



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108026205 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(21)申请号	201580083214.2	(51)Int.Cl.	
(22)申请日	2015.09.18		<i>C08F 8/42</i> (2006.01)
(85)PCT国际申请进入国家阶段日			<i>C08C 2/06</i> (2006.01)
2018.03.19			<i>C08F 8/12</i> (2006.01)
(86)PCT国际申请的申请数据			<i>C08K 3/04</i> (2006.01)
PCT/JP2015/076805	2015.09.18		<i>C08K 3/36</i> (2006.01)
(87)PCT国际申请的公布数据			<i>C08L 15/00</i> (2006.01)
W02017/046963	JA	2017.03.23	
(71)申请人	有限会社ETIC		
地址	日本东京		
(72)发明人	服部岩和 小野寿男		
(74)专利代理机构	上海一平知识产权代理有限公司		
	31266		
代理人	陆凤 徐迅		

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

二氧化硅混合用改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法及其橡胶组合物

(57)摘要

本发明涉及改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法,研究了兼顾用烷氧基硅烷化合物改性的溶液聚合二烯类橡胶的储存稳定性和二氧化硅混合物中的物性改良,将在改性溶液聚合二烯类橡胶用锡化合物偶联的3支链或4支链结构成分引入几十%,接着通过将烷氧基硅烷改性二烯类橡胶进行蒸汽凝结、干燥,从而开发储存稳定性良好,与二氧化硅的反应性高且改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法,进一步,通过将烷基锂用作聚合引发剂的橡胶的聚合起始末端上引入易反映的结构,从而实现了进一步的物性改良。

1. 改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法, 其特征在于,

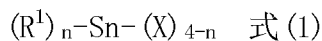
i) 在有机锂化合物或仲胺化合物的共存在下, 使共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物在烃中开始聚合,

ii) 聚合结束后, 添加式 (1) 表示的锡化合物进行处理, 使二烯类橡胶的3支链以上的成分达到5~30%,

iii) 随后, 添加式 (2) 表示的硅烷化合物进行处理, 使二烯类橡胶的2支链的成分达到30%以下,

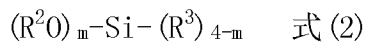
iv) 将所得的聚合物组合物蒸汽凝结、干燥, 使2支链以上的成分相对于蒸汽凝结前的状态增加10~50%, 并且使蒸汽凝结、干燥后的门尼粘度 (a) 相对于随后的130℃下辊炼机进行20分钟热处理后的门尼粘度 (b) 仅改变10以下的程度使其热稳定化而成。

【化1】



其中, R^1 为碳数1~12的烷基、芳香族基或烯丙基, X 是碘, 溴或氯的卤素化合物, n 为0或1的整数,

【化2】



其中, R^2 是碳数1~12的烷基、芳香族基或烯丙基, 或者这些官能团中含氮原子的烷基、芳香族基或烯丙基, R^3 是碳数1~12烷基、芳香族基或烯丙基, 或者这些官能团中含氧原子和/或氮原子的烷基、芳香族基或烯丙基, m 为2~4的整数。

2. 如权利要求1所述的改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法, 其特征在于, 在有机锂化合物和仲胺化合物的共存下开始聚合。

3. 如权利要求1或2所述的改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法, 其特征在于, 使用有机锂化合物预聚异戊二烯后, 聚合其他共轭二烯化合物和芳香族化合物。

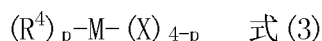
4. 如权利要求1~3中任一项所述的改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法, 其特征在于, 在有机锂化合物、仲胺化合物以及异戊二烯的共存下预聚后, 聚合其它共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法, 其中, 所述iv) 步骤中进行蒸汽凝结、干燥, 使2支链以上的成分相对于蒸汽凝结、干燥前状态增加20~40%。

6. 如权利要求1、3以及5中任一项所述的改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法, 其中, 使用有机锂化合物预聚总单体的10重量%以下的异戊二烯后, 聚合其它共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法, 其中, 上述iii) 步骤之后, iv) 之前, 添加满足式 (4) 的条件的量的式 (3) 表示的金属卤化物, 接着进行iv) 蒸汽凝结、干燥步骤。

【化3】



其中, M 是锡原子或硅原子, R^4 是碳数1~12的烷基、芳香族基、烯丙基、或羧基, X 是碘、溴或氯的卤素化合物, p 是0或1的整数。

【化4】

$$L - (4-n)A \leq (4-p)B \leq 2L \quad \text{式(4)}$$

其中,L是聚合开始时添加的有机锂化合物的摩尔数,A是添加的式(1)的锡化合物的摩尔数,B是添加的式(3)表示的金属卤化物的摩尔数,n和p分别是式(1)和式(3)表示的整数。

8. 橡胶组合物,其特征在于,相对于至少含20phr以上的权利要求1~7中任一项所述的改性溶液聚合二烯类橡胶总橡胶成分,至少包含20~150phr二氧化硅。

9. 橡胶组合物,其特征在于,相对于至少含20phr以上的权利要求1~8中任一项所述的改性溶液聚合二烯类橡胶的总橡胶成分,至少包含20~150phr二氧化硅和5~30phr碳黑。

二氧化硅混合用改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法及其橡胶组合物

【技术领域】

[0001] 本发明涉及具有储存稳定性和优异的回弹性等物性的二氧化硅混合用末端改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法以及橡胶组合物。由该制造方法获得的末端改性溶液聚合二烯类橡胶的强度以及回弹性增加,用于轮胎橡胶时,最适于加工性良好且具有优异的低燃料性的汽车用轮胎。

【背景技术】

[0002] 二氧化硅混合橡胶组合物对于低燃料性轮胎是有效的。为了改进作为实验室指标的回弹性或粘弹性试验的 $\tan\delta$,使用有效分散二氧化硅的烷氧基硅烷化合物进行改性的溶液聚合二烯类橡胶是有效的。但是,该改性溶液聚合二烯类橡胶所含的Si-OR基被空气中等水分水解,进一步发生缩合反应,因此存在储存中的分子量增加或与改进物性所需的二氧化硅的反应性降低的问题。

在另一方面,为了改进回弹性等,在橡胶的分子设计中需要在一侧末端引入烷氧基甲硅烷基等与二氧化硅进行反应的官能团。进一步,在另一侧末端、即起始末端也呈易于与二氧化硅反应的结构的两末端改性二烯类橡胶,与二氧化硅结合并且分子运动得到抑制,低燃料性得到提高。但是,实际上,如果两末端上引入如烷氧基甲硅烷基的与二氧化硅的反应性高的官能团,则与二氧化硅捏合时无法有效分散凝聚了的二氧化硅。

因此,认为不含烷氧基甲硅烷基的一侧末端的官能团的结构理想的是捏合时与二氧化硅和橡胶的相互作用较低,硫化反应时与二氧化硅或其它分子的交联容易的结构,但是,质量稳定的工业生产性良好的二氧化硅混合改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法中还存在着很多技术问题。

