 环己烷(g)	2500	2500	2500	237.1	237.1
乙烯基含量调整剂: 四氢呋喃(g)	25	25	25	3.0	3.0
聚合单体: 苯乙烯(g)	100	100	100	14.05	14.05
丁二烯(g)	400	400	400	25.0	25.0
二乙烯基苯(g)	0	0	0	0	0
引发剂: n-BuLi (mg)	375	375	375	18.67	18.67
添加剂: SnCl ₄ (mg)	300	0	0	0	0
SiCl ₄ (mg)	0	200	0	10	0
N-Si-1 (mg)	0	0	0	0	90
N-Si-4 (mg)	0	0	1570	0	0
N-Si-5 (mg)	0	0	0	0	0
填充油(A-0il)量(g)	0	0	0	14.64	14.64

* 1) 共聚橡胶 Q - 16 或 P - 25: 采用连续法的每分钟添加量

表 21

实施例	40	41	42	43	44
共聚橡胶	P-19	P-20	P-21	P-22	P-23
共聚橡胶的性质					
结合苯乙烯量(wt%)	20	20	21	20	36
乙烯基含量(摩尔%)	56	55	55	54	43
玻璃化转变温度(°C)	-36	-36	-35	-36	-31
重均分子量(万)	30	38	43	33	73
偶联率(%)	26	35	40	55	15
门尼粘度	35	42	41	45	48
伯氨基含量(mmol/kg)	7.4	4.5	5.9	3.9	2.8
烷氧基甲硅烷基含量(mmol/kg)	6.9	4.2	5.7	6.2	2.7
冷流(mg/min)	2.0	0.9	0.6	1.5	0.7

表 22

	比较例		实施例	比较例	实施例
	34	35	45	36	46
共聚橡胶	Q-14	Q-15	P-24	Q-16	P-25
共聚橡胶的性质					
结合苯乙烯量 (wt%)	20	20	20	36	37
乙烯基含量 (摩尔%)	55	56	55	43	43
玻璃化转变温度 (°C)	-36	-36	-36	-31	-31
重均分子量 (万)	64	60	22	115	60
偶联率 (%)	75	70	2	45	0
门尼粘度	74	71	24	80	39
伯氨基含量 (mmol/kg)	-	-	7.7	-	3.0
烷氧基甲硅烷基含量 (mmol/kg)	-	-	7.3	-	2.8
冷流 (mg/min)	0.1	0.1	9.2	0.1	3.6

表 23

配合处方 (p h r)	VI	I
共聚橡胶*1	80	100
填充油 (A-Oil)*2	10	37.5
天然橡胶 RSS3 号*3	20	0
炭黑 N339	0	70
二氧化硅 AQ	50	0
硅烷偶联剂 Si69	4.0	0
硬脂酸	2.0	2.0
防老剂 810NA	1.0	1.0
氧化锌	3.0	3.0
硫化促进剂 NS	0	1.0
硫化促进剂 CZ	1.5	0
硫化促进剂 D	1.0	0.5
硫磺	1.5	1.5

*1) 使用预先充油的共聚橡胶时, 表示从该充油共聚橡胶中除去填充油成分的仅为橡胶部分的量。

*2) 使用预先充油的共聚橡胶时, 表示该充油共聚橡胶中含有的填充油量与混炼时追加添加的填充油量的合计量。

*3) 天然橡胶 R S S 3 号

表 24

	实施例				比较例		实施例
	47	48	49	50	37	38	51
配合处方No(表 5)	I	I	I	I	I	I	I
共聚橡胶No	P-18	P-19	P-20	P-21	Q-14	Q-15	P-24
混炼加工性	○	○	○	○	○	○	○
拉伸强度(指数)	123	107	117	113	100	120	112
$\tan \delta$ (0℃)(指数)	110	105	156	138	100	92	110
$\tan \delta$ (50℃)(指数)	121	115	123	135	100	93	126
耐磨耗性(指数)	110	108	116	119	100	103	110

