(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월16일
(11) 등록번호 10-2820996
(24) 등록일자 2025년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 236/04 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01) *C08F 236/10* (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01) *C08F 4/48* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 236/04 (2013.01)
B60C 1/0016 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7006490
(22) 출원일자(국제) 2020년08월26일
심사청구일자 2022년02월25일
(85) 번역문제출일자 2022년02월25일
(65) 공개번호 10-2022-0041162
(43) 공개일자 2022년03월31일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/032175
(87) 국제공개번호 WO 2021/044921
국제공개일자 2021년03월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-162042 2019년09월05일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2018034194 A1*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자
아사히 가세이 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고
(72) 발명자
세키카와, 신이치
일본 1000006 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고 아사히 가세이 가부시키가이샤 내
히사무라, 겐타
일본 1000006 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고 아사히 가세이 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 신수범, 이석재

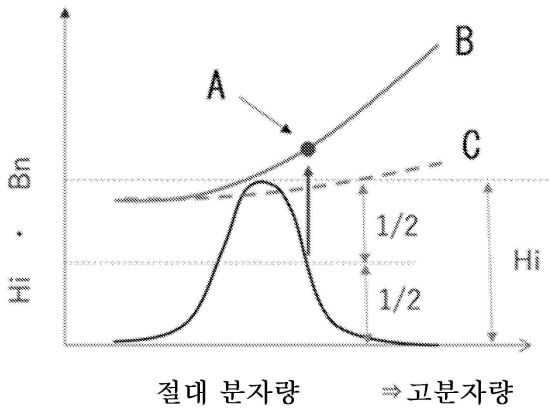
심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 **공액 디엔계 중합체, 공액 디엔계 중합체의 제조 방법, 공액 디엔계 중합체 조성물, 및 고무 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 가황물로 할 때의 가공성이 매우 우수하고, 가황물로 했을 때에 있어서의 내마모성, 조종 안정성, 파괴 강도가 우수한 공액 디엔계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 100℃에서 측정되는 무니 점도가 40 이상, 170 이하이고, 100℃에서 측정되는 무니 완화율이 0.35 이하이고, 점도 검출기를 갖는 GPC-광 산란 측정법에 의한 분지도(Bn)가 8 이상인, 공액 디엔계 중합체.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 230/08 (2022.08)
C08F 236/10 (2013.01)
C08F 297/044 (2013.01)
C08F 4/48 (2013.01)
(72) 발명자
도보, 슈리
일본 1000006 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고 아사히 가세이 가부시키가이샤 내
스미타니, 쇼고
일본 1000006 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고 아사히 가세이 가부시키가이샤 내
교, 미키
일본 1000006 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고 아사히 가세이 가부시키가이샤 내

(56) 선행기술조사문헌
JP2011089086 A*
KR1020050081936 A
CN105837751 A
KR1020190030216 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

100℃에서 측정되는 무니 점도가 40 이상, 170 이하이고,

100℃에서 측정되는 무니 완화율이 0.35 이하이고,

점도 검출기를 갖는 GPC-광 산란 측정법에 의한 분지도(Bn)가 8 이상이고,

점도 검출기를 갖는 GPC-광 산란 측정법에 의한 절대 분자량 곡선에 있어서의 피크 톱의 높이(단, 상기 절대 분자량 곡선에 있어서의 피크 톱이 복수 존재하는 경우에는 절대 분자량이 최대인 피크 톱의 높이) Hi를 기준으로 하여, 절대 분자량 곡선에 있어서의 높이가 Hi의 1/2의 높이(1/2Hi)일 때의 적어도 2개의 절대 분자량 중 가장 높은 절대 분자량의 중합체의 분지도(Bn)가 12 이상이고,

공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물과의 공중합체인, 공액 디엔계 중합체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 공액 디엔계 중합체가, 질소 원자를 함유하는, 공액 디엔계 중합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 칼럼 흡착 GPC법으로 측정되는 변성률이 60질량% 이상인, 공액 디엔계 중합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분을 갖고, 당해 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분에 있어서, 주쇄 분지 구조를 갖는, 공액 디엔계 중합체.

청구항 6

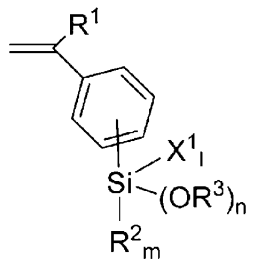
제1항에 있어서, 3분지 이상의 별형 고분자 구조를 갖고,

적어도 1개의 별형 구조의 분지쇄에, 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분을 갖고, 당해 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분에 있어서, 가일층의 주쇄 분지 구조를 갖는, 공액 디엔계 중합체.

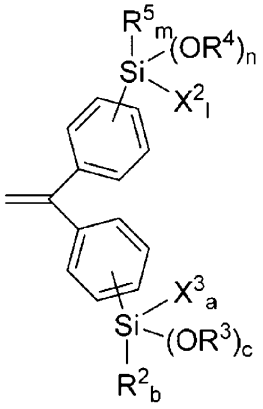
청구항 7

제5항에 있어서, 상기 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분이, 하기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위이며,

하기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위에 의한 고분자쇄의 분기점을 갖는, 공액 디엔계 중합체.



(1)



(2)

(식 (1) 중, R^1은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 그 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.

R^2 내지 R^3은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 그 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.

복수 존재하는 경우의 R^1 내지 R^3은, 각각 독립되어 있다.

X^1은 독립된 할로겐 원자를 나타낸다.

m은 0 내지 2의 정수를 나타내고, n은 0 내지 3의 정수를 나타내고, l은 0 내지 3의 정수를 나타낸다. (m+n+l)은 3을 나타낸다.)

(식 (2) 중, R^2 내지 R^5는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 그 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다. 복수 존재하는 경우의 R^2 내지 R^5는, 각각 독립되어 있다.

X^2 내지 X^3은 독립된 할로겐 원자를 나타낸다.

m은 0 내지 2의 정수를 나타내고, n은 0 내지 3의 정수를 나타내고, l은 0 내지 3의 정수를 나타낸다. (m+n+l)은 3을 나타낸다.

a는 0 내지 2의 정수를 나타내고, b는 0 내지 3의 정수를 나타내고, c는 0 내지 3의 정수를 나타낸다. (a+b+c)는 3을 나타낸다.)

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 식 (1) 중, R^1이 수소 원자이고, m=0인, 상기 식 (1)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위를 갖는, 공액 디엔계 중합체.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 식 (2) 중, m=0이고, b=0인, 상기 식 (2)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위를 갖

는, 공액 디엔계 중합체.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 식 (1) 중, R^1이 수소 원자이고, m=0이고, l=0이고, n=3인, 상기 식 (1)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위를 갖는, 공액 디엔계 중합체.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 식 (2) 중, m=0이고, l=0이고, n=3이고, a=0이고, b=0이고, c=3인, 상기 식 (2)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위를 갖는, 공액 디엔계 중합체.

청구항 12

유기 리튬 화합물을 중합 개시제로서 사용하여, 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물을 공중합하면서, 분지화제를 첨가하여, 주쇄 분지 구조를 갖는 공액 디엔계 중합체를 얻는 중합 및 분지 공정과,

상기 공액 디엔계 중합체를, 커플링제에 의해 커플링시키는 커플링 공정을 갖는, 제1항에 기재된 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 기재된 공액 디엔계 중합체 100질량부와, 고무용 연화제 1 내지 60질량부를 함유하는, 공액 디엔계 중합체 조성물.

청구항 14

고무 성분과, 당해 고무 성분 100질량부에 대하여 5.0질량부 이상 150질량부 이하의 충전제를 포함하고,

상기 고무 성분은, 당해 고무 성분의 총량 100질량부에 대하여, 제1항에 기재된 공액 디엔계 중합체, 혹은 상기 공액 디엔계 중합체 100질량부와 고무용 연화제 1 내지 60질량부를 함유하는 공액 디엔계 중합체 조성물을 10질량부 이상 포함하는, 고무 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 공액 디엔계 중합체, 공액 디엔계 중합체의 제조 방법, 공액 디엔계 중합체 조성물, 및 고무 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래부터, 자동차에 대한 저연비화 요구가 높아지고, 자동차용 타이어, 특히 노면에 접하는 타이어 트레드에 사용되는 고무 재료의 개량이 요구되고 있다.

[0003] 근년, 자동차에 대한 연비 규제 요구의 고조로부터, 부재의 수지화 등에 의한 자동차의 경량화의 경향이 있으며, 타이어에 관해서도 경량화의 관점에서 타이어 부재의 박육화의 요구가 높아지고 있다.

[0004] 타이어를 경량화하기 위해서는, 특히 재료 비율이 높은 노면에 접하는 트레드부의 두께를 저감시킬 필요가 있어, 종래보다 더욱 내마모성이 우수한 고무 재료가 요구되고 있다.

[0005] 또한, 주행 시의 타이어에 의한 에너지 손실을 저감하기 위해서, 타이어 트레드에 사용되는 고무 재료는, 구름 저항이 작은, 즉 저히스테리시스 손실성을 갖는 재료가 요구되고 있다.

[0006] 반면에, 안전성의 관점에서, 조종 안정성이나, 웨트 스키드 저항성이 우수한 것과, 실용상 충분한 파괴 강도를 갖고 있을 것이 요구된다.

[0007] 상술한 바와 같은 요구에 부응하는 고무 재료로서, 예를 들어 고무상 중합체와, 카본 블랙, 실리카 등의 보강성 충전제를 포함하는 고무 조성물을 들 수 있다.

[0008] 실리카를 포함하는 고무 조성물을 사용하면, 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성과의 밸런스가 향상하

는 것이 이미 알려져 있다. 또한, 운동성이 높은 고무상 중합체의 분자 말단부에, 실리카와의 친화성 또는 반응성을 갖는 관능기를 도입함으로써, 고무 조성물 중에 있어서의 실리카의 분산성을 개량하고, 나아가, 실리카 입자와의 결합으로 고무상 중합체의 분자 말단부의 운동성을 저감하고, 히스테리시스 손실을 저감화하면서, 내마모성, 파괴 강도를 개량하는 시도가 이루어져 있다.

[0009] 예를 들어, 특허문헌 1 내지 3에는, 아미노기를 함유하는 알콕시실란류를 공액 디엔계 중합체 활성 말단에 반응시켜서 얻어지는 변성 공액 디엔계 중합체와 실리카와의 조성물이 제안되어 있다.

[0010] 또한, 특허문헌 4에는 중합체 활성 말단과 다관능성 실란 화합물을 커플링 반응시켜서 얻어지는 변성 공액 디엔계 중합체가 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 일본특허공개 제2005-290355호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 평11-189616호 공보

(특허문헌 0003) 일본특허공개 제2003-171418호 공보

(특허문헌 0004) 국제공개 제07/114203호 팸플릿

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 그러나, 실리카는 소수성의 표면을 갖는 카본 블랙에 대하여, 친수성의 표면을 갖고 있기 때문에, 공액 디엔계 중합체와의 친화성이 낮은 것에 기인하여 카본 블랙에 비교해서 조성물 중의 분산성이 나쁘다고 하는 결점을 갖고 있다. 그 때문에, 실리카를 포함하는 조성물은 실리카와 공액 디엔계 중합체간의 결합을 부여하고, 조성물 중의 분산성을 개량하기 위해서, 별도 실란 변성제 등을 함유시킬 필요가 있다.

[0013] 또한, 공액 디엔계 중합체의 분자 말단에 실리카와의 반응성이 높은 관능기를 도입한 경우에는, 혼련 공정 중에 실리카 입자와의 반응이 진행되어, 조성물의 점도가 상승하는 것에 기인하여, 혼련하기 어려워지거나, 또는 혼련 후에 시트로 할 때에 표면 거침이 발생하거나, 시트 끊김이 발생하기 쉬워지는 등, 가공성이 악화되는 경향이 보여진다.

[0014] 이에 더하여, 이러한 조성물을 가황물로 했을 때, 특히 실리카 등의 무기 충전제를 포함하는 가황물로 했을 때에, 내마모성 및 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성과의 밸런스가 충분하지 않다.

[0015] 그래서, 본 발명에 있어서는, 가황물로 할 때의 가공성이 매우 우수하고, 가황물로 했을 때에 있어서의 내마모성, 조종 안정성, 파괴 강도가 우수한 공액 디엔계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명자들은, 상술한 종래 기술의 과제를 해결하기 위해서 예의 연구 검토한 결과, 100℃에서 측정되는 무니 점도 및 무니 완화율이 소정 범위이고, 분지도(Bn)가 특정 범위인 공액 디엔계 공중합체가, 가황물로 할 때의 가공성이 매우 우수하고, 가황물로 했을 때에 있어서의 내마모성, 조종 안정성 및 파괴 강도가 우수한 것을 발견하고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0017] 즉 본 발명은 이하와 같다.

[0018] [1]

[0019] 100℃에서 측정되는 무니 점도가 40 이상, 170 이하이고,

[0020] 100℃에서 측정되는 무니 완화율이 0.35 이하이고,

[0021] 점도 검출기를 갖는 GPC-광 산란 측정법에 의한 분지도(Bn)가 8 이상인, 공액 디엔계 중합체.

[0022] [2]

[0023] 점도 검출기를 갖는 GPC-광 산란 측정법에 의한 절대 분자량 곡선에 있어서의 피크 톱의 높이(단, 상기 절대 분자량 곡선에 있어서의 피크 톱이 복수 존재하는 경우에는 절대 분자량이 최대인 피크 톱의 높이) Hi를 기준으로 하여, 절대 분자량 곡선에 있어서의 높이가 Hi의 1/2의 높이(1/2Hi)일 때의 적어도 2개의 절대 분자량 중 가장 높은 절대 분자량의 중합체의 분지도(Bn)가 12 이상인, [1]에 기재된 공액 디엔계 중합체.

[0024] [3]

[0025] 공액 디엔계 중합체가 질소 원자를 함유하는, [1] 또는 [2]에 기재된 공액 디엔계 중합체.

[0026] [4]

[0027] 칼럼 흡착 GPC법으로 측정되는 변성률이 60질량% 이상인, [1] 내지 [3]의 어느 것에 기재된 공액 디엔계 중합체.

[0028] [5]

[0029] 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분을 갖고, 당해 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분에 있어서, 주쇄 분지 구조를 갖는, [1] 내지 [4]의 어느 것에 기재된 공액 디엔계 중합체.

[0030] [6]

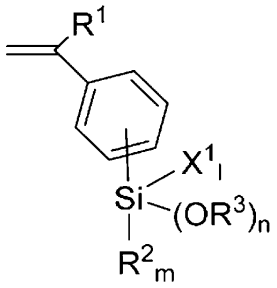
[0031] 3분지 이상의 별형 고분자 구조를 갖고,

[0032] 적어도 1개의 별형 구조의 분지쇄에, 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분을 갖고, 당해 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분에 있어서, 가일층의 주쇄 분지 구조를 갖는, [1] 내지 [5]의 어느 것에 기재된 공액 디엔계 중합체.

[0033] [7]

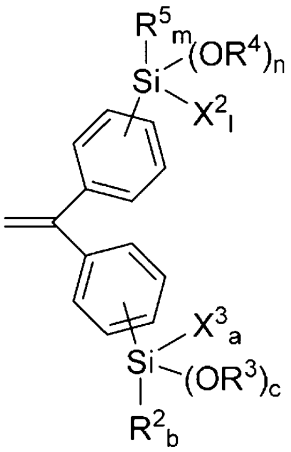
[0034] 상기 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분이, 하기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위이며,

[0035] 하기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위에 의한 고분자쇄의 분기점을 갖는, [5] 또는 [6]에 기재된 공액 디엔계 중합체.



(1)

[0036]



(2)

[0037]

[0038] (식 (1) 중, R^1은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 그 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.

[0039] R^2 내지 R^3은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 그 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.

[0040] 복수 존재하는 경우의 R^1 내지 R^3은, 각각 독립되어 있다.

[0041] X^1은 독립된 할로겐 원자를 나타낸다.

[0042] m은 0 내지 2의 정수를 나타내고, n은 0 내지 3의 정수를 나타내고, l은 0 내지 3의 정수를 나타낸다. (m+n+l)은 3을 나타낸다.)

[0043] (식 (2) 중, R^2 내지 R^5는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 그 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다. 복수 존재하는 경우의 R^2 내지 R^5는, 각각 독립되어 있다.

[0044] X^2 내지 X^3은 독립된 할로겐 원자를 나타낸다.

[0045] m은 0 내지 2의 정수를 나타내고, n은 0 내지 3의 정수를 나타내고, l은 0 내지 3의 정수를 나타낸다. (m+n+l)은 3을 나타낸다.

[0046] a는 0 내지 2의 정수를 나타내고, b는 0 내지 3의 정수를 나타내고, c는 0 내지 3의 정수를 나타낸다. (a+b+c)는 3을 나타낸다.)

[0047] [8]

[0048] 상기 식 (1) 중, R^1이 수소 원자이고, m=0인, 상기 식 (1)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위를 갖는, [7]에 기재된 공액 디엔계 중합체.

[0049] [9]

[0050] 상기 식 (2) 중, m=0이고, b=0인, 상기 식 (2)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위를 갖는, [7]에 기재된 공액 디엔계 중합체.

[0051] [10]

[0052] 상기 식 (1) 중, R^1이 수소 원자이고, m=0이고, l=0이고, n=3인, 상기 식 (1)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위를 갖는, [7]에 기재된 공액 디엔계 중합체.

[0053] [11]

[0054] 상기 식 (2) 중, m=0이고, l=0이고, n=3이고, a=0이고, b=0이고, c=3인, 상기 식 (2)로 표시되는 화합물에 기

초한 단량체 단위를 갖는, [7]에 기재된 공액 디엔계 중합체.

[0055] [12]

[0056] 유기 리튬 화합물을 중합 개시제로서 사용하여, 적어도 공액 디엔 화합물을 중합하면서, 분지화제를 첨가하여, 주쇄 분지 구조를 갖는 공액 디엔계 중합체를 얻는 중합 및 분지 공정과,

[0057] 상기 공액 디엔계 중합체를, 커플링제에 의해 커플링시키는 커플링 공정을 갖는, [1] 내지 [11]의 어느 것에 기재된 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

[0058] [13]

[0059] [1] 내지 [11]의 어느 것에 기재된 공액 디엔계 중합체 100질량부와, 고무용 연화제 1 내지 60질량부를, 함유하는, 공액 디엔계 중합체 조성물.

[0060] [14]

[0061] 고무 성분과, 당해 고무 성분 100질량부에 대하여 5.0질량부 이상 150질량부 이하의 충전제를 포함하고,

[0062] 상기 고무 성분은, 당해 고무 성분의 총량 100질량부에 대하여, [1] 내지 [11]의 어느 것에 기재된 공액 디엔계 중합체, 혹은 [13]에 기재된 공액 디엔계 중합체 조성물을 10질량부 이상 포함하는, 고무 조성물.

발명의 효과

[0063] 본 발명에 따르면, 가황물로 할 때, 매우 우수한 가공성을 갖고, 가황물로 했을 때 특히 우수한 내마모성, 조종 안정성을 갖고, 실용상 충분한 파괴 강도를 갖는 공액 디엔계 중합체가 얻어진다.

도면의 간단한 설명

[0064] 도 1은 점도 검출기를 갖는 GPC-광 산란 측정법에 의한 절대 분자량 곡선과 분지도 분포와의 관계의 일례를 나타내는 이미지도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0065] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 「본 실시 형태」라고 한다.)에 대해서 상세하게 설명한다.

[0066] 또한, 이하의 본 실시 형태는, 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명은 이하의 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 그 요지의 범위 내에서 적절하게 변형해서 실시할 수 있다.

[0067] 〔공액 디엔계 중합체〕

[0068] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 100℃에서 측정되는, 무니 점도가 40 이상, 170 이하이고, 100℃에서 측정되는 무니 완화율이 0.35 이하이고, 점도 검출기를 갖는 GPC-광 산란 측정법에 의한 분지도(이하 「Bn」이라고 기재한다.)가 8 이상이다.

[0069] 상기한 바와 같이 100℃에서 측정되는 무니 점도, 무니 완화율 및 분지도(Bn)를 특정한 공액 디엔계 중합체는, 가황물로 할 때의 가공성이 매우 우수하고, 가황물로 했을 때 내마모성 및 조종 안정성이 우수하고, 실용상 충분한 파괴 강도를 갖는다.

[0070] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체에 있어서, 100℃에서 측정되는 무니 점도, 무니 완화율 및 분지도(Bn)를 특정한 다음, 공액 디엔 결합 단위 중의 비닐 결합량 및, 방향족 비닐 화합물량을 임의로 조정함으로써, 가황물로 할 때의 가공성이 매우 우수하고, 가황물로 했을 때 내마모성 및 조종 안정성이 우수하고, 실용상 충분한 파괴 강도를 유지한 상태에서, 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도(이하, 「Tg」라고도 기재한다.)를 임의로 조정할 수 있다.

[0071] 예를 들어, 공액 디엔 결합 단위 중의 비닐 결합량 및, 방향족 비닐 화합물량을 낮게 설정함으로써, 공액 디엔계 중합체의 Tg가 저하되어, 가황물로 했을 때에 있어서의 내마모 성능, 파괴 강도가 향상되고, 또한 저히스테리시스 손실 성이 우수한 고무 조성물을 얻어지는 경향이 있다.

[0072] 또한, 공액 디엔 결합 단위 중의 비닐 결합량 및, 방향족 비닐 화합물량을 높게 설정함으로써, 공액 디엔계 중합체의 Tg가 높아지고, 가황물로 할 때의 가공 성능이 향상하고, 또한 웨트 스키드 저항성이 우수한 고무 조성물을 얻어지는 경향이 있다.

[0073] (무니 점도)

[0074] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 후술하는 바와 같이 분지도(Bn)를 특정한 구조이다. 일반적으로, 분지 구조를 갖는 중합체는, 동일한 분자량인 직쇄상의 중합체와 비교한 경우에, 분자의 크기가 작아지는 경향이 있다. 따라서 중합체의 분자의 크기로 체 분류하여, 표준 폴리스티렌 시료와의 상대 비교법인 겔 침투 크로마토그래피(이하 「GPC」라고도 기재한다.) 측정에 의해 구해지는 폴리스티렌 환산 분자량으로는 분지 구조를 갖는 중합체의 분자량이 과소하게 평가되는 경향이 있다.

[0075] 또한, 점도 검출기를 갖는 GPC-광 산란 측정법에 의해 측정되는 절대 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 구해지는 폴리스티렌 환산 분자량과 비교하면, 광 산란법에 의해 분자의 크기를 직접 관측하고, 분자량(절대 분자량)을 측정하기 위해서, 고분자의 구조나 칼럼 충전제와의 상호 작용의 영향을 받지 않고, 공액 디엔계 중합체의 분지 구조 등의 폴리머 구조에 영향받는 일 없이, 분자량을 정확하게 측정할 수 있는 경향이 있기는 하지만, 광 산란 검출기의 검출 방법의 영향을 받기 쉽고, 특정한 측정 조건 하에 있어서의 상대적인 비교에는 유효하지만, 공액 디엔계 중합체의 참된 구조를 특정하는 것이 어렵다.

[0076] 한편, 무니 점도는 공액 디엔계 중합체의 분자량, 분자량 분포, 분지도, 연화제의 함유량 정보를 포함한 공액 디엔계 중합체가 종합적인 특징을 나타내는 지표가 된다. 또한, 무니 점도의 측정 방법은, ISO 289에 규정되어 있어 기차에 의한 측정값의 오차도 작고, 공액 디엔계 중합체의 성능을 제어하는데 매우 유효해진다.

[0077] 상술한 바와 같이, 일반적으로는, 점도는 분자량에 대체하는 지표로도 파악할 수 있는 데 반해, 일정한 경우에는 분자량을 정확하게 파악하는 것이 어려운 점에서, 본 발명자들은 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 요건의 하나로서 무니 점도를 설정했다. 보다 구체적으로는, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체에 있어서, 100℃에서 측정되는 무니 점도(이하 「ML」이라고도 기재한다.)가 40 이상, 170 이하인 것을 요건으로 하지만, 통상, 하한 가까운 영역에서는, 단순히 분자량을 낮추어서 ML을 조정하거나, 연화제(오일 등)를 첨가해서 ML을 조정하거나 해도, 100℃에서 측정되는 무니 완화율(이하 「MSR」이라고도 기재한다.)이 0.35 이하로 하는 것이 곤란하다. 분지도(Bn)를 8 이상으로 하는 것(분지화제의 종류, 첨가량을 조정과, 커플링제의 종류, 첨가량을 조정)으로, 0.35 이하의 MSR을 달성하기 쉬워진다.

[0078] 즉, 소기의 성능을 발휘하는 공액 디엔계 중합체를 얻기 위해서는 분자량 제어 혹은 무니 점도의 제어만으로는 불충분했던 점에서, 조성물의 탄성률을 높이는 관점에서, 분지도를 높인다(분지화제의 종류, 첨가량을 조정과, 커플링제의 종류, 첨가량을 조정)고 한 요건을 조합하여, 조성물의 가공성을 손상시키지 않고 가황물의 탄성률(강성)을 높게 하고, 조종 안정성을 개량할 수 있는 것이 발견되었다.

[0079] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 공액 디엔계 중합체의 생산성, 충전제 등을 배합한 조성물로 했을 때의 가공성, 그리고 조성물을 가황물로 했을 때의 내마모성, 조종 안정성 및 파괴 강도의 관점에서, 후술하는 무니 완화율 및 분지도(Bn)가 특정한 범위 내에 있고, 바람직하게는 100℃에서 측정되는 무니 점도는 40 이상 170 이하이고, 보다 바람직하게는 50 이상 150 이하, 더욱 바람직하게는 55 이상 130 이하이다.

[0080] 100℃에서 측정되는 무니 점도가 40 이상인 경우, 가황물로 했을 때의 내마모성, 파괴 강도가 향상하는 경향이 있고, 또한 100℃에서 측정되는 무니 점도가 170 이하이면 공액 디엔계 중합체의 제조에 지장이 발생하는 것을 억제하고, 충전제 등을 배합한 조성물로 할 때의 가공성이 양호해진다.

[0081] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 무니 점도를 상술한 범위로 조정하기 위해서, 공액 디엔계 중합체 100질량부에 대하여, 후술하는 고무용 연화제를 1질량부 이상 60질량부 이하 포함한, 공액 디엔계 중합체 조성물이어도 된다. 연속 중합에 의해 중합체를 제조하는 경우, 오일 등으로 신전하는 것이 일반적이지만, 신전에 의해 무니 점도는 저하되고 무니 완화율은 커진다. 본 발명자들은, 중합체 단체의 상태라고 하는 것 보다, 신전해서 마무리한 상태를 특정함으로써 당해 중합체의 가공성 등을 적절하게 제어할 수 있는 것에 착안했기 때문에, 연화제를 첨가해서 마무리하는 경우에는, 연화제를 함유한 상태에서 무니 점도를 특정해야 한다고 생각하여, 상술한 바와 같이 정의했다.

