

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-172077

(P2012-172077A)

(43) 公開日 平成24年9月10日(2012.9.10)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C08C 19/25 (2006.01)		C08C 19/25	4 J 0 0 2
C08F 4/48 (2006.01)		C08F 4/48	4 J 0 1 5
C08K 3/36 (2006.01)		C08K 3/36	4 J 1 0 0
C08L 15/00 (2006.01)		C08L 15/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2011-35993 (P2011-35993)
 (22) 出願日 平成23年2月22日 (2011. 2. 22)

(71) 出願人 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (74) 代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦
 (72) 発明者 山浦 幸夫
 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号
 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

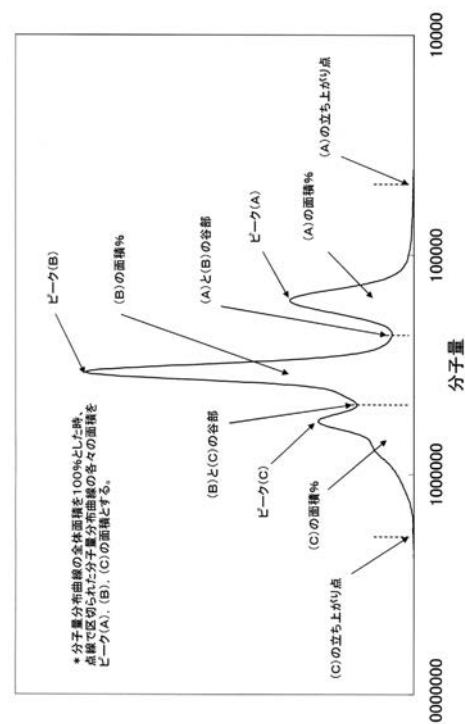
(54) 【発明の名称】 変性共役ジエン系共重合体、その製造方法、及び変性共役ジエン系共重合体組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた加工性を有し、低ヒステリシスロス性能及びウェットスキッド抵抗性能に優れ、かつこれらのバランスが良好で、高い耐摩耗性及び破壊強度を有する変性共役ジエン系重合体組成物を提供する。

【解決手段】変性率が75質量%以上の変性共役ジエン系共重合体であって、分子量分布曲線に、少なくとも3つのピーク(A)、(B)、(C)が存在し、前記分子量分布曲線の全体面積を100%としたときに、ピーク(A)面積が5~39%、ピーク(C)面積が10%以上であり、ピーク(A)、(B)、(C)のピークトップ分子量が以下の範囲である変性共役ジエン系共重合体。ピーク(A)：ピークトップの分子量が、10万~30万。ピーク(B)：ピークトップの分子量が、ピーク(A)のピークトップ分子量の1.5倍~4.0倍。ピーク(C)：ピークトップの分子量が、30万以上。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共役ジエン系炭化水素とビニル芳香族炭化水素とからなる共役ジエン系共重合体の末端に、アミノ基とアルコキシシリル基を有する変性基を有する変性共役ジエン系共重合体であって、

シリカ系ゲルを充填剤とした G P C カラムに、変性した成分が吸着する特性を利用したゲル浸透クロマトグラフィー測定によるカラムへの吸着量で求めた変性率が、75 質量%以上であり、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) による測定で得られる分子量分布曲線に、少なくとも 3 つのピーク (A)、(B)、(C) が存在し、前記分子量分布曲線の全体面積を 100 % としたときに、ピーク (A) の面積が 5 ~ 39 % であり、ピーク (C) の面積が 10 % 以上であり、ピーク (A)、(B)、(C) のピークトップ分子量が以下の範囲である変性共役ジエン系共重合体。

ピーク (A) : ピークトップの分子量が、10 万 ~ 30 万の範囲にある。

ピーク (B) : ピークトップの分子量が、ピーク (A) のピークトップ分子量の 1.5 倍 ~ 4.0 倍の範囲にある。

ピーク (C) : ピークトップの分子量が、30 万以上である。

【請求項 2】

前記ビニル芳香族炭化水素の含有量が 20 ~ 50 質量%である請求項 1 に記載の変性共役ジエン系共重合体。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の変性共役ジエン系共重合体の製造方法であって、

炭化水素溶媒中、アニオン重合開始剤を用いて、共役ジエン系炭化水素とビニル芳香族炭化水素を共重合させて、共役ジエン系共重合体を得る工程と、

前記共役ジエン系共重合体の活性末端に、アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物を反応させる工程と、

を、有する変性共役ジエン系共重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記アニオン重合開始剤が、ポリビニル芳香族化合物、共役ジエン系炭化水素、及び有機リチウムを反応させて得られる多官能アニオン重合開始剤である請求項 3 に記載の変性共役ジエン系共重合体の製造方法。

【請求項 5】

極性化合物をさらに添加する工程を有する請求項 3 又は 4 に記載の変性共役ジエン系共重合体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 又は 2 に記載の変性共役ジエン系共重合体 100 質量部に対して、シリカ系無機充填剤を 0.5 ~ 300 質量部を含有する変性共役ジエン系共重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性共役ジエン系重合体、その製造方法、及び変性共役ジエン系重合体組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境に対する社会的配慮から、自動車に対する省燃費化の要求が高まっている。

具体的には、自動車走行時に路面との抵抗の小さいタイヤ用の材料が求められ、特に路面と直接に接するタイヤトレッドにおいて、転がり抵抗の小さい材料が求められている。また、自動車の省燃費化と併せて、安全性への改善要求も強まっている。

上述したような省燃費化及び安全性改善の要求は、自動車のタイヤ性能に寄与する部分が大きく、タイヤ用ゴムの開発、及びタイヤ用ゴム組成物の改良検討がなされている。

例えば、自動車のタイヤ性能として、省燃費性向上にはヒステリシスロスの小さい材料、操縦安定性向上にはウェットスキッド抵抗の高い材料、耐久性向上には耐摩耗性と破壊強度に優れた材料が求められている。

しかし、低ヒステリシスロス性能とウェットスキッド抵抗との関係、耐摩耗性とウェットスキッド抵抗との関係は、それぞれ背反関係にあるため、これらの要求性能をバランスよく維持しながら、各々の性能を向上させたタイヤ用ゴム組成物の開発が重要となる。

タイヤ用ゴム組成物の改良方法としては、BR（ブタジエンゴム）やSBR（スチレンブタジエンゴム）のような原料ゴムの改良、シリカやカーボンブラック等の補強用充填剤、加硫剤、可塑剤等の構造や組成改良が行われている。

【0003】

前記補強用充填剤としては、従来からカーボンブラックが主流であるが、近年、カーボンブラックに代わって、シリカを用いる技術が注目されている。

例えば、特定構造のBRやSBRにシリカを補強用充填剤として配合して、タイヤ用ゴム組成物の混練り条件を調整し、低ヒステリシスロス性能とウェットスキッド抵抗性能のバランスを改良する検討もなされている。