表 25

	实施例	比较例	实施例
	52	39	53
配合处方No(表 5)	II	II	II
共聚橡胶No	P-22	Q-16	P-25
混炼加工性	○	○	○
拉伸强度(指数)	110	100	100
$\tan \delta$ (0℃)(指数)	126	100	123
$\tan \delta$ (50℃)(指数)	108	100	110
耐磨耗性(指数)	113	100	98

实施例 54

向氮气置换的内容积 5 升的高压釜反应器中，加入环己烷 2,500 g、四氢呋喃 25 g、苯乙烯 100 g、1,3-丁二烯 400 g。将反应器内容物的温度调整至 10℃后，添加正丁基锂 325 mg，开始聚合。聚合在绝热条件下实施，最高温度达到 85℃。

当聚合转化率达到 99%时，再使其聚合 3 分钟后，加入 N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基丙基三乙氧基硅烷 740 mg，进行 15 分钟反应，得到

聚合物溶液。

向得到的聚合物溶液中，添加作为添加剂的原甲酸三乙酯 3,010 mg 后，再添加 2,6-二叔丁基-p-甲酚。接着，采用汽提法进行脱溶剂，用调温至 110℃ 的热辊筒将橡胶干燥，得到共聚橡胶 P-26。得到的共聚橡胶的门尼粘度、以及使用共聚橡胶进行加热促进评价的结果示于表 26 中。

实施例 55

实施例 54 中，向聚合物溶液中，添加作为添加剂的原甲酸三正丙酯 3,860 mg，除此之外，与实施例 54 同样地进行，得到共聚橡胶 P-27。得到的共聚橡胶的评价结果示于表 26 中。

实施例 56

实施例 54 中，向聚合物溶液中，添加作为添加剂的二(2-乙氧基乙基)醚 3,290 mg，除此之外，与实施例 54 同样地进行，得到聚合橡胶 P-28。得到的共聚橡胶的评价结果示于表 26 中。

实施例 57

实施例 54 中，聚合物溶液中不添加添加剂，除此之外，与实施例 54 同样地进行，得到共聚橡胶 P-29。得到的共聚橡胶的评价结果示于表 26 中。

实施例 58

向氮气置换的内容积 5 升的高压釜反应器中，加入环己烷 2,500 g、四氢呋喃 25 g、苯乙烯 100 g、1,3-丁二烯 400 g。将反应器内容物的温度调整至 10℃ 后，添加正丁基锂 325 mg，开始聚合。聚合在绝热条件下实施，最高温度达到 85℃。

当聚合转化率达到 99% 时，再使其聚合 3 分钟后，加入甲基三乙氧基硅烷 360 mg，进行 15 分钟反应，得到聚合物溶液。

向得到的聚合物溶液中，添加作为添加剂的 1,1,3,3-四乙氧基丙烷 4,470 mg 后，进而添加 2,6-二叔丁基-p-甲酚。

接着，采用汽提法进行脱溶剂，用调温至 110℃ 的热辊筒将橡胶干燥，得到共聚橡胶 P-30。得到的共聚橡胶的评价结果示于表 27 中。

实施例 59

实施例 58 中，向聚合物溶液中，添加作为添加剂的原甲酸三乙酯 3,010 mg，除此之外，与实施例 58 同样地进行，得到共聚橡胶 P - 31。得到的共聚橡胶的评价结果示于表 27 中。

实施例 60

实施例 58 中，向聚合物溶液中，添加作为添加剂的二乙氧基甲烷 2,110 mg，除此之外，与实施例 58 同样地进行，得到共聚橡胶 P - 32。得到的共聚橡胶的评价结果示于表 27 中。

