

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6633774号
(P6633774)

(45) 発行日 令和2年1月22日(2020.1.22)

(24) 登録日 令和1年12月20日(2019.12.20)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 8/42 (2006.01) C O 8 F 8/42

請求項の数 13 (全 22 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2018-552625 (P2018-552625) (86) (22) 出願日 平成29年10月18日 (2017.10.18) (65) 公表番号 特表2019-501272 (P2019-501272A) (43) 公表日 平成31年1月17日 (2019.1.17) (86) 国際出願番号 PCT/KR2017/011554 (87) 国際公開番号 W02018/088711 (87) 国際公開日 平成30年5月17日 (2018.5.17) 審査請求日 平成30年6月27日 (2018.6.27) (31) 優先権主張番号 10-2016-0151387 (32) 優先日 平成28年11月14日 (2016.11.14) (33) 優先権主張国・地域又は機関 韓国 (KR)</p>	<p>(73) 特許権者 500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128 (74) 代理人 110000040 特許業務法人池内アンドパートナーズ (72) 発明者 ソン、キーソク 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ -ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ ・パーク 審査官 松元 洋</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性共役ジエン系重合体およびその製造方法

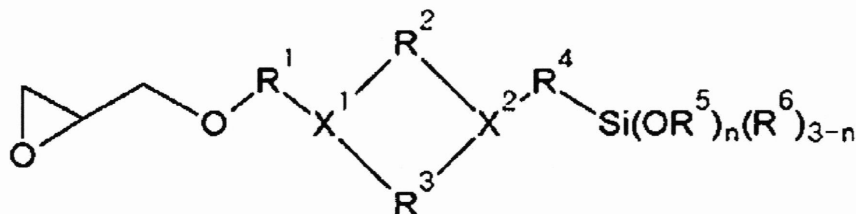
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

共役ジエン系単量体由来の繰り返し単位を含み、かつ、一方の末端に、下記化学式1で表される化合物を含む変性剤由来の官能基を含む、変性共役ジエン系重合体。

【化16】

[化学式1]



(前記化学式1中、
nは3であり、

X¹およびX²は、それぞれ独立して、N原子またはCR⁷であって、X¹およびX²の必ず1つ以上はN原子であり、

R¹~R⁴は、それぞれ独立して、炭素数1~30の2価の炭化水素基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含む炭素数1~30のへ

テロアルキレン基であり、

R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、炭素数1～30の1価の炭化水素基、N、O、およびS原子からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロアルキル基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロ環基であり、

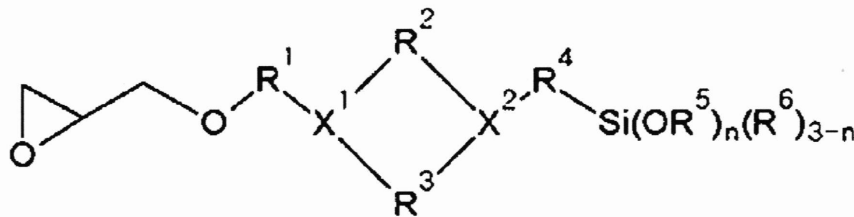
R^7 は、水素原子、炭素数1～30の1価の炭化水素基、N、O、およびS原子からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロアルキル基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロ環基である。))

【請求項2】

共役ジエン系単量体由来の繰り返し単位を含み、かつ、一方の末端に、下記化学式1で表される化合物を含み、かつ、他方の末端に、下記化学式2で表される化合物を含む変性開始剤由来の官能基を含む、変性共役ジエン系重合体。

【化17】

[化学式1]



(前記化学式1中、

n は3であり、

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、N原子またはCR⁷であって、 X^1 および X^2 の必ず1つ以上はN原子であり、

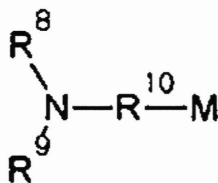
R^1 ～ R^4 は、それぞれ独立して、炭素数1～30の2価の炭化水素基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロアルキレン基であり、

R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、炭素数1～30の1価の炭化水素基、N、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロアルキル基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロ環基であり、

R^7 は、水素原子、炭素数1～30の1価の炭化水素基、N、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロアルキル基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロ環基であり、

【化18】

[化学式2]



前記化学式2中、

R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20の

10

20

30

40

50

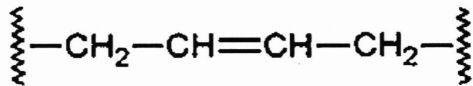
シクロアルキル基、および炭素数5～20のアラルキル基からなる群から選択される1種であるか、R⁸およびR⁹が互いに結合し、隣接したN原子とともに炭素数5～20の飽和または不飽和の環状構造を形成し、前記R⁸およびR⁹が環状構造を形成する場合、分岐構造を有してもよく、

R¹⁰は、単結合、炭素数1～20のアルキレン基、または下記式3～5からなる群から選択される1種の連結基であり、

Mはアルカリ金属である。)

【化19】

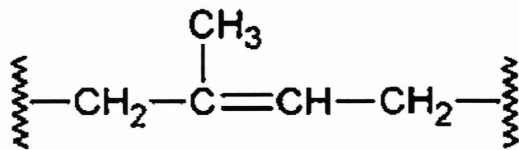
[化学式3]



10

【化20】

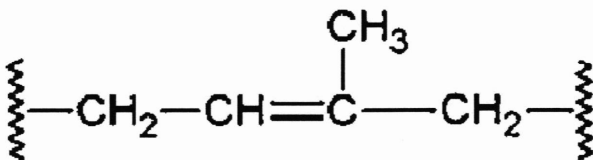
[化学式4]



20

【化21】

[化学式5]



30

【請求項3】

前記変性共役ジエン系重合体は、芳香族ビニル単量体由来の繰り返し単位をさらに含む、請求項1または2に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項4】

前記化学式1中、

X¹およびX²はN原子であり、

R¹～R⁴は、それぞれ独立して、炭素数1～10の2価の炭化水素基であり、

R⁵およびR⁶は、それぞれ独立して、炭素数1～10の1価の炭化水素基である、請求項1～3のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。

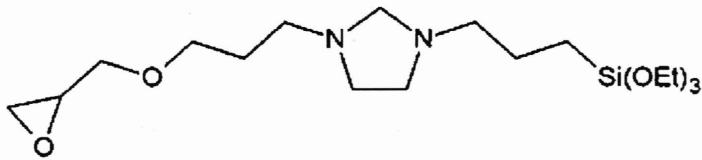
40

【請求項5】

前記化学式1で表される化合物が、下記化学式1-1または1-2で表される化合物である、請求項1～4のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。