しかし、シリカ表面は親水性であるため、共役ジエン系ゴムとの親和性が低く、カーボンブラックに比べて分散性が悪くなるため、耐摩耗性や破壊強度に劣るという欠点を有している。

この欠点を改良するために、共役ジエン系ゴムの活性末端を、アルコキシシリル基を有する化合物で変性することで、ゴム中におけるシリカの分散性を改良し、さらにゴム分子末端のアルコキシ基とシリカ表面の水酸基を結合させることで、ヒステリシスロスを低減化する技術が検討されている。

例えば、特許文献1には、非環状アミノ基、又は環状アミノ基を有するケイ素化合物を重合体活性末端に反応させて、分子量分布の各分子量成分の面積比を制御して得られる変性共役ジエン系重合体、及び当該変性共役ジエン系重合体とシリカとの組成物についての提案がなされており、特許文献2には、非環状アミノ基、又は環状アミノ基を有するケイ素化合物を重合体活性末端に反応させて、分子量分布の各分子量成分の面積比とピーク分子量比を制御して得られる変性共役ジエン系重合体、及び当該変性共役ジエン系重合体とシリカとの組成物についての提案がなされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-69265号公報

【特許文献2】特開2009-30027号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、近年、更なる省燃費化の要求が高まってきており、低ヒステリシスロス性能とウェットスキッド抵抗性能を向上させ、かつこれらの性能のバランスに優れ、さらには加工性においても十分満足できる特性を有するタイヤ用ゴム組成物の開発が求められている。

そこで本発明は、低ヒステリシスロス性能とウェットスキッド抵抗性能に優れ、これらのバランスに優れ、かつ加工性も良好な、変性共役ジエン系共重合体組成物、これを構成する変性共役ジエン系共重合体、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、アニオン重合開始剤を用いて重合した共役ジエン系共重合体の活性末端を、アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物で変性し、かつ得られた変性共役ジエン系共重合体の分子量分布を調整して得られる変性共役ジエン系共重合体は、シリカ系無機充填剤を配合して、更に加硫物とす

10

20

30

40

50

る際の加工性に優れており、これにより得られる変性共役ジエン系共重合体組成物は、低ヒステリシスロス性能とウェットスキッド抵抗性能に優れ、かつこれらの性能のバランスに優れ、高い耐摩耗性、破壊強度を有していることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の通りである。

【0007】

〔1〕

共役ジエン系炭化水素とビニル芳香族炭化水素とからなる共役ジエン系共重合体の末端に、アミノ基とアルコキシシリル基を有する変性基を有する変性共役ジエン系共重合体であって、

10

シリカ系ゲルを充填剤としたGPCカラムに、変性した成分が吸着する特性を利用したゲル浸透クロマトグラフィー測定によるカラムへの吸着量で求めた変性率が、75質量%以上であり、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定で得られる分子量分布曲線に、少なくとも3つのピーク（A）、（B）、（C）が存在し、前記分子量分布曲線の全体面積を100%としたときに、ピーク（A）の面積が5～39%であり、ピーク（C）の面積が10%以上であり、ピーク（A）、（B）、（C）のピークトップ分子量が以下の範囲である変性共役ジエン系共重合体。

ピーク（A）：ピークトップの分子量が、10万～30万の範囲にある。

ピーク（B）：ピークトップの分子量が、ピーク（A）のピークトップ分子量の1.5倍～4.0倍の範囲にある。

20

ピーク（C）：ピークトップの分子量が、30万以上である。

〔2〕

前記ビニル芳香族炭化水素の含有量が20～50質量%である前記〔1〕に記載の変性共役ジエン系共重合体。

〔3〕

前記〔1〕に記載の変性共役ジエン系共重合体の製造方法であって、

炭化水素溶媒中、アニオン重合開始剤を用いて、共役ジエン系炭化水素とビニル芳香族炭化水素を共重合させて、共役ジエン系共重合体を得る工程と、

前記共役ジエン系共重合体の活性末端に、アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物を反応させる工程と、

30

を、有する変性共役ジエン系共重合体の製造方法。

〔4〕

前記アニオン重合開始剤が、ポリビニル芳香族化合物、共役ジエン系炭化水素、及び有機リチウムを反応させて得られる多官能アニオン重合開始剤である前記〔3〕に記載の変性共役ジエン系共重合体の製造方法。

〔5〕

極性化合物をさらに添加する工程を有する前記〔3〕又は〔4〕に記載の変性共役ジエン系共重合体の製造方法。

〔6〕

40

前記〔1〕又は〔2〕に記載の変性共役ジエン系共重合体100質量部に対して、シリカ系無機充填剤を0.5～300質量部を含有する変性共役ジエン系共重合体組成物。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、優れた加工性を有し、低ヒステリシスロス性能、ウェットスキッド抵抗性能に優れ、かつこれらのバランスが良好で、高い耐摩耗性及び破壊強度を有する変性共役ジエン系共重合体組成物、これを構成する変性共役ジエン系共重合体、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【図面の簡単な説明】

【0009】

50

【図 1】変性共役ジエン系共重合体の分子量分布曲線の一例を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と言う。）について詳細に説明する。

なお、本発明は、以下の実施形態に制限されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0011】

〔変性共役ジエン系共重合体〕

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体は、共役ジエン系炭化水素とビニル芳香族炭化水素とからなる共役ジエン系共重合体の末端に、アミノ基とアルコキシシリル基を有する変性基を有する変性共役ジエン系共重合体であり、

シリカ系ゲルを充填剤とした GPC カラムに、変性した成分が吸着する特性を利用したゲル浸透クロマトグラフィー測定によるカラムへの吸着量で求めた変性率が、75 質量%以上であり、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による測定で得られる分子量分布曲線に、少なくとも、下記の 3 つのピーク (A)、(B)、(C) が存在し、前記分子量分布曲線の全体面積を 100% としたときに、ピーク (A) の面積が 5~39% であり、ピーク (C) の面積が 10% 以上であり、ピーク (A)、(B)、(C) のピークトップ分子量が以下の範囲である、変性共役ジエン系共重合体である。

ピーク (A) : ピークトップの分子量が、10 万~30 万の範囲にある。

ピーク (B) : ピークトップの分子量が、ピーク (A) のピークトップ分子量の 1.5 倍~4.0 倍の範囲にある。

ピーク (C) : ピークトップの分子量が、少なくとも 30 万以上である。

【0012】

(共役ジエン系炭化水素)

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体を構成する共役ジエン系炭化水素単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘプタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの中で、1,3-ブタジエンが好ましい。

【0013】

(ビニル芳香族炭化水素)

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素単量体としては、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの中で、スチレンが好ましい。

【0014】

(アミノ基、アルコキシシリル基)

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体は、共役ジエン系炭化水素とビニル芳香族炭化水素からなる共役ジエン系共重合体の末端が変性されており、アミノ基とアルコキシシリル基を有する変性基を有している。