[0003] 如专利文献1和2所示,第一次公开了本发明人通过以烷基锂为聚合引发剂聚合苯乙烯和丁二烯后,使其与难以引起水解的空间位阻大的烷氧基硅烷化合物反应,基于此的具有烷氧基甲硅烷基的二氧化硅混合用改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法,开始了工业生产。但是,后来发现了烷氧基硅烷化合物不具有包含N原子等的极性基团,基于该化合物改性的二烯类橡胶与二氧化硅的反应性略低。

[0004] 专利文献3中通过以烷基锂为聚合引发剂聚合苯乙烯和丁二烯后,使其与氨基烷氧基硅烷化合物,从而制得改性SBR,并公开了仅与碳黑的混合评价结果。

[0005] 专利文献4公开了通过以烷基锂为聚合引发剂聚合苯乙烯和丁二烯后,使其以特定的比例与专利文献3类似的氨基烷氧基硅烷化合物反应,从而制备储存稳定性良好的二氧化硅混合用SBR。

[0006] 专利文献5公开了通过以吗啉锂为聚合引发剂聚合苯乙烯和丁二烯后加入四氯化锡,由此合成偶合SBR,仅与碳黑混合时的物性评价结果。

[0007] 专利文献6公开了虽不与二氧化硅混合,但是以含氨基的烷基锂等为聚合引发剂,嵌段共聚苯乙烯和丁二烯后,使其与氨基烷氧基硅烷化合物反应,进一步在丁二烯部分加

氢的聚合物的制造方法。

[0008] 专利文献7和专利文献8中公开了,氨基烷基锂中添加少量的单体来作为反应后引发剂聚合苯乙烯和丁二烯后,使其与氨基烷氧基硅烷化合物反应而得的聚合物的二氧化硅混合物的物性评价结果。但是,聚合引发剂具有特殊结构,工业上合成复杂且难以稳定地生产,

[0009] 专利文献9公开了通过以烷基锂为聚合引发剂聚合苯乙烯和丁二烯后,使其与氨基烷氧基硅烷化合物反应之前,以相当于所使用的烷基锂的一半的当量的卤化锡化合物偶合了的碳黑混合用SBR。

但是,近年来基于防止全球变暖以及能源问题等,对汽车的低燃料性改进的要求逐步增强。虽然二氧化硅混合轮胎与碳黑混合轮胎相比低燃料性得到改善,但是适于二氧化硅混合的烷氧基硅烷改性溶液聚合丁二烯橡胶具有存储时门尼粘度(MV)变化的问题,进一步对低燃料性改善的要求逐步增强。

【现有技术文献】

【专利文献】

[0010] 【专利文献1】日本专利特公平6—51746号公报

【专利文献2】日本专利特公平7—68307号公报

【专利文献3】日本专利特公平6—53768号公报

【专利文献4】日本专利特开2013—53293号公报

【专利文献5】日本专利特公昭59—38209号公报

【专利文献6】日本专利第3988495号公报

【专利文献7】日本专利第4289111号公报

【专利文献8】日本专利第4655706号公报

【专利文献9】日本专利第2625876号公报

【发明概要】

【发明所要解决的技术问题】

[0011] 在这样的情况下,本发明所要解决的技术问题是提供一种具有优异的回弹性、脱溶剂蒸汽良好,储存稳定性和混合时加工性优异的末端改性溶液聚合二烯类橡胶及其橡胶组合物。

【解决技术问题所采用的技术手段】

[0012] 本发明对回弹性高、且储存稳定性优异的共轭二烯橡胶的制造方法深入研究,其结果开发了在有机锂化合物或仲胺化合物的共存下适当起始时将硫化速度快的单体少量聚合后,接着使其它共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物在烃中聚合,聚合结束后依次添加锡化合物和特定的硅烷化合物,以特定的比例控制偶联效率后,在不存在活性二烯类橡胶的条件下,进一步在特定的条件下添加金属卤化物,随后通过蒸汽凝结提高偶联效率,以此制造生产性稳定,储存稳定性优异的改性溶液聚合二烯类橡胶的方法,从而完成了本发明。

[0013] 本发明涉及如下。

[1] i) 在有机锂化合物或仲胺化合物的共存下,使共轭二烯化合物和芳香族乙烯基

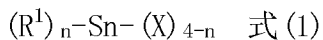
化合物在烃中开始聚合，

ii) 聚合结束后，添加式 (1) 表示的锡化合物进行处理，使二烯类橡胶的3支链以上的成分达到5~30%，

iii) 随后，添加式 (2) 表示的硅烷化合物进行处理，使二烯类橡胶的2支链的成分达到30%以下，

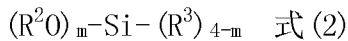
iv) 将所得的聚合物组合物蒸汽凝结并干燥，使2支链以上的成分相对于蒸汽凝结前的状态增加10~50%，并且使蒸汽凝结并干燥后的门尼粘度 (a) 相对于随后的130℃下辊炼机进行20分钟热处理后的门尼粘度 (b) 仅改变10以下的程度使其热稳定化而成的改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法。

【化1】



其中， R^1 为碳数1~12的烷基、芳香族基或烯丙基， X 是碘、溴或氯的卤素化合物， n 为0或1的整数。

【化2】



其中， R^2 是碳数1~12的烷基、芳香族基或烯丙基，或者这些官能团中含氮原子的烷基、芳香族基或烯丙基， R^3 是碳数1~12烷基、芳香族基或烯丙基，或者这些官能团中含氧原子和/或氮原子的烷基、芳香族基或烯丙基， m 为2~4的整数。

[2] 如[1]所述的改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法，其中，在有机锂化合物和仲胺化合物的存在下开始聚合。

[3] 如[1]或[2]所述的改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法，其中，使用有机锂化合物预聚异戊二烯后，聚合其它共轭二烯化合物以及芳香族乙烯基化合物。

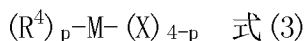
[4] 如[1]~[3]中任一项所述的改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法，其中，在有机锂化合物、仲胺化合物以及异戊二烯的共存下预聚后，聚合其它共轭二烯化合物和芳族乙烯基化合物。

[5] 如[1]~[4]中任一项所述的改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法，其中，所述iv)步骤中进行蒸汽凝结、干燥，使2支链以上的成分相对于蒸汽凝结、干燥前状态增加20~40%。

[6] 如[1]、[3]以及[5]中任一项所述的改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法，其中，使用有机锂化合物预聚总单体的10重量%以下的异戊二烯后，聚合其它共轭二烯化合物和芳族乙烯基化合物。

[0014] [7] 如[1]~[6]中任一项所述的改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法，其中，上述iii)步骤之后，iv)之前，添加满足式(4)的条件的量的式(3)表示的金属卤化物，接着进行iv)蒸汽凝结、干燥步骤。