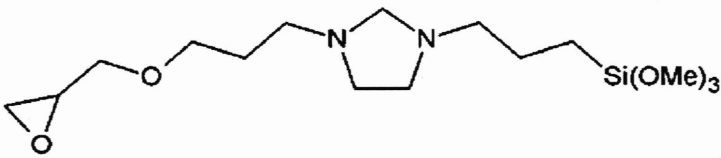
【化 2 2】

[化学式 1 - 1]



【化 2 3】

[化学式 1 - 2]



(前記化学式 1 - 1 および 1 - 2 中、Me はメチル基であり、Et はエチル基である。)

【請求項 6】

前記変性共役ジエン系重合体は、数平均分子量 (M_n) が $10,000 \text{ g/mol} \sim 2,000,000 \text{ g/mol}$ である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 7】

分子量分布 (M_w / M_n) が $1 \sim 5$ である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。

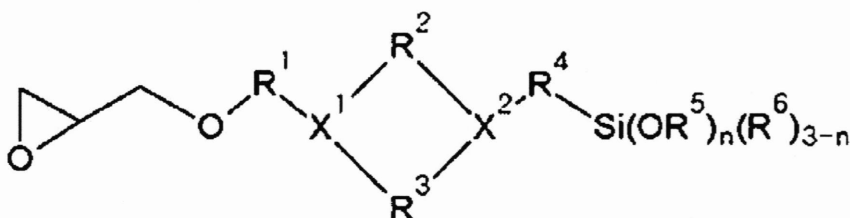
【請求項 8】

有機金属化合物を含む炭化水素溶媒中で、共役ジエン系単量体、または芳香族ビニル系単量体および共役ジエン系単量体を重合することで、有機金属が結合された活性重合体を製造するステップ (S1) と、

前記活性重合体と、下記化学式 1 で表される化合物を含む変性剤とを反応させるステップ (S2) と、を含む、変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【化 2 4】

[化学式 1]



(前記化学式 1 中、
 n は 3 であり、

X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、N 原子または C R⁷ であって、 X^1 および X^2 の必ず 1 つ以上は N 原子であり、

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、炭素数 $1 \sim 30$ の 2 価の炭化水素基、または N、O、および S 原子からなる群から選択される 1 種以上のヘテロ原子を含む炭素数 $1 \sim 30$ のヘテロアルキレン基であり、

10

20

30

40

50

R⁵およびR⁶は、それぞれ独立して、炭素数1～30の1価の炭化水素基、N、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロアルキル基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロ環基であり、

R⁷は、水素原子、炭素数1～30の1価の炭化水素基、N、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロアルキル基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロ環基である。)

【請求項9】

前記有機金属化合物は、単量体の総量100gを基準として、0.01mmol～10mmolで用いられる、請求項8に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項10】

前記有機金属化合物が、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、nブチルリチウム、sブチルリチウム、tブチルリチウム、ヘキシルリチウム、nデシルリチウム、tオクチルリチウム、フェニルリチウム、1ナフチルリチウム、nエイコシルリチウム、4ブチルフェニルリチウム、4トリルリチウム、シクロヘキシルリチウム、3,5ジnヘブチルシクロヘキシルリチウム、4シクロペンチルリチウム、ナフチルナトリウム、ナフチルカリウム、リチウムアルコキシド、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、リチウムスルホネート、ナトリウムスルホネート、カリウムスルホネート、リチウムアミド、ナトリウムアミド、カリウムアミド、およびリチウムイソプロピルアミドからなる群から選択される1つ以上である、請求項8または9に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項11】

前記(S1)ステップにおける重合は、極性添加剤を含んで行う、請求項8～10のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項12】

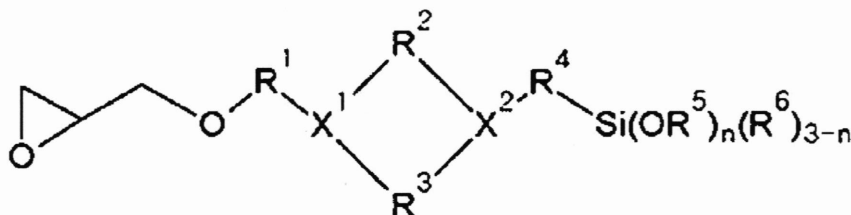
前記極性添加剤が、テトラヒドロフラン、ジテトラヒドロフリルプロパン、ジエチルエーテル、シクロアミルエーテル、ジプロピルエーテル、エチレンジメチルエーテル、ジエチルグリコール、ジメチルエーテル、3級ブトキシエトキシエタン、ビス(3ジメチルアミノエチル)エーテル、(ジメチルアミノエチル)エチルエーテル、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、およびテトラメチルエチレンジアミンからなる群から選択される1つ以上である、請求項11に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項13】

下記化学式1で表される化合物を含む変性剤。

【化25】

[化学式1]



(前記化学式1中、

nは3であり、

X¹およびX²は、それぞれ独立して、N原子またはC R⁷であって、X¹およびX²の必ず1つ以上はN原子であり、

R¹～R⁴は、それぞれ独立して、炭素数1～30の2価の炭化水素基、またはN、O、

10

20

30

40

50

およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1~30のヘテロアルキレン基であり、

R⁵およびR⁶は、それぞれ独立して、炭素数1~30の1価の炭化水素基、N、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1~30のヘテロアルキル基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1~30のヘテロ環基であり、

R⁷は、水素原子、炭素数1~30の1価の炭化水素基、N、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1~30のヘテロアルキル基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1~30のヘテロ環基である。) 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2016年11月14日付けの韓国特許出願第10 2016 01513 87号に基づく優先権の利益を主張し、該当韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は、本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、変性剤に関し、より詳細には、ゴム重合体および無機充填剤との相互作用に優れた変性剤およびその製造方法、並びに、前記変性剤に由来の官能基を含むことで、加工性に優れるとともに、引張強度、耐磨耗性、およびウェットグリップ性に優れた変性共役ジエン系重合体に関する。 20

【背景技術】

【0003】

近年、自動車に対する低燃費化の要求に伴い、タイヤ用ゴム材料として、転がり抵抗が少なく、耐磨耗性、引張特性に優れるとともに、ウェットグリップ性で代表される調整安定性も兼備した共役ジエン系重合体が求められている。

【0004】

タイヤの転がり抵抗を減少させるための方法としては、加硫ゴムのヒステリシス損を小さくする方法が挙げられ、かかる加硫ゴムの評価指標としては、50 ~ 80 の反発弾性、tan δ、グッドリッチ発熱などが用いられている。すなわち、前記温度での反発弾性が大きいか、tan δ またはグッドリッチ発熱が小さいゴム材料が好ましい。 30