共役ジエン系共重合体の活性末端を変性させる化合物としては、下記式 (1) に示すような、1 つ以上の窒素原子と 2 つ以上のアルコキシ基で置換されたシリル基を有する化合物や、その他の環状アザシラン化合物が挙げられる。

【0015】

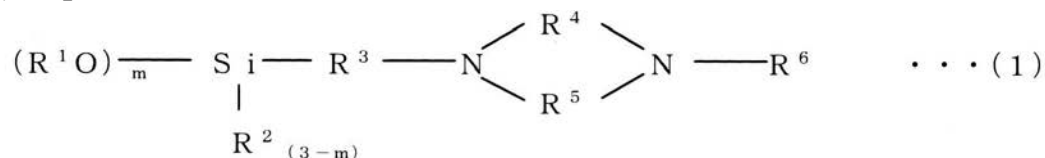
10

20

30

40

【化 1】



【0016】

前記式（１）中、R¹、R²は、各々独立して炭素数１～２０のアルキル基又はアリール基を示す。

R³は炭素数１～２０のアルキレン基を示す。

R⁴、R⁵は、炭素数１～６の炭化水素基であって、隣接する２つのNとともに５員環以上の環構造をなす。R⁴、R⁵は、互いに同一であっても異なってもよい。

R⁶は、炭素数１～２０の炭化水素基、活性水素を持たないヘテロ原子で置換されている炭素数１～２０の炭化水素基又は３有機置換シリル基を示す。mは、２又は３の整数である。

なお、前記式（１）に示す化合物及び前記環状アザシラン化合物の具体例については、後述する。

【0017】

（分子量分布曲線におけるピーク）

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体の分子量測定（GPC）で得られる分子量分布曲線には、少なくとも、下記の３つのピーク（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）が存在する。分子量分布曲線の全体面積を１００％としたときに、ピーク（Ａ）の面積が５～３９％であり、ピーク（Ｃ）の面積が１０％以上である。

前記ピーク（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）のピークトップ分子量は、それぞれ以下の範囲にある。

ピーク（Ａ）：ピークトップの分子量が、１０万～３０万の範囲にある。

ピーク（Ｂ）：ピークトップの分子量が、前記ピーク（Ａ）のピークトップ分子量の１．５倍～４．０倍の範囲にある。

ピーク（Ｃ）：ピークトップの分子量が、３０万以上にある。

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体の分子量分布曲線に存在しているピーク（Ａ）の面積及び各ピークのトップの分子量を上記のように特定することにより、優れた加工性を有し、低ヒステリシスロス性能とウェットスキッド抵抗性能の各特性及びこれらの特性バランスに優れた変性共役ジエン系共重合体組成物、特に加硫物が得られる。

【0018】

<ピーク面積の算出方法>

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体における分子量分布曲線におけるピーク（Ａ）の面積は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定で得られた分子量分布曲線に形成されている谷部に挟まれた山部の、分子量分布曲線全体に対する面積比率から計算する。

具体的に、図１に示す分子量分布曲線の一例を用いて説明すると、当該分子量分布曲線におけるピーク（Ａ）の面積は、ピーク（Ａ）の立ち上がり点と、ピーク（Ａ）とピーク（Ｂ）の間の最も低い谷部、すなわちピーク（Ａ）とピーク（Ｂ）との間の極小値を取る位置から降ろした垂線と、前記立ち上がり点と前記垂線との間の分子量分布曲線に囲まれた部分から求める。

分子量分布曲線におけるピーク（Ｂ）の面積は、ピーク（Ａ）とピーク（Ｂ）の間の最も低い谷部、すなわちピーク（Ａ）とピーク（Ｂ）との間の極小値を取る位置から降ろした垂線と、ピーク（Ｂ）とピーク（Ｃ）の間の最も低い谷部、すなわちピーク（Ｂ）とピーク（Ｃ）との間の極小値を取る位置から下ろした垂線と、これら二つの垂線の間の分子量分布曲線に囲まれた部分から求める。

分子量分布曲線におけるピーク（Ｃ）の面積は、ピーク（Ｂ）とピーク（Ｃ）の間の最も低い谷部、すなわちピーク（Ｂ）とピーク（Ｃ）との間の極小値を取る位置から下ろし

た垂線と、ピーク（C）の立ち上がり点と、前記立ち上がり点と前記垂線との間の分子量分布曲線に囲まれた部分から求める。

なお、分子量分布曲線全体の面積は、図1中、ピーク（A）の立ち上がり点と、ピーク（C）の立ち上がり点と、これらの間の分子量分布曲線に囲まれた領域全体の面積である。

【0019】

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体の分子量分布曲線におけるピーク（A）の面積は、分子量分布曲線の全体面積を100%としたとき、上述したように5～39%であり、好ましくは5～29%、より好ましくは5～19%である。

ピーク（A）の面積の下限値は製造上の制約から規定され、ピーク（A）の面積が上記数値範囲にあれば、加工性が良好となり、加硫物製造工程において、加硫前の混練りされたシートの表面肌荒れとシートエッジ部分の荒れが改良された均質なシートが得られ、加工工程でのシート切れ等のトラブルを防ぐことができる。

【0020】

ピーク（A）のピークトップの分子量が10万～30万の範囲、より好ましくは10万～25万の範囲、更に好ましくは10万～20万の範囲であることにより、高い破壊強度、耐摩耗性が得られ、かつ良好な加工性が得られる。

ピーク（B）のピークトップ分子量が、前記ピーク（A）のピークトップの分子量の1.5倍～4倍の範囲、より好ましくは1.5倍～3倍の範囲であることにより、高い破壊強度、耐摩耗性が得られ、かつ良好な加工性が得られる。

ピーク（C）の面積は、分子量分布曲線の全体面積を100%としたとき、上述したように10%以上であり、ピーク（C）のピークトップの分子量が30万以上にあることにより、貯蔵時、輸送時における流動変形の発生を防止でき、製造工程中における搬送や、コンテナへの収納、混練機への搬入が容易になる、という利点を得られる。

ピーク（C）のピークトップ分子量は、30万以上であることが好ましく、より好ましくは40万以上、さらに好ましくは50万以上である。

分子量分布曲線におけるピーク（C）の面積は、10%～50%の範囲が好ましく、より好ましくは20%～50%の範囲、さらに好ましくは30%～50%の範囲である。

【0021】

（ムーニー粘度）

ムーニー粘度は、後述する実施例に示すように、ムーニー粘度計を使用して、JIS K6300により、変性共役ジエン系共重合体を、100℃で予熱を1分間行った後に、ローターを毎分2回転させ4分後の粘度を測定することにより得られる。