[0082] 무니 점도의 측정은, 공액 디엔계 중합체를 가압 프레스로 판상으로 한 시료를 사용하여, 장치에 세트하고, 100℃에서 먼저 시료를 1분간 예열한 후, 2rpm으로 로터를 회전시키고, 그 4분 후의 토크를 측정하고, 측정한 값을 무니 점도($ML_{(1+4)}$)로 한다. 보다 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0083] (무니 완화율)

[0084] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 바람직하게는 100℃에 있어서 측정되는 무니 완화율이 (이하, 단순히 「

무니 완화율」또는 「MSR」이라고도 한다.), 0.35 이하이다. 무니 완화율도 무니 점도와 마찬가지로, 공액 디엔계 중합체의 분자량, 분자량 분포, 분지도, 연화제의 함유량 영향을 받고, 공액 디엔계 중합체가 종합적인 특징을 나타내는 지표가 된다.

[0085] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 100℃에서 측정되는 무니 점도가 40 내지 170의 특정 범위 내에 있고, 후술하는 분지도(Bn)가 8 이상이고, 100℃에서 측정되는 무니 완화율이 0.35 이하이다.

[0086] 일반적으로 분자량을 저하시키거나, 분지도를 낮게 하거나, 고무용 연화제의 첨가량을 많게 해서 무니 점도를 저하시킨 경우, 무니 완화율은 커지는 경향이 있고, 본원으로 특정한 무니 완화율을 달성하는 것은 곤란해진다.

[0087] 무니 완화율은, 공액 디엔계 공중합체의 분자의 얽힘의 지표가 되고, 낮을수록 분자의 얽힘이 많은 것을 의미하고, 분지 구조 및 분자량의 지표가 된다.

[0088] 예를 들어, 무니 점도가 동등한 공액 디엔계 중합체를 비교하는 경우에는, 공액 디엔계 중합체의 분지가 많을수록 MSR이 작아지기 때문에, 이 경우의 MSR은 분지도의 지표로서 사용할 수 있다.

[0089] 공액 디엔계 중합체에 있어서, 무니 완화율을 0.35 이하로 하기 위해서는, 중량 평균 분자량을 높게, 고분자량 성분을 많게 하기 위해 분자량 분포를 넓혀서, 분지도를 높게 하도록 분자 구조를 제어하는 방법이 유효하다. 예를 들어, 공액 디엔계 중합체에 있어서, 무니 점도를 40 이상 또한, 후술하는 분지도(Bn)를 8 이상으로 하면, 무니 완화율이 0.35 이하가 되는 경향이 있다. 무니 완화율은 중합 개시제의 첨가량, 분지화제의 관능수, 분지화제의 첨가량, 커플링제 혹은, 질소 원자 함유의 변성제의 관능기수, 커플링제 혹은, 질소 원자 함유의 변성제의 첨가량에 의해 제어할 수 있다.

[0090] 예를 들어, 중합 개시제의 첨가량을 적게 하고 커플링 전의 공액 디엔계 중합체의 분자량을 높인 다음, 관능기수가 많은 분지화제를 첨가하고, 관능기수가 많은 커플링제 혹은, 질소 원자 함유의 변성제로 커플링함으로써, 무니 점도가 40 이상, 분지도(Bn)가 8 이상, 무니 완화율이 0.35 이하인 공액 디엔계 중합체가 얻어지는 경향이 있다.

[0091] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 100℃에서 측정되는 무니 완화율은 0.35 이하이고, 0.32 이하인 것이 바람직하고, 0.30 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.28 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 무니 완화율의 하한은 특별히 한정되지 않고, 검출 한계값 이하여도 되지만, 0.05 이상인 것이 바람직하다.

[0092] 무니 완화율이 0.35 이하인 것으로, 충전제 등을 배합한 조성물로 할 때, 실리카 등의 충전제의 공액 디엔계 중합체로의 도입이 양호해지는 것으로 조성물이 양호한 가공성을 나타내는 경향이 있다. 또한, 조성물을 가황물로 했을 때, 특히 가황물의 탄성률이 높아지는 경향이 있고, 조종 안정적으로 우수하고, 내마모성, 파괴 강도가 우수한 조성물이 얻어지는 경향이 있다.

[0093] MSR은 무니 점도계를 사용하여, 다음과 같이 측정할 수 있다.

[0094] 무니 완화율의 측정 온도는 100℃에서 먼저, 시료를 1분간 예열한 후, 2rpm으로 로터를 회전시키고, 그 4분 후의 토크로부터 무니 점도($ML_{(1+4)}$)를 측정한 후에, 바로 로터의 회전을 정지시키고, 정지 후 1.6초간 내지 5초간의 0.1초마다의 토크를 무니 단위로 기록하고, 토크와 시간(초)을 양 대수 플롯했을 때의 직선 기울기를 구하고, 그 절댓값을 무니 완화율(MSR)로 한다.

[0095] 보다 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0096] 무니 완화율을 0.35 이하로 하기 위해서는, 중량 평균 분자량을 높게, 고분자량 성분을 많게 하기 위해서 분자량 분포를 넓혀서, 분지도를 높게 하도록 분자 구조를 제어한다.

[0097] 예를 들어, 공액 디엔계 중합체에 있어서, 무니 점도를 40 이상 또한 분지도(Bn)를 8 이상으로 하면, 무니 완화율은 0.35 이하가 되는 경향이 있다. 또한, 무니 완화율을 0.30 이하로 하기 위해서는, 예를 들어 공액 디엔계 중합체에 있어서, 무니 점도를 60 이상 또한 분지도(Bn)를 8 이상으로 하면, 무니 완화율은 0.30 이하가 되는 경향이 있다. 또한, 분지도는, 예를 들어 분지화제의 관능수, 분지화제의 첨가량, 커플링제 혹은, 질소 원자 함유의 변성제의 관능기수, 커플링제 혹은, 질소 원자 함유의 변성제의 첨가량에 의해 제어할 수 있다.

[0098] (분지도(Bn))

[0099] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는 가공성, 내마모성, 파괴 강도의 관점에서, 점도 검출기를 갖는 GPC-광 산란 측정법에 의한 분지도(Bn)(이하, 단순히 분지도(Bn)라고도 기재한다.)가 8 이상이다.

[0100] 당해 분지도(Bn)가 8 이상이라는 것은, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체가, 실질적으로 최장의 고분자 주쇄에 대하여 측쇄의 고분자쇄가 8개 이상인 것을 의미한다.

[0101] 공액 디엔계 중합체의 분지도(Bn)는 점도 검출기를 갖는 GPC-광 산란 측정법에 의해 측정되는 수축 인자(g')를 사용하여, g'=6Bn/{(Bn+1)(Bn+2)}라 정의된다.

[0102] 일반적으로, 분지를 갖는 중합체는 동일한 절대 분자량인 직쇄상의 중합체와 비교한 경우에, 분자의 크기가 작아지는 경향이 있다.

[0103] 수축 인자(g')는 상정 상 동일한 절대 분자량인 직쇄상 중합체에 대한, 분자가 차지하는 크기의 비율의 지표이다. 즉, 중합체의 분지도가 커지면, 수축 인자(g')는 작아지는 경향이 있다.

[0104] 이 수축 인자에 대하여 본 실시 형태에서는, 분자의 크기의 지표로서 고유 점도를 사용하고, 직쇄상의 중합체는 고유 점도[η]=-3.883$M^{0.771}$의 관계식에 따르는 것으로 한다. 상기 식 중, M은 절대 분자량이다.

[0105] 그러나, 수축 인자는 분자의 크기 감소율을 표현하고 있는 것으로, 중합체의 분지 구조를 정확하게 표현하고 있는 것은 아니다.

[0106] 그래서 당해의 공액 디엔계 중합체의 각 절대 분자량일 때의 수축 인자(g')의 값을 사용해서 공액 디엔계 중합체의 분지도(Bn)를 산출한다. 산출된 「분지도(Bn)」는 최장의 주쇄 구조에 대하여, 직접적 또는 간접적으로 서로 결합하고 있는 중합체의 수를 정확하게 표현하는 것이다.

[0107] 산출된 분지도(Bn)는, 공액 디엔계 중합체의 분지 구조를 표현하는 지표가 된다. 예를 들어, 일반적인 4분지 별형 고분자(중앙부에, 4개의 중합체쇄가 접속)의 경우, 최장의 고분지 주쇄 구조에 대하여 고분자쇄의 팔이 2개 결합하고 있고, 분지도(Bn)는 2로 평가된다.

[0108] 일반적인 8분지 별형 고분자의 경우, 최장의 고분지 주쇄 구조에 대하여 고분자쇄의 팔이 6개 결합하고 있고, 분지도(Bn)는 6으로 평가된다.

[0109] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 분지도(Bn)가 8 이상이지만, 이러한 경우, 별형 고분자 구조로서 10분지한 별형 고분자 구조와 마찬가지 분지를 갖는 변성 공액 디엔계 중합체인 것을 의미한다.

[0110] 여기서, 「분지」란, 1개의 중합체에 대하여, 다른 중합체가 직접적 또는 간접적으로 결합함으로써 형성되는 것이다. 또한, 「분지도(Bn)」는 최장의 주쇄 구조에 대하여, 직접적 또는 간접적으로 서로 결합하고 있는 중합체의 수이다.

[0111] 분지도(Bn)가 8 이상인 것에 의해, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 가황물로 할 때의 가공성이 매우 우수하고, 가황물로 했을 때 내마모성 및 파괴 강도가 우수하다.

[0112] 일반적으로 절대 분자량이 상승하면 가공성이 악화되는 경향이 있고, 직쇄상의 고분자 구조로 절대 분자량을 상승시킨 경우, 가황물로 할 때의 점도가 대폭으로 상승하고, 가공성이 대폭으로 악화된다.

[0113] 그 때문에, 중합체 중에 다수의 관능기를 도입하고, 충전제로서 배합되는 실리카와의 친화성 및/또는 반응성 향상을 도모하고 있어도, 혼련 공정에서 실리카를 충분히 중합체 중에 분산시킬 수 없다. 그 결과로서, 도입된 관능기의 기능이 발휘되지 않고, 원래 기대할 수 있을 관능기 도입에 의한 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성과의 향상이라고 하는 효과가 발휘되지 않게 되어버린다.

[0114] 한편, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는 분지도(Bn)를 8 이상인 것에 특정한 것으로, 절대 분자량의 상승에 수반하는 가황물로 할 때의 점도 상승이 대폭으로 억제되므로, 예를 들어 혼련 공정에 있어서 실리카 등과 충분히 혼합하게 되고, 공액 디엔계 중합체의 둘레에 실리카를 분산시키는 것이 가능하게 된다. 그 결과, 예를 들어 공액 디엔계 중합체에 있어서, 분자량을 크게 설정함으로써 내마모성 및 파괴 강도의 향상이 가능해지고, 또한 충분한 혼련에 의해 실리카를 중합체 둘레에 분산시켜서, 관능기가 작용 및/또는 반응하는 것이 가능하게 되는 것으로 실용상 충분한 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성을 갖는 것으로 하는 것이 가능해진다.

[0115] 공액 디엔계 중합체의 절대 분자량은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0116] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 분지도(Bn)는 8 이상이고, 바람직하게는 10 이상이고, 보다 바람직하게는 12 이상이고, 더욱 바람직하게는 15 이상이다.

[0117] 분지도(Bn)가 이 범위인 공액 디엔계 중합체는, 가황물로 할 때의 가공성이 우수한 경향이 있다.

[0118] 또한, 분지도(Bn)의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 검출 한계값 이상이어도 좋지만, 바람직하게는 84 이하이고, 보다 바람직하게는 80 이하이고, 더욱 바람직하게는 64 이하이고, 더욱 보다 바람직하게는 57 이하이다.

[0119] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는 분지도(Bn)가 84 이하인 것으로 가황물로 했을 때에, 내마모성이 우수한 경향이 있다.

[0120] 공액 디엔계 중합체의 분지도는 분지화제의 첨가량과 말단 커플링제의 첨가량과의 조합에 의해, 8 이상으로 제어할 수 있다. 구체적으로는, 분지도의 제어는 분지화제의 관능기수, 분지화제의 첨가량, 분지화제의 첨가의 타이밍 및 커플링제 혹은, 질소 원자 함유의 변성제의 관능수, 커플링제 혹은, 질소 원자 함유의 변성제의 첨가량에 의해 제어할 수 있다. 보다 구체적으로는 후술에 기재된 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 기재한다.

[0121] (고분자 영역의 분지도(Bn))

[0122] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 점도 검출기를 갖는 GPC-광 산란 측정법에 의한 절대 분자량 곡선에 있어서의 피크 톱의 높이(단, 상기 절대 분자량 곡선에 있어서의 피크 톱이 복수 존재하는 경우에는 절대 분자량이 최대인 피크 톱의 높이) Hi를 기준으로 하여, 절대 분자량 곡선에 있어서의 높이가 Hi의 1/2의 높이(1/2Hi)일 때의 적어도 2개의 절대 분자량 중 가장 높은 절대 분자량의 중합체(이하 「1/2Hi의 중합체」라고도 기재한다)의 분지도(Bn)가 12 이상인 것이 바람직하다. 즉, 1/2Hi의 중합체의 분지도(Bn)가 12 이상인 것은, 전술한 폴리머쇄 전체의 평균한 분지도(Bn)에 대하여, 고분자량 영역의 분지도가 높고, 분지도 분포를 갖는 공액 디엔계 중합체인 것을 의미한다. 또한, 상기 절대 분자량 곡선에 있어서, 1/2Hi는 피크 톱보다 저분자량측과 고분자량측에 적어도 2개 존재하지만, 「피크 톱 높이 Hi의 1/2의 높이(1/2Hi)일 때의 적어도 2개의 절대 분자량 중 가장 높은 절대 분자량의 중합체」는 1/2Hi가 피크 톱보다 저분자량측과 고분자량측에 2개 존재하는 경우에는, 절대 분자량이 고분자량측의 1/2Hi일 때의 중합체를 의미하고, 또한 피크 톱이 복수 존재하고, 피크 톱보다 고분자량측의 1/2Hi도 복수 존재하는 경우에는, 절대 분자량이 가장 높은 1/2Hi일 때의 중합체를 의미하는 것으로 한다.

[0123] 도 1은 점도 검출기를 갖는 GPC-광 산란 측정법에 의한 절대 분자량 곡선과 분지도 분포와의 관계의 일례를 나타내는 이미지도이다.

[0124] 일반적으로, 공액 디엔계 중합체의 활성 말단의 일단부에 대하여 커플링제 또는, 질소 원자 함유기를 갖는 커플링제이며, 커플링 반응시킨 단순한 별형 구조의 공액 디엔계 중합체의 경우, 일부 커플링제 잔기에 의한 축합 반응에 의해, 도 1에 도시한 바와 같이, 1/2Hi의 중합체의 분자량보다 고분자량의 영역(이하 「고분자량 영역」으로도 기재한다)의 분지도(Bn)에 약간의 변화는 보이지만, 기본적으로는 고분자량 영역의 분지도(Bn)는 커플링제의 관능수에 의존해서 일정해지는 경향이 있다.

[0125] 즉, 중합 말단의 커플링에 의한 별형 구조의 도입에 의해서도, 고분자량 영역의 분지도(Bn)를 어느 정도는 상승시킬 수 있지만, 커플링제 잔기의 축합에 의한 고분자량 영역의 분지도(Bn)를 컨트롤하는 방법은, 축합 반응이 균일하게 진행되기 어렵고, 중합 종료 후에도 무니 점도가 변동되기 때문에, 얻어지는 공액 디엔계 중합체의 품질 관리상 바람직하지 않다.

[0126] 한편, 1/2Hi의 중합체의 분지도(Bn)가 12 이상인 경우의 본 실시 형태 공액 디엔계 중합체는, 도 1에 도시한 바와 같이, 주쇄 분지 폴리머의 분지도 분포가 폴리머 전체의 평균보다 고분자량일수록 고분지인 것을 알 수 있다.

[0127] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 1/2Hi의 중합체의 분지도(Bn)가 12 이상인 것 같은 바람직한 분지도 분포를 갖는 공액 디엔계 중합체, 구체적으로는, 예를 들어 별형 구조를 구성하는 각 중합체쇄가, 또한 분기한 구조인 공액 디엔계 중합체인 것이 바람직하다. 이러한 바람직한 분지도 분포를 갖는 공액 디엔계 중합체는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 이하의 방법에 의해 얻을 수 있다. 활성 말단을 가진 폴리머쇄의 일부에 미리 분지 구조를 도입한 상태에서, (바람직하게는 질소 원자 함유기를 갖는) 커플링제이며, 커플링 반응함으로써, 고분자량 영역의 분지도(Bn)가 커플링제의 관능수보다 높고, 분자량 분포의 피크 톱보다 고분자량측에서 분지도 분포의 확대를 갖는 공액 디엔계 중합체를 얻을 수 있다.

[0128] 고분자량 영역의 분지도(Bn)가 높은 공액 디엔계 중합체는, 예를 들어 고분자량 영역에 있어서 주쇄에 분지 구조를 갖는 공액 디엔계 중합체의 비율이 높고, 커플링제에 의한 커플링 효율이 높은 것을 의미한다.

[0129] 1/2Hi의 중합체의 분지도(Bn) 및 고분자량 영역의 중합체의 분지도(Bn)는, 분지화제의 관능기수, 분지화제의 첨가량, 분지화제의 첨가의 타이밍 및 커플링제 혹은, 질소 원자 함유의 변성제의 관능수, 커플링제 혹은, 질소

원자 함유의 변성제의 첨가량에 의해 제어할 수 있다. 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 점도 검출기를 갖는 GPC-광 산란 측정법에 의한 절대 분자량 곡선에 있어서의 피크 톱의 높이(단, 상기 절대 분자량 곡선에 있어서의 피크 톱이 복수 존재하는 경우에는 절대 분자량이 최대인 피크 톱의 높이) Hi를 기준으로 하여, 절대 분자량 곡선에 있어서의 높이가 Hi의 1/2의 높이(1/2Hi)일 때의 적어도 2개의 절대 분자량 중 가장 높은 절대 분자량의 중합체의 분지도(Bn)는, 바람직하게는 12 이상이고, 보다 바람직하게는 15 이상이고, 더욱 바람직하게는 18 이상이고, 특히 바람직하게는 20 이상이다. 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체에 있어서, 1/2Hi의 중합체의 분지도(Bn)의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 98 이하이다.

[0130] 본 실시 형태에 있어서, 1/2Hi의 중합체의 분지도(Bn)는, 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0131] 분지도(Bn)가 8 이상이고, 또한 1/2Hi의 중합체의 분지도(Bn)가 12 이상인 분지도 분포를 갖는 바람직한 구조의 공액 디엔계 중합체는, 용융 점도가 낮은 경향이 있고, 고온, 고전단 조건이 되는 혼련 공정에 있어서, 실리카 등을 첨가한 배합물을 얻을 때의 가공성이 매우 우수하다. 일반적으로, 분지가 많은 폴리머는, 리니어 구조의 폴리머에 비교해서 동일한 분자량으로 비교하면, 고전단 영역에서 점도의 저하가 커서 혼련하기 쉬운(가공성이 좋은) 경향이 있지만, 이것은, 고분자량으로 해서도 베이스 폴리머의 단일쇄당의 분자량이 작은 것에 기인한다고 생각된다. 1/2Hi의 중합체의 분지도(Bn)가 12 이상과, 고분자량 영역의 분지도를 높게 함으로써, 각 베이스 폴리머를 짧게 하는 것에 의한 효과가 보다 현저하게 얻어진다고 할 수 있다. 내마모성이나 파괴 강도를 높이기 위해서는 분자량을 크게 하는 것이 바람직하지만, 폴리머의 점도가 높고, 충전제 등과 혼합하기 어려워지는 것이 분자량을 높게 설계하는 제약이 되는 경향이 있지만, 상술한 바와 같이 1/2Hi의 중합체의 분지도(Bn)가 12 이상으로, 고분자량 영역에서 분지도가 높은 것에서 얻어지는 양호한 가공성에 수반하여, 분자량을 높게 시키는 여지가 커진다. 즉, 1/2Hi의 중합체의 분지도(Bn)가 12 이상으로, 고분자량 영역의 분지도가 큰 공액 디엔계 중합체는, 배합물을 얻을 때의 가공성이 양호하기 때문에, 분자량이 높은 공액 디엔계 중합체의 설계가 가능해지고, 가황물로 했을 때 내마모성 및 파괴 특성이 우수한 공액 디엔계 중합체가 얻어지기 쉬운 경향이 있다.

[0132] (커플링)

[0133] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 중합 및 분지 공정을 거쳐서 얻어진 공액 디엔계 중합체를, 공액 디엔계 중합체의 활성 말단에 대하여, 3관능 이상의 반응성 화합물(이하, 「커플링제」라고도 한다.)을 사용해서 커플링 반응을 행하여 얻어지는 공액 디엔계 중합체가 바람직하다.

[0134] 커플링 공정에 있어서는, 공액 디엔계 중합체의 활성 말단의 일단부에 대하여 커플링제 또는, 질소 원자 함유기를 갖는 커플링제이고, 커플링 반응시켜서, 공액 디엔계 중합체를 얻는다. 보다 구체적으로는 후술에 기재된 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 기재한다.

[0135] (커플링제)

[0136] 본 실시 형태에 있어서, 커플링 공정에서 사용되는 커플링제는, 3관능 이상의 반응성 화합물이면 어떠한 구조의 것이어도 되지만, 바람직하게는 규소 원자를 갖는 3관능 이상의 반응성 화합물이 바람직하다. 보다 구체적으로는 후술에 기재된 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 기재한다.

[0137] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 질소 원자를 함유하는 것이 바람직하다. 질소 원자를 함유하는 공액 디엔계 중합체는, 예를 들어 이하 기재하는 질소 원자 함유기를 갖는 변성제를 사용해서 커플링 반응을 행해서 얻을 수 있다.

[0138] (질소 원자 함유기를 갖는 변성제)

[0139] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 중합 및 분지 공정을 거쳐서 얻어진 공액 디엔계 중합체를, 공액 디엔계 중합체의 활성 말단에 대하여, 3관능 이상의 질소 원자 함유기를 갖는 반응성 화합물(이하, 「질소 원자 함유기를 갖는 변성제」라고도 한다.)을 사용해서 커플링 반응을 행해서 얻어지는 공액 디엔계 중합체가 보다 바람직하다.

[0140] 커플링 공정에 있어서는, 공액 디엔계 중합체의 활성 말단의 일단부에 대하여, 질소 원자 함유기를 갖는 커플링제로, 커플링 반응시켜서, 공액 디엔계 중합체를 얻는다.

[0141] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제를 사용해서 커플링한 변성 공액 디엔계 중합체는, 충전제 등을 배합한 조성물로 했을 때, 실리카의 분산성이 양호해져서 충전제 등을 배합한 조성물의 가공성이 양호하고, 또한 조성물을 가황물로 했을 때 내마모성 및 파괴 강도가 양호하고, 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성과의 밸런스가 비약적으로 향상되는 경향이 있다. 보다 구체적으로는 후술에 기재된 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 기재

한다.

[0142] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제로서는, 이하에 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 이소시아네이트 화합물, 이소티오시아네이트 화합물, 이소시아누르산 유도체, 질소기 함유 카르보닐 화합물, 질소기 함유 비닐 화합물, 질소기 함유 에폭시 화합물 등을 들 수 있다.

[0143] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제는, 바람직하게는 질소 원자 함유 관능기를 갖고, 그 질소 원자 함유 관능기로서는, 바람직하게는 활성 수소를 갖지 않는 아민 화합물이며, 예를 들어 3급 아민 화합물, 상기의 활성 수소를 보호기로 치환한 보호화 아민 화합물, 일반식 -N=C로 표현되는 이민 화합물 및 상기, 질소 원자 함유기와 결합한 알콕시실란 화합물을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 후술에 기재된 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 기재한다.

[0144] (변성률)

[0145] 본 명세서 중, 「변성률」은 공액 디엔계 중합체의 총량에 대한 질소 원자 함유 관능기를 갖는 공액 디엔계 중합체의 질량 비율을 나타낸다.

[0146] 예를 들어, 질소 원자 함유 변성제를 종말단에 반응시킨 경우, 당해 질소 원자 함유 변성제에 의한 질소 원자 함유 관능기를 갖는 공액 디엔계 중합체의, 공액 디엔계 중합체의 총량에 대한 질량 비율이, 변성률로서 표현된다.

[0147] 한편, 질소 원자를 함유하는 분지화제에 의해, 중합체를 분기시킨 경우에도, 생성하는 공액 디엔계 중합체에 질소 원자 함유 관능기를 갖게 되므로, 이 분기한 중합체도 변성률의 산출 시에, 카운트되게 된다.

[0148] 즉, 본 명세서 중, 질소 원자 함유 관능기를 갖는 변성제에 의한 커플링 중합체 및/또는 질소 원자 함유 관능기를 갖는 분지화제에 의한 분지화 중합체이며, 이들의 합계의 질량 비율이, 「변성률」이다.

[0149] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 적어도 일단부가, 질소 원자 함유기에서 변성하는 것으로, 충전제 등을 배합한 조성물로 했을 때의 가공성, 조성물을 가황물로 했을 때의 내마모성, 파괴 강도를 유지한 그대로, 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성과의 밸런스가 비약적으로 향상하는 경향이 있다.

[0150] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는 가공성, 내마모성, 파괴 강도 및 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성과의 밸런스의 관점에서, 공액 디엔계 중합체의 총량에 대하여, 칼럼 흡착 GPC법으로 측정되는 변성률(이하, 단순히 「변성률」이라고도 기재한다.)이 60질량% 이상인 것이 바람직하다.

[0151] 상기 변성률은 바람직하게는 65질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상, 더욱 바람직하게는 75질량% 이상, 더욱 보다 바람직하게는 80질량% 이상이다. 상기 변성률의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 98질량%이다.

[0152] 변성률은 관능기 함유의 변성 성분과 비 변성 성분을 분리할 수 있는 크로마토그래피에 의해 측정할 수 있다.

[0153] 이 크로마토그래피를 사용한 방법으로서는, 특정 관능기를 흡착하는 실리카 등의 극성 물질을 충전제로 한 겔 침투 크로마토그래피용의 칼럼을 사용하고, 비 흡착 성분의 내부 표준을 비교에 사용해서 정량하는 방법(칼럼 흡착 GPC법)을 들 수 있다.

[0154] 보다 구체적으로는, 변성률은, 시료 및 저분자량 내부 표준 폴리스티렌을 포함하는 시료 용액을, 폴리스티렌계 겔 칼럼으에서 측정한 크로마토그램과 실리카계 칼럼으에서 측정한 크로마토그램과의 차분으로부터, 실리카 칼럼에의 흡착량을 측정함으로써 얻어진다.