【化3】



其中， M 是锡原子或硅原子， R^4 是碳数1~12的烷基、芳香族基、烯丙基、或羧基， X 是碘、溴或氯的卤素化合物， p 是0或1的整数。

【化4】

$$L - (4-n)A \leq (4-p)B \leq 2L \quad \text{式(4)}$$

其中,L是聚合开始时添加的有机锂化合物的摩尔数,A是添加的式(1)的锡化合物的摩尔数,B是添加的式(3)表示的金属卤化物的摩尔数,n和p分别是式(1)和式(3)表示的整数。

[8]橡胶组合物,其中,相对于至少含20phr以上的[1]~[7]中任一项所述的改性溶液聚合二烯类橡胶总橡胶成分,至少包含20~150phr二氧化硅。

[9]橡胶组合物,其中,相对于至少含20phr以上的[1]~[8]中任一项所述的改性溶液聚合二烯类橡胶的总橡胶成分,至少包含20~150phr二氧化硅和5~30phr碳黑。

[0015] 即,本发明的第一发明如下:

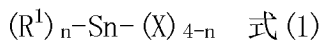
[1] i) 在有机锂化合物或仲胺化合物的共存在下,使共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物在烃中开始聚合,

ii) 聚合结束后,添加式(1)表示的锡化合物进行处理,使二烯类橡胶的3支链以上的成分达到5~30%,

iii) 随后,添加式(2)表示的硅烷化合物进行处理,使二烯类橡胶的2支链的成分达到30%以下,

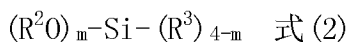
iv) 将所得的聚合物组合物蒸汽凝结并干燥,使2支链以上的成分相对于蒸汽凝结前的状态增加10~50%,并且使蒸汽凝结并干燥后的门尼粘度(a)相对于随后的130℃下辊炼机进行20分钟热处理后的门尼粘度(b)仅改变10以下的程度使其热稳定化而成的改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法。

【化5】



其中, R^1 为碳数1~12的烷基、芳香族基或烯丙基,X是碘、溴或氯的卤素化合物,n是0或1的整数。

【化6】

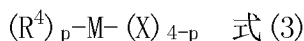


其中, R^2 是碳数1~12的烷基、芳香族基或烯丙基,或者这些官能团中含氮原子的烷基、芳香族基或烯丙基, R^3 是碳数1~12烷基、芳香族基或烯丙基,或者这些官能团中含氧原子和/或氮原子的烷基、芳香族基或烯丙基,m为2~4的整数。

[0016] 本发明的第二个发明涉及上述改性溶液聚合二烯类橡胶的更有选的制造方法。

在所述iii)步骤之后、iv)步骤之前,添加满足式(4)的条件的量的式(3)表示的金属卤化物,接着进行iv)步骤的蒸汽凝聚、干燥的改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法。

【化7】



其中,M是锡原子或硅原子, R^4 是碳数1~12的烷基、芳香族基、烯丙基或羧基,X是碘、溴或氯的卤素化合物,p是0或1的整数。

【化8】

$$L - (4-n)A \leq (4-p)B \leq 2L \quad \text{式(4)}$$

其中,L是聚合开始时添加的有机锂化合物的摩尔数,A是添加的式(1)的锡化合物的摩尔数,B是添加的式(3)表示的金属卤化物的摩尔数,n和p分别是式(1)和式(3)表示的整数。

本发明的第三发明涉及在总橡胶组分中含有20phr以上的所述改性溶液聚合二烯类橡

胶的二氧化硅掺和用橡胶组合物。

【发明效果】

【0017】 本发明涉及脱溶剂良好,储存稳定性优异,加工性良好,且具有优异的强度和回弹性等物性的二氧化硅掺和用改性溶液聚合二烯类橡胶的制造方法及其橡胶组合物。

具体实施方式

【0018】 本发明中所使用的共轭二烯化合物可例举1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯(间戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-己二烯等。其中,从获得的容易性以及制得的改性溶液聚合二烯类橡胶的物性等观点来看,较好是1,3-丁二烯、异戊二烯。特好是1,3-丁二烯。

在全部单体中,共轭二烯化合物的使用量通常为40~100重量%,较好是50~95重量%。低于40重量%时,滞后损失增加。

本发明中所使用的芳香族乙烯基化合物可例举苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、二乙烯基苯、三乙烯基苯以及二乙烯基萘等。其中,从得到的容易性以及制得的改性溶液聚合二烯类橡胶的物性的观点考虑,优选苯乙烯。

、在全部单体中,芳族乙烯基化合物的使用量通常为60重量%以下,较好是50~5重量%。

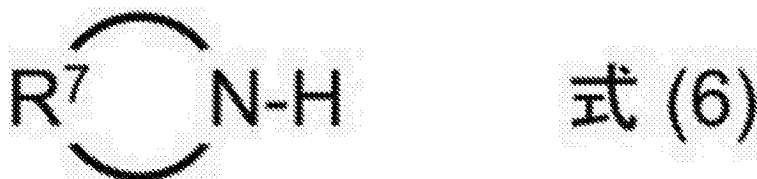
【0019】 本发明所使用的有机锂化合物为具有2~20个碳原子的锂化合物。例如,乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、叔辛基锂、正癸基锂、苯基锂、2-萘基锂、2-丁基苯基锂、4-苯基丁基锂、环己基锂、4-环戊基锂、1,4-二锂丁烯-2等。从工业获得性以及稳定性的观点来看,较好是正丁基锂、仲丁基锂和叔丁基锂,特好是正丁基锂和仲丁基锂。

【0020】 本发明所使用的仲胺化合物是式(5)或式(6)表示的化合物

【化9】



【化10】



其中, R^5 、 R^6 是碳数1~20的烷基、环烷基或芳烷基, R^5 和 R^6 可以相同或不同,并且 R^7 是具有3~12个亚甲基的二价亚烷基,双环烷烃,氧代-或氨基-亚烷基。

【0021】 式(5)的 R^5 和 R^6 可例举例如甲基、乙基、丁基、己基、辛基、环己基、3-苯基-1-丙基、异丁基等。具体而言,甲基乙胺、二乙胺、二丁胺、乙基丁胺、二己胺、二辛胺、丁基辛基胺、辛基环己胺、二异丁胺、丁基(3-苯基-1-丙基)胺等。从工业获得性以及对于熔剂的溶解性良好的观点考虑,较好是二辛胺、二己胺。

【0022】 式(6)的 R^7 基团可例举例如三亚甲基,四亚甲基,六亚甲基,氧二亚乙基,N-烷基氮杂二亚乙基等。具体例可例举吡咯烷,哌啶,六亚甲基亚胺或七亚甲基亚胺等。另外,也可以是十氢异喹啉、全氢吡啶等双环化合物。特好是吡咯烷、哌啶、六亚甲基亚胺或七亚甲基亚