変性共役ジエン系共重合体組成物のムーニー粘度は、第三段混練工程後の配合物（組成物）を、上記ムーニー粘度測定と同じ測定方法で粘度を測定することにより得られる。

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体のムーニー粘度は40～70程度であることが、加工性と性能バランスの観点から好ましい。ムーニー粘度が40より低くなると、変性共役ジエン系共重合体が、輸送時や保存時に流動変形（塑性変形）してしまい、変性共役ジエン系共重合体組成物を得るための練り段階で、取り扱い性が悪化したり、練り機に入り難くなったりする等の問題が生じるおそれがある。変性共役ジエン系共重合体のムーニー粘度が70以上になると粘度が上がり過ぎて、シリカ等の配合剤の分散不良や変性共役ジエン系共重合体組成物の粘度が上がってしまい、加工性を悪化させるおそれがある。

【0022】

（ビニル芳香族炭化水素の含有量）

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体は、当該変性共役ジエン系共重合体中のビニル芳香族炭化水素の含有量が20質量%～50質量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは20質量%～40質量%、さらに好ましくは20質量%～30質量%である。

ビニル芳香族炭化水素量が上記範囲であると、低ヒステリシスロス性能とウェットスキッド抵抗性能のバランスに優れ、耐摩耗性、破壊強度においても実用上良好な特性を有する変性共役ジエン系共重合体組成物の加硫物を得ることができる。

ビニル芳香族炭化水素の含有量は、分光光度計により測定でき、具体的には、後述する実施例に記載されている方法を参照して求めることができる。

【0023】

〔変性共役ジエン系共重合体の構造と特性〕

＜ビニル結合量＞

上述した（工程１）、（工程２）により作製される、本実施形態の変性共役ジエン系共重合体の、共役ジエン結合単位中のビニル結合量は、特に限定されないが、１０モル％以上７０モル％以下であることが好ましく、２５モル％以上６５モル％以下であることがより好ましい。

ビニル結合量が上記範囲内であると、低ヒステリシスロス性能とウェットスキッド抵抗性能のバランスに優れ、耐摩耗性、破壊強度においても実用上良好な特性を有する変性共役ジエン系共重合体組成物の加硫物が得られる。

ビニル結合量は、後述する実施例において記載されている方法を参照して測定することができる。

【0024】

＜Tg＞

また、本実施形態の変性共役ジエン系共重合体の、共役ジエン結合単位中のビニル結合量が上記範囲にあり、変性共役ジエン系共重合体のガラス転移温度が、－４５℃以上－１５℃以下の範囲にあるときに、低ヒステリシスロス性能とウェットスキッド抵抗性能のバランスが更に優れた変性共役ジエン系共重合体組成物の加硫物が得られる。

Tgは、後述する実施例において記載されている方法を参照して測定することができる。

【0025】

＜変性率＞

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体は、後述するように、補強用充填剤としてシリカを配合し、さらには加硫物とした場合に、低ヒステリシスロス性能とウェットスキッド抵抗性能のバランスに優れるものとするために、変性率、すなわち変性剤の官能基が反応している共役ジエン系共重合体の含有量、すなわち変性率が７５質量％以上であるものとし、８５質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがより好ましい。

変性率は、変性成分と非変性成分を分離できるクロマトグラフィーによって測定することができる。

測定方法としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で変性成分を吸着できるシリカ系カラムと変性成分を吸着しないポリスチレン系ゲルカラムを用いて、カラムに吸着しない標準ポリスチレンを内標として試料に添加して測定することで、得られたRIの差分から変性率を求めることができる。

具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定できる。

【0026】

〔変性共役ジエン系共重合体の製造方法〕

本実施形態における変性共役ジエン系共重合体の製造方法は、下記（工程１）、（工程２）の製造工程を有する。

（工程１）

炭化水素溶媒中、アニオン重合開始剤を用いて、共役ジエン系炭化水素とビニル芳香族炭化水素を共重合させて、共役ジエン系共重合体を得る工程。

（工程２）

前記（工程１）で得られた共役ジエン系共重合体の活性末端に、アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物を反応させる工程。

【0027】

（炭化水素溶媒）

炭化水素溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キ

10

20

30

40

50

シレン等の芳香族炭化水素等が用いられる。

【0028】

(ビニル芳香族炭化水素)

重合に用いるビニル芳香族炭化水素単量体としては、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの中で、スチレンが好ましい。

【0029】

(共役ジエン系炭化水素)

重合に用いる共役ジエン系炭化水素単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 3-ヘキサジエン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの中で、1, 3-ブタジエンが好ましい。

【0030】

(アニオン重合開始剤)

アニオン重合開始剤としては、例えば、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、n-プロピルリチウム、iso-プロピルリチウム、ベンジルリチウム等のモノ有機リチウム化合物挙げられる。

好ましくは、ポリビニル芳香族化合物、共役ジエン系炭化水素及び有機リチウムの3者を反応させることにより得られる多官能アニオン重合開始剤を用いる。

【0031】

前記多官能アニオン重合開始剤の調製に用いるポリビニル芳香族化合物としては、例えば、o, m及びp-ジビニルベンゼン、o, m及びp-ジイソプロペニルベンゼン、1, 2, 4-トリビニルベンゼン、1, 2-ビニル-3, 4-ジメチルベンゼン、1, 3-ジビニルナフタレン、1, 3, 5-トリビニルナフタレン、2, 4-ジビニルビフェニル、3, 5, 4'-トリビニルビフェニル、1, 2-ジビニル-3, 4-ジメチルベンゼン、1, 5, 6-トリビニル-3, 7-ジエチルナフタレン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

特に、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼンが好ましく、これらのo-, m-, p-の異性体の混合物であってもよい。工業的利用を行う場合には、これら異性体混合物を用いる方が経済的に有利である。

多官能アニオン重合開始剤の調整に用いる共役ジエン系炭化水素としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 3-ヘキサジエン等が挙げられ、好ましい単量体としては、1, 3-ブタジエンが挙げられる。

多官能アニオン重合開始剤の調整に用いる有機リチウムとしては、例えば、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、n-プロピルリチウム、iso-プロピルリチウム、ベンジルリチウム等のモノ有機リチウム化合物挙げられ、好ましいモノ有機リチウム化合物としては、n-ブチルリチウムが挙げられる。

【0032】

前記多官能アニオン重合開始剤は、n-ブチルリチウム1モルに対してジビニルベンゼンを好ましくは0.01~1.0モル、より好ましくは0.01~0.5モルの範囲、1, 3-ブタジエンを3~200モルの範囲で反応させたものが好ましい。

【0033】

(重合温度)

前記(工程1)において、共役ジエン系共重合体を製造する際の重合温度は、20℃~120℃の範囲が好ましく、より好ましくは30℃~100℃の範囲である。

【0034】

(極性化合物)

なお、前記(工程1)においては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素をランダムに共重合し、重合開始速度を調整して狭い分子量分布を得、共役ジエン系炭化水素のマイクロ構造を調整するために、後述する極性化合物を添加してもよい。

極性化合物としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジメトキシベンゼン、2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン等のようなエーテル類、テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジン等のような第三級アミン化合物、カリウム-ト-アミラート、カリウム-ト-ブチラート等のようなアルカリ金属アルコキシド化合物、トリフェニルホスフィン等のようなホスフィン化合物等が挙げられる。