比较例 40

实施例 58 中，聚合物溶液中不添加添加剂，除此之外，与实施例 58 同样地进行，得到共聚橡胶 Q - 17。得到的共聚橡胶的评价结果示于表 27 中。

从表 26、27 的结果得出如下结论。

在采用本发明制造方法的实施例 54 ~ 59 的情况，干燥后的门尼粘度低，加热促进后的门尼粘度变化也非常小。

表 26

实施例	54	55	56	57
共聚橡胶	P-26	P-27	P-28	P-29
配合处方				
溶剂：环己烷 (g)	2,500	2,500	2,500	2,500
乙烯基含量调整剂：四氢呋喃 (g)	25	25	25	25
聚合单体：苯乙烯 (g)	100	100	100	100
丁二烯 (g)	400	400	400	400
引发剂：正丁基锂 (mg)	325	325	325	325
烷氧基硅烷系化合物：N-Si-5*1 (mg)	740	740	740	740
添加剂：TEOF (mg) *2	3,010	0	0	0
TPOF (mg) *3	0	3,860	0	0
BEEE (mg) *4	0	0	3,290	0
评价结果				
干燥后的门尼粘度	39	40	46	52
加热促进评价 (门尼粘度)：1 天后	40	43	77	87
2 天后	41	45	89	88

*1) N - S i - 5: N, N - 双 (三甲基甲硅烷基) 氨基丙基三乙氧基硅

烷

- *2) TEOF: 原甲酸三乙酯
 *3) TPOF: 原甲酸三正丙酯
 *4) BEEE: 二(2-乙氧基乙基)醚

表 27

	实施例			比较例
	58	59	60	40
共聚橡胶	P-30	P-31	P-32	Q-17
配合处方				
溶剂: 环己烷 (g)	2,500	2,500	2,500	2,500
乙烯基含量调整剂: 四氢呋喃 (g)	25	25	25	25
聚合单体: 苯乙烯 (g)	100	100	100	100
丁二烯 (g)	400	400	400	400
引发剂: 正丁基锂 (mg)	325	325	325	325
烷氧基硅烷系化合物: 甲基三乙氧基硅烷 (mg)	360	360	360	360
添加剂: TEP (mg) *1	4,470	0	0	0
TEOF (mg) *2	0	3,010	0	0
DEM (mg) *3	0	0	2,110	0
评价结果				
干燥后的门尼粘度	36	37	37	47
加热促进评价 (门尼粘度): 1 天后	38	38	41	66
2 天后	39	39	44	73

*1) TEP: 1,1,3,3-四乙氧基丙烷

*2) TEOF: 原甲酸三乙酯

*3) DEM: 二乙氧基甲烷

实施例 61 (复合体 A-1 的调制及其评价)

将实施例 1 中得到的共聚橡胶 P-1 100 g (共聚物: 72.7 g、填充油: 27.3 g)、以及二氧化硅 A Q (日本二氧化硅工业(株)制、“ニブシル A Q”) 72.7 g 用实验室用プラストミル进行混炼, 调制复合体 A-1。

按照表 28 所示的配合处方 VII 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果示于表 30 中。

实施例 62 (配合橡胶的调制及其评价)

按照表 28 所示的配合处方 II 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果示于表 30 中。

比较例 41 (组合物 B - 1 的调制及其评价)

将比较例 7 中调制的共聚橡胶 Q - 7, 与实施例 61 同样地进行, 调制组合物 B - 1。

使用组合物 B - 1, 按照表 28 所示的配合处方 VII 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果示于表 30 中。

实施例 63 (复合体 A - 2 的调制及其评价)

将共聚橡胶 P - 1 100 g、炭黑(三菱化学(株)制、“ダイヤブラック N339”)72.7 g 用实验室用プラストミル进行混炼, 调制复合体 A - 2。按照表 28 所示的配合处方 VIII 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果示于表 30 中。

比较例 42 (组合物 B - 2 的调制及其评价)

使用比较例 7 中得到的共聚橡胶 Q - 7, 与实施例 63 同样地进行, 调制组合物 B - 2。使用组合物 B - 2, 按照表 28 所示的配合处方 I 进行调制, 将所得的配合橡胶硫化, 进行物性评价。其结果示于表 30 中。