[0155] 더욱 구체적으로는, 변성률은, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0156] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체에 있어서, 변성률은 변성제의 첨가량 및 반응 방법을 조정하는 것에 따라서 제어할 수 있고, 이에 의해 60질량% 이상으로 제어할 수 있다.

[0157] 예를 들어, 중합 개시제로서, 후술하는 분자 내에 적어도 1개 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물을 사용해서 중합하는 방법, 분자 내에 적어도 1개 질소 원자를 갖는 단량체를 공중합하는 방법, 후술하는 구조식의 변성제를 사용하는 방법을 조합하고, 중합 조건을 제어함으로써, 상기 변성률로 할 수 있다.

[0158] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 가공성과 내마모성과의 밸런스의 관점에서, 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분을 갖고, 당해 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분에 있어서, 주쇄 분지 구조를 갖는 것이 바람직하고, 또한 3분지 이상의 별형 고분

자 구조를 갖는 공액 디엔계 중합체이며, 적어도 1개의 별형 구조의 분지쇄에, 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분을 갖고, 당해 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분에 있어서, 가일층의 주쇄 분지 구조를 갖는 공액 디엔계 중합체인 것이 보다 바람직하다.

[0159] 본 명세서에서 말하는 「별형 고분자 구조」란, 1개의 중심 분기점으로부터 고분자쇄(팔)가 복수 결합하고 있는 구조를 말한다.

[0160] 또한, 여기서 말하는 하나의 중심 분기점은, 커플링제 유래의 원자 또는 변성제 유래의 질소 원자를 함유한 치환기를 갖고 있다.

[0161] 본 명세서에서 말하는 「주쇄 분지 구조」란, 고분자쇄가 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분에서 분기점을 형성하고, 또한 그 분기점으로부터 고분자쇄(팔)가 신장하고 있는 구조를 말한다.

[0162] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 분지도(Bn)의 향상의 관점에서, 바람직하게는 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분에 의해 구성되는 주쇄 분기점은 4분기점 이상이고, 반응 공정으로 커플링제에 의해 형성되는 별형 고분자 구조 유래의 분지 구조는, 3분지 이상인 것이 바람직하고, 4분지 이상인 것이 보다 바람직하고, 8분지 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0163] 또한, 별형 구조가 되는 커플링제에 의해 변성하는 경우와, 분지화제를 중합체 중에 도입하는 경우의 모두 분지도(Bn)가 커지지만, 커플링제에 의해 고분자쇄 전체를 분기시키는 분이 분지도(Bn)에의 기여가 크다.

[0164] 중합체의 설계에 있어서, 분지도(Bn)는 커플링제의 선택과, 분지화제의 종류의 선택이나 양의 설정에 의해 제어 가능하지만, 기여율도 감안함으로써 분지도(Bn)의 제어가 용이해지기 쉽다.

[0165] (주쇄 분지 구조)

[0166] 주쇄 분지 구조는 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분에 있어서의 분기점에서 2분기점 이상이고, 3분기점 이상인 것이 바람직하고, 4분기점 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0167] 또한, 주쇄 분지 구조를 형성하는 분기점은 적어도 2개 이상의 고분자쇄를 갖고 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 주쇄가 아닌 고분자쇄를 3개 이상 갖고 있어, 더욱 바람직하게는 주쇄가 아닌 고분자쇄를 4개 이상 갖고 있다.

[0168] 특히 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체를 포함하는 주쇄 분지 구조에서는, ^{29}Si-NMR에서 시그널 검출을 행하면, -45ppm으로부터 -65ppm의 범위, 또한 한정적으로는 -50ppm으로부터 -60ppm의 범위에 주쇄 분지 구조 유래의 피크가 검출된다.

[0169] (별형 고분자 구조)

[0170] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 별형 고분자 구조를 갖고 있는 것이 바람직하고, 별형 고분자 구조 유래의 분지가 3분지 이상인 것이 바람직하고, 4분지 이상인 것이 보다 바람직하고, 6분지 이상인 것이 더욱 바람직하고, 8분지 이상인 것이 더욱 보다 바람직하다.

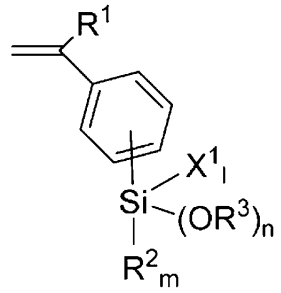
[0171] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체로서, 3분지 이상의 별형 고분자 구조를 갖는 공액 디엔계 중합체이며, 적어도 1개의 별형 구조의 분지쇄에, 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분을 갖고, 당해 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분에 있어서 가일층의 주쇄 분지 구조를 갖는 변성 공액 디엔계 중합을 얻기 위한 방법에 관해서, 상기 「별형 고분자 구조」는 커플링제의 관능기수, 커플링제의 첨가량을 조정함으로써 형성할 수 있고, 「주쇄 분지 구조」는 분지화제의 관능기수, 분지화제의 첨가량, 분지화제의 첨가의 타이밍을 조정함으로써 제어할 수 있다.

[0172] 3분지 이상의 별형 고분자 구조를 갖는 공액 디엔계 중합체이며, 적어도 1개의 별형 구조의 분지쇄에 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분을 갖고, 당해 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분에 있어서 가일층의 주쇄 분지 구조를 갖는 공액 디엔계 중합을 얻기 위해서는, 예를 들어 유기 리튬계 화합물을 중합 개시제로서 사용하고, 중합을 행하고, 중합중 또는 중합 후에 또한 특정한 분기점을 부여하는 분지화제를 첨가하여, 중합을 계속한 후에 특정한 분지율을 부여하는 변성제를 사용해서 변성하는 방법을 들 수 있다.

[0173] 이러한 중합 조건의 제어 수단은, 후술하는 실시예 중의 제조 방법에 기재한다.

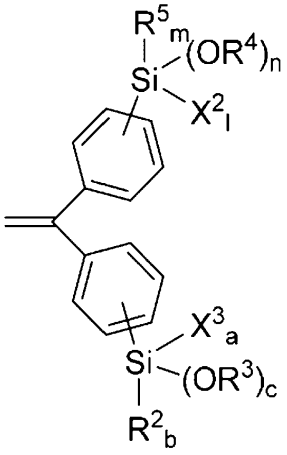
[0174] (주쇄 분지 구조 상세 구조)

[0175] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 상술한 알콕시실릴기 또는 할로실릴기를 포함하는 비닐계 단량체에서 유래하는 부분이, 하기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위이며, 하기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위에 의한 고분자쇄의 분기점을 갖는 것이 바람직하고, 커플링제를 사용해서 얻어지는 공액 디엔계 중합체인 것이 보다 바람직하고, 공액 디엔계 중합체의 적어도 일단부가, 질소 원자 함유기에서 변성되고 있는 변성 공액 디엔계 중합체인 것이 더욱 바람직하다.



(1)

[0176]



(2)

[0177]

[0178] (식 (1) 중, R^1은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 그 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.

[0179] R^2 내지 R^3은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 그 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다. 복수 존재하는 경우의 R^1 내지 R^3은, 각각 독립되어 있다.

[0180] X^1은 독립된 할로겐 원자를 나타낸다.

[0181] m은 0 내지 2의 정수를 나타내 정수를 나타내고, n은 0 내지 3의 정수를 나타내고, l은 0 내지 3의 정수를 나타낸다. (m+n+l)은 3을 나타낸다.)

[0182] (식 (2) 중, R^2 내지 R^5는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 그 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.

[0183] 복수 존재하는 경우의 R^2 내지 R^5는, 각각 독립되어 있다.

[0184] X^2 내지 X^3은 독립된 할로겐 원자를 나타낸다.

[0185] m은 0 내지 2의 정수를 나타내고, n은 0 내지 3의 정수를 나타내고, l은 0 내지 3의 정수를 나타낸다.

[0186] (m+n+l)은 3을 나타낸다.

[0187] a는 0 내지 2의 정수를 나타내고, b는 0 내지 3의 정수를 나타내고, c는 0 내지 3의 정수를 나타낸다. (a+b+c)는 3을 나타낸다.)

[0188] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 상술한 식 (1) 중, R^1이 수소 원자이고, m=0인, 상기 식 (1)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위를 갖는 공액 디엔계 중합체인 것이 바람직하다. 이에 의해, 분지수가 향상되고, 내마모성과 가공성과의 향상의 효과가 얻어진다.

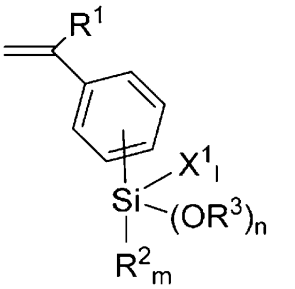
[0189] 또한, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 상기 식 (2) 중, m=0이고, b=0인, 상기 식 (2)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위를 갖는 공액 디엔계 중합체인 것이 바람직하다. 이에 의해, 내마모성과 가공성과의 향상 효과가 얻어진다.

[0190] 또한, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는 상기 식 (2) 중, m=0, l=0, n=3이고, a=0, b=0이고, c=3인, 상기 식 (2)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위를 갖는 변성 공액 디엔계 중합체인 것이 바람직하다. 이에 의해, 내마모성과 가공성 향상의 효과가 얻어진다.

[0191] 또한, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는 상기 식 (1) 중, R^1이 수소 원자이고, m=0이고, l=0이고, n=3인, 상기 식 (1)로 표시되는 화합물에 기초한 단량체 단위를 갖는 공액 디엔계 중합체인 것이 더욱 바람직하다. 이에 의해, 변성률과 분지도가 향상되고, 연비 절약 성능, 내마모성 및 가공성의 향상의 효과가 얻어진다.

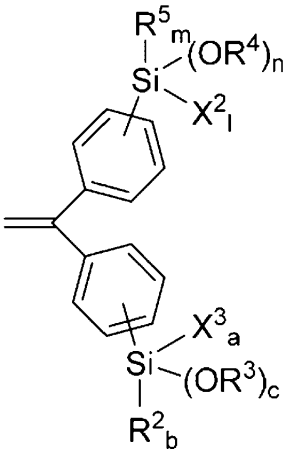
[0192] (분지화제)

[0193] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체에 있어서는, 주쇄 분지 구조를 구축할 때 분지화제로서, 하기 식 (1) 또는 식 (2)로 표시되는 분지화제를 사용하는 것이 바람직하다.



(1)

[0194]



(2)

[0195]

[0196] (식 (1) 중, R^1은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 그 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.

[0197] R^2 내지 R^3은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 그 일

부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.

[0198] 복수 존재하는 경우의 R^1 내지 R^3은, 각각 독립되어 있다.

[0199] X^1은 독립된 할로겐 원자를 나타낸다.

[0200] m은 0 내지 2의 정수를 나타내고, n은 0 내지 3의 정수를 나타내고, l은 0 내지 3의 정수를 나타낸다.

[0201] (m+n+l)은 3을 나타낸다.)

[0202] (식 (2) 중, R^2 내지 R^5는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 그 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.

[0203] 복수 존재하는 경우의 R^2 내지 R^5는, 각각 독립되어 있다.

[0204] X^2 내지 X^3은, 독립된 할로겐 원자를 나타낸다.

[0205] m은 0 내지 2의 정수를 나타내고, n은 0 내지 3의 정수를 나타내고, l은 0 내지 3의 정수를 나타낸다.

[0206] (m+n+l)은 3을 나타낸다.

[0207] a는 0 내지 2의 정수를 나타내고, b는 0 내지 3의 정수를 나타내고, c는 0 내지 3의 정수를 나타낸다. (a+b+c)는 3을 나타낸다.)

[0208] 본 실시 형태에 있어서는, 공액 디엔계 중합체의 주쇄 분지 구조를 구축할 때 사용되는 분지화제는, 중합의 계속성과 분지도의 향상과의 관점에서, 바람직하게는 식 (1)의 R^1이 수소 원자이고, m=0의 화합물인 것이 바람직하다.

[0209] 또한, 본 실시 형태에 있어서는, 공액 디엔계 중합체의 주쇄 분지 구조를 구축할 때 사용되는 분지화제는, 분지도 향상의 관점에서, 식 (2) 중, m=0이고, 또한b=0의 화합물인 것이 바람직하다.

[0210] 또한, 본 실시 형태에 있어서는, 공액 디엔계 중합체의 주쇄 분지 구조를 구축할 때 사용되는 분지화제는, 중합의 계속성과, 변성률 및 분지도의 향상과의 관점에서, 식 (1)의 R^1이 수소 원자이고, m=0이고, l=0이고, n=3인 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0211] 또한, 본 실시 형태에 있어서는, 공액 디엔계 중합체의 주쇄 분지 구조를 구축할 때 사용되는 분지화제는 변성률 및 분지도의 향상의 관점에서, 상기 식 (2) 중, m=0, l=0, n=3이고, a=0, b=0, c=3인 화합물이 바람직하다.

[0212] 상기 식 (1)로 표시되는 분지화제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어,

[0213] 트리메톡시(4-비닐페닐)실란, 트리에톡시(4-비닐페닐)실란,

[0214] 트리프로폭시(4-비닐페닐)실란, 트리부톡시(4-비닐페닐)실란, 트리이소프로폭시(4-비닐페닐)실란,

[0215] 트리메톡시(3-비닐페닐)실란, 트리에톡시(3-비닐페닐)실란,

[0216] 트리프로폭시(3-비닐페닐)실란, 트리부톡시(3-비닐페닐)실란, 트리이소프로폭시(3-비닐페닐)실란,

[0217] 트리메톡시(2-비닐페닐)실란, 트리에톡시(2-비닐페닐)실란,

[0218] 트리프로폭시(2-비닐페닐)실란, 트리부톡시(2-비닐페닐)실란, 트리이소프로폭시(2-비닐페닐)실란,

[0219] 디메톡시메틸(4-비닐페닐)실란, 디에톡시메틸(4-비닐페닐)실란, 디프로폭시메틸(4-비닐페닐)실란, 디부톡시메틸(4-비닐페닐)실란, 디이소프로폭시메틸(4-비닐페닐)실란,

[0220] 디메톡시메틸(3-비닐페닐)실란, 디에톡시메틸(3-비닐페닐)실란, 디프로폭시메틸(3-비닐페닐)실란, 디부톡시메틸(3-비닐페닐)실란, 디이소프로폭시메틸(3-비닐페닐)실란,

[0221] 디메톡시메틸(2-비닐페닐)실란, 디에톡시메틸(2-비닐페닐)실란, 디프로폭시메틸(2-비닐페닐)실란, 디부톡시메틸(2-비닐페닐)실란, 디이소프로폭시메틸(2-비닐페닐)실란,

[0222] 디메틸메톡시(4-비닐페닐)실란, 디메틸에톡시(4-비닐페닐)실란, 디메틸프로폭시(4-비닐페닐)실란, 디메틸부톡시

(4-비닐페닐)실란, 디메틸이소프로폭시(4-비닐페닐)실란,

[0223] 디메틸메톡시(3-비닐페닐)실란, 디메틸에톡시(3-비닐페닐)실란, 디메틸프로폭시(3-비닐페닐)실란, 디메틸부톡시(3-비닐페닐)실란, 디메틸이소프로폭시(3-비닐페닐)실란,

[0224] 디메틸메톡시(2-비닐페닐)실란, 디메틸에톡시(2-비닐페닐)실란, 디메틸프로폭시(2-비닐페닐)실란, 디메틸부톡시(2-비닐페닐)실란, 디메틸이소프로폭시(2-비닐페닐)실란,

[0225] 트리메톡시(4-이소프로페닐페닐)실란, 트리에톡시(4-이소프로페닐페닐)실란, 트리프로폭시(4-이소프로페닐페닐)실란, 트리부톡시(4-이소프로페닐페닐)실란, 트리이소프로폭시(4-이소프로페닐페닐)실란, 트리메톡시(3-이소프로페닐페닐)실란, 트리에톡시(3-이소프로페닐페닐)실란, 트리프로폭시(3-이소프로페닐페닐)실란, 트리부톡시(3-이소프로페닐페닐)실란, 트리이소프로폭시(3-이소프로페닐페닐)실란, 트리메톡시(2-이소프로페닐페닐)실란, 트리에톡시(2-이소프로페닐페닐)실란, 트리프로폭시(2-이소프로페닐페닐)실란, 트리부톡시(2-이소프로페닐페닐)실란, 트리이소프로폭시(2-이소프로페닐페닐)실란, 디메톡시메틸(4-이소프로페닐페닐)실란, 디에톡시메틸(4-이소프로페닐페닐)실란, 디프로폭시메틸(4-이소프로페닐페닐)실란, 디부톡시메틸(4-이소프로페닐페닐)실란, 디이소프로폭시메틸(4-이소프로페닐페닐)실란, 디메톡시메틸(3-이소프로페닐페닐)실란, 디에톡시메틸(3-이소프로페닐페닐)실란, 디프로폭시메틸(3-이소프로페닐페닐)실란, 디부톡시메틸(3-이소프로페닐페닐)실란, 디이소프로폭시메틸(3-이소프로페닐페닐)실란, 디메톡시메틸(2-이소프로페닐페닐)실란, 디에톡시메틸(2-이소프로페닐페닐)실란, 디프로폭시메틸(2-이소프로페닐페닐)실란, 디부톡시메틸(2-이소프로페닐페닐)실란, 디이소프로폭시메틸(2-이소프로페닐페닐)실란, 디메틸메톡시(4-이소프로페닐페닐)실란, 디메틸에톡시(4-이소프로페닐페닐)실란, 디메틸프로폭시(4-이소프로페닐페닐)실란, 디메틸부톡시(4-이소프로페닐페닐)실란, 디메틸이소프로폭시(4-이소프로페닐페닐)실란, 디메틸메톡시(3-이소프로페닐페닐)실란, 디메틸에톡시(3-이소프로페닐페닐)실란, 디메틸프로폭시(3-이소프로페닐페닐)실란, 디메틸부톡시(3-이소프로페닐페닐)실란, 디메틸이소프로폭시(3-이소프로페닐페닐)실란, 디메틸메톡시(2-이소프로페닐페닐)실란, 디메틸에톡시(2-이소프로페닐페닐)실란, 디메틸프로폭시(2-이소프로페닐페닐)실란, 디메틸부톡시(2-이소프로페닐페닐)실란, 디메틸이소프로폭시(2-이소프로페닐페닐)실란,

[0226] 트리클로로(4-비닐페닐)실란, 트리클로로(3-비닐페닐)실란,

[0227] 트리클로로(2-비닐페닐)실란, 트리브로모(4-비닐페닐)실란, 트리브로모(3-비닐페닐)실란, 트리브로모(2-비닐페닐)실란,

[0228] 디클로로메틸(4-비닐페닐)실란, 디클로로메틸(3-비닐페닐)실란, 디클로로메틸(2-비닐페닐)실란, 디브로모 메틸(4-비닐페닐)실란, 디브로모 메틸(3-비닐페닐)실란, 디브로모 메틸(2-비닐페닐)실란, 디메틸클로로(4-비닐페닐)실란, 디메틸클로로(3-비닐페닐)실란, 디메틸클로로(2-비닐페닐)실란, 디메틸브로모(4-비닐페닐)실란, 디메틸브로모(3-비닐페닐)실란, 디메틸브로모(2-비닐페닐)실란을 들 수 있다.

[0229] 이들 중에서는, 트리메톡시(4-비닐페닐)실란, 트리에톡시(4-비닐페닐)실란, 트리프로폭시(4-비닐페닐)실란, 트리부톡시(4-비닐페닐)실란 트리이소프로폭시(4-비닐페닐)실란, 트리메톡시(3-비닐페닐)실란, 트리에톡시(3-비닐페닐)실란, 트리프로폭시(3-비닐페닐)실란, 트리부톡시(3-비닐페닐)실란, 트리이소프로폭시(3-비닐페닐)실란, 트리클로로(4-비닐페닐)실란이 바람직하고, 트리메톡시(4-비닐페닐)실란, 트리에톡시(4-비닐페닐)실란, 트리프로폭시(4-비닐페닐)실란, 트리부톡시(4-비닐페닐)실란 트리이소프로폭시(4-비닐페닐)실란이 보다 바람직하다.

[0230] 상기 식 (2)로 표시되는 분지화제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어,

[0231] 1,1-비스(4-트리메톡시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(4-트리에톡시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(4-트리프로폭시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(4-트리펜톡시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(4-트리이소프로폭시실릴페닐)에틸렌,

[0232] 1,1-비스(3-트리메톡시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(3-트리에톡시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(3-트리프로폭시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(3-트리펜톡시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(3-트리이소프로폭시실릴페닐)에틸렌,

[0233] 1,1-비스(2-트리메톡시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(2-트리에톡시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(3-트리프로폭시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(2-트리펜톡시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(2-트리이소프로폭시실릴페닐)에틸렌,

[0234] 1,1-비스(4-(디메틸메톡시실릴)페닐)에틸렌, 1,1-비스(4-(디에틸메톡시실릴)페닐)에틸렌, 1,1-비스(4-(디프로필메톡시실릴)페닐)에틸렌, 1,1-비스(4-(디메틸에톡시실릴)페닐)에틸렌, 1,1-비스(4-(디에틸에톡시실릴)페닐)에틸렌, 1,1-비스(4-(디프로필에톡시실릴)페닐)에틸렌을 들 수 있다.

[0235] 이들 중에서는, 1,1-비스(4-트리메톡시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(4-트리에톡시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(4-트

리프로폭시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(4-트리펜톡시실릴페닐)에틸렌, 1,1-비스(4-트리이소프로폭시실릴페닐)에틸렌이 바람직하고, 1,1-비스(4-트리메톡시실릴페닐)에틸렌이 보다 바람직하다.

[0236] (공액 디엔계 중합체의 제조 방법)

[0237] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법은, 상술한 무니 점도, 무니 완화율 및 분지도(Bn)를 특정 범위로 한 공액 디엔계 중합체가 얻어지는 제조 방법으로서, 유기 리튬 화합물을 중합 개시제로서 사용하여, 적어도 공액 디엔 화합물을 중합하면서, 분지화제를 첨가하여, 주쇄 분지 구조를 갖는 공액 디엔계 중합체를 얻는 중합 및 분지 공정과, 상기 공액 디엔계 중합체를, 커플링제에 의해 커플링시키는 커플링 공정을 갖는다.

[0238] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법은, 유기 리튬계 화합물의 존재 하, 유기 리튬 화합물을 중합 개시제로서 사용하여, 적어도 공액 디엔 화합물을 중합하고, 상술한 각종 분지화제 중 적어도 어느 것을 사용해서 주쇄 분지 구조를 갖는 공액 디엔계 중합체를 얻는 중합 및 분지 공정과, 상기 공액 디엔계 중합체를, 커플링제, 또는 질소 원자 함유기를 갖는 변성제에 의해 커플링시키는 커플링 공정을 갖는 것이 바람직하다.

[0239] 공액 디엔계 중합체를 구성하는 공액 디엔계 중합체는, 단일 공액 디엔 화합물의 단독 중합체, 다른 종류의 공액 디엔 화합물의 중합체 즉 공중합체, 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물과의 공중합체의 어느 것이어도 된다.

[0240] 공액 디엔 화합물의 구체예로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔 및 1,3-헵타디엔을 들 수 있다. 이들 중에서도, 공업적 입수의 용이함의 관점에서, 1,3-부타디엔 및 이소프렌이 바람직하다.

[0241] 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0242] 또한, 방향족 비닐 화합물의 구체예로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 스티렌, p-메틸스티렌, α-메틸스티렌, 비닐에틸벤젠, 비닐크실렌, 비닐나프탈렌 및 디페닐에틸렌을 들 수 있다. 이들 중에서도, 공업적 입수의 용이함의 관점에서, 스티렌이 바람직하다.

[0243] 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0244] 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물과의 공중합체의 소위 마이크로 구조(방향족 비닐 화합물량 및 비닐 결합량의 비율)로서, 방향족 비닐 화합물량이 바람직하게는 0 내지 45질량%, 보다 바람직하게는 0 내지 40질량%이고, 비닐 결합량이 바람직하게는 23 내지 70mol%, 보다 바람직하게는 27 내지 65mol%이다. 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체에 있어서, 무니 점도, 무니 완화율 및 분지도는, 중합 개시제의 첨가량, 분지화제의 종류(관능수) 및 첨가량, 커플링제의 종류(관능수) 및 첨가량, 고무용 연화제의 첨가량(종류)에 의해 제어되고, 마이크로 구조에 의한 영향은 적다. 그 때문에, 일반적인 마이크로 구조의 범위에서 적절히 설계 가능하다. 단, 상술한 바와 같이, 방향족 비닐 화합물량이나 비닐 결합량은, 공액 디엔계 중합체의 Tg에 영향을 미치기 때문에, 연비 절약 성능이나 브레이크 성능의 관점에서 상기 범위로 설정하는 것이 바람직하다.

[0245] (중합 및 분지 공정)

[0246] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서의 중합 및 분지 공정은, 예를 들어 유기 모노 리튬 화합물을 중합 개시제로 하고, 적어도 공액 디엔 화합물을 중합하고, 분지화제를 첨가함으로써, 주쇄 분지 구조를 갖는 공액 디엔계 중합체를 얻는 공정이다.

[0247] 중합 공정에 있어서는, 리빙 음이온 중합 반응에 의한 성장 반응에 의한 중합을 행하는 것이 바람직하고, 이에 의해 활성 말단을 갖는 공액 디엔계 중합체를 얻을 수 있다. 그 후, 분지화제를 사용한 분지 공정에서도 주쇄 분지화를 적절하게 제어할 수 있고, 거기에 대하여 고변성률의 공액 디엔계 중합체를 얻을 수 있는 경향이 있다.

[0248] (중합 개시제)

[0249] 중합 개시제로서는, 적어도 유기 모노 리튬 화합물을 사용할 수 있다.

[0250] 유기 모노 리튬 화합물로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 저분자 화합물, 가용화한 올리고머의 유기 모노 리튬 화합물을 들 수 있다.

[0251] 또한, 유기 모노 리튬 화합물로서는, 그 유기기와 그 리튬의 결합 양식에 있어서, 예를 들어 탄소-리튬 결합을 갖는 화합물, 질소-리튬 결합을 갖는 화합물 및 주석-리튬 결합을 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0252] 중합 개시제로서의 유기 모노 리튬 화합물의 사용량은, 목표로 하는 공액 디엔계 중합체 또는 변성 공액 디엔계 중합체의 분자량에 의해 정하는 것이 바람직하다.

[0253] 중합 개시제의 사용량에 대한, 공액 디엔 화합물 등의 단량체의 사용량이 중합도에 관한 것이다. 즉, 수 평균 분자량 및/또는 중량 평균 분자량에 관계하는 경향이 있다.

[0254] 따라서, 분자량을 증대시키기 위해서는, 중합 개시제의 사용량을 저감시키는 방향으로 조정하면 되고, 분자량을 저하시키기 위해서는, 중합 개시제의 사용량을 증가시키는 방향으로 조정하면 된다.