胺。

[0023] 有机锂化合物和仲胺化合物的共存在下预聚合的化合物,可以列举硫化速率大于丁二烯的化合物,具体为异戊二烯、1,3-戊二烯(间戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯。从工业获得性以及硫化速率考虑,较好是异戊二烯。

式(1)表示的锡化合物具体地可例举如下化合物。

例如,四氯化锡、乙基三氯化锡、丙基三氯化锡、丁基三氯化锡、辛基三氯化锡、环己基三氯化锡、四溴化锡、乙基三溴化锡、丙基三溴化锡、丁基三溴化锡、辛基三溴化锡、环己基三溴化锡、四碘化锡、乙基三碘化锡、丙基三碘化锡、丁基三碘化锡、辛基三碘化锡、环己基三碘化锡。其中,较好是四氯化锡、三氯化辛基锡和四溴化锡。特好是四氯化锡。

[0024] 式(2)表示的硅烷化合物具体地可例举如下化合物。

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、四乙酰氧基硅烷、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、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三(甲基乙基酮肟)硅烷、甲基三(甲基乙基酮肟)硅烷、

[0025] 甲基三(二乙基酮肟)硅烷、乙基三(甲基乙基酮肟)硅烷、乙基三(二甲基酮肟)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、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三(甲氧基丙氧基)硅烷、甲基三[2-(二甲基氨基)乙氧基]硅烷、甲基三[2-(二乙基氨基)乙氧基]硅烷、甲基三[2-(二丁基氨基)乙氧基]硅烷、乙基三[2-(二甲基氨基)乙氧基]硅烷、乙基三[2-(二乙基氨基)乙氧基]硅烷、乙基三[2-(二丁基氨基)乙氧基]硅烷、四[2-(二甲氨基)乙氧基]硅烷、四[2-(二乙基氨基)乙氧基]硅烷、四[2-(二丁基氨基)乙氧基]硅烷。其中,较好是酮肟硅烷类、水解相对容易的三甲氧基硅烷类、三乙氧基硅烷类、三丙氧基硅烷类、或者推测使改性溶液二烯类橡胶的储存稳定性增加的同时促进与二氧化硅的反应性的氨基乙氧基硅烷类。

[0026] 氨基烷氧基硅烷化合物的具体例如下所示。二甲基氨基甲基三甲氧基硅烷、2-二甲基氨基乙基三甲氧基硅烷、3-二甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、4-二甲基氨基丁基三甲氧基硅烷、二甲基氨基甲基二甲氧基甲基硅烷、2-二甲基氨基乙基二甲氧基甲基硅烷、3-二甲基氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、4-二甲基氨基丁基二甲氧基甲基硅烷、二甲基氨基甲基三乙氧基硅烷、2-二甲基氨基乙基三乙氧基硅烷、3-二甲基氨基丙基三乙氧基硅烷、3-二乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、4-二甲基氨基丁基三乙氧基硅烷、二甲基氨基甲基二乙氧基甲基硅烷、2-二甲基氨基乙基二乙氧基甲基硅烷、3-二甲基氨基丙基二乙氧基甲基硅烷、4-二甲基氨基丁基二乙氧基甲基硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑、N-烯丙基-氮杂-2,2-二甲氧基硅烷-环戊烷等,特好是的是3-二甲基氨基丙基三乙氧基硅烷、3-二乙基氨基丙基三乙氧基硅烷、3-二乙基氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0027] 作为水解后具有伯氨基保护基的烷氧基硅烷类化合物,可例举例如N,N-双(三甲基甲硅烷基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)-3-氨基丙基三丙氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)-2-氨基乙基三甲氧基硅烷、N,N-双(三甲基甲硅烷基)-2-氨基乙基甲基二甲氧基硅烷和N,N-双(三甲基甲硅烷基)氨基乙基甲基二乙氧基硅烷、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-二乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N,N-二乙基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、2-(三乙氧基甲硅烷基乙基)吡啶、 γ -异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷等。

[0028] 式(3)表示的金属卤化物具体地例举括以下化合物。

例如,作为式(1)表示的锡化合物的四氯化锡、乙基三氯化锡、丙基三氯化锡、丁基三氯化锡、辛基三氯化锡、环己基三氯化锡、四溴化锡、乙基三溴化锡、丙基三溴化锡、丁基三溴化锡、辛基三溴化锡、环己基三溴化锡、四碘化锡、乙基三碘化锡、丙基三碘化锡、丁基三碘化锡、辛基三碘化锡、环己基三碘化锡。

另外,作为硅化合物,可例举四氯化硅、甲基三氯化硅、乙基三氯化硅、丙基三氯化硅、丁基三氯化硅、辛基三氯化硅、环己基三氯化硅、四溴化硅、甲基三溴化硅、乙基三溴化硅、丙基三溴化硅、丁基三溴化硅、辛基三溴化硅、环己基三溴化硅、四碘化硅、乙基三碘化硅、丙基三碘化硅、丁基三碘化硅、辛基三碘化硅、环己基三碘化硅。

其中,较好是四氯化硅、甲基三氯化硅、乙基三氯化硅、四氯化锡、辛基三氯化锡。特好是四氯化硅、甲基三氯硅。

[0029] 制造溶液聚合二烯类橡胶的原料的使用量、反应温度、以及反应时间等使用条件如下。

[0030] 二烯类橡胶的溶液聚合反应采用通常实施的方法,在有机锂化合物和醚化合物或胺化合物等极性化合物的存在下,10~120℃的温度下共轭二烯化合物或芳族乙烯基化合物聚合几十分钟至几个小时。

有机锂化合物的使用量通常是每100g二烯类橡胶在0.1至10毫摩尔的范围内较好。不足0.1毫摩尔时,分子量过高、溶液粘度上升或MV粘度增加,橡胶的生产工序或轮胎制造等工序中发生问题。另外,超过10毫摩时,二烯类橡胶的分子量降得过低,硫化物性大幅度降低。

[0031] 在聚合中,作为所述二烯类橡胶的二烯单体部分的微观结构,尤其是用于调节乙烯基含量的醚化合物,可使用二乙醚、二正丁基醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丁醚、四氢呋喃(THF)、2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷(DTHFP)、双四氢糠基缩甲醛、四氢糠基醇的甲醚、四氢糠基醇的乙醚、四氢糠基醇的丁醚、 α -甲氧基四氢呋喃、二甲氧基苯、二甲氧基乙烷等。

作为胺化合物,可使用三乙胺、吡啶、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、二哌啶基乙烷、N,N-二乙基乙醇胺的甲醚、N,N-二乙基乙醇胺的乙醚、N,N-二乙基乙醇胺的丁醚等叔胺化合物。

优选的化合物,从聚合速率和改性效率考虑可例举四氢呋喃(THF)、2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷(DTHFP)。

这些化合物的添加量在含多个N原子或O原子等的情况下,相对于1摩尔有机锂化合物,通常为0.01~10摩尔,较好是0.2~5摩尔。如四氢呋喃在分子内具有一个O原子的化合物较好是相对于溶剂添加0.05%~10%。