10

【0035】

(アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物)

前記(工程2)においては、(工程1)で得られた共役ジエン系共重合体の活性末端に、アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物を反応させ、変性させる。

共役ジエン系共重合体の活性末端を変性させるアミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物としては、上記式(1)に示すような、1つ以上の窒素原子と2つ以上のアルコキシ基で置換されたシリル基を有する化合物や、その他の環状アザシラン化合物を用いることができる。

20

【0036】

上記式(1)で表される環状アミノ基を有するヒドロカルビルオキシシランの具体例を下記に示す。

例えば、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-メチルピペラジン、1-[3-(ジエトキシエチルシリル)プロピル]-4-メチルピペラジン、1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-3-メチルイミダゾリジン、1-[3-(ジエトキシエチルシリル)プロピル]-3-エチルイミダゾリジン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-3-メチルヘキサヒドロピリミジン、1-[3-(ジメトキシメチルシリル)プロピル]-3-メチルヘキサヒドロピリミジン、3-[3-(トリブトキシシリル)プロピル]-1-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロピリミジン、3-[3-(ジメトキシメチルシリル)プロピル]-1-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロピリミジン、1-(2-エトキシエチル)-3-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]イミダゾリジン、(2-{3-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]テトラヒドロピリミジン-1-イル}エチル)ジメチルアミン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-(トリメチルシリル)ピペラジン、1-[3-(ジメトキシメチルシリル)プロピル]-4-(トリメチルシリル)ピペラジン、1-[3-(トリブトキシシリル)プロピル]-4-(トリメチルシリル)ピペラジン、1-[3-(ジエトキシエチルシリル)プロピル]-3-(トリエチルシリル)イミダゾリジン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-3-(トリメチルシリル)イミダゾリジン、1-[3-(ジメトキシメチルシリル)プロピル]-3-(トリメチルシリル)ヘキサヒドロピリミジン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-3-(トリメチルシリル)ヘキサヒドロピリミジン、1-[4-(トリエトキシシリル)ブチル]-4-(トリメチルシリル)ピペラジン等が挙げられる。

30

40

これらの中でも1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-メチルピペラジン、1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-3-メチルイミダゾリジン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-3-メチルヘキサヒドロピリミジン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-(トリメチルシリル)ピペラジン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-3-(トリメチルシリル)イミダゾリジン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-3-(トリメチルシリル)ヘキサヒドロピリミジンが好ましく用いられ、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-メチルピ

50

ペラジン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-(トリメチルシリル)ペラジンがより好ましい。

【0037】

上記環状アザシラン化合物の具体例を下記に示す。

例えば、N-n-ブチルアザ-2, 2-ジメトキシシラシクロペンタン、N-エチルアザ-2, 2-ジエトキシ-4-メチルシラシクロペンタン、N-アリルアザ-2, 2-ジメトキシシラシクロペンタン、1-トリメチルシリル-2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン等が挙げられる。

【0038】

(変性反応方法)

変性反応に用いる変性剤、すなわち上述したアミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物の添加タイミングについては、特に制限されるものではないが、前記(工程1)の重合反応温度、又は反応基内圧力がピークに達した後、1分以内に添加するのが好ましい。

変性反応時間についても特に制限されるものではないが、30秒以上反応させることが好ましい。

反応温度については、50℃~120℃の温度範囲で行うことが好ましく、50℃~100℃の温度範囲で行うことがより好ましい。

変性剤は、添加した変性剤中のシリル基に結合したアルコキシ基の合計モル数が、多官能アニオン重合開始剤に含まれるリチウムの合計モル数の1倍~5倍の範囲となるように添加することが好ましく、より好ましくは1倍~2.5倍の範囲となるように添加することが好ましい。

【0039】

(変性剤の添加速度)

分子量分布曲線のピーク(A)のピーク面積を好ましくは5%~19%に抑制する観点から、変性剤の添加速度は、遅い方が好ましい。添加した変性剤中のシリル基に結合したアルコキシ基1モルに対して、単位時間あたり0.8~1000ミリモル/秒とすることが好ましい。

【0040】

[変性共役ジエン系共重合体組成物]

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体組成物は、上述した変性共役ジエン系共重合体100質量部に対して、シリカ系無機充填剤を0.5~300質量部含有する。

<シリカ系無機充填剤>

シリカ系無機充填剤とは、化学式 SiO_2 、又は Si_3Al を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいい、例えばシリカ、クレイ、タルク、マイカ、珪藻土、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、ガラス繊維等の無機繊維状物質等が挙げられる。

また、表面を疎水化したシリカ系無機充填剤や、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤の混合物も使用できる。

【0041】

特に、シリカ及びガラス繊維が好ましい。

シリカとしては、乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、合成ケイ酸塩系ホワイトカーボン、コロイダルシリカと呼ばれているもの等が使用できる。これらの中でも湿式シリカが好ましい。

変性共役ジエン系共重合体組成物において、良好な耐摩耗性、破壊特性を得る観点から、シリカ系無機充填剤のBET吸着法で求められる窒素吸着比表面積は、100~300 m^2/g であることが好ましく、170~250 m^2/g であることがより好ましい。

【0042】

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体組成物におけるシリカ系無機充填剤の配合量は、変性共役ジエン系重合体100質量部に対し、0.5~300質量部であり、好ましくは5~200質量部、より好ましくは20~100質量部である。

シリカ系無機充填剤の配合量が変性共役ジエン系重合体100質量部に対し0.5質量

10

20

30

40

50

部以上であると、補強性充填剤としての機能を有効に発揮でき、300質量部以下であると、変性共役ジエン系重合体中において分散性が良好なものとなり、優れた加工性と、高い機械強度が得られる。

【0043】

〔変性共役ジエン系共重合体組成物の製造方法〕

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体組成物は、上述した変性共役ジエン系共重合体と、シリカ系充填剤とを混合することにより製造できる。

混合する方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。

例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶解混合後、溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。

上記の中でも、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機による溶融混練法が、生産性、良混練性の観点から好ましい。

また、変性共役ジエン系共重合体と、シリカ系無機充填剤は、同時に全量を混練してもよく、それぞれを複数回に分けて混練してもよい。

【0044】

〔変性共役ジエン系共重合体組成物に含有できるその他の成分〕

(加硫剤)

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体組成物は、加硫剤を用いて加硫してもよい。

加硫剤としては、例えば、有機過氧化物及びアゾ化合物等のラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物が使用できる。

前記硫黄化合物には、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化物等が挙げられる。

加硫剤の使用量は、変性共役ジエン系共重合体 100質量部に対し0.01～20質量部が好ましく、より好ましくは、0.1～15質量部の割合で用いられる。

【0045】

加硫に際して、加硫促進剤として、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒドアミン系、アルデヒドアンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系等を、必要に応じて使用してもよい。