【0005】

ヒステリシス損の小さいゴム材料としては、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、またはポリブタジエンゴムなどが知られているが、これらは、ウェットグリップ性が小さいという問題がある。そこで、近年、スチレン-ブタジエンゴム(以下、SBRという)またはブタジエンゴム(以下、BRという)などの共役ジエン系重合体または共重合体が乳化重合や溶液重合により製造され、タイヤ用ゴムとして用いられている。中でも、乳化重合に比べて溶液重合が有する最も大きい利点は、ゴムの物性を規定するビニル構造の含量およびスチレンの含量を任意に調節することができ、カップリング(coupling)や変性(modification)などによって分子量および物性などが調節可能であるという点である。したがって、最終的に製造されたSBRやBRの構造の変化が容易であるとともに、鎖末端の結合や変性によって鎖末端の動きを減少させ、シリカまたはカーボンブラックなどの充填剤との結合力を増加させることができるため、溶液重合によるSBRがタイヤ用ゴム材料として多く用いられている。 40

【0006】

かかる溶液重合によるSBRがタイヤ用ゴム材料として用いられる場合、前記SBR中のビニルの含量を増加させることで、ゴムのガラス転移温度を上昇させることにより、走行抵抗および制動力などのようなタイヤに要求される物性を調節することができるだけでなく、ガラス転移温度を適切に調節することで、燃料消費を低減することができる。前記溶液重合によるSBRは、アニオン重合開始剤を用いて製造し、形成された重合体の鎖末 50

端を種々の変性剤を用いて結合させるか、変性させて用いている。例えば、米国特許第4,397,994号には、一官能性開始剤であるアルキルリチウムを用いて、非極性溶媒下でスチレン-ブタジエンを重合することで得られた重合体の鎖末端の活性アニオンを、スズ化合物などの結合剤を用いて結合させた技術が提示されている。

【0007】

一方、タイヤトレッドの補強性充填剤としてカーボンブラックおよびシリカなどが用いられているが、補強性充填剤としてシリカを用いる場合、低ヒステリシス損およびウェットグリップ性が向上するという利点がある。しかし、疎水性表面のカーボンブラックに比べて親水性表面のシリカは、ゴムとの親和性が低いため、分散性が悪いという欠点を有する。したがって、分散性を改善させるか、シリカとゴムとを結合させるために別のシランカップリング剤を用いる必要がある。そこで、ゴム分子の末端部に、シリカとの親和性や反応性を有する官能基を導入する方案が行われているが、その効果が十分ではない状況である。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記の従来技術の問題点を解決するためになされたものであって、無機充填剤と配合時に優れた相互作用を有する変性剤によって変性されることで、加工性に優れるとともに、引張強度、耐磨耗性、およびウェットグリップ性に優れた変性共役ジエン系重合体およびその製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

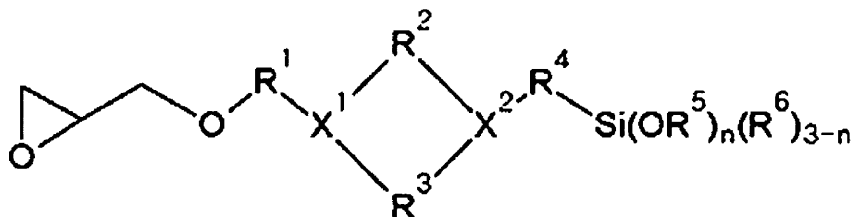
【0009】

上記の課題を解決するための本発明の一実施形態によると、本発明は、下記化学式1で表される化合物を含む変性剤由来の官能基を含む変性共役ジエン系重合体を提供する。

【0010】

【化1】

[化学式1]



30

【0011】

前記化学式1中、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、N原子またはCR⁷であって、 X^1 および X^2 の必ず1つ以上はN原子であり、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、炭素数1~30の2価の炭化水素基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1~30のヘテロアルキレン基であってもよく、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、炭素数1~30の1価の炭化水素基、N、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1~30のヘテロアルキル基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1~30のヘテロ環基であってもよく、 R^7 は、水素原子、炭素数1~30の1価の炭化水素基、N、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1~30のヘテロアルキル基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1~30のヘテロ環基であってもよい。

40

【0012】

また、本発明は、有機金属化合物を含む炭化水素溶媒中で、共役ジエン系単量体、または共役ジエン系単量体および芳香族ビニル単量体を重合させることで、活性重合体を製造

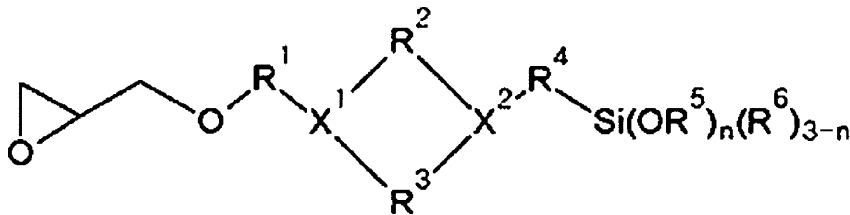
50

するステップ(S1)と、前記(S1)ステップで製造した活性重合体と、下記化学式1で表される化合物を含む変性剤とを反応またはカップリングさせるステップ(S2)と、を含む、変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供する。

【0013】

【化2】

[化学式1]



10

【0014】

前記化学式1中、各置換基についての定義は、上述の定義のとおりである。

【0015】

また、本発明は、前記化学式1で表される化合物を含む変性剤を提供する。

【発明の効果】

【0016】

本発明によって、無機充填剤と配合時に優れた相互作用を有する変性剤を用いて共役ジエン系重合体を変性させる場合、重合体の一方の末端に前記変性剤由来の官能基を含むことで、重合体と無機充填剤との相互作用に優れた変性共役ジエン系重合体の製造が可能であり、このように製造された変性共役ジエン系重合体は、加工性に優れるとともに、引張強度、耐磨耗性、およびウェットグリップ性に優れる効果がある。

20

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明が容易に理解されるように、本発明をより詳細に説明する。

【0018】

本発明の説明および請求の範囲で用いられている用語や単語は、通常もしくは辞書的な意味に限定して解釈してはならず、発明者らは、自分の発明を最善の方法で説明するために、用語の概念を適切に定義することができるという原則に則って、本発明の技術的思想に合致する意味と概念で解釈すべきである。