实施例 64 (复合体 A - 3 的调制及其评价)

使用亲油性蒙脱石(コープケミカル公司制造, 商品名“ルーセントタイト SAN”), 调制 10 质量%的甲苯分散液。将该无机化合物分散液 500 g (无机化合物含量: 50 g)、二烯系橡胶溶液(共聚橡胶 P - 1 脱溶剂前的橡胶)696 g (共聚物含量: 100 g、填充油含量: 37.5 g)混合·搅拌后, 投入到 2L 的水中。采用汽提法进行脱溶剂, 用热风干燥机使其干燥, 得到复合体 A - 3。

将该复合体 A - 3 在电炉中、在 640℃ 下加热 8 小时, 当其灰化时, 灰分为 33 质量%。由该灰分计算出的层状无机化合物(ルーセントタイト SAN)相对于橡胶 100 份为 50 份, 橡胶系高分子化合物与通过脱溶剂

而进入到橡胶组合物中的层状无机化合物的比例为 100%。

将得到的复合体 A - 3 按照表 29 所示的配合处方 IX、使用本伯里氏密炼机（(株)神户制钢所制造）进行混炼。然后，将混炼物冷却，进而使用 10 英寸辊筒向其中配合硫化剂，使用压片用模具 $15 \times 15 \times 0.2 \text{ cm}$ ，将其成型为片料，接着，在 160°C 下压制硫化 20 分钟，制成以 J I S 为基准的硫化橡胶片料，以便用于各种评价。结果示于表 32 中。

实施例 65

将亲油性蒙脱石与共聚橡胶 P - 1 按照表 29 所示的配合处方 X 进行混炼，与实施例 64 同样地制作硫化橡胶片料，进行评价。结果示于表 32 中。

比较例 43（组合物 B - 3 的调制及其评价）

使用共聚橡胶 Q - 7（脱溶剂前的橡胶）代替共聚橡胶溶液 P - 1（脱溶剂前的橡胶），除此之外，与实施例 64 同样地进行（组合物 B - 3）。使用该组合物 B - 3，按照表 29 所示的配合处方 X 进行混炼，与实施例 64 同样地进行，制作硫化橡胶片料，进行评价。结果示于表 32 中。

本发明的橡胶·无机化合物复合体、使用它的橡胶组合物，其加工性优良，同时，当进行硫化处理制成硫化橡胶时，低滞后损耗性（ 50°C 下的 $\tan \delta$ ）优良，破坏强度良好（实施例 61 与实施例 62、比较例 41 的比较，以及实施例 63 与比较例 42 的比较）。因此，本发明的橡胶·无机化合物复合体可以用于低燃费用轮胎、大型轮胎、高性能轮胎的胎面用材料。

另一方面，对于防震橡胶，优选为低动倍率且高 $\tan \delta$ （ 25°C ），一般来说，属于二律背反的关系。可以看出，实施例 64 与实施例 65、比较例 43 相比，动倍率和 $\tan \delta$ （ 25°C ）的平衡优良。因此，由本发明的橡胶·无机化合物复合体得到的硫化橡胶可以用于防震材料。

表 28

配合处方 (p h r)	VII	II	VIII	I
复合体				
共聚橡胶*1	70		70	
填充油(A-Oil)	26.3		26.3	
二氧化硅 AQ	70		0	
炭黑 N339	0		70	
共聚橡胶*1	0	70	30	100
丁二烯橡胶 BR01	30	30	0	0
填充油(A-Oil)	11.2	37.5	11.2	37.5
二氧化硅 AQ	0	70	0	0
炭黑 N339	0	0	0	70
硅烷偶联剂 Si69	5.6	5.6	0	0
硬脂酸	2.0	2.0	2.0	2.0
防老剂 810NA	1.0	1.0	1.0	1.0
氧化锌	3.0	3.0	3.0	3.0
硫化促进剂 NS	0	0	1.0	1.0
硫化促进剂 CZ	1.5	1.5	0	0
硫化促进剂 D	1.0	1.0	0.5	0.5
硫磺	1.5	1.5	1.5	1.5