これらの加硫促進剤の使用量は、変性共役ジエン系重合体 100質量部に対し、0.01～20質量部が好ましく、より好ましくは0.1～15質量部の割合で用いられる。

また、加硫助剤として、亜鉛華、ステアリン酸等を必要に応じて使用してもよい。

これらの加硫助剤の使用量は、変性共役ジエン系重合体 100質量部に対し、0.01～20質量部が好ましく、より好ましくは0.1～15質量部の割合で用いられる。

【0046】

(ゴム用軟化剤)

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体組成物においては、加工性を改良するために、ゴム用軟化剤を配合してもよい。

ゴム用軟化剤としては、例えば、鉱物油又は液状若しくは低分子量の合成軟化剤が好ましいものとして挙げられる。

一般にゴムの軟化、増容、加工性向上等の目的で用いられるプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30～45%のものがナフテン系、芳香族炭素数が30%を超えるものが芳香族系と呼ばれる。

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体組成物に用いるゴム用軟化剤としては、ナフテン系及び／又はパラフィン系のものが好ましい。

前記合成軟化剤としては、例えば、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン等が使用可能であるが、前記鉱物油系ゴム用軟化剤の方が良好な結果を与える。

【0047】

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体組成物においては、ゴム用軟化剤を配合する場合、ゴム用軟化剤の配合量は、変性共役ジエン系重合体100質量部に対して0～100質量部が好ましく、より好ましくは10～90質量部、さらに好ましくは30～90質量部である。

ゴム量軟化剤の配合量が上記範囲であると、加工性が良好なものとなり、また、ブリードアウトを防止でき、表面にベタツキを生じることも防止できる。

【0048】

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体組成物においては、上述した変性共役ジエン系共重合体とは異なるゴム状重合体を、上述した変性共役ジエン系重合体と組み合わせて使用することができる。

このようなゴム状重合体としては、例えば、共役ジエン系重合体又はその水添物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合体又はその水添物、非ジエン系重合体、天然ゴムが挙げられる。

具体的には、ブタジエンゴム又はその水添物、イソpreneゴム又はその水添物、スチレン-ブタジエンゴム又はその水添物、スチレン-ブタジエンブロック共重合体又はその水添物、スチレン-イソpreneブロック共重合体又はその水添物等のスチレン系エラストマー、アクリロニトリル-ブタジエンゴム又はその水添物等が挙げられる。

非ジエン系重合体としては、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチエン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 α 、 β -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム等が挙げられる。

これらのゴム状重合体は、官能基を付与した変性ゴムであってもよい。

これらは、単独で用いてもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。

変性共役ジエン系共重合体に、上述した各種ゴム状重合体を組み合わせ、変性共役ジエン系共重合体組成物を得る場合、ゴム状重合体は、一般に変性共役ジエン系共重合体100質量部に対して1～400質量部が好ましく、より好ましくは5～200質量部、さらに好ましくは10～100質量部の割合で使用される。

【0049】

(その他の添加剤)

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体組成物には、発明の効果を損なわない範囲内で、必要に応じて、各種添加剤を配合することができる。

添加剤としては、軟化剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤等が挙げられる。

製品の硬さや流動性の調節のために、必要に応じて配合することができる軟化剤としては、流動パラフィン、ヒマシ油、アマニ油等が挙げられる。

充填剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム等が挙げられる。

耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、滑剤としては、公知の材料を適用できる。

【実施例】

【0050】

以下、具体的な実施例と比較例を挙げて本発明について詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0051】

〔分析方法〕

実施例及び比較例の試料の分析は、下記に示す方法により行った。

<(1) 結合スチレン量>

試料をクロロホルム溶液とし、スチレンのフェニル基によるUV254nmの吸収によ

10

20

30

40

50

り結合スチレン量（質量％）を測定した。測定装置としては、J A S C O V-550を使用した。

【0052】

＜（２）ブタジエン部分のマイクロ構造（１，２－ビニル結合量）＞

試料を薄膜にして、パーキンエルマージャパン（株）F T - I R S p e c t r u m 100を用い、１回反射A T R法（減衰全反射法：attenuated total reflection）で、赤外線スペクトルを600～1000 cm^{-1} の範囲で測定し、所定の波数における吸光度を使い、ハンプトン法の計算式に従い、ブタジエン部分のマイクロ構造を求めた。

【0053】

＜（３）分子量及び分子量分布＞

ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを３本連結して用いたG P Cを使用して、クロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用した検量線により分子量を求め、分子量分布曲線を作成した。

上記分子量分布曲線から、ピークトップの分子量が10万～30万の範囲にあるピーク（A）の、分子量分布曲線の全体面積に対する面積比率（％）を求めた。

上記分子量分布曲線から、ピークトップの分子量が前記ピーク（A）のピークトップ分子量の1.5倍～4.0倍の範囲にあるピーク（B）が存在しているかを確認した。

上記分子量分布曲線から、ピークトップの分子量が30万以上のピーク（C）の、分子量分布曲線の全体面積に対する面積比率（％）を求めた。

溶離液としてはテトラヒドロフラン（T H F）を使用した。

カラムは、ガードカラム：東ソー T S K g u a r d c o l u m n H H R - H、カラム：東ソー T S K g e l G 6 0 0 0 H H R、T S K g e l G 5 0 0 0 H H R、T S K g e l G 4 0 0 0 H H Rを使用した。

オープン温度40℃、T H F流量1.0 $\text{mL}/\text{分}$ の条件で、R I検出器（東ソー製 H L C 8 0 2 0）を用いて分子量の測定を行った。

試料は20 mL のT H Fに対して10 mg を溶解したものを、200 μL 注入して測定した。

【0054】

＜（４）変性率＞

シリカ系ゲルを充填剤としたG P Cカラムに、変性した成分が吸着する特性を利用し、試料及び分子量5000の標準ポリスチレン（ポリスチレンはカラムに吸着しない）を含む試料溶液を用いて、前記ポリスチレン系ゲルカラムのG P Cと、シリカ系カラム（ガードカラム：D I O L 4.6 $\times$ 12.5 mm 5 μm 、カラム：Z o r b a x P S M - 1 0 0 0 S、P S M - 3 0 0 S、P S M - 6 0 S、オープン温度40℃、T H F流量0.5 $\text{mL}/\text{分}$ ）のG P C（東ソー製C C P 8 0 2 0シリーズ ビルドアップ型G P Cシステム：A S - 8 0 2 0、S D - 8 0 2 2、C C P S、C O - 8 0 2 0、R I - 8 0 2 1）の両クロマトグラムを、R I検出器を用いて測定し、それらの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定し変性率を求めた。

試料は、20 mL のT H Fに対して10 mg を標準ポリスチレン5 mg とともに溶解し、200 μL 注入して測定した。

具体的な手順としては、ポリスチレン系カラムを用いたクロマトグラムのピーク面積の全体を100として、サンプルピーク面積をP 1、標準ポリスチレンのピーク面積をP 2とし、シリカ系カラムを用いたクロマトグラムのピーク面積の全体を100として、サンプルピーク面積をP 3、標準ポリスチレンのピーク面積をP 4として、変性率（％）は $[1 - (P 2 \times P 3) / (P 1 \times P 4)] \times 100$ の計算式により算出した。