30

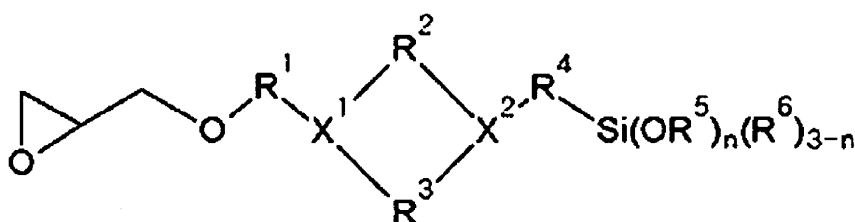
【0019】

本発明による変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン系単量体由来の繰り返し単位を含み、一方の末端に、下記化学式1で表される化合物を含む変性剤由来の官能基を含んでもよい。

【0020】

【化3】

[化学式1]



40

【0021】

前記化学式1中、X¹およびX²は、それぞれ独立して、N原子またはCR⁷であって、

50

X^1 および X^2 の必ず1つ以上はN原子であり、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、炭素数1～30の2価の炭化水素基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロアルキレン基であってもよく、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、炭素数1～30の1価の炭化水素基、N、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロアルキル基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロ環基であってもよく、 R^7 は、水素原子、炭素数1～30の1価の炭化水素基、N、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロアルキル基、またはN、O、およびS原子からなる群から選択される1種以上のヘテロ原子を含む炭素数1～30のヘテロ環基であってもよい。

10

【0022】

具体例として、前記化学式1中、 X^1 および X^2 はN原子であってもよく、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、炭素数1～10の2価の炭化水素基であってもよく、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、炭素数1～10の1価の炭化水素基であってもよい。

【0023】

本発明において、用語「1価の炭化水素基」は、1価のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、不飽和結合を1つ以上含むシクロアルキル基およびアリール基などの、炭素と水素が結合された1価の原子団を意味し得る。

【0024】

本発明において、用語「2価の炭化水素基」は、2価のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、不飽和結合を1つ以上含むシクロアルキレン基およびアリーレン基などの、炭素と水素が結合された2価の原子団を意味し得る。

20

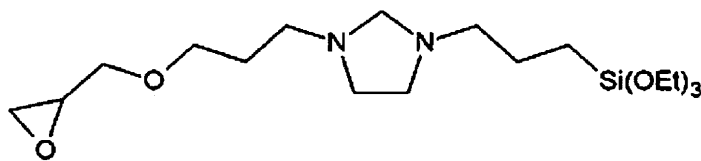
【0025】

本発明の一実施形態によると、前記化学式1で表される化合物は、下記化学式1-1または1-2で表される化合物であってもよい。

【0026】

【化4】

[化学式1-1]

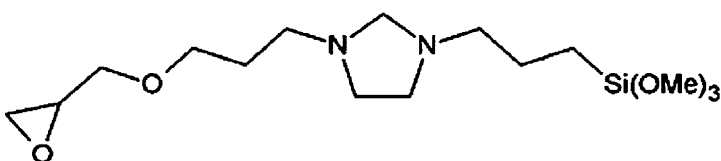


30

【0027】

【化5】

[化学式1-2]



40

【0028】

前記化学式1-1および1-2中、Meはメチル基であり、Etはエチル基である。

【0029】

一方、前記変性共役ジエン系重合体は、前記化学式1で表される化合物を含む変性剤由来の官能基を含む一方の末端の他に、他方の末端に、下記化学式2で表される化合物を含

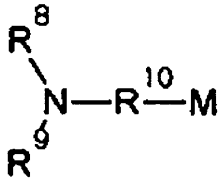
50

む変性開始剤由来の官能基を含んでもよい。

【0030】

【化6】

[化学式2]



10

【0031】

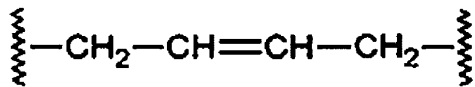
前記化学式2中、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、および炭素数5~20のアラルキル基からなる群から選択される1種であるか、 R^8 および R^9 が互いに結合し、隣接したN原子とともに炭素数5~20の飽和または不飽和の環状構造を形成してもよく、前記 R^8 および R^9 が環状構造を形成する場合、分岐構造を有してもよく、 R^{10} は、単結合、炭素数1~20のアルキレン基、または下記式3~5からなる群から選択される1種の連結基であってもよく、Mはアルカリ金属であってもよい。

20

【0032】

【化7】

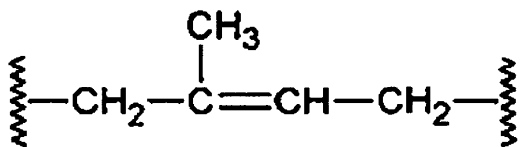
[化学式3]



【0033】

【化8】

[化学式4]

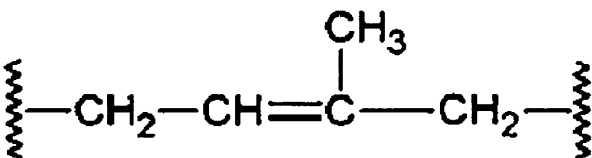


30

【0034】

【化9】

[化学式5]



40

【0035】

50

具体例として、前記化学式 2 中、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 14 のシクロアルキル基、および炭素数 5 ~ 20 のアラルキル基からなる群から選択される 1 種であってもよく、 R^{10} は、単結合、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、または前記式 3 ~ 5 からなる群から選択される 1 種の連結基であってもよく、M はアルカリ金属であってもよい。

【0036】

さらに具体例として、前記化学式 2 中、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、シクロプロピル、シクロヘキシル、3-フェニルプロピル、イソブチル、デシル、ヘプチル、またはフェニルであってもよく、 R^{10} は、単結合、炭素数 2 ~ 16 のアルキレン基、または前記式 3 ~ 5 からなる群から選択される 1 種の連結基であってもよく、M は Li であってもよい。

10

【0037】

前記化学式 2 で表される化合物を含む変性開始剤由来の官能基は、共役ジエン系重合体の重合を開始するための重合開始剤として変性開始剤を用いる場合、重合開始部位に該当する共役ジエン系重合体の一方の末端に位置した重合体中の官能基を意味し、共役ジエン系重合体の分散性、加工性を改善するとともに、転がり抵抗性およびウェットグリップ性などの機械的物性を向上させる効果がある。

【0038】

前記共役ジエン系単量体由来の繰り返し単位は、共役ジエン系単量体が重合時に成す繰り返し単位を意味し得る。前記共役ジエン系単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ピペリレン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、イソプレン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、および2-ハロ-1,3-ブタジエン（ハロは、ハロゲン原子を意味する）からなる群から選択される 1 種以上が挙げられる。

20

【0039】

一方、前記変性共役ジエン系共重合体は、例えば、前記共役ジエン系単量体由来の繰り返し単位とともに、芳香族ビニル系単量体由来の繰り返し単位をさらに含む共重合体であってもよい。