* 1) 使用预先充油的共聚橡胶时, 表示从该充油共聚橡胶中除去填充油成分的仅为橡胶部分的量。

表 29

配合处方 (p h r)	IX	X
复合体		
共聚橡胶*1	100	
填充油 (A-Oil)	37.5	
层状填料*2	50	
共聚橡胶*1	0	100
填充油 (A-Oil)	0	37.5
层状填料*2	0	50
硬脂酸	2.0	2.0
防老剂 810NA	1.0	1.0
氧化锌	3.0	3.0
硫化促进剂 NS	1.0	1.0
硫化促进剂 D	0.5	0.5
硫磺	1.5	1.5

* 1) 使用预先充油的共聚橡胶时, 表示从该充油共聚橡胶中除去填充油成分的仅为橡胶部分的量。

* 2) コーブケミカル公司制造商品名“ルーセントタイト SAN”

表 30

	实施例		比较例
	61	62	41
配合处方 No (表 28)	VII	II	VII
复合体 (橡胶) No	A-1	P-1	B-1
混炼加工性	○	○	○
拉伸强度 (指数)	117	110	100
$\tan \delta$ (0°C) (指数)	127	128	100
$\tan \delta$ (50°C) (指数)	128	118	100
耐磨耗性 (指数)	112	107	100

表 31

	实施例	比较例
	63	42
配合处方No(表 28)	VIII	I
复合体(橡胶)No	A-2	B-2
混炼加工性	○○	○
拉伸强度(指数)	102	100
$\tan \delta$ (0°C)(指数)	128	100
$\tan \delta$ (50°C)(指数)	132	100
耐磨耗性(指数)	115	100

表 32

	实施例		比较例
	64	65	43
配合处方No(表 29)	IX	X	IX
复合体(橡胶)	A-3	P-1	B-3
混炼加工性	○	○	○
拉伸强度(指数)	180	93	100
1Hz(25°C): $\tan \delta$ (指数)	121	92	100
E' (MPa)	9.3	8.3	7.8
100Hz(25°C): $\tan \delta$ (指数)	158	106	100
E' (MPa)	14.5	12.9	13.2
动倍率($E_{100\text{Hz}}/E_{1\text{Hz}}$)	1.56	1.55	1.69

产业上的利用可能性

根据本发明,可以提供一种能够用作低燃费用轮胎、大型轮胎、高性能轮胎的胎面用材料的共轭二烯系共聚橡胶及其制造方法、橡胶组合物、轮胎。其中所说的共轭二烯系共聚橡胶,不管所配合的填料的种类和组合,加工性均优良,同时,在进行硫化处理制成硫化橡胶时,抗湿滑性、低滞

后损耗性、耐磨耗性、破坏强度的平衡优良。

另外，根据本发明，还可以提供一种冷流得到改善并且各种特性的平衡优良的共轭二烯均聚或共聚橡胶、及其制造方法等。

另外，根据本发明，可以提供一种能够使具有在均聚或共聚物链上结合的烷氧基甲硅烷基的共轭二烯均聚或共聚橡胶的门尼粘度稳定，并且其后的门尼粘度的经时变化也受到抑制的共轭二烯均聚或共聚橡胶。

进而，本发明的橡胶·无机化合物复合体是一种使用同时具有伯氨基和烷氧基甲硅烷基的(I)共轭二烯均聚或共聚橡胶并在该橡胶成分中大量且均一地共混(II)无机化合物的复合体，使用该复合体的橡胶组合物，其加工性优良，同时，当进行硫化处理制成硫化橡胶时，低滞后损耗性优良，破坏强度良好，进而为低动倍率且高 $\tan\delta$ ，因此，除了可用作低燃费用轮胎、大型轮胎、高性能轮胎的胎面用材料以外，还可以用作防震材料。