[0255] 유기 모노 리튬 화합물은, 공액 디엔계 중합체에 질소 원자를 도입하는 하나의 방법으로 사용된다고 하는 관점에서, 바람직하게는 치환 아미노기를 갖는 알킬리튬 화합물, 또는 디알킬아미노리튬이다.

[0256] 이 경우, 중합 개시 말단이 아미노기를 포함하는 질소 원자를 갖는 공액 디엔계 중합체가 얻어진다.

[0257] 치환 아미노기란, 활성 수소를 갖지 않거나, 또는 활성 수소를 보호한 구조의, 아미노기이다.

[0258] 활성 수소를 갖지 않는 아미노기를 갖는 알킬리튬 화합물로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 3-디메틸아미노프로필리튬, 3-디에틸아미노프로필리튬, 4-(메틸프로필아미노)부틸리튬 및 4-헥사메틸렌이미노부틸리튬을 들 수 있다.

[0259] 활성 수소를 보호한 구조의 아미노기를 갖는 알킬리튬 화합물로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 3-비스트리메틸실릴아미노프로필리튬 및 4-트리메틸실릴메틸아미노부틸리튬을 들 수 있다.

[0260] 디알킬아미노리튬으로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 리튬디메틸아미드, 리튬디에틸아미드, 리튬디프로필아미드, 리튬디부틸아미드, 리튬디-n-헥실아미드, 리튬디헵틸아미드, 리튬디이소프로필아미드, 리튬디옥틸아미드, 리튬-디-2-에틸헥실아미드, 리튬디데실아미드, 리튬에틸프로필아미드, 리튬에틸부틸아미드, 리튬에틸벤질아미드, 리튬메틸페네틸아미드, 리튬헥사메틸렌이미드, 리튬피롤리디드, 리튬피페리디드, 리튬헵타메틸렌이미드, 리튬모르폴리드, 1-리티오아자시클로옥탄, 6-리티오-1,3,3-트리메틸-6-아자비시클로[3.2.1]옥탄 및 1-리티오-1,2,3,6-테트라히드로피리딘을 들 수 있다.

[0261] 이들의 치환 아미노기를 갖는 유기 모노 리튬 화합물은 중합 가능한 단량체, 예를 들어 1,3-부타디엔, 이소프렌, 스티렌 등의 단량체를 소량 반응시켜서, 가용화한 올리고머의 유기 모노 리튬 화합물로서 사용할 수도 있다.

[0262] 유기 모노 리튬 화합물로서는, 공업적 입수의 용이함 및 중합 반응의 컨트롤 용이함의 관점에서, 바람직하게는 알킬리튬 화합물이다. 이 경우, 중합 개시 말단에 알킬기를 갖는 공액 디엔계 중합체가 얻어진다.

[0263] 상기 알킬리튬 화합물로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸리튬, n-헥실리튬, 벤질리튬, 페닐리튬 및 스틸벤리튬을 들 수 있다.

[0264] 알킬리튬 화합물로서는, 공업적 입수의 용이함 및 중합 반응의 컨트롤 용이함의 관점에서, n-부틸리튬 및sec-부틸리튬이 바람직하다.

[0265] 이들의 유기 모노 리튬 화합물은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 기타 유기 금속 화합물과 병용해도 된다.

[0266] 상기 다른 유기 금속 화합물로서는, 예를 들어 알칼리 토류 금속 화합물, 다른 알칼리 금속 화합물,기타 유기 금속 화합물을 들 수 있다.

[0267] 알칼리 토류 금속 화합물로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 유기 마그네슘 화합물, 유기 칼슘 화합물 및 유기 스트론튬 화합물을 들 수 있다. 또한, 알칼리 토류 금속의 알콕사이드, 술포네이트, 카르보네이트 및 아미드의 화합물도 들 수 있다.

[0268] 유기 마그네슘 화합물로서는, 예를 들어 디부틸마그네슘 및 에틸부틸마그네슘을 들 수 있다. 기타 유기 금속 화합물로서는, 예를 들어 유기 알루미늄 화합물을 들 수 있다.

[0269] 중합 공정에 있어서, 중합 반응 양식으로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 회분식 (「배치식」이라고도 한다.), 연속식의 중합 반응 양식을 들 수 있다.

[0270] 연속식에 있어서는, 1개 또는 2개 이상의 연결된 반응기를 사용할 수 있다. 연속식의 반응기는, 예를 들어 교반기를 갖는 조형, 관형의 것이 사용된다. 연속식에 있어서는, 바람직하게는 연속적으로 단량체, 불활성 용매

및 중합 개시제가 반응기에 피드되고, 해당 반응기 내에서 중합체를 포함하는 중합체 용액이 얻어지고, 연속적으로 중합체 용액이 배출된다.

[0271] 회분식의 반응기는, 예를 들어 교반기를 갖는 조형의 반응기가 사용된다. 회분식에 있어서는, 바람직하게는 단량체, 불활성 용매 및 중합 개시제가 피드되고, 필요에 따라 단량체가 중합 중에 연속적 또는 단속적으로 추가되어, 당해 반응기 내에서 중합체를 포함하는 중합체 용액이 얻어지고, 중합 종료 후에 중합체 용액이 배출된다.

[0272] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서, 높은 비율로 활성 말단을 갖는 공액 디엔계 중합체를 얻기 위해서는, 중합체를 연속적으로 배출하고, 단시간에 다음의 반응에 제공하는 것이 가능한, 연속식이 바람직하다.

[0273] 공액 디엔계 중합체의 중합 공정은, 불활성 용매 중에서 중합하는 것이 바람직하다. 용매로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 포화 탄화수소, 방향족 탄화수소 등의 탄화수소계 용매를 들 수 있다. 구체적인 탄화수소계 용매로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄화수소;시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소;벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소 및 그들이 혼합물을 포함하는 탄화수소를 들 수 있다.

[0274] 중합 반응에 제공하기 전에, 불순물인 알렌류 및 아세틸렌류를 유기 금속 화합물로 처리함으로써, 고농도의 활성 말단을 갖는 공액 디엔계 중합체가 얻어지는 경향이 있고, 높은 변성률의 변성 공액 디엔계 중합체가 얻어지는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0275] 중합 공정에 있어서는, 극성 화합물을 첨가해도 된다. 방향족 비닐 화합물을 공액 디엔 화합물과 랜덤하게 공중합시킬 수 있어, 공액 디엔부의 마이크로 구조를 제어하기 위한 비닐화제로서도 사용할 수 있는 경향이 있다. 또한, 중합 반응의 촉진 등에도 효과가 어떤 경향이 있다.

[0276] 극성 화합물로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디메톡시벤젠, 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판 등의 에테르류; 테트라메틸에틸렌디아민, 디피페리디노에탄, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 피리딘, 퀴누클리딘 등의 제3급 아민 화합물; 칼륨-tert-아밀레이트, 칼륨-tert-부티레이트, 나트륨-tert-부티레이트, 나트륨 아밀레이트 등의 알칼리 금속 알콕시드 화합물; 트리페닐포스핀 등의 포스핀 화합물 등을 사용할 수 있다.

[0277] 이들의 극성 화합물은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0278] 극성 화합물의 사용량은, 특별히 한정되지 않고, 목적 등에 따라서 선택할 수 있지만, 중합 개시제 1몰에 대하여, 0.01몰 이상 100몰 이하인 것이 바람직하다.

[0279] 이러한 극성 화합물(비닐화제)은 중합체 공액 디엔 부분의 마이크로 구조의 조절제로서, 원하는 비닐 결합량에 따라, 적량 사용할 수 있다. 많은 극성 화합물은, 동시에 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물과의 공중합에 있어서 유효한 랜덤화 효과를 갖고, 방향족 비닐 화합물의 분포 조정이나 스티렌 블록량의 조정제로서 사용할 수 있는 경향이 있다.

[0280] 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물을 랜덤화하는 방법으로서는, 예를 들어, 일본특허공개 소59-140211호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 스티렌의 전량과 1,3-부타디엔의 일부로 공중합 반응을 개시시키고, 공중합 반응 도중에 나머지 1,3-부타디엔을 단속적으로 첨가하는 방법을 사용해도 된다.

[0281] 중합 공정에서의 중합 온도는, 리빙 음이온 중합이 진행하는 온도인 것이 바람직하고, 생산성의 관점에서, 0℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 120℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 범위에 있는 것으로, 중합 종료 후의 활성 말단에 대한 변성제의 반응량을 충분히 확보할 수 있는 경향이 있다. 보다 더욱 바람직하게는 50℃ 이상 100℃ 이하이다.

[0282] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서, 주쇄 분지 구조를 형성하는 분지 공정의, 분지화제의 첨가량은, 특별히 한정되지 않고, 목적 등에 따라서 선택할 수 있지만, 중합 개시제 1몰에 대하여, 0.03몰 이상 0.5몰 이하인 것이 바람직하고, 0.05몰 이상 0.4몰 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.01몰 이상 0.25몰 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0283] 분지화제는 공액 디엔계 중합체의 공액 디엔 부분의 주쇄 분지 구조의 분기점으로서, 원하는 분기 점수에 따라,

적량 사용할 수 있다.

[0284] 분지 공정에 있어서, 분지화제가 첨가하는 타이밍은, 특별히 한정되지 않고, 목적 등에 따라서 선택할 수 있지만, 변성 공액 디엔계 중합체의 절대 분자량의 향상과 변성률의 향상과의 관점에서 중합 개시제 첨가 후, 원료 전화율이 20% 이상인 타이밍이 바람직하고, 40% 이상인 것이 보다 바람직하고, 50% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 65% 이상인 것이 더욱 보다 바람직하고, 75% 이상인 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0285] 또한, 분지화제를 첨가 후, 또한 원하는 원료를 추가 첨가하고, 분지화 후에 중합 공정을 계속해도 되고, 상기 기재된 내용을 반복해도 된다.

[0286] 추가하는 모노머는 특별히 한정되지 않지만, 공액 디엔계 중합체의 변성률 향상의 관점에서 중합 공정에서 사용되는 공액 디엔계 단량체 총량, 예를 들어 부타디엔 총량의 5% 이상인 것이 바람직하고, 10% 이상인 것이 보다 바람직하고, 15% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 20% 이상인 것이 더욱 보다 바람직하고, 25% 이상, 30% 이하인 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0287] 추가하는 모노머양이, 상기의 범위 내에 있으면 분지화제에 의한 분기점과 커플링제에 의한 분기점간의 분자량이 길어져서 직선성이 높은 분자 구조를 취하기 쉬운 경향이 된다. 직선성이 높은 분자 구조로 함으로써, 가황물로 했을 때 공액 디엔계 중합체의 분자쇄끼리의 얽힘이 증가하여, 내마모성, 조종 안정성 및 파괴 강도가 우수한 고무 조성물을 얻어져 쉬운 경향이 있다.

[0288] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 특별히 한정되지 않고, 공액 디엔 모노머와 분지화제와의 중합체여도 되고, 공액 디엔 모노머, 분지화제 및 이들 이외의 모노머와의 공중합체여도 된다. 예를 들어, 공액 디엔 모노머가 부타디엔 또는 이소프렌이고, 이것과 비닐 방향족 부분을 포함하는 분지화제를 중합시킨 경우, 중합쇄는 소위 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌이고, 분지 부분에 비닐 방향족 유래의 구조를 포함하는 폴리머가 된다. 이러한 구조를 가짐으로써, 폴리머쇄의 1개당 직선성이 향상 및, 가황 후의 가교 밀도의 향상이 가능한 것 등 내마모성의 향상이라고 하는 효과를 발휘한다. 그 때문에, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 타이어, 수지 개질, 자동차의 내장 및 외장품, 방진 고무, 신발 등의 용도에 적합하다.

[0289] 공액 디엔계 중합체를 타이어의 트레드 용도에 제공하는 경우, 공액 디엔 모노머와 방향족 비닐모노머와 분지화제와의 공중합체가 적합하고, 이 용도의 공중합체에 있어서 결합 공액 디엔양은 40질량% 이상 100질량% 이하인 것이 바람직하고, 55질량% 이상 80질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0290] 또한, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체 중의 결합 방향족 비닐양은, 특별히 한정되지 않지만, 0질량% 이상 60질량% 이하인 것이 바람직하고, 20질량% 이상 45질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0291] 결합 공액 디엔양 및 결합 방향족 비닐양이 상기 범위이면, 가황물로 했을 때에 있어서의 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성과의 밸런스 및 내마모성과, 파괴 강도가 보다 우수한 경향이 있다.

[0292] 여기서, 결합 방향족 비닐양은, 페닐기의 자외 흡광에 의해 측정할 수 있고, 여기에서 결합 공액 디엔양도 구할 수 있다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 준하여 측정한다.

[0293] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체에 있어서, 공액 디엔 결합 단위 중의 비닐 결합량은, 특별히 한정되지 않지만, 10몰% 이상 75몰% 이하인 것이 바람직하고, 20몰% 이상 65몰% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0294] 비닐 결합량이 상기 범위이면, 가황물로 했을 때에 있어서의 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성과의 밸런스 및 내마모성과, 파괴 강도가 보다 우수한 경향이 있다. 여기서, 변성 디엔계 중합체가 부타디엔과 스티렌과의 공중합체인 경우에는, 햄프턴의 방법(R. R. Hampton, Analytical Chemistry, 21, 923(1949))에 의해, 부타디엔 결합 단위 중의 비닐 결합량(1,2-결합량)을 구할 수 있다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한다.

[0295] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 마이크로 구조에 대해서는, 상기 공액 디엔계 중합체 중의 각 결합량이 상기 범위에 있고, 또한 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도가 -70℃ 이상 -15℃ 이하의 범위에 있을 때, 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성과의 밸런스가 한층 더 우수한 가황물을 얻을 수 있는 경향이 있다. 유리 전이 온도에 대해서는, ISO 22768: 2006에 따라, 소정의 온도 범위에서 승온하면서 DSC 곡선을 기록하고, DSC 미분 곡선의 피크 톱(Inflection point)을 유리 전이 온도로 한다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한다.

[0296] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체가, 공액 디엔-방향족 비닐 공중합체인 경우, 방향족 비닐 단위가 30 이상

연쇄하고 있는 블록의 수가, 적거나 또는 없는 것인 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 공중합체가 부타디엔-스티렌 공중합체의 경우, Kolthoff의 방법(I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429(1946)에 기재된 방법)에 의해 공중합체를 분해하고, 메탄올에 불용나폴리스티렌양을 분석하는 공지된 방법에 있어서, 방향족 비닐 단위가 30 이상 연쇄하고 있는 블록이, 공중합체의 총량에 대하여, 바람직하게는 5.0질량% 이하, 보다 바람직하게는 3.0질량% 이하이다.

[0297] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체가, 공액 디엔-방향족 비닐 공중합체인 경우, 연비 절약 성능 향상의 관점에서 방향족 비닐 단위가 단독으로 존재하는 비율이 많은 편이 바람직하다.

[0298] 구체적으로는, 공중합체가 부타디엔-스티렌 공중합체의 경우, 다나카 외의 방법(Polymer, 22, 1721(1981))으로서 알려져 있는 오존 분해에 의한 방법으로, 상기 공중합체를 분해하고, GPC에 의해 스티렌 연쇄 분포를 분석한 경우, 전체 결합 스티렌양에 대하여, 단리 스티렌양이 40질량% 이상이고, 스티렌의 연쇄가 8개 이상인 연쇄 스티렌 구조가 5.0질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0299] 이 경우, 얻어지는 가황 고무가 특히 낮은 히스테리시스 손실인 우수한 성능이 된다.

[0300] (커플링 공정)

[0301] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서는, 상술한 중합 및 분지 공정을 거쳐서 얻어진 공액 디엔계 중합체를, 커플링제에 의해 커플링시키는 커플링 공정을 갖는다. 당해 커플링 공정으로서는, 예를 들어 공액 디엔계 중합체의 활성 말단에 대하여, 3관능 이상의 반응성 화합물(이하, 「커플링제」라고도 한다.)을 사용하는 또는, 질소 원자 함유기를 갖는 커플링제를 사용해서 행하는 커플링 공정이 바람직하다.

[0302] 커플링 공정에 있어서는, 예를 들어 공액 디엔계 중합체의 활성 말단의 일단부에 대하여 커플링제 또는, 질소 원자 함유기를 갖는 변성제로, 커플링 반응시켜서, 공액 디엔계 중합체를 얻을 수 있다.

[0303] (커플링제)

[0304] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서, 커플링 공정에서 사용되는 커플링제는, 3관능 이상의 반응성 화합물이면 어떠한 구조의 것이어도 되지만, 바람직하게는 규소 원자를 갖는 3관능 이상의 반응성 화합물이 바람직하다.

[0305] 규소 원자를 갖는 3관능 이상의 반응성 화합물로서는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 할로겐화 실란 화합물, 에폭시화 실란 화합물, 비닐화 실란 화합물, 알콕시실란 화합물, 질소 함유기를 포함하는 알콕시실란 화합물 등을 들 수 있다.

[0306] 커플링제인 할로겐화 실란 화합물로서는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 메틸트리클로로실란, 테트라클로로실란, 트리스(트리메틸실록시)클로로실란, 트리스(디메틸아미노)클로로실란, 헥사클로로디실란, 비스(트리클로로실릴)메탄, 1,2-비스(트리클로로실릴)에탄, 1,2-비스(메틸디클로로실릴)에탄, 1,4-비스(트리클로로실릴)부탄, 1, 4비스(메틸디클로로실릴)부탄 등을 들 수 있다.

[0307] 커플링제인 에폭시화 실란 화합물로서는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 에폭시 변성 실리콘 등을 들 수 있다.

[0308] 커플링제인 알콕시실란 화합물로서는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 트리페녹시메틸실란, 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄, 메톡시치환 폴리오르가노실록산 등을 들 수 있다.

[0309] (질소 원자 함유기를 갖는 변성제)

[0310] 질소 원자 함유를 갖는 변성제로서는, 이하에 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 이소시아네이트 화합물, 이소티오시아네이트 화합물, 이소시아누르산 유도체, 질소 원자기 함유 카르보닐 화합물, 질소 원자기 함유 비닐 화합물, 질소 원자기 함유 에폭시 화합물 등을 들 수 있다.

[0311] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제에 있어서, 그 질소 원자 함유 관능기로서는, 바람직하게는 활성 수소를 갖지 않는 아민 화합물이며, 예를 들어 3급 아민 화합물, 상기의 활성 수소를 보호기에서 치환한 보호화 아민 화합물, 일반식 -N=C에서 표현되는 이민 화합물 및 상기 질소 원자 함유기와 결합한 알콕시실란 화합물을 들 수 있다.

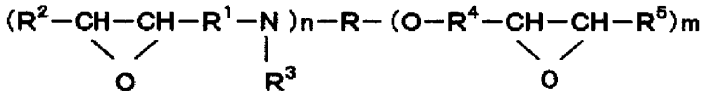
[0312] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제인 이소시아네이트 화합물로서는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 폴리메릭 타입의 디페닐메탄 디이소시아네이트(C-MDI), 페닐이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 부틸이소시아네이트, 1,3,5-벤젠 트리이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0313] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제인 이소시아누르산 유도체로서는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 1,3,5-트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3-트리에톡시실릴프로필)이소시아누레이트, 1,3,5-트리(옥시란-2-일)-1,3,5-트리아지난-2,4,6-트리온, 1,3,5-트리스(이소시아나토메틸)-1,3,5-트리아지난-2,4,6-트리온, 1,3,5-트리 비닐-1,3,5-트리아지난-2,4,6-트리온 등을 들 수 있다.

[0314] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제인 카르보닐 화합물로서는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 1-메틸-3-에틸-2-이미다졸리디논, 1-메틸-3-(2-메톡시에틸)-2-이미다졸리디논, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸-2-피페리돈, N-메틸-2-퀴놀론, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 메틸-2-피리딜케톤, 메틸-4-피리딜케톤, 프로필-2-피리딜케톤, 디-4-피리딜케톤, 2-벤조일피리딘, N,N,N',N'-테트라메틸요소, N,N-디메틸-N',N'-디페닐요소, N,N-디에틸카르밤산메틸, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸-N',N'-디메틸아미노아세트아미드, N,N-디메틸피콜린 산 아미드, N,N-디메틸이소니코틴산 아미드 등을 들 수 있다.

[0315] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제인 비닐 화합물로서는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드, N-메틸말레이미드, N-메틸프탈이미드, N,N-비스트리메틸실릴아크릴아미드, 모르폴리노아크릴아미드, 3-(2-디메틸아미노에틸)스티렌, (디메틸아미노)디메틸-4-비닐페닐실란, 4,4'-비닐리덴비스(N,N-디메틸아닐린), 4,4'-비닐리덴비스(N,N-디에틸아닐린), 1,1-비스(4-모르폴리노페닐)에틸렌, 1-페닐-1-(4-N,N-디메틸아미노페닐)에틸렌 등을 들 수 있다.

[0316] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제인 에폭시 화합물로서는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 아미노기에 결합한 에폭시기 함유 탄화수소 화합물을 들 수 있고, 또한 에테르기에 결합한 에폭시기를 가져도 된다. 이러한 에폭시 화합물로서는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 일반식 (i)로 표시되는 에폭시 화합물을 들 수 있다.



(i)

[0317]

[0318] 상기 식 (i) 중, R은 2가 이상의 탄화수소기, 또는 에테르, 에폭시, 케톤 등의 산소를 갖는 극성기, 티오에테르, 티오케톤 등의 황을 갖는 극성기, 3급 아미노기, 이미노기 등의 질소를 갖는 극성기에서 선택되는 적어도 1종의 극성기를 갖는 2가 이상의 유기기이다.

[0319] 2가 이상의 탄화수소기는 포화 또는 불포화의 직쇄상, 분지상, 환상이어도 되는 탄화수소기이고, 알킬렌기, 알케닐렌기, 페닐렌기 등을 포함한다. 바람직하게는, 탄소수가 1 내지 20의 탄화수소기이다. 예를 들어, 메틸렌, 에틸렌, 부틸렌, 시클로헥실렌, 1,3-비스(메틸렌)-시클로헥산, 1,3-비스(에틸렌)-시클로헥산, o-, m-, p-페닐렌, m-, p-크실렌, 비스(페닐렌)-메탄 등을 들 수 있다.

[0320] 상기 식 (i) 중, R^1, R^4는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, R^1, R^4는 서로 동일하거나 상이해도 된다.

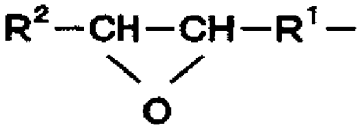
[0321] 상기 식 (i) 중, R^2, R^5는 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, R^2, R^5는 서로 동일하거나 상이해도 된다.

[0322] 상기 식 (i) 중, R^3은 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, 또는 하기 식 (ii)의 구조이다.

[0323] R^1, R^2, R^3은 서로 결합한 환상 구조여도 된다.

[0324] 또한, R^3이 탄화수소기의 경우, R과 서로 결합한 환상 구조여도 된다. 상기한 환상 구조의 경우, R^3에 결합하고 있는 N과 R이 직접 결합하고 있는 형태여도 된다.

[0325] 상기 식 (i) 상기 중, n은 1 이상의 정수이고, m은 0 또는 1 이상의 정수이다.



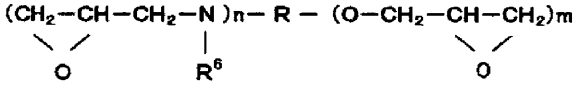
(ii)

[0326]

[0327] 상기 식 (ii) 중, R^1, R^2는 상기 식 (i)의 R^1, R^2와 마찬가지로 정의되며, R^1, R^2는 서로 동일하거나 상이해도 된다.

[0328] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제인 에폭시 화합물로서는, 에폭시기 함유 탄화수소기를 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 글리시딜기 함유 탄화수소기를 갖는 것이다.

[0329] 아미노기 또는 에테르기에 결합한 에폭시기 함유 탄화수소기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 글리시딜아미노기, 디글리시딜아미노기 또는 글리시디독시기를 들 수 있다. 더욱 바람직한 분자 구조는, 글리시딜아미노기 또는 디글리시딜아미노기 및 글리시디독시기를 각각 갖는 에폭시기 함유 화합물이며, 하기 일반식 (iii)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



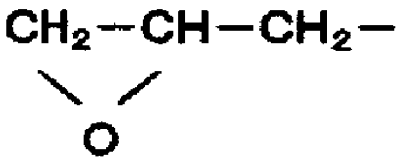
(iii)

[0330]

[0331] 상기 식 (iii) 중, R은 상기 식 (i)의 R과 마찬가지로 정의되어, R^6은 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기 또는 하기 식 (iv)의 구조이다.

[0332] R^6이 탄화수소기의 경우, R과 서로 결합해서 환상 구조여도 되고, 그 경우에는, R^6에 결합하고 있는 N과 R이 직접 결합하고 있는 형태여도 된다.

[0333] 식 (iii) 중, n은 1 이상의 정수이고, m은 0 또는 1 이상의 정수이다.



(iv)

[0334]

[0335] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제인 에폭시 화합물로서는, 특히 바람직하게는 분자 중에 디글리시딜아미노기를 1개 이상 및 글리시독시기를 1개 이상 갖는 화합물이다.

[0336] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제로서 사용하는 에폭시 화합물로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 N,N-디글리시딜-4-글리시독시아닐린, 1-N,N-디글리시딜아미노메틸-4-글리시독시-시클로헥산, 4-(4-글리시독시페닐)-(N,N-디글리시딜)아닐린, 4-(4-글리시독시페녹시)-(N,N-디글리시딜)아닐린, 4-(4-글리시독시벤질)-(N,N-디글리시딜)아닐린, 4-(N,N'-디글리시딜-2-피페라지닐)-글리시독시벤젠, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실렌디아민, 4,4-메틸렌-비스(N,N-디글리시딜아닐린), 1,4-비스(N,N-디글리시딜아미노)시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-p-페닐렌디아민, 4,4'-비스(디글리시딜아미노)벤조페논, 4-(4-글리시딜피페라지닐)-(N,N-디글리시딜)아닐린, 2-〔2-(N,N-디글리시딜아미노)에틸〕-1-글리시딜피롤리딘, N,N-디글리시딜아닐린, 4,4'-디글리시딜-디벤질 메틸아민,N,N-디글리시딜아닐린,N,N-디글리시딜오르토톨루이딘, N,N-디글리시딜아미노메틸시클로헥산 등을 들 수 있다. 이들 중 특히 바람직한 것으로서는,N,N-디글리시딜-4-글리시독시아닐린, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산을 들 수 있다.