【0040】

前記芳香族ビニル系単量体由来の繰り返し単位は、芳香族ビニル単量体が重合時に成す繰り返し単位を意味し得る。前記芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、1-ビニルナフタレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-(p-メチルフェニル)スチレン、および1-ビニル-5-ヘキシルナフタレンからなる群から選択される 1 種以上が挙げられる。

30

【0041】

前記変性共役ジエン系重合体が芳香族ビニル単量体由来の繰り返し単位を含む共重合体である場合、前記変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン系単量体由来の繰り返し単位を 50 ~ 95 重量%、55 ~ 90 重量%、もしくは 60 ~ 90 重量%で含み、芳香族ビニル単量体由来の繰り返し単位を 5 ~ 50 重量%、10 ~ 45 重量%、もしくは 10 ~ 40 重量%で含んでもよく、この範囲内である場合、転がり抵抗性、ウェットグリップ性、および耐磨耗性に優れる効果がある。

40

【0042】

本発明の一実施形態によると、前記共重合体はランダム共重合体であってもよい。この場合、各物性間のバランスに優れる効果がある。前記ランダム共重合体は、共重合体を成す繰り返し単位が無秩序に配列されたものを意味し得る。

【0043】

本発明の一実施形態による前記変性共役ジエン系重合体は、数平均分子量 (M_n) が 10,000 g/mol ~ 2,000,000 g/mol、50,000 g/mol ~ 1,000,000 g/mol、100,000 g/mol ~ 500,000 g/mol、ま

50

たは200,000g/mol~300,000g/molであってもよく、重量平均分子量(Mw)が10,000g/mol~5,000,000g/mol、100,000g/mol~3,000,000g/mol、500,000g/mol~2,000,000g/mol、または800,000g/mol~1,000,000g/molであってもよい。この範囲内である場合、転がり抵抗性およびウェットグリップ性に優れる効果がある。さらに他の例として、前記変性共役ジエン系重合体は、分子量分布(Mw/Mn)が1~5、1.5~3、または2~2.5であってもよく、この範囲内である場合、物性間の物性バランスに優れる効果がある。

【0044】

さらに他の例として、前記変性共役ジエン系重合体は、100 でのムーニー粘度(Mooney viscosity)が40~110、50~100、または70~80であってもよい。この範囲内である場合、加工性および生産性に優れる効果がある。

【0045】

また、前記変性共役ジエン系重合体は、ビニルの含量が5重量%以上、10重量%以上、または10重量%~50重量%であってもよく、この範囲内である場合、ガラス転移温度が適切な範囲に調節されることができ、転がり抵抗性、ウェットグリップ性、および低燃費性に優れる効果がある。ここで、前記ビニルの含量は、ビニル基を有する単量体と芳香族ビニル系単量体からなる共役ジエン系共重合体100重量%に対する、1,4 添加ではなく1,2 添加の共役ジエン系単量体の含量を意味し得る。

【0046】

一方、本発明において、用語「由来の繰返し単位」および「由来の官能基」とは、ある物質に起因する成分、構造、またはその物質自体を意味し得る。

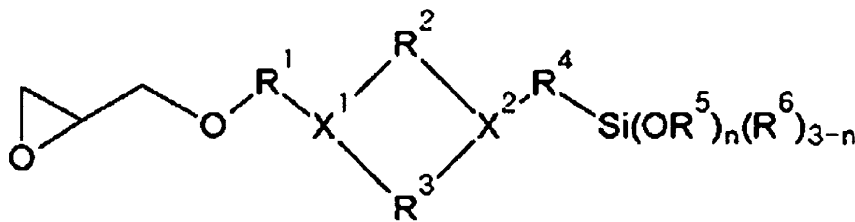
【0047】

本発明による変性共役ジエン系重合体の製造方法は、有機金属化合物を含む炭化水素溶媒中で、共役ジエン系単量体、または芳香族ビニル系単量体および共役ジエン系単量体を重合することで、有機金属が結合された活性重合体を製造するステップ(S1)と、前記活性重合体と、下記化学式1で表される化合物を含む変性剤とを反応させるステップ(S2)と、を含んでもよい。

【0048】

【化10】

[化学式1]



【0049】

前記化学式1の各置換基についての定義は、上述の定義のとおりである。

【0050】

前記炭化水素溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、n ペンタン、n ヘキサン、n ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼン、およびキシレンからなる群から選択される1種以上が挙げられる。

【0051】

本発明の一実施形態によると、前記化学式1で表される化合物は、単量体の総100gを基準として、0.01mmol~10mmolの量で用いてもよい。

【0052】

本発明の一実施形態によると、前記有機金属化合物は、単量体の総100gを基準とし

10

20

30

40

50

て、0.01 mmol ~ 10 mmol、0.05 mmol ~ 5 mmol、0.1 mmol ~ 2 mmol、または0.1 mmol ~ 1 mmol で用いてもよい。

【0053】

前記有機金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、n-デシルリチウム、t-オクチルリチウム、フェニルリチウム、1-ナフチルリチウム、n-エイコシルリチウム、4-ブチルフェニルリチウム、4-トリルリチウム、シクロヘキシルリチウム、3,5-ジ-n-ヘプチルシクロヘキシルリチウム、4-シクロペンチルリチウム、ナフチルナトリウム、ナフチルカリウム、リチウムアルコキシド、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、リチウムスルホネート、ナトリウムスルホネート、カリウムスルホネート、リチウムアミド、ナトリウムアミド、カリウムアミド、およびリチウムイソプロピルアミドからなる群から選択される1種以上が挙げられる。

10

【0054】

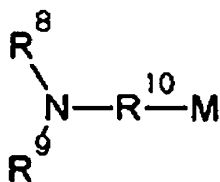
また、前記有機金属化合物に代えて、下記化学式2で表される化合物を含む変性開始剤を用いてもよく、この場合、製造される変性共役ジエン系重合体の両末端が両方とも変性され、無機充填剤との親和力が極大化される効果がある。

【0055】

【化11】

[化学式2]