【0055】

＜（５）ムーニー粘度＞

ムーニー粘度計を使用し、J I S K 6 3 0 0により、変性共役ジエン系共重合体、及び第三混練工程後の変性共役ジエン系共重合体組成物を、100℃で予熱を1分間行った後に、ローターを2回転で回転させ4分後の粘度を測定した。

【0056】

< (6) ガラス転移温度 (T_g) >

ISO 22768:2006 に従い、マックサイエンス社製 DSC 3200S を用い、ヘリウム 50 ml / 分の流通下、-100℃~20℃/分 で昇温しながら DSC 曲線を記録し、DSC 微分曲線のピークトップ (Inflection Point) をガラス転移温度とした。

【0057】

〔多官能アニオン重合開始剤の調製〕

本実施例、比較例で用いた、多官能アニオン重合開始剤は、以下の方法により調製した。

内容積 10 L の攪拌機とジャケットを有するオートクレーブを反応器として使用して、反応器内にシクロヘキサンとノルマルブチルリチウムを添加して洗浄した後、窒素置換を行い、シクロヘキサン 4583 g、ジビニルベンゼン 47.4 g、1,3-ブタジエン 500 g を加え、反応器内の温度を 40℃ に維持した後、n-ブチルリチウム溶液 341 g を加えて 90 分間反応させ、反応器内の温度を 80℃ まで昇温させた。

その後、反応器内で 2 時間放冷して多官能触媒を調製した。

上記原料の n-ブチルリチウム溶液は、n-ブチルリチウム/シクロヘキサンの重量混合比 20/80 の溶液とした。

前記ジビニルベンゼンは、m-ジビニルベンゼン、p-ジビニルベンゼン、エチルベンゼン等を含み、ジビニルベンゼン濃度が 57 質量% であるジビニルベンゼン混合物 (新日鐵化学製) を用いた。

【0058】

〔変性共役ジエン系共重合体の重合方法〕

実施例と比較例の変性共役ジエン系共重合体の重合反応は、以下の方法で行った。

内容積 40 L の攪拌機とジャケットを有するオートクレーブを反応器として使用して、反応器内にシクロヘキサンとノルマルブチルリチウムを添加して洗浄した後、窒素置換を行い、下記表 1 に示す工程で、重合反応及び変性反応を行った。

前記 n-ブチルリチウム溶液は、n-ブチルリチウム/シクロヘキサンの重量混合比 20/80 の溶液を使用した。

【0059】

〔実施例 1〕

反応器内にシクロヘキサン 20915 g、スチレン 779 g、極性化合物として 2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパン 4.5 g、1,3-ブタジエン 2221 g を加え、反応器内の温度を 45℃ に維持した後、多官能アニオン開始剤 204 g を加えて重合反応開始後、反応器内のピーク温度が 83℃ に達して重合反応が終了した。

重合反応終了 1 分後、反応器内に、変性剤として 1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-メチルピペラジン 5.6 g を 5 秒以内の添加速度でフィードして、10 分間の変性反応を行い、変性共役ジエン系重合体を得た。

【0060】

〔実施例 2~5〕、〔比較例 1~3〕

上述した〔実施例 1〕と同様の重合方法により、下記表 1 に記載の工程と条件に従い、重合反応と変性反応を行い、変性共役ジエン系共重合体を得た。

なお、表 1 中、重合工程における極性化合物としては 2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを用い、変性剤としては、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-メチルピペラジンを用いた。

【0061】

〔変性共役ジエン系共重合体組成物〕

下記表 1 に示す変性共役ジエン系共重合体を原料ゴムとして、以下に示す配合でゴム組成物を得た。

変性共役ジエン系重合体

70.0 質量部

10

20

30

40

50

ポリブタジエンゴム (UBE POL-150)	30.0 質量部
シリカ (デグサ社製 Ultrasil VN3、窒素吸着比表面積: $175 \text{ m}^2/\text{g}$)	75.0 質量部
カーボンブラック (N339)	5.0 質量部
シランカップリング剤 (デグサ社製 Si69)	7.5 質量部
S-R-A-Eオイル (ジャパンエナジー社製 JOMO プロセス NC140)	37.5 質量部
亜鉛華	2.5 質量部
ステアリン酸	2.0 質量部
老化防止剤 (N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン)	2.0 質量部
硫黄	1.7 質量部
加硫促進剤 (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフィンアミド)	1.7 質量部
加硫促進剤 (ジフェニルグアニジン)	1.5 質量部
合計	236.4 質量部

【0062】

混練方法は以下の方法で行った。

温度制御装置を付属した密閉混練機 (内容量 0.3 リットル) を使用し、第一段の混練として、充填率 65%、ローター回転数 50/57 rpm の条件で、原料ゴム、充填剤 (シリカ及びカーボンブラック)、有機シランカップリング剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸を混練した。

この際、密閉混合機の温度を制御し、排出温度 (配合物) は 155~160℃ でゴム組成物を得た。

ついで、第二段の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、老化防止剤を加え、シリカの分散を向上させるため再度混練した。

この場合も、混合機の温度制御により排出温度 (配合物) を 155~160℃ に調整した。

冷却後、第三段の混練として、70℃ に設定したオープンロールにて、硫黄、加硫促進剤を混練した。

その後、成型し、160℃ で 20 分間、加硫プレスにて加硫し、後述する方法により所定の物性を測定した。

物性測定結果を下記表 1 に示した。

【0063】

各物性の測定方法は以下の方法で実施した。

<(1) シート肌荒れ (加工性)>

第一段混練工程の配合物、及び第二段混練後の配合物をオープンロールでシート状にして、シートの表面とエッジ部の荒れ状態を目視で観察し、荒れの少ないものを良好として判断した。

<(2) 粘弾性パラメータ>

レオメトリックス・サイエンティフィック社製粘弾性試験装置「ARE S」を用い、ねじりモードで粘弾性パラメータを測定した。

0℃ において周波数 10 Hz、歪み 1% で測定した $\tan \delta$ をウェットスキッド性能の指標とした。指数値が大きいほどウェットスキッド性能が良好であることを示す。

また、50℃ において周波数 10 Hz、歪み 5% で測定した $\tan \delta$ を省燃費特性の指標とした。指数値が大きいほど省燃費性能が良好であることを示す。