[0337] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제인 알콕시실란 화합물로서는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 3-디메틸아미노프로필트리메톡시실란, 3-디메틸아미노프로필메틸디메톡시실란,

3-디에틸아미노프로필트리에톡시실란, 3-모르폴리노프로필트리메톡시실란, 3-피페리디노프로필트리에톡시실란, 3-헥사메틸렌이미노프로필메틸디에톡시실란, 3-(4-메틸-1-피페라지노)프로필트리에톡시실란, 1-[3-(트리에톡시실릴)-프로필]-3-메틸헥사히드로피리미딘, 3-(4-트리메틸실릴-1-피페라지노)프로필트리에톡시실란, 3-(3-트리에틸실릴-1-이미다졸리디닐)프로필메틸디에톡시실란, 3-(3-트리메틸실릴-1-헥사히드로피리미디닐)프로필트리메톡시실란, 3-디메틸아미노-2-(디메틸아미노메틸)프로필트리메톡시실란, 비스(3-디메톡시메틸실릴프로필)-N-메틸아민, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-N-메틸아민, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)메틸아민, 트리스(트리메톡시실릴)아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민,N,N,N',N'-테트라(3-트리메톡시실릴프로필)에틸렌디아민, 3-이소시아나토프로필트리메톡시실란, 3-시아노프로필트리메톡시실란, 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄,
2,2-디에톡시-1-(3-트리에톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄,

[0338] 2,2-디메톡시-1-(4-트리메톡시실릴 부틸)-1-아자-2-실라시클로헥산, 2,2-디메톡시-1-(3-디메톡시메틸실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-1-페닐-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디에톡시-1-부틸-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-1-메틸-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-8-(4-메틸피페라지닐)메틸-1,6-디옥사-2-실라시클로옥탄, 2,2-디메톡시-8-(N,N-디에틸아미노)메틸-1,6-디옥사-2-실라시클로옥탄 등을 들 수 있다.

[0339] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제로, 1급 또는 2급의 아민을 형성할 수 있는 보호화 아민 화합물로 하여, 불포화 결합과 보호화 아민을 분자 중에 갖는 화합물로서는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 4,4'-비닐리덴비스〔N,N-비스(트리메틸실릴)아닐린〕, 4,4'-비닐리덴비스〔N,N-비스(트리에틸실릴)아닐린〕, 4,4'-비닐리덴비스〔N,N-비스(t-부틸디메틸실릴)아닐린〕, 4,4'-비닐리덴비스〔N-메틸-N-(트리메틸실릴)아닐린〕, 4,4'-비닐리덴비스〔N-에틸-N-(트리메틸실릴)아닐린〕, 4,4'-비닐리덴비스〔N-메틸-N-(트리에틸실릴)아닐린〕, 4,4'-비닐리덴비스〔N-에틸-N-(트리에틸실릴)아닐린〕, 4,4'-비닐리덴비스〔N-메틸-N-(t-부틸디메틸실릴)아닐린〕, 4,4'-비닐리덴비스〔N-에틸-N-(t-부틸디메틸실릴)아닐린〕, 1-〔4-N,N-비스(트리메틸실릴)아미노페닐〕-1-〔4-N-메틸-N-(트리메틸실릴)아미노페닐〕에틸렌, 1-〔4-N,N-비스(트리메틸실릴)아미노페닐〕-1-〔4-N,N-디메틸아미노페닐〕에틸렌 등을 들 수 있다.

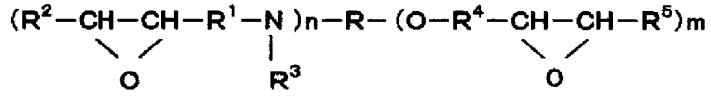
[0340] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제로, 1급 또는 2급의 아민을 형성할 수 있는 보호화 아민 화합물로 하여, 알콕시실란과 보호화 아민을 분자 중에 갖는 화합물로서는, 이하에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 N,N-비스(트리메틸실릴)아미노프로필트리메톡시실란, N,N-비스(트리메틸실릴)아미노프로필메틸디메톡시실란, N,N-비스(트리메틸실릴)아미노프로필트리에톡시실란, N,N-비스(트리메틸실릴)아미노프로필메틸디에톡시실란, N,N-비스(트리메틸실릴)아미노에틸트리메톡시실란, N,N-비스(트리메틸실릴)아미노에틸메틸디에톡시실란, N,N-비스(트리에틸실릴)아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-(4-트리메틸실릴-1-피페라지노)프로필트리에톡시실란, 3-(3-트리에틸실릴-1-이미다졸리디닐)프로필메틸디에톡시실란, 3-(3-트리메틸실릴-1-헥사히드로피리미디닐)프로필트리메톡시실란, 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디에톡시-1-(3-트리에톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-1-(4-트리메톡시실릴 부틸)-1-아자-2-실라시클로헥산, 2,2-디메톡시-1-(3-디메톡시메틸실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-1-페닐-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디에톡시-1-부틸-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-1-메틸-1-아자-2-실라시클로펜탄 등을 들 수 있다.

[0341] 특히 바람직한, 질소 원자 함유기를 갖는 변성제인 알콕시실란 화합물로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-트리프로폭시실릴프로필)아민, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-메틸-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-에톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민,
테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로헥산,
테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,6-헥사메틸렌디아민, 펜타키스(3-트리메톡시실릴프로필)-디에틸렌트리아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-메틸-1,3-프로판디아민, 테트라키스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란,
트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리메톡시실릴프로필)실란, 트리스[3-(2,2-디메

톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]실란, 3-트리스[2-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)에톡시]실릴-1-트리메톡시실릴프로판, 1-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-3,4,5-트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-시클로헥산, 1-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-3,4,5-트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-시클로헥산, 3,4,5-트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-시클로헥실-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]에테르, (3-트리메톡시실릴프로필)포스페이트, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]포스페이트, 비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리메톡시실릴프로필)포스페이트 및 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]포스페이트를 들 수 있다.

[0342] (공액 디엔계 중합체의 바람직한 구조)

[0343] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 하기 일반식 (i) 혹은, (A) 내지 (C)의 어느 것으로 표시되는, 질소 원자 함유기를 갖는 화합물에서 유래하는 구조를 포함하는 것이 바람직하다.



(i)

[0344]

[0345] 상기 식 (i) 중, R은 2가 이상의 탄화수소기, 또는 에테르, 에폭시, 케톤 등의 산소를 갖는 극성기, 티오에테르, 티오케톤 등의 황을 갖는 극성기, 3급 아미노기, 이미노기 등의 질소를 갖는 극성기에서 선택되는 적어도 1종의 극성기를 갖는 2가 이상의 유기기이다.

[0346] 2가 이상의 탄화수소기는, 포화 또는 불포화의 직쇄상, 분지상, 환상이어도 되는 탄화수소기이고, 알킬렌기, 알케닐렌기, 페닐렌기 등을 포함한다. 바람직하게는, 탄소수가 1 내지 20의 탄화수소기이다. 예를 들어, 메틸렌, 에틸렌, 부틸렌, 시클로헥실렌, 1,3-비스(메틸렌)-시클로헥산, 1,3-비스(에틸렌)-시클로헥산, o-, m-, p-페닐렌, m-, p-크실렌, 비스(페닐렌)-메탄 등을 들 수 있다.

[0347] 상기 식 (i) 중, R^1, R^4는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, R^1, R^4는 서로 동일하거나 상이해도 된다.

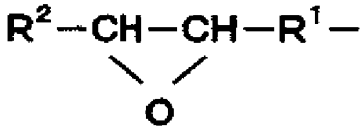
[0348] 상기 식 (i) 중, R^2, R^5는 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, R^2, R^5는 서로 동일하거나 상이해도 된다.

[0349] 상기 식 (i) 중, R^3은 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기, 또는 하기 식 (ii)의 구조이다.

[0350] R^1, R^2, R^3은 서로 결합한 환상 구조여도 된다.

[0351] 또한, R^3이 탄화수소기의 경우, R과 서로 결합한 환상 구조여도 된다. 상기한 환상 구조의 경우, R^3에 결합하고 있는 N과 R이 직접 결합하고 있는 형태여도 된다.

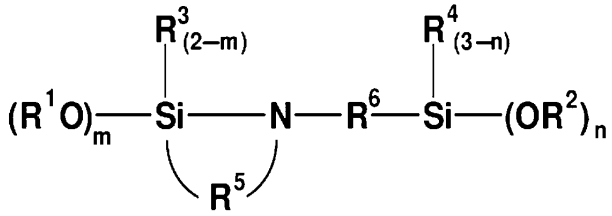
[0352] 상기 식 (i) 상기 중, n은 1 이상의 정수이고, m은 0 또는 1 이상의 정수이다.



(ii)

[0353]

[0354] 상기 식 (ii) 중, R^1, R^2는 상기 식 (i)의 R^1, R^2와 마찬가지로 정의되어, R^1, R^2는 서로 동일하거나 상이해도 된다.

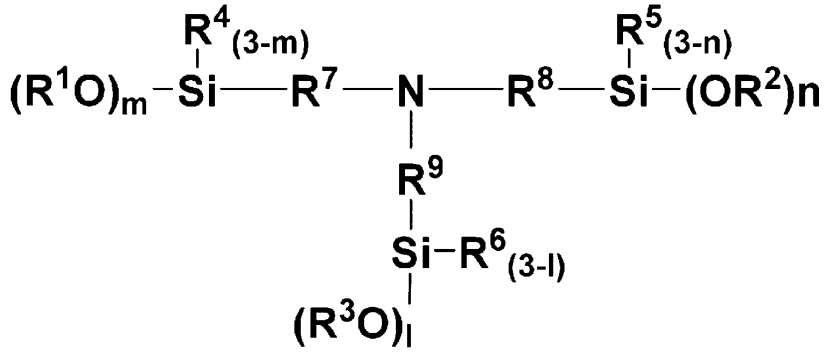


(A)

[0355]

[0356] (식 (A) 중, R^1 내지 R^4는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R^5는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기를 나타내고, R^6은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타낸다.

[0357] m은 1 또는 2의 정수를 나타내고, n은 2 또는 3의 정수를 나타내고, (m+n)은, 4 이상의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R^1 내지 R^4는 각각 독립되어 있다.)

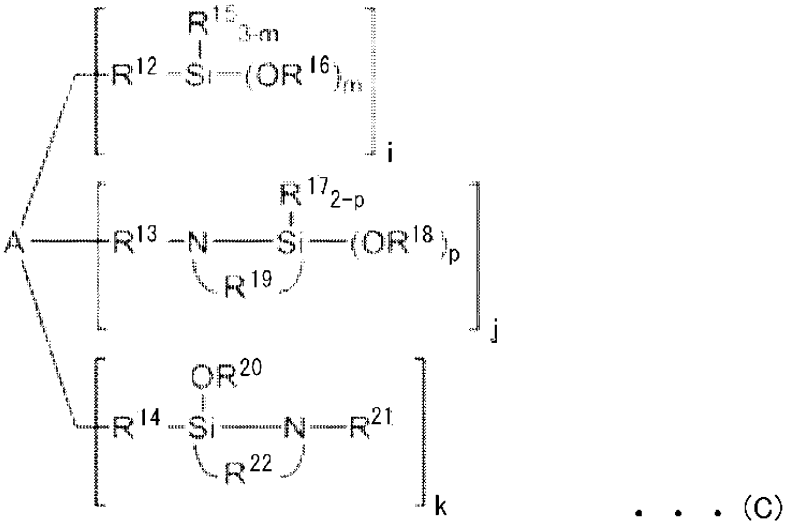


(B)

[0358]

[0359] (식 (B) 중, R^1 내지 R^6은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R^7 내지 R^9는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타낸다.

[0360] m, n 및 l은 각각 독립적으로, 1 내지 3의 정수를 나타내고, (m+n+l)은 4 이상의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R^1 내지 R^6은 각각 독립되어 있다.)



. . . (C)

[0361]

[0362] (식 (C) 중, R^{12} 내지 R^{14}는 각각 독립적으로, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타내고, R^{15} 내지 R^{18} 및 R^{20}은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타내고, R^{19} 및 R^{22}는 각각 독립적으로, 탄소수 1

내지 20의 알킬렌기를 나타내고, R^{21}은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 트리알킬 실릴기를 나타낸다.

[0363] m은 1 내지 3의 정수를 나타내고, p는 1 또는 2를 나타낸다.

[0364] 각각 복수 존재하는 경우의 R^{12} 내지 R^{22}, m 및 p는 각각 독립되어 있어, 동일하거나 상이해도 된다.

[0365] i는 0 내지 6의 정수를 나타내고, j는, 0 내지 6의 정수를 나타내고, k는 0 내지 6의 정수를 나타내고, (i+j+k)는 4 내지 10의 정수이다.

[0366] A는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 또는 산소 원자, 질소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖고, 활성 수소를 갖지 않는 유기기를 나타낸다.)

[0367] 상기 식 (A)로 표시되는 질소 원자 함유기를 갖는 변성제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디에톡시-1-(3-트리에톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-1-(4-트리메톡시실릴 부틸)-1-아자-2-실라시클로헥산, 2,2-디메톡시-1-(5-트리메톡시실릴펜틸)-1-아자-2-실라시클로헵탄, 2,2-디메톡시-1-(3-디메톡시메틸실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디에톡시-1-(3-디에톡시에틸실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2-메톡시, 2-메틸-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2-에톡시, 2-에틸-1-(3-트리에톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2-메톡시, 2-메틸-1-(3-디메톡시메틸실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄 및 2-에톡시, 2-에틸-1-(3-디에톡시에틸실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄을 들 수 있다.

[0368] 이들 중에서도, 질소 원자 함유기를 갖는 변성제의 관능기와 실리카 등의 무기 충전제와의 반응성 및 상호 작용성의 관점, 그리고 가공성의 관점에서, m이 2, n이 3을 나타내는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄 및 2,2-디에톡시-1-(3-트리에톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄이 바람직하다.

[0369] 상기 식 (A)로 표시되는 질소 원자 함유기를 갖는 변성제를, 중합 활성 말단에 반응시킬 때의, 반응 온도, 반응 시간 등에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 0℃ 이상 120℃ 이하에서, 30초 이상 반응시키는 것이 바람직하다.

[0370] 상기 식 (A)로 표시되는 질소 원자 함유기를 갖는 변성제의 화합물 중의 실릴기에 결합한 알콕시기의 합계 몰수가, 중합 개시제의 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토류 금속 화합물의 첨가 몰수의 0.6배 이상 3.0배 이하가 되는 범위인 것이 바람직하고, 0.8배 이상 2.5배 이하가 되는 범위인 것이 보다 바람직하고, 0.8 이상 2.0배 이하가 되는 범위인 것이 더욱 바람직하다. 얻어지는 공액 디엔계 중합체가 충분한 변성률 및 분자량과 분지 구조를 얻는 관점에서, 0.6배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 가공성 개량을 위해서 중합체 말단끼리를 커플링시켜 분지상 중합체 성분을 얻는 것의 바람직한 것에 더하여, 변성제 비용의 관점에서, 3.0배 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0371] 보다 구체적인 중합 개시제의 몰수는, 변성제의 몰수에 대하여, 바람직하게는 3.0배몰 이상, 보다 바람직하게는 4.0배몰 이상이다.

[0372] 상기 식 (B)로 표시되는 질소 원자 함유기를 갖는 변성제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-메틸디메톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-메틸디에톡시실릴프로필)아민, 트리스(트리메톡시실릴 메틸)아민, 트리스(2-트리메톡시실릴 에틸)아민 및 트리스(4-트리메톡시실릴 부틸)아민을 들 수 있다.

[0373] 이들 중에서도, 변성제의 관능기와 실리카 등의 무기 충전제와의 반응성 및 상호 작용성의 관점, 그리고 가공성의 관점에서, n, m 및 l이 모두 3을 나타내는 것인 것이 바람직하다. 바람직한 구체예로서는, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민 및 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)아민을 들 수 있다.

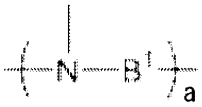
[0374] 상기 식 (B)로 표시되는 질소 원자 함유기를 갖는 변성제를, 중합 활성 말단에 반응시킬 때의, 반응 온도, 반응 시간 등에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 0℃ 이상 120℃ 이하에서, 30초 이상 반응시키는 것이 바람직하다.

[0375] 식 (B)로 표시되는 변성제의 화합물 중의 실릴기에 결합한 알콕시기의 합계 몰수가, 상술한 중합 개시제를 구성하는 리튬의 몰수 0.6배 이상 3.0배 이하가 되는 범위인 것이 바람직하고, 0.8배 이상 2.5배 이하가 되는 범위인 것이 보다 바람직하고, 0.8배 이상 2.0배 이하가 되는 범위인 것이 더욱 바람직하다. 공액 디엔계 중합체에 있어서 충분한 변성률 및 분자량과 분지 구조를 얻는 관점에서, 0.6배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 가공성

개량을 위해서 중합체 말단끼리를 커플링시켜 분지상 중합체 성분을 얻는 것의 바람직한 것에 더하여, 변성제 비용의 관점에서, 3.0배 이하로 하는 것이 바람직하다.

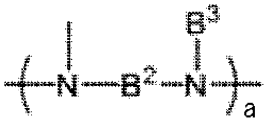
[0376] 보다 구체적인 중합 개시제의 몰수는, 변성제의 몰수에 대하여, 바람직하게는 4.0배몰 이상, 보다 바람직하게는 5.0배몰 이상이다.

[0377] 상기 식 (C)에 있어서, A는, 바람직하게는 하기 일반식 (II) 내지 (V)의 어느 것으로 표시된다.

[0378] 

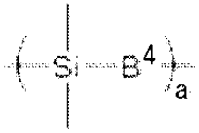
(I I)

[0379] (식 (II) 중, B^1은 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, a는 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 B^1은 각각 독립되어 있다.)

[0380] 

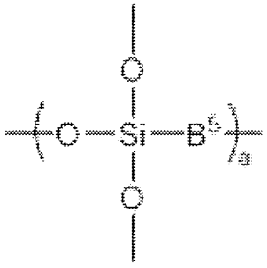
(I I I)

[0381] (식 (III) 중, B^2는 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, B^3은 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타내고, a는 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 각각 복수 존재하는 경우의 B^2 및 B^3은 각각 독립되어 있다.)

[0382] 

(I V)

[0383] (식 (IV) 중, B^4는 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, a는 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 B^4는 각각 독립되어 있다.)

[0384] 

(V)

[0385] (식 (V) 중, B^5는 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, a는 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 B^5는 각각 독립되어 있다.)

[0386] 상기 식 (C)에 있어서, A가 식 (II)로 표시되는 경우의 질소 원자 함유기를 갖는 변성제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민, 비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리메톡시실릴프로필)아민, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민, 트리스(3-에톡시실릴프로필)아민, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민, 비스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리에톡시실릴프로필)아민, 트리스[3-

(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민, 테트라키스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 테트라키스(3-트리에톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)-비스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리에톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민, 테트라키스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(1-에톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-에톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 비스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(1-에톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-에톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 테트라키스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 테트라키스(3-트리에톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)-비스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 트리스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리에톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민, 테트라키스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(1-에톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2 -실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-에톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 비스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리에톡시실릴프로필)-[3-(1-에톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 트리스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-에톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,6-헥사메틸렌디아민 및 펜타키스(3-트리메톡시실릴프로필)-디에틸렌트리아민을 들 수 있다.

[0387] 상기 식 (C)에 있어서, A가 식 (III)으로 표시되는 경우의 질소 원자 함유기를 갖는 변성제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만 , 예를 들어 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-메틸-1,3-프로판디아민, 비스(2-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-메틸-1,3-프로판디아민, 비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리메톡시실릴프로필)-메틸-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)-메틸-1,3-프로판디아민, 비스(2-트리에톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-메틸-1,3-프로판디아민, 비스[3-(2,2-디에톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리에톡시실릴프로필)-메틸-1,3-프로판디아민, N^1,N^1'-(프로판-1,3-디일)비스(N^1-메틸-N^3,N^3-비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)-1,3-프로판디아민) 및 N^1-(3-(비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)아미노)프로필)-N^1-메틸-N^3-(3-(메틸(3-(트리메톡시실

릴)프로필)아미노)프로필)-N^3-(3-(트리메톡시실릴)프로필)-1,3-프로판디아민을 들 수 있다.

[0388] 상기 식 (C)에 있어서, A가 식 (IV)로 표시되는 경우의 질소 원자 함유기를 갖는 변성제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 테트라키스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리메톡시실릴프로필)실란, 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]실란, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란, (3-트리메톡시실릴)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)-비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란, 비스[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)-비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]실란, 비스[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-비스(3-트리메톡시실릴프로필)실란 및 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-비스[3-(1-메톡시-2-메틸-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]실란을 들 수 있다.

[0389] 상기 식 (C)에 있어서, A가 식 (V)로 표시되는 경우의 질소 원자 함유기를 갖는 변성제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 3-트리스[2-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)에톡시]실릴-1-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로판 및 3-트리스[2-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)에톡시]실릴-1-트리메톡시실릴프로판을 들 수 있다.

[0390] 상기 식 (C)에 있어서, A는, 바람직하게는 식 (II) 또는 식 (III)으로 표시되고, k는 0을 나타낸다.

[0391] 이러한 질소 원자 함유기를 갖는 변성제는, 입수가 용이한 경향이 있고, 또한 공액 디엔계 중합체를 가황물로 했을 때에 있어서의 내마모성 및 저히스테리시스 손실 성능이 보다 우수한 것이 되는 경향이 있다. 이러한 질소 원자 함유기를 갖는 변성제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 테트라키스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-메틸-1,3-프로판디아민 및 비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리스메톡시실릴프로필)-메틸-1,3-프로판디아민을 들 수 있다.

[0392] 상기 식 (C)에 있어서, A가 보다 바람직하게는 식 (II) 또는 식 (III)으로 표시되고, k는 0을 나타내고, 식 (II) 또는 식 (III)에 있어서, a는 2 내지 10의 정수를 나타낸다.

[0393] 이에 의해, 가황했을 때에 있어서의 내마모성 및 저히스테리시스 손실 성능이 보다 우수한 것이 되는 경향이 있다.

[0394] 이러한 질소 원자 함유기를 갖는 변성제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 테트라키스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-비스아미노메틸시클로헥산 및 N^1-(3-(비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)아미노)프로필)-N^1-메틸-N^3-(3-(메틸(3-(트리메톡시실릴)프로필)아미노)프로필)-N^3-(3-(트리메톡시실릴)프로필)-1,3-프로판디아민을 들 수 있다.

[0395] 질소 원자 함유기를 갖는 변성제로서의 상기 식 (C)로 표시되는 화합물의 첨가량은, 공액 디엔계 중합체의 몰수대 변성제의 몰수가, 원하는 화학양론적 비율로 반응시키도록 조정할 수 있고, 그 것에 의해 원하는 별형량 분지 구조가 달성되는 경향이 있다.

[0396] 구체적인 중합 개시제의 몰수는, 변성제의 몰수에 대하여, 바람직하게는 5.0배몰 이상, 보다 바람직하게는 6.0배몰 이상인 것이 바람직하다.

[0397] 이 경우, 식 (C)에 있어서, 변성제의 관능기수 ((m-1)×i+p×j+k)는 5 내지 10의 정수인 것이 바람직하고, 6 내지 10의 정수인 것이 보다 바람직하다.

[0398] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 그 공액 디엔계 중합체 중의 질소 원자 함유 중합체의 비율은 변성률로 표현된다.

[0399] 변성률은 바람직하게는 60질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 65질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 75질량% 이상, 더욱 보다 바람직하게는 80질량% 이상, 특히 바람직하게는 82질량% 이상이다.

[0400] 변성률을 60질량% 이상으로 함으로써, 가황물로 할 때의 가공성이 우수하고, 가황물로 했을 때에 있어서의 내마모성 및 저히스테리시스 손실 성능이 보다 우수한 경향이 있다.

[0401] 본 실시 형태에 있어서는, 커플링 공정 후, 또는 커플링 공정 전에, 축합 촉진제의 존재 하에서 축합 반응시키는 축합 반응 공정을 행해도 된다.

[0402] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 공액 디엔부를 수소화해도 된다.

[0403] 공액 디엔계 중합체의 공액 디엔부를 수소화하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 이용할 수 있다.

[0404] 적합한 수소화의 방법으로서는, 촉매의 존재 하, 중합체 용액에 기체상 수소를 취입하는 방법으로 수소화하는 방법을 들 수 있다. 촉매로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 귀금속을 다공질 무기 물질에 담지시킨 촉매 등의 불균일계 촉매; 니켈, 코발트 등의 염을 가용화하고 유기 알루미늄 등과 반응시킨 촉매, 티타노센 등의 메탈로센을 사용한 촉매 등의 균일계 촉매를 들 수 있다. 이들 중에서도, 마일드한 수소화 조건을 선택할 수 있는 관점에서, 티타노센 촉매가 바람직하다. 또한, 방향족 기의 수소화는, 귀금속의 담지 촉매를 사용함으로써 행할 수 있다.

[0405] 수소화 촉매로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 (1) Ni, Pt, Pd, Ru 등의 금속을 카본, 실리카, 알루미나, 규조토 등에 담지시킨 담지형 불균일계 수소 첨가 촉매, (2) Ni, Co, Fe, Cr 등의 유기산염 또는 아세틸아세톤염 등의 전이 금속염과 유기 알루미늄 등의 환원제를 사용하는, 소위 지글러형 수소 첨가 촉매, (3) Ti, Ru, Rh, Zr 등의 유기 금속 화합물 등의 소위 유기 금속 착체 등을 들 수 있다. 또한, 수소화 촉매로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 일본특허공고 소42-8704호 공보, 일본특허공고 소43-6636호 공보, 일본특허공고 소63-4841호 공보, 일본특허공고 평1-37970호 공보, 일본특허공고 평1-53851호 공보, 일본특허공고 평2-9041호 공보, 일본특허공개 평8-109219호 공보에 기재된 공지된 수소화 촉매도 들 수 있다. 바람직한 수소화 촉매로서는, 티타노센 화합물과 환원성 유기 금속 화합물과의 반응 혼합물을 들 수 있다.

[0406] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서는, 커플링 공정의 후, 중합체 용액에, 필요에 따라, 실활제, 중화제 등을 첨가해도 된다.

[0407] 실활제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 물; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올 등을 들 수 있다.

[0408] 중화제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 스테아르산, 올레산, 버사트산(탄소수 9 내지 11개로, 10개를 중심으로 하는, 분지가 많은 카르복실산 혼합물) 등의 카르복실산; 무기산의 수용액, 탄산 가스를 들 수 있다.

[0409] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서는, 중합 후의 겔 생성을 방지하는 관점 및 가공 시의 안정성을 향상시키는 관점에서, 고무용 안정제를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0410] 고무용 안정제로서는, 이하의 것에 한정되지 않고, 공지된 것을 사용할 수 있지만, 예를 들어 2,6-디-tert-부틸-4-히드록시톨루엔(이하 「BHT」라고도 기재한다.), n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페놀)프로피네이트, 2-메틸-4,6-비스[(옥틸티오)메틸]페놀 등의 산화 방지제가 바람직하다.

[0411] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 생산성, 충전제 등을 배합한 조성물로 했을 때의 가공성을 보다 개선하기 위해서, 필요에 따라, 고무용 연화제를 첨가할 수 있다.

[0412] 고무용 연화제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 신전유, 액상 고무, 수지 등을 들 수 있다.