20



【0056】

前記化学式2中、各置換基についての定義は、上述の定義のとおりである。

30

【0057】

一方、前記(S1)ステップにおける重合は、極性添加剤を含んで行うことができ、前記極性添加剤は、単量体の総100gを基準として、0.001g ~ 50g、0.001g ~ 10g、または0.005g ~ 0.1gで添加してもよい。また、前記極性添加剤としては、テトラヒドロフラン、ジテトラヒドロフリルプロパン、ジエチルエーテル、シクロアミルエーテル、ジプロピルエーテル、エチレンメチルエーテル、エチレンジメチルエーテル、ジエチルグリコール、ジメチルエーテル、3級ブトキシエトキシエタン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、(ジメチルアミノエチル)エチルエーテル、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、およびテトラメチルエチレンジアミンからなる群から選択される1種以上が挙げられ、好ましくは、トリエチルアミンまたはテトラメチルエチレンジアミンであり、前記アミノシラン系化合物の製造時に投入される極性添加剤と同一でも異なってもよい。前記極性添加剤を含む場合、共役ジエン系単量体、または共役ジエン系単量体および芳香族ビニル系単量体を共重合させる際に、それらの反応速度の差を補完することにより、ランダム共重合体が容易に形成されるように誘導する効果がある。

40

【0058】

前記(S1)ステップにおける重合は、例えば、アニオン重合であってもよく、具体例として、アニオンによる成長重合反応によって重合末端にアニオン活性部位を有するリビングアニオン重合であってもよい。また、前記(S1)ステップにおける重合は、昇温重合、等温重合、または定温重合(断熱重合)であってもよい。前記定温重合は、有機金属

50

化合物を投入した後に任意に熱を加えず、その自体の反応熱で重合させるステップを含む重合方法を意味し、前記昇温重合は、前記有機金属化合物を投入した後に任意に熱を加えて温度を増加させる重合方法を意味し、前記等温重合は、前記有機金属化合物を投入した後に熱を加えて熱を増加させたり、熱を奪うことで、重合物の温度を一定に維持する重合方法を意味し得る。また、前記(S1)ステップにおける重合は、例えば、 $-20 \sim 200$ 、 $0 \sim 150$ 、または $10 \sim 120$ の温度範囲で行ってもよい。

【0059】

前記(S1)ステップにより製造された活性重合体は、重合体アニオンと有機金属カチオンが結合された重合体を意味し得る。

【0060】

本発明の一実施形態によると、前記化学式1で表される化合物を含む変性剤と有機金属化合物とのモル比は、 $1:0.1 \sim 1:10$ であってもよく、この範囲内である場合、最適性能の変性反応を行うことができ、高変性率の共役ジエン系重合体を得ることができる。

【0061】

前記(S2)ステップにおける反応は、活性重合体に前記変性剤由来の官能基を導入させるための変性反応であって、 $0 \sim 90$ で1分～5時間反応を行うことができる。

【0062】

また、本発明の一実施形態によると、前記変性共役ジエン系重合体の製造方法は、回分式(バッチ式)、または1種以上の反応器を含む連続式重合方法により行うことができる。

【0063】

前記変性共役ジエン系重合体の製造方法は、例えば、本発明の前記(S2)ステップの後に、必要に応じて、溶媒および未反応の単量体の回収および乾燥の1つ以上のステップをさらに含んでもよい。

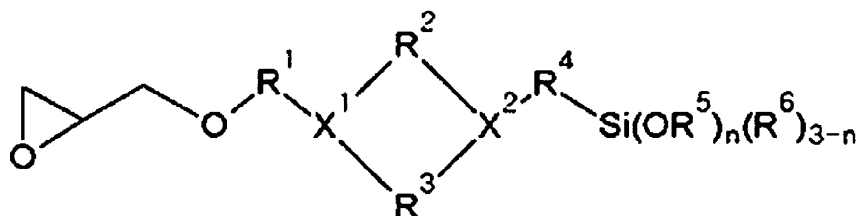
【0064】

本発明による変性剤は、下記化学式1で表される化合物を含んでもよい。

【0065】

【化12】

[化学式1]



【0066】

前記化学式1中、各置換基についての定義は、上述の定義のとおりである。

【0067】

本発明の変性剤は、分子中にグリシドール基を含有する化合物を含むことで、無機充填剤、特に、シリカ系充填剤との相互作用に優れるため、前記変性剤によって変性された重合体と充填剤との分散力が増大される効果がある。

【0068】

本発明によると、前記変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物が提供される。

【0069】

前記ゴム組成物は、前記変性共役ジエン系重合体を 0.1 重量%以上、 10 重量%～ 100 重量%、または 20 重量%～ 90 重量%の量で含んでもよい。この範囲内である場合、引張強度、耐磨耗性などの機械的物性に優れるとともに、各物性間のバランスに優れる

10

20

30

40

50

効果がある。

【0070】

また、前記ゴム組成物は、前記変性共役ジエン系重合体の他に、必要に応じて、他のゴム成分をさらに含んでもよい。この際、前記ゴム成分は、ゴム組成物の総重量に対して90重量%以下の含量で含まれてもよい。具体例として、前記他のゴム成分は、前記変性共役ジエン系重合体100重量部に対して1重量部～900重量部で含まれてもよい。

【0071】

前記ゴム成分は、例えば、天然ゴムまたは合成ゴムであってもよく、具体例として、シス1,4ポリイソプレンを含む天然ゴム(NR)；前記一般的な天然ゴムを変性または精製した、エポキシ化天然ゴム(ENR)、脱蛋白天然ゴム(DPNR)、水素化天然ゴムなどの変性天然ゴム；スチレンブタジエン共重合体(SBR)、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)、ブチルゴム(IIR)、エチレンプロピレン共重合体、ポリイソブチレンコイソプレン、ネオプレン、ポリ(エチレンコプロピレン)、ポリ(スチレンコブタジエン)、ポリ(スチレンコイソプレン)、ポリ(スチレンコイソブチレンコブタジエン)、ポリ(イソブチレンコブタジエン)、ポリ(エチレンコプロピレンコジエン)、ポリスルフィドゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、エピクロロヒドリンゴム、ハロゲン化ブチルゴムなどのような合成ゴムであってもよく、これらのうち何れか1つまたは2つ以上の混合物が使用可能である。

【0072】

前記ゴム組成物は、例えば、本発明の変性共役ジエン系重合体100重量部に対して、0.1重量部～200重量部、0.1重量部～150重量部、または10重量部～120重量部の充填剤を含んでもよい。前記充填剤は、例えば、シリカ系充填剤であり、具体例として、湿式シリカ(含水ケイ酸)、乾式シリカ(無水ケイ酸)、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、またはコロイドシリカなどであってもよく、好ましくは、破壊特性の改良効果およびウェットグリップ性(wet grip)の両立効果が最も高い湿式シリカであってもよい。また、前記ゴム組成物は、必要に応じて、カーボンブラック系充填剤をさらに含んでもよい。