[0032] 聚合反应在烃溶剂中进行。合适的烃类溶剂选自脂肪族烃、芳香族烃、脂环烃，尤其是碳数3~12的丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷、丙烯、1-丁烯、异丁烯、反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、2-己烯、苯、甲苯、二甲苯、乙苯等。较好是正戊烷、异戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷。这些溶剂可以混合使用2种以上。

[0033] 在本发明中，主要使共轭二烯化合物或共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物进行阴离子聚合，使用锡化合物偶联其活性二烯橡胶后，使硅烷化合物反应。这些改性反应通常在0~120℃，较好是50~100℃下进行，反应时间为1~30分钟，较好是5~20分钟。

[0034] 本发明采用的聚合方式可以是分批聚合方法或连续聚合方法。具有回弹性特性的改性溶液聚合儿媳雷橡胶适合分批局和方式，具有耐磨损性以及加工型特性的改性溶液聚合二烯类橡胶适合连续局和方法。

[0035] 在ii)步骤中，首先通过在改性前的活性二烯类橡胶添加式(1)表示的锡化合物，制造用3官能以上的锡化合物偶联的二烯类橡胶。该二烯类橡胶的3支链以上成分的比例较好是5~30%。不足5%时，通常与和二氧化硅并用的碳黑的反应性降低，蒸汽脱溶、干燥工序中碎屑(几mm~几cm的未干燥的橡胶块)彼此之间稠合而橡胶的干燥变得困难。超过30%时，与二氧化硅反应的成分减少，二氧化硅掺和的橡胶硫化物性降低。因此，理想的二烯类橡胶的3支链成分的比例为10~25%。

具体而言，在四氯化锡的情况下，相对于活性二烯类橡胶为0.0125~0.075mol。进一步较好是0.0125~0.05mol当量。

这些支链结构的比例可以通过GPC测定。

[0036] 在iii)步骤，通过添加式(2)表示的硅烷化合物，制得2支链结构在30%以下的二烯类橡胶。硅烷化合物的添加量是，每ii)步骤中剩余的活性二烯橡胶1分子为0.8~2倍的分子数，更好是1.0~1.5倍。少于0.8时，引入至活性二烯橡胶的烷氧基甲硅烷基的数量减少，与二氧化硅的反应性降低。超过2倍时，储存稳定性变差。

但是，一分子硅烷化合物结合在二烯类橡胶的结构改性溶液聚合二烯类橡胶稳定性非常差，储存时发生门尼粘度增加的问题。因此，为了转换成储存时稳定且橡胶掺和时能与二氧化硅反应的结构，进行干燥使蒸汽凝聚后的2支链以上的成分增加10~50%。

[0037] 根据本发明，蒸汽凝聚、干燥后的支链结构如下2支链结构-A，推测成为橡胶储存时稳定，二氧化硅掺和时与二氧化硅的反应性高的结构。另外，推定为2支链结构-A通过以式(2)的硅烷化合物经改性的(橡胶)-Si-OR和经水解的(橡胶)-Si-OH缩合而成。以往的2支链结构-B与二氧化硅的反应性低。因此，较好是增加2支链结构-A的比例，该比例较好是10~50%。不足10%时，储存时的门尼粘度稳定性差，超过50%的制造方法的制造条件狭窄，生产性差而不经济。更好的比例是20~40%

2支链结构A(本发明的结构)：(橡胶)-Si-O-Si-(橡胶)

2支链结构B(以往的结构)：(橡胶)-Si-(橡胶)

这些支链结构的比例等可以通过制造工序的GPC求得。

[0038] 在本发明中，为了进一步提高干燥工序和储存稳定性，首先在ii)步骤中用式(1)表示的锡化合物交联活性二烯类橡胶后，iii)步骤中，尽量使2支链结构的成分少的条件下，使式(2)表示的硅烷化合物以及活性二烯类橡胶反应，但是进一步在iv)步骤的蒸汽凝结、

干燥之前,可以添加式(3)表示的金属卤化物。该金属卤化物以满足式(4)的条件被添加,被溶剂或单体所含的杂质失活,或用于中和活性二烯类橡胶和硅烷化合物的反应中生成的副产物锂化合物。

金属卤化物的添加量较好是 $L-(4-n)A \leq (4-p)B \leq 2L$ 。更好是 $L-(4-n)A \leq (4-p)B \leq 1.5L$ 。

$L-(4-n)A > (4-p)B$ 时,中和不充分时改性溶液聚合二烯类橡胶的蒸汽凝聚时的操作性以及储存稳定性变差。 $(4-p)B > 2L$ 时,橡胶的酸性变得更强,储存稳定性变差,发生金属腐蚀等问题。

[0039] 本发明中制得的改性溶液聚合二烯类橡胶的重均分子量以聚苯乙烯换算为10万~100万,较好是15万~70万。不足10万时,制得的橡胶组合物的强度、耐磨损性、回弹性等不足,另一方面,超过100万时,加工性差,捏合时的填充分散性差,强度、耐磨损性、回弹性等恶化。

本发明中制得的改性溶液聚合二烯类橡胶的门尼粘度(缩写为MV,标记测量条件时记作 $ML_{1+4/100^{\circ}C}$)较好是在20~150的范围,不足20时,强度、耐磨损性、回弹性恶化,另一方面,超过150时,加工性降低。

[0040] 本发明中改性溶液聚合二烯类橡胶的二烯部分的乙烯基含量通常在20~80%的范围内变化。考虑到二烯类橡胶的硫化性质,较好是在30~70%的范围内变化。在强调耐磨损性的情况下降低乙烯基含量,在强调湿路面上的制动性能的情况下提高乙烯基含量。

[0041] 在含有本发明的改性溶液聚合二烯类橡胶的聚合反应溶液中加入增量油。增量油可使用在橡胶工业中通常使用的石蜡增量油、芳香族类增量油,环烷类增量油。

增量油的倾点较好是-20~50°C,更好的-10~30°C。在该范围内,容易延伸,能够获得兼顾拉伸特性和低生热性的橡胶组合物。增量油的合适的芳族碳含量(CA%,库尔兹分析)较好是20%以上,更好是25%以上,另外,增量油的合适的石蜡的碳含量(CP%)较好是55%以下,更好是45%。当CA%过小或CP%过大时,拉伸特性变得不足。增量油中的多元芳香族化合物的含量较好是低于3%。该含量通过IP346方法(英国的石油学会(The Institute Petroleum)检测方法)测量。

相对于橡胶组合物100重量份,增量油的含量较好是1~50重量份,更好是5~30重量份。当增量油的含量在该范围内时,将含有二氧化硅的橡胶组合物的粘度变得适中,且可兼顾拉伸特性和低生热性。