<(3) 引張強さ (破壊強度)>

JIS K6251 の引張試験法により測定し、破断強度×破断伸び/2 の値を破壊強度とした。

指数値が大きいほど破壊強度が良好であることを示す。

<(4) 耐摩耗性>

10

20

30

40

50

アクロン摩耗試験機を使用し、荷重 6 ポンド、1 0 0 0 回転の摩耗量を測定し、指数化した。指数値の大きいほど耐摩耗性が優れることを示す。

【 0 0 6 4 】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
変性共役ジエン系 共重合体	スチレン	(g)	779	779	779	779	779	779	779
	1,3-ブタジエン	(g)	2221	2221	2221	2221	2221	2221	2221
	極性化合物	(g)	4.5	4.1	4.4	4.7	4.8	3.3	4.2
	多官能アニオン重合開始剤	(g)	204	201	201	183	165	176	199
	変性剤	(g)	5.6	5.5	4.6	5.5	5.8	4.8	3.6
分析値	結合スチレン量	(質量%)	26	26	26	26	26	26	26
	1,2ビニル結含量	(%)	55	55	55	56	57	56	54
	変性率	(%)	90	93	87	90	89	87	74
	ピークトップ分子量	(万)	15.8	14.3	17.8	16.1	18.4	19.1	17.8
	面積	(%)	14	18	22	30	40	44	23
分子量分布曲線の ピークA	ピークトップ分子量	(万)	31.2	31.7	32.3	34.1	38.4	40	32.3
	ピークトップ分子量倍率 (分子量分布Aのピークトップ分子量に対して)	—	2.0	2.2	1.8	2.1	2.1	2.1	1.8
	ピークトップ分子量	(万)	51.9	52.7	46.1	56.9	64.5	63.9	45.0
ムーニー粘度	面積	(%)	33	30	42	25	17	16	47
	変性共役ジエン系共重合体	—	64	67	73	64	62	65	69
	変性共役ジエン系共重合体組成物	—	59	61	55	63	71	67	50
	シート肌荒れ (加工性)	目視	○	○	○	○~△	△	×	○
	0°C Tan δ 歪み1%	指数	100	120	106	123	122	109	95
変性共役ジエン系 共重合体組成物の 加硫物の物性	50°C Tan δ 歪み5%	指数	100	99	95	106	95	99	60
	破壊強度	指数	100	108	113	96	102	117	119
	耐摩耗性	指数	100	97	99	107	105	100	101

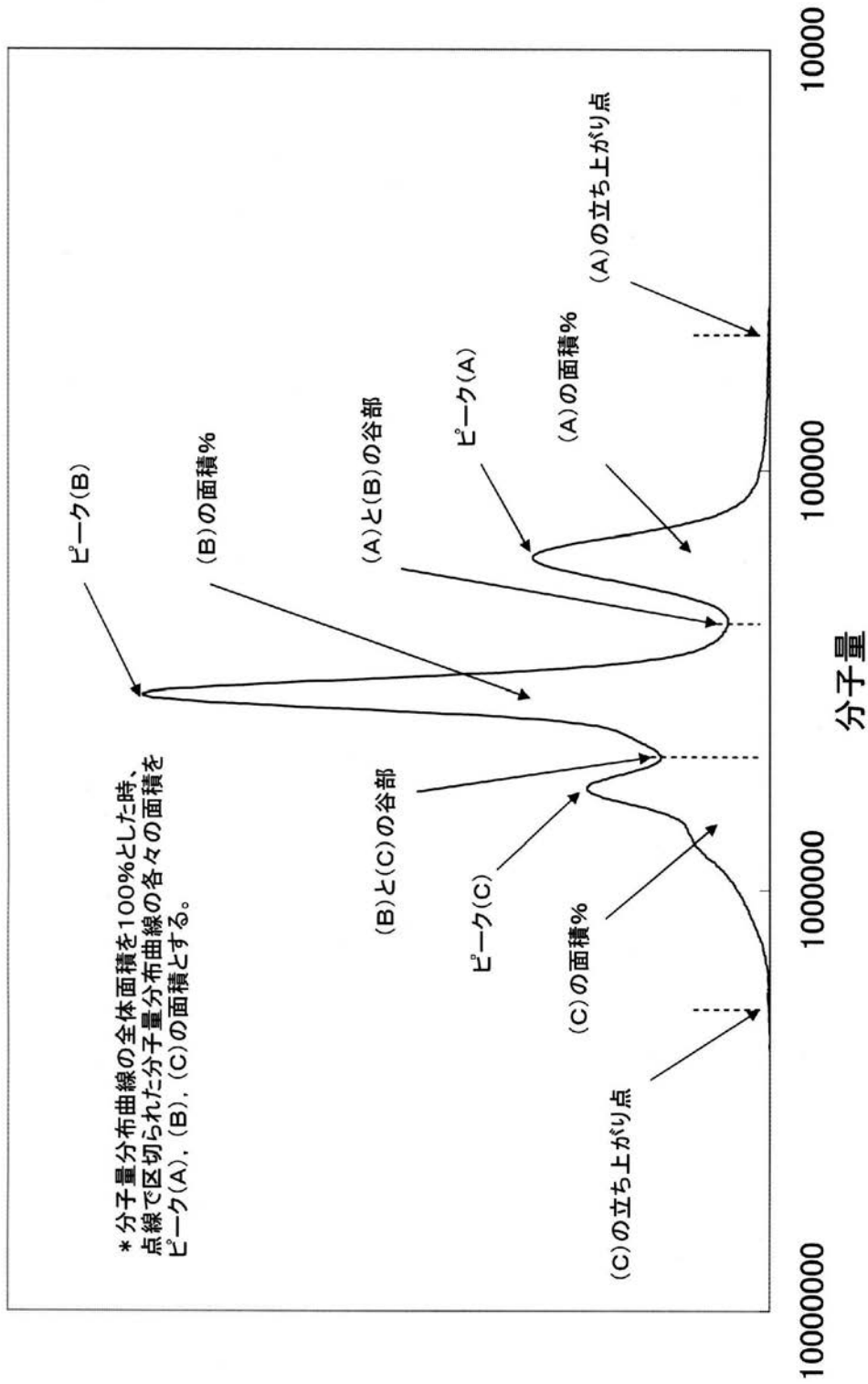
表 1 に示すように、実施例 1 ～ 5 の変性共役ジエン系共重合体組成物は、いずれも優れた加工性を有し、低ヒステリシスロス性能（省燃費性能）に優れ、ウェットスキッド抵抗性能に優れ、かつ低ヒステリシスロス性能とウェットスキッド抵抗性能のバランスが良好で、さらには耐摩耗性、破壊性能も高いことが分かった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 6 】

本発明の変性共役ジエン系共重合体とシリカ系無機充填剤からなる変性共役ジエン系共重合体組成物は、加硫組成物とした時に、タイヤトレッド、防振ゴム、ベルト、工業用品、履物、各種発泡体等として、産業上の利用可能性を有している。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 義博

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AC111 DJ016 FD016 FD020 FD140 FD150 GN01

4J015 DA02

4J100 AB02Q AB03Q AB04Q AB13Q AS01P AS02P AS03P AS04P CA04 CA27

CA31 DA01 DA04 DA07 FA03 FA19 HA61 HC77 HE14 HG02

JA29