【0073】

さらに他の例として、前記充填剤としてシリカが用いられる場合、補強性および低発熱性を改善するために、シランカップリング剤がともに用いられてもよい。具体例として、前記シランカップリング剤として、ビス(3トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、3メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2メルカプトエチルトリメトキシシラン、2メルカプトエチルトリエトキシシラン、3トリメトキシシリルプロピルN,Nジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3トリエトキシシリルプロピルN,Nジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2トリエトキシシリルエチルN,Nジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3トリエトキシシリルプロピルベンゾリルテトラスルフィド、3トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス(3ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、3メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピルN,Nジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、またはジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィドなどが挙げられ、これらのうち何れか1つまたは2つ以上の混合物が使用可能である。好ましくは、補強性の改善効果を考慮すると、ビス(3トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドまたは3トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトテトラスルフィドであってもよい。

【0074】

また、本発明の一実施形態による前記ゴム組成物は、ゴム成分として、活性部位にシリカとの親和性が高い官能基が導入された変性共役ジエン系重合体が用いられているため、シランカップリング剤の配合量が通常の場合よりも低減されることができ、したがって、前記シランカップリング剤は、シリカ100重量部に対して1重量部～20重量部、または5重量部～15重量部で用いられてもよい。この範囲内である場合、カップリング剤としての効果が十分に発揮され、且つゴム成分のゲル化を防止する効果がある。

【0075】

本発明の一実施形態による前記ゴム組成物は、硫黄架橋性であってもよく、加硫剤をさらに含んでもよい。前記加硫剤は、具体的に、硫黄粉末であってもよく、ゴム成分100重量部に対して0.1重量部～10重量部で含まれてもよい。この範囲内である場合、加硫ゴム組成物が必要とする弾性率および強度を確保するとともに、低燃費性に優れる効果がある。

10

【0076】

本発明の一実施形態による前記ゴム組成物は、上記の成分の他に、ゴム工業界で通常用いられる各種添加剤、具体的には、加硫促進剤、プロセス油、可塑剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華(zinc white)、ステアリン酸、熱硬化性樹脂、または熱可塑性樹脂などをさらに含んでもよい。

【0077】

前記加硫促進剤としては、例えば、M(2-メルカプトベンゾチアゾール)、DM(ジベンゾチアジルスルフィド)、CZ(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)などのチアゾール系化合物、もしくはDPG(ジフェニルグアニジン)などのグアニジン系化合物が使用可能であり、ゴム成分100重量部に対して0.1重量部～5重量部で含まれてもよい。

20

【0078】

前記プロセス油は、ゴム組成物中で軟化剤として作用するものであって、例えば、パラフィン系、ナフテン系、または芳香族系化合物であってもよく、引張強度および耐磨耗性を考慮すると芳香族系プロセス油が、ヒステリシス損および低温特性を考慮するとナフテン系またはパラフィン系プロセス油が使用できる。前記プロセス油は、例えば、ゴム成分100重量部に対して100重量部以下の含量で含まれてもよく、この範囲内である場合、加硫ゴムの引張強度、低発熱性(低燃費性)の低下を防止する効果がある。

30

【0079】

前記老化防止剤としては、例えば、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、またはジフェニルアミンとアセトンの高温縮合物などが挙げられる。前記老化防止剤は、ゴム成分100重量部に対して0.1重量部～6重量部で用いられてもよい。

【0080】

本発明の一実施形態による前記ゴム組成物は、前記配合処方に従って、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサーなどの混練機を用いて混練することで得られ、また、成形加工後、加硫工程により、低発熱性および耐磨耗性に優れたゴム組成物が得られることができる。

40

【0081】

これにより、前記ゴム組成物は、タイヤトレッド、アングトレッド、サイドウォール、カーカスコーティングゴム、ベルトコーティングゴム、ビードフィラー、チェーファア、またはビードコーティングゴムなどのタイヤの各部材や、防塵ゴム、ベルトコンベア、ホースなどの各種工業用ゴム製品の製造において有用である。

【0082】

尚、本発明は、前記ゴム組成物を用いて製造されたタイヤを提供する。

【0083】

50

前記タイヤは、タイヤまたはタイヤトレッドを含むことができる。

【0084】

以下、実施例により、本発明をより詳細に説明する。しかし、下記実施例は本発明を例示するためのものにすぎず、これらのみによって本発明の範囲が限定されるものではない。

【0085】

実施例

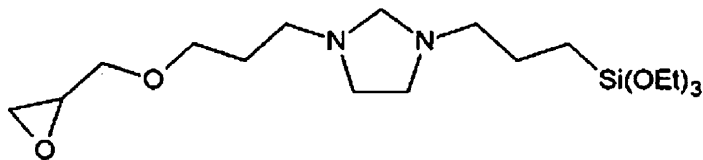
実施例 1

20 Lのオートクレーブ反応器に、スチレン270 g、1,3-ブタジエン710 g、およびノルマルヘキサン5,000 g、極性添加剤としてDTP(2,2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン)0.86 gを入れた後、反応器の内部温度を40℃に昇温した。次に、n-ブチルリチウム10 mmolを反応器に投入し、断熱昇温反応を進行させた。断熱昇温反応が終わってから20分程度経過した後、1,3-ブタジエン20 gを投入して重合体の末端をブタジエンでキャッピング(capping)した。5分後、下記化学式1-1で表される化合物0.5 g(5 mmol)を投入し、15分間反応させた。その後、エタノールを用いて重合反応を停止させ、酸化防止剤であるBHT(butylated hydroxytoluene)がヘキサンに0.3重量%溶解されている溶液45 mlを添加した。その結果として得られた重合物をスチームで加熱された温水に入れ、攪拌して溶媒を除去した後、ロール乾燥して残量の溶媒と水を除去することで、変性共役ジエン系重合体を製造した。このように製造された変性共役ジエン系重合体に対する分析結果は、下記表1に示した。

【0086】

【化13】

[化学式1-1]



【0087】

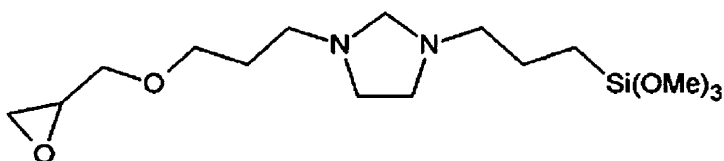
実施例 2

前記実施例1において、前記化学式1-1で表される化合物の代わりに、下記化学式1-2で表される化合物を0.5 g(5 mmol)投入したことを除き、前記実施例1と同様の方法により実施した。

【0088】

【化14】

[化学式1-2]