[0042] 作为轮胎用橡胶组合物使用本发明的改性溶液聚合二烯类橡胶的情况下,在不损害本发明的本质的范围内可以与天然橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、乳液聚合的苯乙烯-丁二烯橡胶等混合,通过辊炼机、班伯里密炼机捏合氧化硅和/或碳黑等增强剂以及各种添加剂后,添加硫、硫化促进剂等,可用作、胎面、胎侧、胎体等轮胎用橡胶。另外,这些组合物也可用于皮带,减振橡胶和其它工业产品。

[0043] 将本发明的改性溶液聚合二烯类橡胶用于轮胎、尤其是胎面时,作为填充的增强材料,二氧化硅等表面上具有羟基的填充物最为理想。此外,可以组合使用碳黑。相对于全部橡胶成分100phr,填充剂的填充量较好是20~150phr,更好是30~100phr。

[0044] 作为二氧化硅可例举例如干式二氧化硅、湿式二氧化硅、胶体二氧化硅、沉淀二氧化硅等。其中,特好是以含水硅酸为主要成分的湿式二氧化硅。这些二氧化硅可以单独使用

或者两种以上组合使用。

对二氧化硅的一次粒子的粒径无特别限定,为1~200nm,更好是3~100nm,特好是5~60nm。二氧化硅的一次粒子的粒径在该范围内时,拉伸特性和低生热性的平衡优异。一次粒子的粒径可通过电子显微镜,比表面积等来测定。

[0045] 本发明的橡胶组合物中,以拉伸特性和低生热性的进一步改善为目的掺和橡胶时,较好是共混硅烷偶联剂。硅烷偶联剂可例举例如 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、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-三异丙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、双(3-三丁氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、 γ -三甲氧基甲硅烷基丙基二甲基硫代氨基甲酰四硫化物、 γ -三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑四硫化物等四硫化物类,双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(3-三异丙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、双(3-丙氧基甲硅烷基丙基)二硫化物、 γ -三甲氧基甲硅烷基丙基二甲基硫代氨基甲酰二硫化物、 γ -三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑二硫化物等。

由于可以避免捏合时的烧焦,硅烷偶联剂较好是在一个分子中含有4个以下的硫。更好是硫在2以下。这些硅烷偶联剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

相对于二氧化硅100重量份,硅烷偶联剂的量较好是0.1~30重量份,更好是1~20重量份,特好是2~10重量份。

[0046] 作为碳黑,可例举N110、N220、N330、N440、N550等等级的物质。这些碳黑可以单独使用或者2种以上组合使用。

对碳黑的比表面积没有特别限制,以氮吸附比表面积(N_2SA),较好是5~200 m^2/g ,更好是50~150 m^2/g ,特好是80~130 m^2/g 。如果氮吸附比表面积在该范围内,则拉伸特性更优异。此外,对碳黑的DBP吸附量也没有特别限制,但较好是5~300ml/100g,更好是50~200ml/100g,特好是80~160ml/100g。DBP吸附量在该范围内时,可以获得具有更优异的拉伸特性的橡胶组合物。此外,作为碳黑使用记载在日本专利特开平5-230290号公报的十六烷基三甲基溴化胺吸附(CTAB)比表面积为110~170 m^2/g ,24000psi的压力下反复压缩4次后的DBP(24M4DBP)吸油量为110~130ml/100g的高结构炭黑,从而改善耐磨损性。

相对于橡胶成分100重量份,碳黑的添加量为1~50重量份,较好是2~30重量份,特好是3~20重量份。

[0047] 本发明的橡胶组合物中,相对于总橡胶成分100phr,硫化剂较好是在0.5~10phr,更好是在1~6phr的范围内使用。

硫化剂的典型例可例举硫、其它含硫化合物、过氧化物等。

[0048] 此外,与硫化剂并用次磺酰胺类、胍类、秋兰姆类等硫化促进剂,其量可根据需要适用。此外,也可以根据需要使用锌白,硫化助剂,抗氧化剂,加工助剂等。

[0049] 另外,使用本发明的改性溶液聚合二烯类橡胶的橡胶组合物的各种添加剂没有特别的限制,但以进一步兼顾捏合时的加工性改良、或者湿滑特性、回弹性、耐磨损性等为目的,捏合时可添加其它增量油或通常添加在橡胶组合物中的硫化剂、硫化促进剂、锌白、抗氧化剂、防焦剂、增粘剂、其它填充剂等各种添加剂之外,还有增容剂、选自含环氧基的化合物、羧酸化合物、羧酸酯化合物、酮化合物、醚化合物、醛化合物、含羟基化合物以及含氨基化合物的有机化合物,或者选自烷氧基硅烷化合物、硅氧烷化合物以及氨基硅烷化合物的

硅酮化合物。

[0050] 下面,将参照实施例更详细地说明本发明,但是本发明完全不受限于这些实施例。根据以下方法测定聚合物的物性。

[0051] 聚合物的重均分子量(Mw)的测定采用凝胶渗透色谱法(GPC;东曹株式会社制HLC-8020、柱:东曹株式会社制GMHXL(2系列)),通过差示折光指数(RI),以单分散聚苯乙烯作为基准进行了聚苯乙烯换算。

如下计算示于表1和表2的偶联效率(Cp)。

使用四氯化锡的情况下,“基于Sn化合物的4支链结构(Cp¹)”根据GPC图的未偶联的二烯类橡胶的分子量的峰面积和几乎4倍分子量的经偶联的二烯类橡胶所对应的峰面积的比例来求得。即便蒸汽凝结,实质上该结构的偶联效率没有发生变化。

“基于Sn化合物的2支链结构(Cp²)”的样品,将充分进行氮置换的容器内硅烷化合物刚刚改性后的聚合溶液取出、并稀释后进行了分析。基于GPC图的偶联之前的几乎2倍分子量的峰面积相对于总峰面积的比例来求得。在本发明的条件下,对应于硅烷化合物改性后的GPC图中3支链结构的峰面积基本可以忽略不计。

“蒸汽凝结后的2支链结构以上(Cp³)”是用硅烷化合物改性的二烯类橡胶蒸汽凝结时,3支链结构以上的比例也增加,与用锡化合物偶联的峰重叠。因此,基于偶联之前分子量的2倍以上的峰面积获得。

“蒸汽凝结后的偶联效率提高的增加量($\Delta Cp = Cp^3 - Cp^1 - Cp^2$)”是蒸汽凝结前和后的偶联效率的差异。该值越大,通常储存稳定性越大。

[0052] 示于表1和表2的“蒸汽凝结试验”按以下方法进行,并根据以下标准进行判断。蒸汽凝结是备有搅拌器的50L容器中放入常用的分散剂,用蒸汽加热至90℃,保持90℃以上的同时将1L聚合溶液从打开有35个直径为3mm的孔的容器经5分钟滴入并搅拌60分钟。产生的碎屑形状等数字化为1~5。值越大,蒸汽凝结试验越良好。

5:碎屑大小均匀,即便继续搅拌,碎屑也不会粘在一起。

(预计工业生产不会出现重大问题。)