[0413] 고무용 연화제를 공액 디엔계 중합체에 첨가하는 방법으로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 고무용 연화제를 공액 디엔계 중합체 용액에 더하여, 혼합하고, 고무용 연화제 함유의 중합체 용액으로 한 것을 탈용매하는 방법이 바람직하다.

[0414] 바람직한 신전유로서는, 예를 들어 아로마유, 나프텐유, 파라핀유 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 환경 안전상의 관점, 그리고 오일 블리드 방지 및 웨트 그립 특성의 관점에서, IP346법에 의한 다환 방향족(PCA) 성분이

3질량% 이하인 아로마 대체유가 바람직하다. 아로마 대체유로서는, Kautschuk Gummi Kunststoffe 52(12) 799(1999)에 나타내지는 TDAE(처리된 증류액 방향족 추출물(Treated Distillate Aromatic Extracts)), MES(마일드 추출 용액(Mild Extraction Solvate)) 등 외에, RAE(잔여 방향족 추출물(Residual Aromatic Extracts))를 들 수 있다.

[0415] 바람직한 액상 고무로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 액상 폴리부타디엔, 액상, 스티렌-부타딘 고무 등을 들 수 있다.

[0416] 액상 고무를 첨가했을 때의 효과로서, 공액 디엔계 중합체와 충전제 등을 배합한 조성물로 했을 때의 가공성을 개선하는 것에 더하여, 조성물의 유리 전이 온도를 저온측으로 시프트할 수 있는 것으로, 가황물로 했을 때에 있어서의 내마모성, 저히스테리시스 손실성 및 저온 특성을 개량하는 경향이 있다.

[0417] 바람직한 수지로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 방향족계 석유 수지, 쿠마론·인덴 수지, 테르펜계 수지, 로진 유도체(동유 수지를 포함한다), 톨유, 톨유의 유도체, 로진 에스테르 수지, 천연 및 합성의 테르펜 수지, 지방족 탄화수소 수지, 방향족 탄화수소 수지, 혼합 지방족-방향족 탄화수소 수지, 쿠마린-인덴 수지, 페놀 수지, p-tert-부틸페놀-아세틸렌 수지, 페놀-포름알데히드 수지, 크실렌-포름알데히드 수지, 모노 올레핀의 올리고머, 디올레핀의 올리고머, 방향족 탄화수소 수지, 방향족계 석유 수지, 수소화 방향족 탄화수소 수지, 환식 지방족 탄화수소 수지, 수소화 탄화수소 수지, 탄화수소 수지, 수소화 동유 수지, 수소화유 수지, 수소화유 수지와 단관능 또는 다관능 알코올과의 에스테르 등을 들 수 있다. 이들 수지는, 1종류로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 수소화하는 경우, 불포화기를 모두 수소 첨가해도 되고, 일부 남겨도 된다.

[0418] 수지를 첨가했을 때의 효과로서, 공액 디엔계 중합체와 충전제 등을 배합한 조성물로 했을 때의 가공성을 개선하는 것에 더하여, 가황물로 했을 때에 있어서의 파괴 강도를 개량하는 경향이 있고, 또한 조성물의 유리 전이 온도를 고온측으로 시프트할 수 있는 것으로, 웨트 스키드 저항성을 개량하는 경향이 있다.

[0419] 고무용 연화제로서의, 신전유, 액상 고무 또는 수지 등의 첨가량은, 특별히 한정되지 않지만, 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체 100질량부에 대하여, 바람직하게는 1질량부 이상 60질량부 이하, 보다 바람직하게는 5질량부 이상 50질량부 이하, 더욱 바람직하게는 10질량부 이상 37.5질량부 이하이다.

[0420] 고무용 연화제를 상기 범위 내에서 첨가하면, 공액 디엔계 중합체와 충전제 등을 배합한 조성물로 했을 때의 가공성이 양호해지고, 가황물로 했을 때에 있어서의 파괴 강도 및 내마모성이 양호해지는 경향이 있다.

[0421] (탈용매 공정)

[0422] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서, 얻어진 공액 디엔계 중합체를, 중합체 용액으로부터 취득하는 방법으로서는, 공지된 방법을 사용할 수 있다. 그 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 스팀 스트리핑 등으로 용매를 분리한 후, 중합체를 여과 분별하고, 또한 그것을 탈수 및 건조시켜서 중합체를 취득하는 방법, 플러싱 탱크에서 농축하고, 또한 벤트 압출기 등으로 탈휘하는 방법, 드럼 드라이어 등으로 직접 탈휘하는 방법을 들 수 있다.

[0423] (고무 조성물)

[0424] 본 실시 형태의 고무 조성물은 고무 성분과, 당해 고무 성분 100질량부에 대하여 5.0질량부 이상 150질량부 이하의 충전제를 포함한다.

[0425] 또한, 상기 고무 성분은 연비 절약 성능, 가공성, 내마모성 향상의 관점에서, 당해 고무 성분의 총량(100질량부)에 대하여, 상술한 공액 디엔계 중합체, 또는 상술한 공액 디엔계 중합체 조성물을 10질량부 이상 포함한다.

[0426] 또한, 당해 충전제는, 실리카계 무기 충전제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0427] 본 실시 형태의 고무 조성물은 실리카계 무기 충전제를 분산시킴으로써, 가황물로 할 때의 가공성이 보다 우수한 경향이 있고, 가황물로 했을 때에 있어서의 내마모성, 파괴 강도 및 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성과의 밸런스가 보다 우수한 경향이 있다.

[0428] 본 실시 형태의 고무 조성물이 타이어, 방진 고무 등의 자동차 부품, 구두 등의 가황 고무 용도로 사용되는 경우에도, 실리카계 무기 충전제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0429] 본 실시 형태의 고무 조성물은, 상술한 공액 디엔계 중합체 이외의 고무상 중합체(이하, 단순히 「고무상 중합

체」라고 한다.)를, 상술한 공액 디엔계 중합체와 조합하여 사용할 수 있다.

[0430] 이러한 고무상 중합체로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 공액 디엔계 중합체 또는 그 수소 첨가물, 공액 디엔계 화합물과 비닐 방향족 화합물과의 랜덤 공중합체 또는 그 수소 첨가물, 공액 디엔계 화합물과 비닐 방향족 화합물과의 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물, 비디엔계 중합체, 천연 고무를 들 수 있다.

[0431] 구체적인 고무상 중합체로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 부타디엔 고무 또는 그 수소 첨가물, 이소프렌 고무 또는 그 수소 첨가물, 스티렌-부타디엔 고무 또는 그 수소 첨가물, 스티렌- 부타디엔 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물, 스티렌-이소프렌 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물 등의 스티렌계 엘라스토머, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 또는 그 수소 첨가물을 들 수 있다.

[0432] 비디엔계 중합체로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 에틸렌-부텐-디엔 고무, 에틸렌-부텐 고무, 에틸렌-헥센 고무, 에틸렌-옥텐 고무 등의 올레핀계 엘라스토머, 부틸 고무, 브롬화부틸 고무, 아크릴 고무, 불소 고무, 실리콘 고무, 염소화 폴리에틸렌 고무, 에피클로로히드린 고무, α,β-불포화니트릴-아크릴산에스테르-공액 디엔 공중합 고무, 우레탄 고무 및 다황화 고무를 들 수 있다.

[0433] 천연 고무로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 스모크트 시트인 RSS3 내지 5호, SMR, 에폭시화 천연 고무를 들 수 있다.

[0434] 상술한 각종 고무상 중합체는, 수산기, 아미노기 등의 극성을 갖는 관능기를 부여한 변성 고무여도 된다. 타이어용에 사용하는 경우, 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 천연 고무 및 부틸 고무가 바람직하게 사용된다.

[0435] 고무상 중합체의 중량 평균 분자량은, 성능과 가공 특성과의 밸런스의 관점에서, 2000 이상 2000000 이하인 것이 바람직하고, 5000 이상 1500000 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 저분자량의 고무상 중합체, 소위 액상 고무를 사용할 수도 있다. 이들의 고무상 중합체는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0436] 본 실시 형태의 고무 조성물을 상술한 공액 디엔계 중합체와 고무상 중합체를 포함하는 고무 조성물로 하는 경우에 있어서, 고무상 중합체에 대한 상술한 공액 디엔계 중합체의 함유 비율(질량비)은, (상술한 공액 디엔계 중합체/고무상 중합체)로서, 10/90 이상 100/0 이하가 바람직하고, 20/80 이상 90/10 이하가 보다 바람직하고, 50/50 이상 80/20 이하가 더욱 바람직하다.

[0437] 따라서, 고무 성분은, 해당 고무 성분의 총량(100질량부)에 대하여, 상술한 공액 디엔계 중합체를, 바람직하게는 10질량부 이상 100질량부 이하 포함하고, 보다 바람직하게는 20질량부 이상 90질량부 이하 포함하고, 더욱 바람직하게는 50질량부 이상 80질량부 이하 포함한다.

[0438] (상술한 공액 디엔계 중합체/고무상 중합체)의 함유 비율이 상기 범위이면, 가황물로 했을 때에 있어서의 내마모성, 파괴 강도가 우수하고, 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성과의 밸런스도 충족한다.

[0439] 본 실시 형태의 고무 조성물에 포함되는 충전제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 실리카계 무기 충전제, 카본 블랙, 금속 산화물, 금속 수산화물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 실리카계 무기 충전제가 바람직하다.

[0440] 충전제는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0441] 본 실시 형태의 고무 조성물 중의 충전제 함유량은, 상술한 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 성분 100질량부에 대하여, 5.0질량부 이상 150질량부이며, 20질량부 이상 100질량부 이하가 바람직하고, 30질량부 이상 90질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0442] 본 실시 형태의 고무 조성물에 있어서, 충전제의 함유량은 충전제의 첨가 효과가 발현하는 관점에서, 고무 성분 100질량부에 대하여, 5.0질량부 이상이고, 충전제를 충분히 분산시키고, 조성물의 가공성 및 기계 강도를 실용적으로 충분한 것으로 하는 관점에서, 고무 성분 100질량부에 대하여, 150질량부 이하이다.

[0443] 실리카계 무기 충전제로서는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 것을 사용할 수 있지만, SiO_2 또는 Si_3Al을 구성 단위로서 포함하는 고체 입자가 바람직하고, SiO_2 또는 Si_3Al을 구성 단위가 주성분으로서 포함하는 고체 입자가 보다 바람직하다. 여기서, 주성분이란, 실리카계 무기 충전제 중에 50질량% 이상, 바람직하게는 70질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상 함유되는 성분을 말한다.

[0444] 구체적인 실리카계 무기 충전제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 실리카, 클레이, 탈크, 마이카, 규조토, 월라스토나이트, 몬모릴로나이트, 제올라이트, 유리 섬유 등의 무기 섬유상 물질을 들 수 있다. 또한, 표면을 소수화한 실리카계 무기 충전제, 실리카계 무기 충전제와 실리카계 이외의 무기 충전제와의 혼합물도 들 수 있다. 이들 중에서도, 강도 및 내마모성 등의 관점에서, 실리카 및 유리 섬유가 바람직하고, 실리카가 보다 바람직하다. 실리카로서는, 예를 들어 건식 실리카, 습식 실리카, 합성 규산염 실리카를 들 수 있다. 이들 실리카 중에서도, 파괴 강도의 개량 효과 및 웨트 스키드 저항성의 밸런스가 우수한 관점에서, 습식 실리카가 바람직하다.

[0445] 고무 조성물의 실용상 양호한 내마모성 및 파괴 강도를 얻는 관점에서, 실리카계 무기 충전제의 BET 흡착법으로 구해지는 질소 흡착 비표면적은, 100㎡/g 이상 300㎡/g 이하인 것이 바람직하고, 170㎡/g 이상 250㎡/g 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한 필요에 따라, 비교적 비표면적이 작은(예를 들어, 비표면적이 200㎡/g이하인) 실리카계 무기 충전제와, 비교적 비표면적이 큰(예를 들어, 200㎡/g 이상인) 실리카계 무기 충전제)를 조합해서 사용할 수 있다. 본 실시 형태에 있어서, 특히 비교적 비표면적이 큰(예를 들어, 200㎡/g 이상인) 실리카계 무기 충전제를 사용하는 경우에, 상술한 공액 디엔계 중합체를 포함하는 조성물은, 실리카의 분산성을 개선하고, 특히 내마모성의 향상에 효과가 있고, 양호한 파괴 강도와 저히스테리시스 손실성을 고도로 밸런스시킬 수 있는 경향이 있다.

[0446] 고무 조성물 중의 실리카계 무기 충전제의 함유량은, 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 성분 100질량부에 대하여, 5.0질량부 이상 150질량부가 바람직하고, 20질량부 이상 100질량부 이하가 보다 바람직하다. 본 실시 형태의 고무 조성물에 있어서, 실리카계 무기 충전제의 함유량은, 무기 충전제의 첨가 효과가 발현하는 관점에서, 고무 성분 100질량부에 대하여, 5.0질량부 이상이고, 무기 충전제를 충분히 분산시키고, 조성물의 가공성 및 기계 강도를 실용적으로 충분한 것으로 하는 관점에서, 고무 성분 100질량부에 대하여, 150질량부 이하이다.

[0447] 카본 블랙으로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 SRF, FEF, HAF, ISAF, SAF 등의 각 클래스의 카본 블랙을 들 수 있다. 이들 중에서도, 질소 흡착 비표면적이 50㎡/g 이상, 또한 디부틸프탈레이트(DBP) 흡유량이 80mL/100g 이하인 카본 블랙이 바람직하다.

[0448] 본 실시 형태의 고무 조성물에 있어서, 카본 블랙의 함유량은, 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 성분 100질량부에 대하여, 0.5질량부 이상 100질량부 이하가 바람직하고, 3.0질량부 이상 100질량부 이하가 보다 바람직하고, 5.0질량부 이상 50질량부 이하가 더욱 바람직하다. 본 실시 형태의 고무 조성물에 있어서, 카본 블랙의 함유량은, 드라이 그립 성능, 도전성 등의 타이어 등의 용도에 요구되는 성능을 발현하는 관점에서, 고무 성분 100질량부에 대하여, 0.5질량부 이상으로 하는 것이 바람직하고, 분산성의 관점에서, 고무 성분 100질량부에 대하여, 100질량부 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0449] 금속 산화물이란, 화학식 MxOy(M은 금속 원자를 나타내고, x 및 y는 각각 독립적으로, 1 내지 6의 정수를 나타낸다.)를 구성 단위의 주성분으로 하는 고체 입자를 말한다.

[0450] 금속 산화물로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 알루미나, 산화티타늄, 산화마그네슘 및 산화아연을 들 수 있다.

[0451] 금속 수산화물로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 및 수산화지르코늄을 들 수 있다.

[0452] 본 실시 형태의 고무 조성물은, 실란 커플링제를 포함해도 된다. 실란 커플링제는, 고무 성분과 무기 충전제와의 상호 작용을 긴밀하게 하는 기능을 갖고 있어, 고무 성분 및 실리카계 무기 충전제 각각에 대한 친화성 또는 결합성의 기를 갖고 있으며, 황 결합 부분과 알콕시실릴기 또는 실라놀기 부분을 1분자 중에 갖는 화합물이 바람직하다. 이러한 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 비스-[3-(트리에톡시실릴)-프로필]-테트라술피드, 비스-[3-(트리에톡시실릴)-프로필]-디술피드, 비스-[2-(트리에톡시실릴)-에틸]-테트라술피드를 들 수 있다.

[0453] 본 실시 형태의 고무 조성물에 있어서, 실란 커플링제의 함유량은, 상술한 무기 충전제 100질량부에 대하여, 0.1질량부 이상 30질량부 이하가 바람직하고, 0.5질량부 이상 20질량부 이하가 보다 바람직하고, 1.0질량부 이상 15질량부 이하가 더욱 바람직하다. 실란 커플링제의 함유량이 상기 범위이면, 실란 커플링제에 의한 상기 첨가 효과를 일층 현저한 것으로 할 수 있는 경향이 있다.

[0454] 본 실시 형태의 고무 조성물은, 그 가공성의 개량을 도모하는 관점에서, 고무용 연화제를 포함해도 된다.

[0455] 고무용 연화제의 첨가량은, 상술한 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 성분 100질량부에 대하여, 미리 상술한 공액 디엔계 중합체나 다른 고무상 중합체에 함유해 있는, 고무용 연화제를 포함한 양과, 고무 조성물로 할 때에 첨가하는 고무용 연화제의 총량으로 표현된다.

[0456] 고무용 연화제로서는, 광물유, 또는 액상 혹은 저분자량의 합성 연화제가 적합하다.

[0457] 고무의 연화, 증용 및 가공성의 향상을 도모하기 위해서 사용되고 있는 프로세스 오일 또는 익스텐더 오일이라고 불리는 광물유계 고무용 연화제는 방향족환, 나프텐환 및 파라핀쇄의 혼합물이며, 파라핀쇄의 탄소수가 전체 탄소 중 50% 이상을 차지하는 것이 파라핀계라고 불리며, 나프텐환 탄소수가 전체 탄소 중 30% 이상 45% 이하를 차지하는 것이 나프텐계, 방향족 탄소수가 전체 탄소 중 30%를 초과해서 차지하는 것이 방향족계라고 불리고 있다. 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체가 공액 디엔 화합물과 비닐 방향족 화합물과의 공중합체인 경우, 사용하는 고무용 연화제로서는, 적당한 방향족 함량을 갖는 것이 공중합체와의 친화가 좋은 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0458] 본 실시 형태의 고무 조성물에 있어서, 고무용 연화제의 함유량은, 고무 성분 100질량부에 대하여, 0질량부 이상 100질량부 이하가 바람직하고, 10질량부 이상 90질량부 이하가 보다 바람직하고, 30질량부 이상 90질량부 이하가 더욱 바람직하다. 고무용 연화제의 함유량이 고무 성분 100질량부에 대하여 100질량부 이하인 것으로, 블리드 아웃을 억제하고, 고무 조성물 표면의 끈적임을 억제하는 경향이 있다.

[0459] 공액 디엔계 중합체와 기타 고무상 중합체, 실리카계 무기 충전제, 카본 블랙이나 기타 충전제, 실란 커플링제, 고무용 연화제 등의 첨가제를 혼합하는 방법에 대해서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 오픈 롤, 밴버리 믹서, 니더, 단축 스크루 압출기, 2축 스크루 압출기, 다축 스크루 압출기 등의 일반적인 혼화기를 사용한 용융 혼련 방법, 각 성분을 용해 혼합 후, 용제를 가열 제거하는 방법을 들 수 있다. 이들 중, 롤, 밴버리 믹서, 니더, 압출기에 의한 용융 혼련법이 생산성, 양호 혼련성이 관점에서 바람직하다. 또한, 고무 성분과 기타 충전제, 실란 커플링제 및 첨가제를 한번에 혼련하는 방법, 복수의 횟수로 나누어서 혼합하는 방법 모두 적용 가능하다.

[0460] 본 실시 형태의 고무 조성물은, 가황제에 의해 가황 처리를 실시한 가황 조성물과 해도 된다. 가황제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 유기 과산화물 및 아조 화합물 등의 라디칼 발생제, 옥심 화합물, 니트로소 화합물, 폴리아민 화합물, 황, 황 화합물을 들 수 있다. 황 화합물에는, 1염화황, 이염화황, 디술피드 화합물, 고분자 다황 화합물 등이 포함된다. 본 실시 형태의 고무 조성물에 있어서, 가황제의 함유량은 고무 성분 100질량부에 대하여, 0.01질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 0.1질량부 이상 15질량부 이하가 보다 바람직하다. 가황 방법으로서는, 종래 공지된 방법을 적용할 수 있고, 가황 온도는 120℃ 이상 200℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 140℃ 이상 180℃ 이하이다.

[0461] 가황 시에 있어서는, 필요에 따라 가황 촉진제를 사용해도 된다. 가황 촉진제로서는, 종래 공지된 재료를 사용할 수 있고, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 술펜아미드계, 구아니딘계, 티우람계, 알데히드-아민계, 알데히드-암모니아계, 티아졸계, 티오 요소계, 디티오카르바메이트계의 가황 촉진제를 들 수 있다. 또한, 가황 보조제로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 아연화, 스테아르산을 들 수 있다. 가황 촉진제의 함유량은, 고무 성분 100질량부에 대하여, 0.01질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 0.1질량부 이상 15질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0462] 본 실시 형태의 고무 조성물에는, 본 실시 형태의 목적을 손상시키지 않는 범위 내에서, 상술한 것 이외의 기타 연화제 및 충전제, 내열 안정제, 대전 방지제, 내후 안정제, 노화 방지제, 착색제, 활제 등의 각종 첨가제를 사용해도 된다. 기타 연화제로서는, 공지된 연화제를 사용할 수 있다. 기타 충전제로서는, 구체적으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산알루미늄, 황산바륨을 들 수 있다. 상기의 내열 안정제, 대전 방지제, 내후 안정제, 노화 방지제, 착색제, 윤활제로서는, 각각 공지된 재료를 사용할 수 있다.

[0463] 본 실시 형태의 고무 조성물은 타이어용 고무 조성물로서 적합하게 사용된다. 즉, 본 실시 형태의 타이어는 고무 조성물을 사용하여 이루어진다.

[0464] 타이어용 고무 조성물로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들어 연비 절약 타이어, 사계절 타이어, 고성능 타이어, 스터드리스 타이어 등의 각종 타이어: 트레드, 카커스, 사이드 월, 비드부 등의 타이어 각 부위에의 이용이 가능하다. 특히, 타이어용 고무 조성물은, 가황물로 했을 때 내마모 성능, 파괴 강도 및 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성과의 밸런스가 우수하므로, 연비 절약 타이어, 고성능 타이어의 트레드용으로서, 적합하게 사용된다.

[0465] 실시예

[0466] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 들어, 본 실시 형태를 더욱 상세하게 설명하지만, 본 실시 형태는 이하의 실시예 및 비교예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0467] 실시예 및 비교예에 있어서의 각종 물성은 하기에 나타내는 방법에 의해 측정했다.

[0468] (물성 1) 중합체 무니 점도

[0469] 공액 디엔계 중합체 또는 질소 원자 함유 변성제로 커플링되어 있는 공액 디엔계 중합체(이하 「커플링 공액 디엔계 중합체」라고도 기재한다)를 시료로 하여, 무니 점도계(우에지마 세이사쿠쇼사제의 상품명 「VR1132」)를 사용하여, ISO 289에 준거하여, L형 로터를 사용해서 무니 점도를 측정했다.

[0470] 측정 온도는 공액 디엔계 중합체를 시료로 하는 경우에는 110℃로 하고, 커플링 공액 디엔계 중합체를 시료로 하는 경우에는 100℃로 하였다.

[0471] 먼저, 시료를 1분간 시험 온도에서 예열한 후, 로터를 2rpm으로 회전시키고, 4분 후의 토크를 측정해서 무니 점도($ML_{(1+4)}$)로 하였다.

[0472] (물성 2) 무니 완화율

[0473] 공액 디엔계 중합체, 또는 커플링 공액 디엔계 중합체를 시료로 하여, 무니 점도계(우에지마 세이사쿠쇼사제의 상품명 「VR1132」)를 사용하여, ISO 289에 준거하여, L형 로터를 사용해서 무니 점도를 측정한 후에, 바로 로터의 회전을 정지시켜서, 정지 후 1.6초간 내지 5초간의 0.1초 마다의 토크를 무니 단위로 기록하고, 토크와 시간(초)을 양 대수 플롯했을 때의 직선 기울기를 구하고, 그 절댓값을 무니 완화율(MSR)로 하였다.

[0474] (물성 3) 분지도(Bn)

[0475] 공액 디엔계 중합체의 분지도(Bn)는, 점도 검출기를 갖는 GPC-광 산란 측정법에 의해 이하와 같이 측정했다. 커플링 공액 디엔계 중합체를 시료로 하여, 폴리스티렌계 겔을 충전제로 한 칼럼을 3개 연결한 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 측정 장치(Malvern사제의 상품명 「GPCmax VE-2001」)를 사용하여, 광 산란 검출기, RI 검출기, 점도 검출기(Malvern사제의 상품명 「TDA305」)의 차례로 접속되어 있는 3개의 검출기를 사용하여 측정하고, 표준 폴리스티렌에 기초하여, 광 산란 검출기와 RI 검출기 결과로부터 절대 분자량을, RI 검출기와 점도 검출기의 결과로부터 고유 점도를 구하였다.

[0476] 직쇄 폴리머는 고유 점도$[\eta]=-3.883M^{0.771}$에 따르는 것으로 하여 사용하여, 각 분자량에 대응하는 고유 점도의 비로서의 수축 인자(g')를 산출했다. 또한, 식 중, M은 절대 분자량을 나타낸다.

[0477] 그 후, 얻어진 수축 인자(g')를 사용해서 $g'=6Bn/\{(Bn+1)(Bn+2)\}$로 정의되는 분지도(Bn)를 산출했다.

[0478] 용리액은 5mmol/L의 트리에틸아민이 함유된 테트라히드로푸란(이하 「THF」와도 기재한다.)을 사용했다.

[0479] 칼럼은 도소사제의 상품명 「TSKgel G4000HXL」, 「TSKgel G5000HXL」 및 「TSKgel G6000HXL」을 접속해서 사용했다.

[0480] 측정용 시료 20mg을 10mL의 THF에 용해해서 측정 용액으로 하고, 측정 용액 100μL을 GPC 측정 장치에 주입하여, 오븐 온도 40℃, THF 유량 1mL/분의 조건에서 측정했다.

[0481] 〔1/2Hi의 중합체의 분지도(Bn)〕

[0482] 상술한 분지도(Bn)의 측정 조건과 마찬가지로 하여, 점도 검출기를 갖는 GPC-광 산란 측정법을 사용해서 용액 점도 및 광 산란법에 기초하여 절대 분자량의 크로마토그램을 얻었다.

[0483] 절대 분자량의 크로마토그램(절대 분자량 곡선)에 있어서의 피크 톱의 높이(단, 상기 절대 분자량 곡선에 있어서의 피크 톱이 복수 존재하는 경우에는 절대 분자량이 최대인 피크 톱의 높이) Hi를 기준으로 하여, 절대 분자량 곡선에 있어서의 높이가 Hi의 1/2의 높이(1/2Hi)일 때의 적어도 2개의 절대 분자량 중 가장 높은 절대 분자량의 중합체의 분지도(1/2Hi의 중합체의 분지도(Bn))를, 상기한 분지도(Bn)의 측정 방법에 따라 산출했다.

[0484] (물성 4) 분자량

[0485] 측정 조건 1: 공액 디엔계 중합체 또는 커플링 공액 디엔계 중합체를 시료로 하여, 폴리스티렌계 겔을 충전제로 한 칼럼을 3개 연결한 GPC 측정 장치(도소사제의 상품명 「HLC-8320GPC」)를 사용하여, RI 검출기(도소사제의

상품명 「HLC8020」)를 사용해서 크로마토그램을 측정하고, 표준 폴리스티렌을 사용해서 얻어지는 검량선에 기초하여, 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)과 분자량 분포(Mw/Mn)를 구하였다.