【0089】

比較例 1

前記実施例1において、前記化学式1-1で表される化合物を投入していないことを除き、前記実施例1と同様の方法により実施した。

【0090】

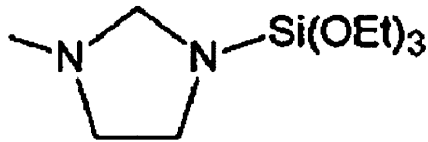
比較例 2

前記実施例 1 において、前記化学式 1 で表される化合物の代わりに、下記化学式 6 で表される化合物を 0.5 g (5 mmol) 投入したことを除き、前記実施例 1 と同様の方法により実施した。

【0091】

【化 15】

[化学式 6]



10

【0092】

実験例

実験例 1

前記実施例および比較例で製造された各変性または未変性の共役ジエン系重合体に対して、重量平均分子量 (M_w 、 $\times 10^3 \text{ g/mol}$)、数平均分子量 (M_n 、 $\times 10^3 \text{ g/mol}$)、分子量分布 (MWD)、およびムーニー粘度 (MV) をそれぞれ測定した。結果を下記表 1 に示した。

20

【0093】

前記重量平均分子量 (M_w 、 $\times 10^3 \text{ g/mol}$)、数平均分子量 (M_n 、 $\times 10^3 \text{ g/mol}$) は GPC (Gel permeation chromatography) 分析により測定し、分子量分布 (MWD、 M_w/M_n) は、測定された前記各分子量から計算して得た。具体的に、前記 GPC としては、PLgel Olexis (Polymer Laboratories 社製) カラム 2 本と PLgel mixed C (Polymer Laboratories 社製) カラム 1 本を組み合わせ使用し、新たに交替したカラムは、何れも mixed bed タイプのカラムを使用した。また、分子量の計算時に、GPC 基準物質 (Standard material) としては PS (polystyrene) を使用して実施した。

30

【0094】

前記ムーニー粘度 (MV、(ML1+4, @100) MU) は、MV 2000 (ALPHA Technologies 社製) により、100 で、Rotor Speed $2 \pm 0.02 \text{ rpm}$ 、Large Rotor を用いて測定した。この際、用いられた試料は、室温 (23 ± 3) で 30 分以上放置した後、 $27 \pm 3 \text{ g}$ を採取してダイキャピティの内部に満たしておき、プラテン (Platen) を作動させて 4 分間測定した。

【0095】

40

【表 1】

区分	実施例		比較例	
	1	2	1	2
Mw	630	620	450	580
Mn	384	390	280	370
MWD	1.42	1.52	1.38	1.55
MV	72	70	58	68

10

【0096】

実験例 2

前記実施例および比較例で製造された各変性または未変性の共役ジエン系共重合体を含むゴム組成物、およびそれから製造された成形品の物性を比較分析するために、引張特性、耐摩耗性、およびウェットグリップ性をそれぞれ測定し、その結果を下記表 3 に示した。

【0097】

1) ゴム試験片の製造

実施例および比較例の各変性または未変性のスチレン-ブタジエン共重合体を原料ゴムとして、下記表 2 に示した配合条件で配合した。表 2 中の原料は、ゴム 100 重量部を基準とした各重量部である。

20

【0098】

【表 2】

区分	原料	含量 (重量部)
第 1 段混練	ゴム	100
	シリカ	70
	カップリング剤	11.2
	プロセス油	33.75
	亜鉛華	3.0
	ステアリン酸	2.0
	酸化防止剤	2.0
	老化防止剤	2.0
	ワックス	1.0
	ゴム促進剤	1.75
第 2 段混練	硫黄	1.5
	加硫促進剤	1.5

30

40

50

【 0 0 9 9 】

具体的に、前記ゴム試験片は、第1段混練および第2段混練を経て混練される。第1段混練では、温度制御装置付きのバンバリーミキサーを用いて、原料ゴム（スチレン ブタジエン共重合体）、充填剤、有機シランカップリング剤、プロセス油、亜鉛華、ステアリン酸、酸化防止剤、老化防止剤、ワックス、および促進剤を混練した。この際、混練機の温度を140 に制御し、140 ~ 150 の排出温度で1次配合物を得た。第2段混練では、前記1次配合物を室温まで冷却した後、混練機に1次配合物、硫黄、および加硫促進剤を加え、60 以下の温度で混合して2次配合物を得た。その後、180 で $t 90 + 10$ 分間キュアリング工程を経てゴム試験片を製造した。

【 0 1 0 0 】

2) 引張特性

引張特性は、ASTM 412の引張試験法に準じて各試験片を製造し、前記試験片の切断時における引張強度および300%伸び時の引張応力（300%モジュラス）を測定した。具体的に、引張特性は、Universal Test Machine 4204（Instron社製）引張試験機を用いて、室温で50 cm/minの速度で測定した。

【 0 1 0 1 】

3) 粘弾性特性

粘弾性特性は、動的機械分析機（TA社製）を用い、歪みモードで、周波数10 Hz、各測定温度（-60 ~ 60）で変形を変化させながら $\tan \delta$ を測定した。ペイン効果（Payne effect）は、変形0.28% ~ 4.0%での最小値と最大値の差で示した。低温0 での $\tan \delta$ が高いほど、ウェットグリップ性に優れることを意味し、高温60 での $\tan \delta$ が低いほど、ヒステリシス損が少なく、低走行抵抗性（燃費性）に優れることを意味する。

【 0 1 0 2 】

【表3】

区分		実施例		比較例	
		1	2	1	2
引張特性	300%モジュラス (kgf/cm ²)	213	193	160	170
	引張強度 (kgf/cm ²)	132	130	100	110
粘弾性	$\tan \delta @ 0^{\circ}\text{C}$	0.967	0.970	0.647	0.782
	$\tan \delta @ 60^{\circ}\text{C}$	0.101	0.108	0.133	0.118

【 0 1 0 3 】

前記表3に示したように、本発明による変性共役ジエン系重合体は、変性反応を実施していない比較例1およびグリシドール基を含まない変性剤と変性反応を実施した比較例2に比べて、非常に優れた引張特性を示し、粘弾性特性も著しく改善されることが確認された。

【 0 1 0 4 】

このような結果から、本発明によると、重合体の一方の末端に、無機充填剤と配合時に優れた相互作用を有する変性剤に由来の官能基を含むことで、重合体と無機充填剤との相互作用に優れた変性共役ジエン系重合体の製造が可能であり、このように製造された変性共役ジエン系重合体は、加工性に優れるとともに、引張強度、耐磨耗性、およびウェット

グリップ性に優れることを確認することができた。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-131229(JP,A)
特開2009-275178(JP,A)
特開2009-227858(JP,A)
特開2006-169394(JP,A)
特開2001-131227(JP,A)
特開2014-051616(JP,A)
特開平09-136993(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 8/00 - 8/50
CAplus/REGISTRY(STN)