3:碎屑的大小略不规则,继续搅拌时,碎屑之间的凝聚量增加。(预计工业生产出现问题,需要采取一些措施。)

1:碎屑不规则,落下后碎屑之间立即开始凝聚。

(工业生产上发生很大的问题,无法生产,需要任意重大技术措施。)

4、2:介于各自之间。

[0053] 由¹H-NMR谱的积分比计算聚合物中苯乙烯单元的含量。玻璃化转变温度(Tg)利用珀金埃尔默株式会社制的差示扫描量热分析仪(DSC)7型装置,冷却至-100℃后以10℃/min升温的条件进行了测定。

[0054] 通过以下方法测定捏合特性、硫化橡胶的物性,并且如下测定橡胶组合物的门尼粘度。

[0055] 根据JIS K6299:2001“橡胶-试验用试样的制造方法”,进行为了制造橡胶组合物的硫化物的捏合。

不含硫化剂的橡胶组合物的捏合条件(A混炼),利用东洋精机制作所株式会社制的LABO PLASTOMILL班伯里密炼机,填充率约为65%(体积比)、转子速度50rpm、捏合开始温度

为90℃下实施。

A混炼后的橡胶组合物中混合硫化剂的混炼条件(B混炼)为利用大韩株式会社(Daihan Co.,Ltd.)制8英寸辊,在室温下混合硫化剂。

[0056] 粘弹性试验的温度分散是利用“TA仪器(TA INSTRUMENTS)制粘弹性测定装置RSA3”,基于JIS K7244-7:2007“塑料-动态机械特性试验方法-第7部:扭转振动-非共振法”,测定频率为10Hz、测定温度-50~80℃、动态应变为0.1%、升温速度为4℃/分钟、试验片形状为“宽5mm×长度40mm×厚度1mm”的试样进行了测定。

$\tan\delta$ (60℃) 越小,越是低生热性。

[0057] (2) 根据JIS K 6251:2004测定了拉伸特性,例如断裂强度(TB),模量,断裂伸长率等。

[0058] 耐磨损性基于JIS K6264-2:2005“硫化橡胶或热塑性橡胶-耐磨损性测定方法-第2部分:试验方法”,通过阿克隆磨耗试验、B方法,测定了硫化橡胶组合物磨损量。对照样品的耐磨损性设为100,作为耐磨损指数用指数表示。指数越大越好。

[0059] 门尼粘度是以JIS K 6300-2001为基准,在100℃下测定了门尼粘度[ML₁₊₄/100℃]。

示于表1和表2的门尼粘度如下计算。

“蒸汽凝结、干燥后的MV(a)”是将经蒸汽凝结的碎屑在110℃的辊温下干燥30分钟后,测定了门尼粘度。

“130℃的辊轧后的MV(b)”是利用将干燥温度提高至130℃的辊炼机,使该橡胶通过20分钟后,测定了门尼粘度。

“ ΔMV ”是上述测定的MV的差值,由(b-a)表示的MV的增加量,该值越小,储存稳定性越好。

[0060]

实施例

[实施例1]以及[比较例1]

将容积为10L的高压釜用干燥氮气充分置换,加入5500g环己烷,将556mg(3.02mmol) 2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷(DTHFP),200g(1.92mol)苯乙烯,760g(14.05mol) 1,3-丁二烯加入在高压釜。将高压釜的温度调节至25℃后,将其它容器内的环己烷中添加10g异戊二烯、428mg(5.03mmol)的哌啶、322mg(5.03mmol)正丁基锂的反应物全部添加在高压釜中,并开始聚合。聚合反应隔热升温,最高温度达到88℃。此时,追加30g 1,3-丁二烯并进一步聚合5分钟。接着,添加52.4mg(0.201mmol)四氯化锡并反应5分钟。作为分析用,将20ml的聚合溶液从高压釜取出至充分进行了氮置换的容器内,之后稀释进行GPC分析,剩余的进行了蒸汽凝结。接着,将1.29g(4.20mmol)甲基三[2-(二甲基氨基)乙氧基]硅烷加入到高压釜并反应15分钟。根据GPC分析,活性二烯类橡胶与硅烷化合物的摩尔比为1.3。进一步添加213mg(1.26mmol)四氯化硅并反应5分钟。最后,将2,6-二叔丁基对甲酚加入到聚合溶液中。通过直接脱去将3000g聚合溶液进行干燥。该橡胶作为(比较例1)。将剩余的溶液通过蒸汽凝结法进行脱溶剂,在100℃下用辊干燥,该橡胶作为(实施例1)。表1中汇总了GPC分析、二烯类橡胶中的苯乙烯含量、乙烯基含量等分析结果。实施例1和比较例1的区别在于干燥方法,但是比较例1的直接脱去的干燥法中储存稳定性方面出现了较大的差异,工业生产中成为较大的问题。

[0061] [比较例2]

除了添加相当于在实施例1中作为聚合引发剂来使用的正丁基锂的一半当量的163mg四氯化锡之外,与实施例1同样地制造了改性溶液聚合二烯类橡胶。分析结果汇总在表1。与实施例1相比,由Sn化合物形成的4支链结构约增加3倍。

[0062] [实施例2]

除了未使用实施例1中预聚合中所使用的异戊二烯之外,与实施例1同样地制造了改性溶液聚合二烯类橡胶。分析结果汇总在表1。制造中未见特别大的差异。

[0063] [比较例3]

除了未进行实施例1中用四氯化锡进行偶联的步骤之外,与实施例1同样地制造了改性溶液聚合二烯类橡胶。分析结果汇总在表1。蒸汽凝结试验中出现碎屑之间凝聚的现象,工业生产中成为较大问题。

[0064] [实施例3]

除了未使用在实施例1中用于预聚合的异戊二烯,进一步未添加四氯化硅之外,与实施例1同样地制造了改性溶液聚合二烯类橡胶。分析结果汇总在表1。制造中,蒸汽凝结试验稍微变差,但除此之外未见大的差异。

【表1】

表1改性溶液聚合二烯类橡胶的分析结果

	单位	实施例1	比较例1	比较例2	实施例2	比较例3	实施例3
苯乙烯	g	200	200	200	200	200	200
丁二烯-1	g	760	760	760	760	760	760
丁二烯-2	g	30	30	30	40	30	40
异戊二烯	g	10	10	10	0	10	0
吡啶	mg	428	428	428	428	428	428
正丁基锂	mg	322	322	322	322	322	322
四氯化锡	mg	52.4	52.4	193	52.4	0	52.4
甲基三(2-(二甲基氨基)乙氧基)硅烷	g	1.29	1.29	1.29	1.29	1.81	1.29
四氯化硅	mg	213	213	213	213	213	0
脱溶剂的方法		蒸汽凝结 直接脱去法		蒸汽凝结			
蒸汽凝结试验		5	nd	5	5	2	4
苯乙烯含量	%	20	20	20	20	20	20
乙烯基含量	%	61	61	59	62	59	60
偶联效率							
· 基于Sn化合物的4支链结构(C ₄ ^g)	%	21	21	63	18	0	23
· 基于Si化合物的2支链结构以上(C ₂ ^g)	%	22	22	8	25	25	26
· 蒸汽凝结后的2支链结构以上(C ₂ ^g)	%	79	nd	75	78	68	71
· 蒸汽凝固后的偶联效率增加量 ΔC ₂ ^g (C ₂ ^g -C ₂ ^g -C ₂ ^g)	%	35	nd	8	33	43	21
蒸汽凝固、干燥后的 M _v (a)		83	38	71	73	72	77
120℃稀释后的 M _v (b)		65	89	75	83	65	85
Q M _v (b-a)		2	51	4	4	13	8