[0486] 용리액은 5mmol/L의 트리에틸아민이 함유된 THF(테트라히드로푸란)를 사용했다. 칼럼은 도소사제의 상품명 「TSKgel SuperMultiporeHZ-H」를 3개 접속하고, 그 전단에 가드 칼럼으로서 도소사제의 상품명 「TSKguardcolumn SuperMP(HZ)-H」를 접속해서 사용했다.

[0487] 측정용 시료 10mg을 10mL의 THF에 용해해서 측정 용액으로 하고, 측정 용액 10μL을 GPC 측정 장치에 주입하고, 오븐 온도 40℃, THF 유량 0.35mL/분의 조건에서 측정했다.

[0488] 상기 측정 조건 1에서 측정한 각종 시료 중에서, 분자량 분포(Mw/Mn)의 값이 1.6 미만이었던 시료는, 재차 하기의 측정 조건 2에 의해 측정했다. 측정 조건 1에서 측정하고, 그 분자량 분포의 값이 1.6 이상이었던 시료에 대해서는, 측정 조건 1에서 측정했다.

[0489] 측정 조건 2: 공액 디엔계 중합체 또는 커플링 공액 디엔계 중합체를 시료로 하여, 폴리스티렌계 겔을 충전제로 한 칼럼을 3개 연결한 GPC 측정 장치를 사용하고, 크로마토그램을 측정하고, 표준 폴리스티렌을 사용한 검량선에 기초하여 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)을 구하였다.

[0490] 용리액은 5mmol/L의 트리에틸아민이 함유된 THF를 사용했다. 칼럼은 가드 칼럼: 도소사제의 상품명 「TSKguardcolumn SuperH-H」, 칼럼: 도소사제의 상품명 「TSKgel SuperH5000」, 「TSKgel SuperH6000」, 「TSKgel SuperH7000」을 사용했다.

[0491] 오븐 온도 40℃, THF 유량 0.6mL/분의 조건에서, RI 검출기(도소사제의 상품명 「HLC8020」)를 사용했다. 측정용의 시료 10mg을 20mL의 THF에 용해해서 측정 용액으로 하고, 측정 용액 20μL을 GPC 측정 장치에 주입해서 측정했다.

[0492] 측정 조건 1에서 측정하고, 그 분자량 분포의 값이 1.6 미만이었던 시료에 대해서는, 측정 조건 2에서 측정했다.

[0493] (물성 5) 변성률

[0494] 공액 디엔계 중합체에 있어서의 변성률을 칼럼 흡착 GPC법으로 이하와 같이 측정했다. 커플링 공액 디엔계 중합체를 시료로 하여, 실리카계 겔을 충전제로 한 GPC 칼럼에, 변성한 염기성 중합체 성분이 흡착하는 특성을 응용함으로써, 측정했다.

[0495] 시료 및 저분자량 내부 표준 폴리스티렌을 포함하는 시료 용액을, 폴리스티렌계 칼럼으에서 측정한 크로마토그램과, 실리카계 칼럼으에서 측정한 크로마토그램과,의 차분보다 실리카계 칼럼에의 흡착량을 측정하고, 변성률을 구하였다.

[0496] 구체적으로는, 이하에 나타낸 바와 같다. 또한, 상기의 (물성 4)의 측정 조건 1에서 측정, 그 분자량 분포의 값이 1.6 이상이었던 시료에 대해서는 하기의 측정 조건 3, 그 분자량 분포의 값이 1.6 미만이었던 시료에 대해서는 하기의 측정 조건 4에서 측정했다.

[0497] 시료 용액의 조제: 시료 10mg 및 표준 폴리스티렌 5mg을 20mL의 THF에 용해시켜서, 시료 용액으로 하였다.

[0498] 측정 조건 3: 폴리스티렌계 칼럼을 사용한 GPC 측정 조건:

[0499] 도소사제의 상품명 「HLC-8320GPC」를 사용하여, 5mmol/L의 트리에틸아민이 함유된 THF를 용리액으로서 사용하고, 시료 용액 10μL을 장치에 주입하고, 칼럼 오븐 온도 40℃, THF 유량 0.35mL/분의 조건에서, RI 검출기를 사용해서 크로마토그램을 얻었다. 칼럼은 도소사제의 상품명 「TSKgel SuperMultiporeHZ-H」를 3개 접속하고, 그 전단에 가드 칼럼으로서 도소사제의 상품명 「TSKguardcolumn SuperMP(HZ)-H」를 접속해서 사용했다.

[0500] 측정 조건 4: 5mmol/L의 트리에틸아민이 함유된 THF를 용리액으로서 사용하여, 시료 용액 20μL을 장치에 주입해서 측정했다. 칼럼은, 가드 칼럼: 도소사제의 상품명 「TSKguardcolumn SuperH-H」, 칼럼: 도소사제의 상품명 「TSKgel SuperH5000」, 「TSKgel SuperH6000」, 「TSKgel SuperH7000」을 사용했다. 칼럼 오븐 온도 40℃, THF 유량 0.6mL/분의 조건에서, RI 검출기(도소사제 HLC8020)을 사용하여 측정해 크로마토그램을 얻었다.

[0501] 실리카계 칼럼을 사용한 GPC 측정 조건: 도소사제의 상품명 「HLC-8320GPC」를 사용하여, THF를 용리액으로서 사용하고, 시료 용액 50μL을 장치에 주입하고, 칼럼 오븐 온도 40℃, THF 유량 0.5ml/분의 조건에서, RI 검출기를 사용해서 크로마토그램을 얻었다. 칼럼은, 상품명 「Zorbax PSM-1000S」, 「PSM-300S」, 「PSM-60S」를

접속해서 사용하고, 그 전단에 가드 칼럼으로서 상품명 「DIOL 4.6×12.5㎜ 5micron」을 접속해서 사용했다.

[0502] 변성률의 계산 방법: 폴리스티렌계 칼럼을 사용한 크로마토그램의 피크 면적의 전체를 100으로 하여, 시료의 피크 면적을 P1, 표준 폴리스티렌의 피크 면적을 P2, 실리카계 칼럼을 사용한 크로마토그램의 피크 면적의 전체를 100으로 하여, 시료의 피크 면적을 P3, 표준 폴리스티렌의 피크 면적을 P4로 하여, 하기 식으로부터 변성률(%)을 구하였다.

[0503] 변성률(%)=[1-(P2×P3)/(P1×P4)]×100

[0504] (단, P1+P2=P3+P4=100)

[0505] (물성 6) 결합 스티렌양

[0506] 고무용 연화제를 포함하지 않는 커플링 공액 디엔계 중합체를 시료로 하여, 시료 100㎎을, 클로로포름으로 100mL 용액으로 하고, 용해해서 측정 샘플로 하였다. 스티렌의 페닐기에 의한 자외선 흡수 파장(254㎚ 부근)의 흡수량에 의해, 시료인 커플링 공액 디엔계 중합체 100질량%에 대한 결합 스티렌양(질량%)을 측정했다(측정 장치: 시마즈 세이사쿠쇼사제의 분광 광도계 「UV-2450」).

[0507] (물성 7) 부타디엔 부분의 마이크로 구조(1,2-비닐 결합량)

[0508] 고무용 연화제를 포함하지 않는 커플링 공액 디엔계 중합체를 시료로 하여, 시료 50㎎을, 10mL의 이황화탄소에 용해해서 측정 샘플로 하였다. 용액 셀을 사용하여, 적외선 스펙트럼을 600 내지 1000㎝$^{-1}$의 범위에서 측정하고, 소정의 파수에 있어서의 흡광도에 의해 햄프턴의 방법(R.R.Hampton, Analytical Chemistry 21, 923(1949)에 기재된 방법)의 계산식에 따라, 부타디엔 부분의 마이크로 구조, 즉 1,2-비닐 결합량 (mol%)을 구하였다(측정 장치: 니혼 분코사제의 푸리에 변환 적외 분광 광도계 「FT-IR230」).

[0509] (물성 8) GPC-광 산란법 측정에 의한 분자량(절대 분자량)

[0510] 커플링 공액 디엔계 중합체를 시료로 하여, 폴리스티렌계 겔을 충전제로 한 칼럼을 3개 연결한 GPC-광 산란 측정 장치를 사용하고, 크로마토그램을 측정하고, 용액 점도 및 광 산란법에 기초하여 중량 평균 분자량(Mw-i)을 구하였다(「절대 분자량」이라고도 한다.).

[0511] 용리액은 테트라히드로푸란과 트리에틸아민의 혼합 용액(THF in TEA: 트리에틸아민 5mL을 테트라히드로푸란 1L에 혼합시켜 조정했다.)을 사용했다.

[0512] 칼럼은, 가드 칼럼: 도소사제의 상품명 「TSKguardcolumn HHR-H」와, 칼럼: 도소사제의 상품명 「TSKgel G6000HHR」, 「TSKgel G5000HHR」, 「TSKgel G4000HHR」을 접속해서 사용했다.

[0513] 오븐 온도 40℃, THF 유량 1.0mL/분의 조건에서, GPC-광 산란 측정 장치(말번사제의 상품명 「Viscotek TDAmax」)를 사용했다. 측정용 시료 10㎎을 20mL의 THF에 용해해서 측정 용액으로 하고, 측정 용액 200μL를 GPC 측정 장치에 주입해서 측정했다.

[0514] (실시예 1) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 1)

[0515] 내용적이 10L이고, 내부의 높이(L)와 직경(D)의 비(L/D)가 4.0이고, 저부에 입구, 정상부에 출구를 갖고, 교반기를 갖는 조형 반응기인 교반기 및 온도 제어용 재킷을 갖는 조형 압력 용기를 중합 반응기로 하여 2기 연결했다.

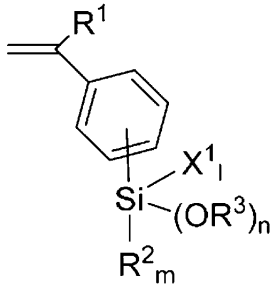
[0516] 미리 수분 제거한, 1,3-부타디엔을 18.6g/분, 스티렌을 10.0g/분, n-헥산을 175.2g/분의 조건에서 혼합했다. 이 혼합 용액을 반응기의 입구에 공급하는 배관 도중에 마련한 스태틱 믹서에 있어서, 잔존 불순물 불활성 처리용 n-부틸리튬을 0.103mmol/분으로 첨가, 혼합한 후, 반응기의 저부에 연속적으로 공급했다. 또한, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판을 0.081mmol/분의 속도로, 중합 개시제로서 n-부틸리튬을 0.143mmol/분의 속도로, 교반기로 세차게 혼합하는 1기째 반응기의 저부에 공급하고, 반응기 내온을 67℃로 유지했다.

[0517] 1기째 반응기 정상부로부터 중합체 용액을 연속적으로 발출하고, 2기째 반응기의 저부에 연속적으로 공급하여 70℃에서 반응을 계속하고, 또한 2기째의 정상부로부터 스태틱 믹서에 공급했다. 중합이 충분히 안정된 시점에서, 1,3-부타디엔과 스티렌을 공중합하면서, 2기째의 반응기의 저부로부터, 분지화제로서 트리메톡시(4-비닐페닐)실란(표 중, 「BS-1」로 생략한다.)을 0.0190mmol/분의 속도로 첨가하고, 주쇄 분지 구조를 갖는 공액 디엔계 중합체를 얻는 중합 반응 및 분지화 반응을 행하였다. 또한 중합 반응과 분지화 반응이 안정된 시점에서, 커플링제 첨가 전의 공액 디엔계 중합체 용액을 소량 발출하여, 산화 방지제(BHT)를 중합체 100g당 0.2g이 되도

록 첨가한 후에 용매를 제거하여, 110℃의 무니 점도 및 각종 분자량을 측정했다. 물성을 표 1-1에 나타낸다.

[0518] 이어서, 반응기의 출구로부터 유출한 중합체 용액에, 커플링제로서, 테트라에톡시실란(표 중, 「A」로 생략한다.)을 0.0480mmol/분의 속도로 연속적으로 첨가하고, 스태틱 믹서를 사용해서 혼합하고, 커플링 반응했다. 이때, 반응기의 출구로부터 유출한 중합체 용액에 커플링제가 첨가될 때까지의 시간은 4.8분, 온도는 68℃이고, 중합 공정에서의 온도와, 커플링제를 첨가할 때까지의 온도와의 차는 2℃였다. 커플링 반응 후의 공액 디엔계 중합체 용액을 소량 발출하여, 산화 방지제(BHT)를 중합체 100g당 0.2g이 되도록 첨가한 후에 용매를 제거하여, 결합 스티렌양(물성 6) 및, 부타디엔 부분의 마이크로 구조(1,2-비닐 결합량: 물성 7)을 측정했다. 측정 결과를 표 1-1에 나타낸다.

[0519] 이어서, 커플링 반응한 중합체 용액에, 산화 방지제(BHT)를 중합체 100g당 0.2g이 되도록 0.055g/분(n-헥산 용액)으로 연속적으로 첨가하고, 커플링 반응을 종료했다. 산화 방지제와 동시에, 고무용 연화제로서 중합체 100g에 대하여 SRAE 오일(JX 닛코 닛세키 에너지사제 JOMO 프로세스 NC140)이 25.0g이 되도록 연속적으로 첨가하고, 스태틱 믹서로 혼합했다. 스팀 스트리핑에 의해 용매를 제거하여, 일부의 주쇄에 하기 식 (1)로 표시되는 화합물인 분지화제(이하 「분지화제 구조 (1)」이라고도 기재한다.) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 3분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 1)를 얻었다. 시료 1의 물성을 표 1-1에 나타낸다. 또한, 분지화제 첨가 전의 중합체, 분지화제 첨가 후의 중합체 및 커플링제 첨가 후의 각 공정에서의 중합체에 대해서, GPC 측정에 의한 분자량과, 점도계를 갖는 GPC 측정에 의한 분지도와의 비교에 의해, 커플링 공액 디엔계 중합체의 구조를 동정했다. 이하, 마찬가지로 각 시료의 구조를 동정했다.



(1)

[0520]

[0521] (식 (1) 중, R^1은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 그 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.

[0522] R^2 내지 R^3은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 그 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.

[0523] 복수 존재하는 경우의 R^1 내지 R^3은, 각각 독립되어 있다.

[0524] X^1은 독립된 할로겐 원자를 나타낸다.

[0525] m은 0 내지 2의 정수를 나타내고, n은 0 내지 3의 정수를 나타내고, l은 0 내지 3의 정수를 나타낸다. (m+n+l)은 3을 나타낸다.)

[0526] (실시예 2) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 2)

[0527] 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄(표 중, 「B」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0360mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 4분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 2)를 얻었다. 시료 2의 물성을 표 1-1에 나타낸다.

[0528] (실시예 3) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 3)

[0529] 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산(표 중, 「C」라고 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0360mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 4분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 3)를 얻었다. 시료 3의 물성을 표 1-1에 나타낸다.

[0530] (실시예 4) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 4)

[0531] 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄(표 중, 「D」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0360mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 4분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 4)를 얻었다. 시료 4의 물성을 표 1-1에 나타낸다.

[0532] (실시예 5) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 5)

[0533] 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민(표 중, 「E」라고 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0250mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 6분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 5)를 얻었다. 시료 5의 물성을 표 1-1에 나타낸다.

[0534] (실시예 6) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 6)

[0535] 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0190mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 6)를 얻었다. 시료 6의 물성을 표 1-1에 나타낸다.

[0536] (실시예 7) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 7)

[0537] 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0160mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 7)를 얻었다. 시료 7의 물성을 표 1-1에 나타낸다.

[0538] (실시예 8) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 8)

[0539] 1,3-부타디엔의 첨가 속도를 18.6g/분으로부터 24.3g/분, 스티렌의 첨가 속도를 10.0g/분으로부터 4.3g/분으로 변경하고, 또한 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판의 첨가 속도를 0.081mmol/분으로부터 0.044mmol/분으로 변경하고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0160mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 8)를 얻었다. 시료 8의 물성을 표 1-1에 나타낸다.

[0540] (실시예 9) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 9)

[0541] 1,3-부타디엔의 첨가 속도를 18.6g/분으로부터 17.1g/분, 스티렌의 첨가 속도를 10.0g/분으로부터 11.5g/분으로 변경하고, 또한 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판의 첨가 속도를 0.081mmol/분으로부터 0.089mmol/분으로 변경하고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0160mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 9)를 얻었다. 시료 9의 물성을 표 1-1에 나타낸다.

[0542] (실시예 10) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 10)

[0543] 극성 물질의 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판의 첨가 속도를 0.081mmol/분으로부터 0.200mmol/분으로 변경하고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0160mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 10)를 얻었다. 시료 10의 물성을 표 1-2에 나타낸다.

[0544] (실시예 10a) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 10a)

[0545] 극성 물질의 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판의 첨가 속도를 0.081mmol/분으로부터 0.112mmol/분으로 변경하고, 중합 개시제의 n-부틸리튬의 첨가 속도를 0.143mmol/분으로부터 0.199mmol/분으로 변경하고, 분지화제의 트리메톡시(4-비닐페닐)실란의 첨가량을 0.0190mmol/분으로부터 0.0248mmol/분으로 변경하고, 커플링제를 테트라에톡시

실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0210mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 10a)를 얻었다. 시료 10a의 물성을 표 1-2에 나타낸다.

[0546] (실시예 10b) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 10b)

[0547] 극성 물질의 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판의 첨가 속도를 0.081mmol/분으로부터 0.112mmol/분으로 변경하고, 중합 개시제의 n-부틸리튬의 첨가 속도를 0.143mmol/분으로부터 0.199mmol/분으로 변경하고, 분지화제의 트리메톡시(4-비닐페닐)실란의 첨가량을 0.0190mmol/분으로부터 0.0248mmol/분으로 변경하고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0184mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 10b)를 얻었다. 시료 10b의 물성을 표 1-2에 나타낸다.

[0548] (실시예 10c) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 10c)

[0549] 극성 물질의 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판의 첨가 속도를 0.081mmol/분으로부터 0.060mmol/분으로 변경하고, 중합 개시제의 n-부틸리튬의 첨가 속도를 0.143mmol/분으로부터 0.101mmol/분으로 변경하고, 분지화제의 트리메톡시(4-비닐페닐)실란의 첨가량을 0.0190mmol/분으로부터 0.0140mmol/분으로 변경하고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0118mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 10c)를 얻었다. 시료 10c의 물성을 표 1-2에 나타낸다.

[0550] (실시예 11) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 11)

[0551] 분지화제를 트리메톡시(4-비닐페닐)실란으로부터 디메틸메톡시(4-비닐페닐)실란(표 중, 「BS-2」로 생략한다)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0350mmol/분으로 바꾸고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄(표 중, 「B」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0360mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 2분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 4분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 11)를 얻었다. 시료 11의 물성을 표 1-2에 나타낸다.

[0552] (실시예 12) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 12)

[0553] 분지화제를 트리메톡시(4-비닐페닐)실란으로부터 디메틸메톡시(4-비닐페닐)실란(표 중, 「BS-2」로 생략한다)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0350mmol/분으로 바꾸고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄(표 중, 「D」로 생략한다.))으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0360mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 2분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 4분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 12)를 얻었다. 시료 12의 물성을 표 1-2에 나타낸다.

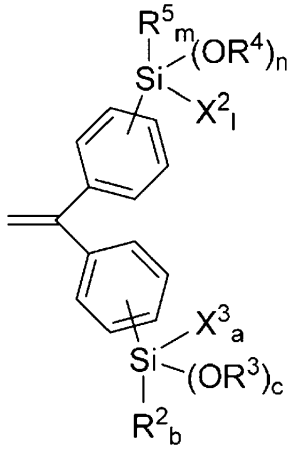
[0554] (실시예 13) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 13)

[0555] 분지화제를 트리메톡시(4-비닐페닐)실란으로부터 디메틸메톡시(4-비닐페닐)실란(표 중, 「BS-2」로 생략한다)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0350mmol/분으로 바꾸고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0160mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 2분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 13)를 얻었다. 시료 13의 물성을 표 1-2에 나타낸다.

[0556] (실시예 14) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 14)

[0557] 분지화제를 트리메톡시(4-비닐페닐)실란으로부터 1,1-비스(4-(디메틸메톡시실릴)페닐)에틸렌(표 중, 「BS-3」으로 생략한다)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0120mmol/분으로 바꾸고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄(표 중, 「B」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0360mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 하기 식 (2)로 표시되는 화합물인 분지화제(이하 「분지화제 구조 (2)」 모두 기재한다.) 유래의 3분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 4분지 별형 고분자 구조를 갖는 커

플링 공액 디엔계 중합체(시료 14)를 얻었다. 시료 14의 물성을 표 1-2에 나타낸다.



(2)

[0558]

[0559] (식 (2) 중, R^2 내지 R^5는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, 그 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다. 복수 존재하는 경우의 R^2 내지 R^5는, 각각 독립되어 있다.

[0560] X^2 내지 X^3은, 독립된 할로겐 원자를 나타낸다.

[0561] m은 0 내지 2의 정수를 나타내고, n은 0 내지 3의 정수를 나타내고, l은 0 내지 3의 정수를 나타낸다. (m+n+l)은 3을 나타낸다.

[0562] a는 0 내지 2의 정수를 나타내고, b는 0 내지 3의 정수를 나타내고, c는 0 내지 3의 정수를 나타낸다. (a+b+c)는 3을 나타낸다.)

[0563] (실시예 15) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 15)

[0564] 분지화제를 트리메톡시(4-비닐페닐)실란으로부터 1,1-비스(4-(디메틸메톡시실릴)페닐)에틸렌(표 중, 「BS-3」으로 생략한다)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0120mmol/분으로 바꾸고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄(표 중, 「D」로 생략한다.))으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0360mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (2) 유래의 3분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 4분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 15)를 얻었다. 시료 15의 물성을 표 1-2에 나타낸다.

[0565] (실시예 16) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 16)

[0566] 분지화제를 트리메톡시(4-비닐페닐)실란으로부터 1,1-비스(4-(디메틸메톡시실릴)페닐)에틸렌(표 중, 「BS-3」으로 생략한다)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0120mmol/분으로 바꾸고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0160mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (2) 유래의 3분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 16)를 얻었다. 시료 16의 물성을 표 1-2에 나타낸다.

[0567] (실시예 17) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 17)

[0568] 분지화제를 트리메톡시(4-비닐페닐)실란으로부터 1,1-비스(4-트리메톡시실릴페닐)에틸렌(표 중, 「BS-4」로 생략한다)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0210mmol/분으로 바꾸고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄(표 중, 「B」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0360mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (2) 유래의 7분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 4분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 17)를 얻었다. 시료 17의 물성을 표 2-1에 나타낸다.

[0569] (실시예 18) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 18)

[0570] 분지화제를 트리메톡시(4-비닐페닐)실란으로부터 1,1-비스(4-트리메톡시실릴페닐)에틸렌(표 중, 「BS-4」로 생략한다)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0210mmol/분으로 바꾸고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄(표 중, 「D」로 생략한다.))으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0360mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (2) 유래의 7분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 4분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 18)를 얻었다. 시료 18의 물성을 표 2-1에 나타낸다.

[0571] (실시예 19) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 19)

[0572] 분지화제를 트리메톡시(4-비닐페닐)실란으로부터 1,1-비스(4-트리메톡시실릴페닐)에틸렌(표 중, 「BS-4」로 생략한다)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0210mmol/분으로 바꾸고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0160mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (2) 유래의 7분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 19)를 얻었다. 시료 19의 물성을 표 2-1에 나타낸다.

[0573] (실시예 20) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 20)

[0574] 분지화제를 트리메톡시(4-비닐페닐)실란으로부터 트리클로로(4-비닐페닐)실란(표 중, 「BS-5」로 생략한다)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0190mmol/분으로 바꾸고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄(표 중, 「B」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0360mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 20)를 얻었다. 시료 20의 물성을 표 2-1에 나타낸다.

[0575] (실시예 21) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 21)

[0576] 분지화제를 트리메톡시(4-비닐페닐)실란으로부터 트리클로로(4-비닐페닐)실란(표 중, 「BS-5」로 생략한다)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0190mmol/분으로 바꾸고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄(표 중, 「D」로 생략한다.))으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0360mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 21)를 얻었다. 시료 21의 물성을 표 2-1에 나타낸다.

[0577] (실시예 22) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 22)

[0578] 분지화제를 트리메톡시(4-비닐페닐)실란으로부터 트리클로로(4-비닐페닐)실란(표 중, 「BS-5」로 생략한다)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0190mmol/분으로 바꾸고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0160mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 22)를 얻었다. 시료 22의 물성을 표 2-1에 나타낸다.

[0579] (실시예 23) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 23)

[0580] 분지화제의 트리메톡시(4-비닐페닐)실란(표 중, 「BS-1」로 생략한다)의 첨가량을 0.0190mmol/분으로부터 0.0100mmol/분으로 바꾸고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0190mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 23)를 얻었다. 시료 23의 물성을 표 2-1에 나타낸다.

[0581] (실시예 24) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 24)

[0582] 분지화제의 트리메톡시(4-비닐페닐)실란(표 중, 「BS-1」로 생략한다)의 첨가량을 0.0190mmol/분으로부터 0.0250mmol/분으로 바꾸고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0190mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 24)를 얻었다. 시료 24의 물성을 표 2-1에 나타낸다.

[0583] (실시예 25) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 25)

[0584] 분지화제의 트리메톡시(4-비닐페닐)실란(표 중, 「BS-1」로 생략한다)의 첨가량을 0.0190mmol/분으로부터 0.0350mmol/분으로 바꾸고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0190mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 25)를 얻었다. 시료 25의 물성을 표 2-2에 나타낸다.

[0585] (실시예 26) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 26)

[0586] 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0190mmol/분으로 바꾸고, 고무용 연화제로서 첨가한 SRAE 오일로 바꾸고, 액상 고무(쿠라레사제 액상 폴리부타디엔 LBR-302)로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 26)를 얻었다. 시료 26의 물성을 표 2-2에 나타낸다.

[0587] (실시예 27) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 27)

[0588] 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0190mmol/분으로 바꾸고, 고무용 연화제로서 첨가한 SRAE 오일로 바꾸고, 레진(야스하라 케미컬사제 테르펜 수지 YS 레진 PX1250)으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 27)를 얻었다. 시료 27의 물성을 표 2-2에 나타낸다.

[0589] (실시예 28) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 28)

[0590] 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0190mmol/분으로 바꾸고, 고무용 연화제로서 첨가한 SRAE 오일로 바꾸고, 나프텐유(Nynas사제 나프텐유 Nytex810)로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 28)를 얻었다. 시료 28의 물성을 표 2-2에 나타낸다.

[0591] (실시예 29) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 29)

[0592] 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0190mmol/분으로 바꾸고, 고무용 연화제를 첨가하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 29)를 얻었다. 시료 29의 물성을 표 2-2에 나타낸다.