[0065] [实施例4]

将容积为10L的高压釜用干燥氮气充分置换,加入5500g环己烷,154g四氢呋喃(THF)、200g(1.92mol)苯乙烯、760g(14.05mol)1,3-丁二烯加入至高压釜。将高压釜的温度调节至25℃后,428mg(5.03mmol)吡啶、322mg(5.03mmol)正丁基锂依次直接加入到高压釜并开始聚合。聚合反应隔热升温,最高温度达到91℃。此时,追加40g1,3-丁二烯并进一步聚合5分钟。接着,添加52.4mg(0.201mmol)四氯化锡并反应5分钟。作为分析用,将20ml的聚合溶液从高压釜取出至充分进行了氮置换的容器内,之后稀释进行GPC分析,剩余的进行了蒸汽凝结。接着,将0.861g(4.83mmol)的甲基三乙氧基硅烷加入到高压釜并反应15分钟。根据GPC分析,活性二烯类橡胶与硅烷化合物的摩尔比为1.5。进一步添加213mg(1.26mmol)四氯

化硅并反应5分钟。最后,将2,6-二叔丁基对甲酚加入到聚合溶液中。将该溶液通过蒸汽凝结法进行脱溶剂,在110°C下用辊干燥,该橡胶作4为(实施例)。表2中汇总了分析结果。

[0066] [实施例5]

除了将实施例4中的苯乙烯的量增加至250g,初始1,3-丁二烯减量至710g,未使用哌啶之外,与实施例4同样地制造了改性溶液聚合二乙烯类橡胶。分析结果示于表2。制造中未见较大差异。

[0067] [实施例6]

除了代替实施例4的甲基三乙氧基硅烷使用等摩尔的(N,N-二甲基-3-氨基丙基)三乙氧基硅烷之外,与实施例4同样地制造了改性溶液聚合二乙烯类橡胶。分析结果示于表2。制造中未见较大差异。

[0068] [实施例7]

除了未使用实施例6中添加硅烷化合物后的四氯化硅之外,与实施例6同样地制造了改性溶液聚合二乙烯类橡胶。分析结果示于表2。蒸汽凝结试验稍微变差,但其他制造中未见明显差异。

[0069] [比较例4]

除了未使用实施例6中的聚合引发剂成分的哌啶和聚合后添加四氯化锡、硅烷化合物后的四氯化硅之外,与实施例6同样地制造了改性溶液聚合二乙烯类橡胶。分析结果示于表2。蒸汽凝结试验变差,储存稳定性严重恶化。

【表2】

表2改性溶液聚合二烯类橡胶的分析结果结果

	单位	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例4
苯乙烯	g	300	250	300	300	300
丁二烯-1	g	780	710	780	780	780
丁二烯-2	g	40	40	40	40	40
异戊二烯	g	0	0	0	0	0
哌啶	mg	428	0	428	428	0
正丁基锂	mg	322	322	322	322	322
四氯化锡	mg	52.4	52.4	52.4	52.4	0
硅烷化合物		甲基三乙氧基硅烷 (N,N-二甲基-3-氨基丙基)三乙氧基硅烷				
硅烷化合物的添加量	g	0.891	0.748	1.05	1.05	1.05
四氯化硅	mg	213	213	213	0	0
脱溶剂的方法		蒸汽-1,1,2,2-四氯乙烷				
蒸汽凝结试验		5	5	5	4	2
苯乙烯含量	%	20	25	20	20	21
乙烯基含量	%	61	59	62	60	59
偶联效率	%	21	25	22	23	0
- 基于Sn化合物的4支链结构(C ₄)	%	22	23	25	28	25
- 基于Si化合物的2支链结构以上(C ₂)	%	80	77	70	71	61
- 蒸汽凝结后的偶联效率增加量 ΔC ₂ (C ₂ -C ₄ -C ₄)	%	37	29	23	20	38
蒸汽凝结、干燥后的MV (a)		85	78	76	72	56
130°C下辊炼后的MV (b)		88	82	78	79	76
ΔMV (b-a)		1	4	2	7	22

[0070] [实施例8~实施例14以及比较例5~比较例7]

将在实施例1~7和比较例2~4中制得的改性溶液聚合二烯类橡胶根据表3的硫化物性混合处方进行配制,并评价了硫化物性。评估结果示于表4。在、比较例1中,储存稳定性非

常差,工业性的可能性低,所以省略物性的评价。

表4显示了混合MV、拉伸强度、切割时延伸、 M_{300}/M_{100} 的模量比、阿克隆耐磨损性,动态粘弹性试验结果。指数表示的物性值比较例5表示为100,各项目的数值越大物性越好。

作为补强性标准的模量比较大,混合MV的值越低越好。在比较例5中,混合MV低,模量比小,认为与二氧化硅的补强性低,硫化特性不佳。

与二氧化硅的补强性越高,拉伸强度越大,这与阿克隆耐磨损性高度相关。

$\text{Tan}\delta$ (0°C) 主要由二烯类橡胶的苯乙烯含量和乙烯基结构控制,本发明中制得的二烯类橡胶均没有任何显著差异。

$\text{Tan}\delta$ (60°C) 受到与二氧化硅的补强性和二氧化硅的分散性的影响,补强性高、分散性越好,数值越大。

根据这些物性评价结果等,本发明的改性溶液聚合二烯类橡胶具有良好的生产性,储存稳定性高并且硫化物性良好。

【表3】

表3硫化物性混合处方

混合处方		phr
橡胶		100
二氧化硅		70
硅烷偶联剂	Si69	6
聚乙二醇	PEG4000	4
碳黑	N339	4
芳香族油		10
锌白		3
硬脂酸		2
抗氧化剂	6C	1
硫化促进剂	D	0.5
硫化促进剂	CZ	2.5
硫		1.5
合计		204.5

Cf-1) phr;每100份橡胶

Cf-2) Si69;双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物

Cf-3) PEG4000;聚乙二醇4000

Cf-4) 6C;N-苯基-N'-(1,3-二甲基丁基)对苯基二胺

Cf-5) D;N,N'-二苯基胍

Cf-6) CZ;N-环己基-2-苯并噻唑磺胺

【表4】