[0593] (실시예 30) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 30)

[0594] 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0190mmol/분으로 바꾸고, 고무용 연화제로서 첨가한 SRAE 오일의 첨가량을 중합체 100g에 대하여 25.0g으로부터, 37.5g으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 30)를 얻었다. 시료 30의 물성을 표 2-2에 나타낸다.

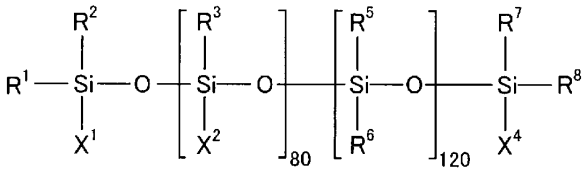
[0595] (실시예 30a) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 30a)

[0596] 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0190mmol/분으로 바꾸고, 고무용 연화제로서 첨가한 SRAE 오일의 첨가량을 중합체 100g에 대하여 25.0g으로부터, 50.0g으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 30a)를 얻었다. 시료 30a의 물성을 표 2-2에 나타낸다.

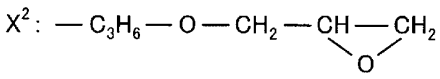
[0597] (실시예 30b) 공액 디엔계 중합체(시료 30b)

[0598] 분지화제를 첨가하지 않고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터, 하기 (S-1)로 나타내는 커플링제(표 중, 「G

」로 생략한다.)로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0152mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 분지화제 유래의 주쇄 분지가 없고, 커플링제 유래의 10분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 30a)를 얻었다. 시료 30a의 물성을 표 2-2에 나타낸다.



(S－1)



X^1, X^4, R^1～R^3, R^5～R^8: $-CH_3$

[0599]

[0600] (비교예 1) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 31)

[0601] 내용적이 10L이고, 내부의 높이(L)와 직경(D)의 비(L/D)가 4.0이고, 저부에 입구, 정상부에 출구를 갖고, 교반기를 갖는 조형 반응기인 교반기 및 온도 제어용 재킷을 갖는 조형 압력 용기를 중합 반응기로 하여 2기 연결했다.

[0602] 미리 수분 제거한, 1,3-부타디엔을 18.6g/분, 스티렌을 10.0g/분, n-헥산을 175.2g/분의 조건에서 혼합했다. 이 혼합 용액을 반응기의 입구에 공급하는 배관 도중에 마련한 스태틱 믹서에 있어서, 잔존 불순물 불활성 처리용 n-부틸리튬을 0.103mmol/분으로 첨가, 혼합한 후, 반응기의 저부에 연속적으로 공급했다. 또한, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판을 0.081mmol/분의 속도로, 중합 개시제로서 n-부틸리튬을 0.143mmol/분의 속도로, 교반기로 세차게 혼합하는 1기째 반응기의 저부에 공급하고, 반응기 내온을 67℃로 유지했다.

[0603] 1기째 반응기 정상부로부터 중합체 용액을 연속적으로 발출하고, 2기째 반응기의 저부에 연속적으로 공급하여 70℃에서 반응을 계속하고, 또한 2기째의 정상부로부터 스태틱 믹서에 공급했다. 중합이 충분히 안정된 시점에서, 커플링제 첨가 전의 중합체 용액을 소량 발출하여, 산화 방지제(BHT)를 중합체 100g당 0.2g이 되도록 첨가한 후에 용매를 제거하여, 110℃의 무니 점도 및 각종 분자량을 측정했다. 물성을 표 3에 나타낸다.

[0604] 이어서, 반응기의 출구로부터 유출한 중합체 용액에, 커플링제로서, 테트라에톡시실란(표 중, 「A」로 생략한다.)을 0.0480mmol/분의 속도로 연속적으로 첨가하고, 스태틱 믹서를 사용해서 혼합하고, 커플링 반응했다. 이때, 반응기의 출구로부터 유출한 중합체 용액에 커플링제가 첨가될 때까지의 시간은 4.8분, 온도는 68℃이고, 중합 공정에서의 온도와, 커플링제를 첨가할 때까지의 온도와의 차는 2℃였다. 커플링 반응 후의 공액 디엔계 중합체 용액을 소량 발출하여, 산화 방지제(BHT)를 중합체 100g당 0.2g이 되도록 첨가한 후에 용매를 제거하여, 결합 스티렌양(물성 6) 및, 부타디엔 부분의 마이크로 구조(1,2-비닐 결합량: 물성 7)를 측정했다. 측정 결과를 표 3에 나타낸다.

[0605] 이어서, 커플링 반응한 중합체 용액에, 산화 방지제(BHT)를 중합체 100g당 0.2g이 되도록 0.055g/분(n-헥산 용액)으로 연속적으로 첨가하고, 커플링 반응을 종료했다. 산화 방지제와 동시에, 고무용 연화제로서, 중합체 100g에 대하여 SRAE 오일(JX 닛코 닛세키 에너지사제 JOMO 프로세스 NC140)이 25.0g이 되도록 연속적으로 첨가하고, 스태틱 믹서로 혼합했다. 스팀 스트리핑에 의해 용매를 제거하여, 분지화제 유래의 주쇄 분지가 없고, 커플링제 유래의 3분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 31)를 얻었다. 시료 31의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0606] (비교예 2) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 32)

[0607] 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄(표 중, 「D」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0360mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여, 분지화제 유래의 주쇄 분지가 없고, 커플링제 유래의 4분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 32)를 얻었다. 시료 32의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0608] (비교예 3) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 33)

[0609] 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0190mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여, 분지화제 유래의 주쇄 분지가 없고, 커플링제 유래의 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 33)를 얻었다. 시료 33의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0610] (비교예 3a) 공액 디엔계 중합체(시료 33a)

[0611] 극성 물질의 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판의 첨가 속도를 0.081mmol/분으로부터 0.182mmol/분으로 변경하고, 중합 개시제의 n-부틸리튬의 첨가 속도를 0.143mmol/분으로부터 0.368mmol/분으로 변경하고, 커플링제를 테트라에톡시실란으로부터, 실시예 30a에서 사용한 커플링제(S-1)(표 중, 「G」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0360mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여, 분지화제 유래의 주쇄 분지가 없고, 커플링제 유래의 10분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 33a)를 얻었다. 시료 33a의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0612] (비교예 4) 공액 디엔계 중합체(시료 34)

[0613] 중합이 충분히 안정된 시점에서, 2기째의 반응기의 저부로부터, 분지화제로서 트리메톡시(4-비닐페닐)실란(표 중, 「BS-1」로 생략한다.)을 0.0190mmol/분의 속도로 첨가하고, 커플링제를 첨가하지 않은 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 별형 커플링 구조를 나타내지 않는, 공액 디엔계 중합체(시료 34)를 얻었다. 시료 34의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0614] (비교예 5) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 35)

[0615] 중합이 충분히 안정된 시점에서, 2기째의 반응기의 저부로부터, 분지화제로서 트리메톡시(4-비닐페닐)실란(표 중, 「BS-1」로 생략한다.)을 0.0190mmol/분의 속도로 첨가하고, 커플링제로서, 테트라에톡시실란(표 중, 「A」로 생략한다.)의 첨가량을 0.0480mmol/분으로부터 0.0120mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 일부 3분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 35)를 얻었다. 시료 35의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0616] (비교예 6) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 36)

[0617] 중합이 충분히 안정된 시점에서, 2기째의 반응기의 저부로부터, 분지화제로서 트리메톡시(4-비닐페닐)실란(표 중, 「BS-1」로 생략한다.)을 0.0190mmol/분의 속도로 첨가하고, 커플링제로서, 테트라에톡시실란으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」로 생략한다.)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.0038mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 일부 8분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 36)를 얻었다. 시료 36의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0618] (비교예 7) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 37)

[0619] 중합이 충분히 안정된 시점에서, 2기째의 반응기의 저부로부터, 분지화제로서 디메틸메톡시(4-비닐페닐)실란(표 중, 「BS-2」로 생략한다.)을 0.0350mmol/분의 속도로 첨가하고, 커플링제의 테트라에톡시실란의 첨가량을 0.0480mmol/분으로부터 0.0120mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 2분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 일부 3분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 37)를 얻었다. 시료 37의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0620] (비교예 8) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 38)

[0621] 중합이 충분히 안정된 시점에서, 2기째의 반응기의 저부로부터, 분지화제로서 1,1-비스(4-(디메틸메톡시실릴)페닐)에틸렌(표 중, 「BS-3」으로 생략한다)을 0.0120mmol/분의 속도로 첨가하고, 커플링제의 테트라에톡시실란의 첨가량을 0.0480mmol/분으로부터 0.0120mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (2) 유래의 3분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 일부 3분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 38)를 얻었다. 시료 38의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0622] (비교예 9) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 39)

[0623] 중합이 충분히 안정된 시점에서, 2기째의 반응기의 저부로부터, 분지화제로서 1,1-비스(4-트리메톡시실릴페닐)에틸렌(표 중, 「BS-4」로 생략한다)을 0.0210mmol/분의 속도로 첨가하고, 커플링제의 테트라에톡시실란의 첨가량을 0.0480mmol/분으로부터 0.0120mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에

분지화제 구조 (2) 유래의 7분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 일부 3분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 39)를 얻었다. 시료 39의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0624] (비교예 10) 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 40)

[0625] 중합이 충분히 안정된 시점에서, 2기째의 반응기의 저부로부터, 분지화제로서 트리클로로(4-비닐페닐)실란(표중, 「BS-5」로 생략한다)을 0.0190mmol/분의 속도로 첨가하고, 커플링제의 테트라에톡시실란의 첨가량을 0.0480mmol/분으로부터 0.0120mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여, 일부의 주쇄에 분지화제 구조 (1) 유래의 4분지 구조를 갖고, 커플링제 유래의 일부 3분지 별형 고분자 구조를 갖는 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 40)를 얻었다. 시료 40의 물성을 표 3에 나타낸다.

[0626] [표 1-1]

				실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9
변성 공액 디엔계 중합체(시료 No.)				I	2	3	4	5	6	7	8	9
중합조건	부타디엔		(g/분)	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	24.3	17.1
	스티렌		(g/분)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	4.3	11.5
	n-헥산		(g/분)	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	중합 온도		(℃)	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	처리 n-부틸리튬		(mmol/분)	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	중합 개시 n-부틸리튬		(mmol/분)	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	극성 물질 첨가량		(mmol/분)	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.044	0.089
	분지화제	종류		BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1
		첨가량	(mmol/분)	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190
	커플링제	종류		A	B	C	D	E	F	F	F	F
		첨가량	(mmol/분)	0.048	0.0360	0.0360	0.0360	0.0250	0.0190	0.0160	0.0160	0.0160
물성값	공액 디엔계 중합체	(물성 4) 중량 평균 분자량	(10^4g/mol)	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	62.3	64.2
		(물성 4) 수 평균 분자량	(10^4g/mol)	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	32.7	33.5
		(물성 4) Mw/Mn		1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
		(물성 1) 무니 점도 (110℃)		92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	89.4	93.8
	커플링 공액 디엔계 중합체	고무용 연화제종		SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE
		고무용 연화제 첨가량	(phm)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
		(물 성1) 무니 점도 (100℃)		91	98	99	98	96	97	95	93	96
		(물성 2) 무니 완화율 (100℃)		0.264	0.253	0.252	0.253	0.253	0.255	0.259	0.261	0.256
		(물성 3) 분지도 Bn	분자당	8.2	8.8	8.8	9.7	12.0	15.8	20.0	19.2	21.6
		(물성 3) 1/2Hi의 중합체의 분지도 Bn	분자당	12.1	12.2	12.2	12.1	17.2	25.9	40.6	37.2	48.2
		(물성 4) 중량 평균 분자량	(10^4g/mol)	89.3	92.1	92.3	92.0	96.0	105.3	106.0	105.8	107.0
		(물성 4) 수 평균 분자량	(10^4g/mol)	46.6	46.6	46.8	46.7	48.7	53.4	54.6	54.8	55.4
		(물성4) Mw/Mn		1.96	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.94	1.93	1.93
		(물성 5) 변성률	(%)	-	-	87	88	86	86	82	84	82
		(물성 6) 결합 스티렌양	(질량%)	35	35	35	35	35	35	35	15	40
		(물성 7) 비닐 결합량 (1,2-결합량)	(mol%)	40	40	40	40	40	40	40	28	40
		(물성 8) 절대 분자량 (Mw-i)	(10^4 달톤)	132	142	148	144	170	186	281	273	287

[0627]

[0628] [표 1-2]

				실시예10	실시예10a	실시예10b	실시예10c	실시예11	실시예12	실시예13	실시예14	실시예15	실시예16
변성 공액 디엔계 중합체(시료 No.)				10	10a	10b	10c	11	12	13	14	15	16
중합조건	부타디엔		(g/분)	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6
	스티렌		(g/분)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	n-헥산		(g/분)	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	중합 온도		(℃)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	처리 n-부틸리튬		(mmol/분)	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	중합 개시 n-부틸리튬		(mmol/분)	0.143	0.199	0.199	0.101	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	극성 물질 첨가량		(mmol/분)	0.2	0.112	0.112	0.06	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
	분지화제	종류		BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-2	BS-2	BS-2	BS-3	BS-3	BS-3
		첨가량	(mmol/분)	0.0190	0.0248	0.0248	0.0140	0.0350	0.0350	0.0350	0.0120	0.0120	0.0120
	커플링제	종류		F	F	F	F	B	D	F	B	D	F
		첨가량	(mmol/분)	0.0160	0.0210	0.0184	0.0118	0.0360	0.0360	0.0160	0.0360	0.0360	0.0160
물성값	공액 디엔계 중합체	(물성 4) 중량 평균 분자량	(10^4g/mol)	64.7	42.3	42.3	77.1	60.3	60.3	60.3	74.5	74.5	74.5
		(물성 4) 수 평균 분자량	(10^4g/mol)	33.8	22.0	22.0	40.9	32.2	32.2	32.2	37.8	37.8	37.8
		(물성 4) Mw/Mn		1.93	1.91	1.91	1.89	1.87	1.87	1.87	1.97	1.97	1.97
		(물성 1) 무니 점도 (110℃)		95.1	44.1	44.1	122.6	88.2	88.2	88.2	99.1	99.1	99.1
	커플링 공액 디엔계 중합체	고무용 연화제종		SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE
		고무용 연화제 첨가량	(phm)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
		(물 성1) 무니 점도 (100℃)		99	54	45	138	93	94	97	94	96	82
		(물성 2) 무니 완화율 (100℃)		0.252	0.321	0.336	0.178	0.261	0.260	0.255	0.260	0.256	0.280
		(물성 3) 분지도 Bn	분자당	22.3	17.1	16.3	18.7	8.2	8.2	13.0	17.4	16.0	30.0
		(물성 3) 1/2Hi의 중합체의 분지도 Bn	분자당	51.9	29.7	37.6	35.3	12.2	12.3	12.2	30.7	32.7	62.3
		(물성 4) 중량 평균 분자량	(10^4g/mol)	107.1	80.3	76.3	127.7	91.7	92.0	105.3	112.6	115.0	135.0
		(물성 4) 수 평균 분자량	(10^4g/mol)	54.2	41.4	36.3	65.2	46.5	46.5	54.6	55.9	57.2	69.6
		(물성4) Mw/Mn		1.98	1.94	1.98	1.96	1.97	1.98	1.93	1.98	2.01	1.94
		(물성 5) 변성률	(%)	81	80	72	82	-	85	81	-	82	85
		(물성 6) 결합 스티렌양	(질량%)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
		(물성 7) 비닐 결합량 (1,2-결합량)	(mol%)	58	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		(물성 8) 절대 분자량 (Mw-i)	(10^4 달톤)	291	113	98	337	133	136	176	153	160	335

[0629]

[0630] [표 2-1]

				실시예17	실시예18	실시예19	실시예20	실시예21	실시예22	실시예23	실시예24
변성 공액 디엔계 중합체(시료 No.)				17	18	19	20	21	22	23	24
중합조건	부타디엔		(g/분)	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6
	스티렌		(g/분)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	n-헥산		(g/분)	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	중합 온도		(℃)	70	70	70	70	70	70	70	70
	처리 n-부틸리튬		(mmol/분)	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	중합 개시 n-부틸리튬		(mmol/분)	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	극성 물질 첨가량		(mmol/분)	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
	분지화제	종류		BS-4	BS-4	BS-4	BS-5	BS-5	BS-5	BS-1	BS-1
		첨가량	(mmol/분)	0.0210	0.0210	0.0210	0.0160	0.0160	0.0160	0.0100	0.0250
	커플링제	종류		B	D	F	B	D	F	F	F
		첨가량	(mmol/분)	0.0360	0.0360	0.0160	0.0360	0.0360	0.0160	0.0190	0.0190
물성값	공액 디엔계 중합체	(물성 4) 중량 평균 분자량	(10^3g/mol)	61.5	61.5	61.5	63.9	63.9	63.9	55.0	78.8
		(물성 4) 수 평균 분자량	(10^3g/mol)	31.1	31.1	31.1	33.1	33.1	33.1	26.5	40.1
		(물성 4) Mw/Mn		1.98	1.98	1.98	1.93	1.93	1.93	1.96	1.97
		(물성 1) 무니 점도 (110℃)		90.6	90.6	90.6	92.1	92.1	92.1	88.1	98.1
	커플링 공액 디엔계 중합체	고무용 연화제종		SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE
		고무용 연화제 첨가량	(phm)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
		(물 성1) 무니 점도 (100℃)		95	97	99	97	99	101	102	105
		(물성 2) 무니 완화율 (100℃)		0.258	0.255	0.252	0.255	0.252	0.248	0.247	0.242
		(물성 3) 분지도 Bn	분자당	8.4	8.5	14.2	8.4	8.7	15.3	12.5	25.3
		(물성 3) 1/2Hi의 중합체의 분지도 Bn	분자당	12.2	12.4	21.3	12.2	12.6	25.9	18.1	53.7
		(물성 4) 중량 평균 분자량	(10^4g/mol)	90.3	91.0	102.3	90.6	92.0	105.3	96.1	117.0
		(물성 4) 수 평균 분자량	(10^3g/mol)	45.8	46.0	51.9	45.8	46.7	53.4	50.6	59.7
		(물성4) Mw/Mn		1.97	1.98	1.97	1.98	1.97	1.97	1.94	1.96
		(물성 5) 변성률	(%)	-	82	62	-	88	86	92	75
		(물성 6) 결합 스티렌양	(질량%)	35	35	35	35	35	35	35	35
		(물성 7) 비닐 결합량 (1,2-결합량)	(mol%)	40	40	40	40	40	40	40	40
		(물성 8) 절대 분자량 (Mw-i)	(10^4 달톤)	128	135	184	138	144	186	245	320

[0631]

[0632] [표 2-2]

				실시예25	실시예26	실시예27	실시예28	실시예29	실시예30	실시예30a	실시예30b
변성 공액 디엔계 중합체(시료 No.)				25	26	27	28	29	30	30a	30b
중합조건	부타디엔		(g/분)	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6
	스티렌		(g/분)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	n-헥산		(g/분)	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	중합 온도		(℃)	70	70	70	70	70	70	70	70
	처리 n-부틸리튬		(mmol/분)	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	중합 개시 n-부틸리튬		(mmol/분)	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	극성 물질 첨가량		(mmol/분)	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
	분지화제	종류		BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	-
		첨가량	(mmol/분)	0.0350	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	-
	커플링제	종류		F	F	F	F	F	F	F	G
		첨가량	(mmol/분)	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0152
물성값	공액 디엔계 중합체	(물성 4) 중량 평균 분자량	(10^3g/mol)	89.3	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	48.9
		(물성 4) 수 평균 분자량	(10^3g/mol)	45.1	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	27.9
		(물성 4) Mw/Mn		1.98	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.75
		(물성 1) 무니 점도 (110℃)		105.3	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	72.5
	커플링 공액 디엔계 중합체	고무용 연화제종		SRAE	액상 고무	레진	나프텐유		SRAE	SRAE	SRAE
		고무용 연화제 첨가량	(phm)	25.0	25.0	25.0	25.0	0.0	37.5	50.0	25
		(물 성1) 무니 점도 (100℃)		107	92	101	103	157	83	49	98
		(물성 2) 무니 완화율 (100℃)		0.239	0.263	0.248	0.245	0.159	0.296	0.336	0.329
		(물성 3) 분지도 Bn	분자당	30.1	15.8	15.8	15.8	15.8	15.8	15.8	8.4
		(물성 3) 1/2Hi의 중합체의 분지도 Bn	분자당	79.1	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	25.9	11.0
		(물성 4) 중량 평균 분자량	(10^3g/mol)	125.0	105.3	105.3	105.3	105.3	105.3	105.3	112.3
		(물성 4) 수 평균 분자량	(10^3g/mol)	62.2	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	54.5
		(물성4) Mw/Mn		2.01	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	2.06
		(물성 5) 변성률	(%)	68	86	86	86	86	86	86	-
		(물성 6) 결합 스티렌양	(질량%)	35	35	35	35	35	35	35	35
		(물성 7) 비닐 결합량 (1,2-결합량)	(mol%)	40	40	40	40	40	40	40	40
		(물성 8) 절대 분자량 (Mw-i)	(10^4 달톤)	360	186	186	186	186	186	186	139

[0633]

[0634] [표 3]

				비교예1	비교예2	비교예3	비교예3a	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8	비교예9	비교예10
변성 공액 디엔계 중합체(시료 No.)				31	32	33	33a	34	35	36	37	38	39	40
중합조건	부타디엔		(g/분)	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6	8.6
	스티렌		(g/분)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	0.0
	n-헥산		(g/분)	175.2	175.2	175.2	173.2	175.2	175.2	175.2	175.2	173.2	175.2	175.2
	중합 온도		(℃)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	처리 n-부틸리튬		(mmol/분)	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	중합 개시 n-부틸리튬		(mmol/분)	0.143	0.143	0.143	0.368	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	극성 물질 첨가량		(mmol/분)	0.081	0.081	0.081	0.182	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
	분지화제	종류						BS-1	BS-1	BS-1	BS-2	BS-3	BS-4	BS-5
		첨가량	(mmol/분)	-	-	-	-	0.0190	0.0190	0.0190	0.0350	0.0120	0.0210	0.0190
	커플링제	종류		A	D	F	G		A	F	A	A	A	A
		첨가량	(mmol/분)	0.0480	0.0360	0.0150	0.0360	-	0.0120	0.0036	0.0120	0.0120	0.0120	0.0120
물성값	공액 디엔계 중합체	(물성 4) 중량 평균 분자량	(10^3g/mol)	48.9	48.9	48.5	20.3	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9	63.9
		(물성 4) 수 평균 분자량	(10^3g/mol)	27.9	27.9	27.6	9.9	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1
		(물성 4) Mw/Mn		1.75	1.75	1.75	2.05	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
		(물성 1) 무니 점도 (110℃)		72.5	72.5	72.5	12.3	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1
	커플링 공액 디엔계 중합체	고무용 연화제종		SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE	SRAE
		고무용 연화제 첨가량	(phm)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
		(물 성1) 무니 점도 (100℃)		74	84	90	46	52	65	74	53	60	71	66
		(물성 2) 무니 완화율 (100℃)		0.761	0.621	0.372	0.379	0.655	0.617	0.591	0.652	0.632	0.630	0.614
		(물성 3) 분지도 Bn	분자당	1.1	2.9	5.9	8.6	1.7	4.6	7.1	2.7	3.7	5.3	4.8
		(물성 3) 1/2Hi의 중합체의 분지도 Bn	분자당	1.3	3.5	7.1	10.2	2.1	7.8	10.2	5.3	7.1	8.4	7.9
		(물성 4) 중량 평균 분자량	(10^4g/mol)	73.4	82.1	97.3	74.8	63.9	65.1	71.8	64.7	62.1	68.2	67.6
		(물성 4) 수 평균 분자량	(10^3g/mol)	39.3	40.8	49.1	36.8	31.8	32.4	38.2	34.6	33.0	36.5	36.0
		(물성4) Mw/Mn		1.87	2.01	1.98	2.03	2.01	2.01	1.88	1.87	1.86	1.87	1.88
		(물성 5) 변성률	(%)	-	83	80	-	-	-	24	-	-	-	-
		(물성 6) 결합 스티렌양	(질량%)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
		(물성 7) 비닐 결합량 (1,2-결합량)	(mol%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		(물성 8) 절대 분자량 (Mw-i)	(10^4 달톤)	84	96	142	96	70	72	84	71	68	78	76

[0635]

[0636] (실시예 31 내지 60 및 비교예 11 내지 20)

[0637] 표 1-1 내지 표 3에 나타내는, 시료 1 내지 40을 원료 고무로 하여, 이하에 나타내는 배합에 따라, 각각의 원료 고무를 함유하는 고무 조성물을 얻었다.

[0638] (고무 성분)

[0639] · 커플링 공액 디엔계 중합체(시료 1 내지 40)

[0640] : 80질량부(고무용 연화제제외의 질량부)

[0641] · 하이시스 폴리부타디엔(우베 고산사제의 상품명 「UBEPOL BR150」)

[0642] : 20질량부

[0643] (배합 조건)

[0644] 각 배합제의 첨가량은, 고무용 연화제를 포함하지 않는 고무 성분 100질량부에 대한 질량부수로 나타냈다.

[0645] · 실리카 1(에보닉 데구사사제의 상품명 「Ultrasil 7000GR」

[0646] 질소 흡착 비표면적 170㎡/g): 50.0질량부

[0647] · 실리카 2(로디아사제의 상품명 「Zeosil Premium 200MP」

[0648] 질소 흡착 비표면적 220㎡/g): 25.0질량부

[0649] · 카본 블랙(도까이 카본사제의 상품명 「시스트 KH(N339)」)

[0650] : 5.0질량부

[0651] · 실란 커플링제(에보닉 데구사사제의 상품명 「Si75」, 비스(트리에톡시실릴프로필)디술피드): 6.0질량부

[0652] · SRAE 오일(JX 닛코 닛세키 에너지사제의 상품명 「프로세스 NC140」)

[0653] : 42.0질량부

[0654] (미리, 시료 1 내지 40 중에 포함되는 고무용 연화제로서 첨가한 양을 포함한다)

[0655] · 아연화: 2.5질량부

[0656] · 스테아르산: 1.0질량부

[0657] · 노화 방지제 (N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민): 2.0질량부

[0658] · 황: 2.2질량부

[0659] · 가황 촉진제 1(N-시클로헥실-2-벤조티아질 술펜아미드)

[0660] : 1.7질량부

[0661] · 가황 촉진제 2(디페닐구아니딘): 2.0질량부

[0662] · 합계: 239.4질량부

[0663] (혼련 방법)

[0664] 상기한 재료를 다음 방법에 의해 혼련해서 고무 조성물을 얻었다. 온도 제어 장치를 구비하는 밀폐 혼련기(내용량 0.3L)를 사용하여, 제1단의 혼련으로서, 충전율 65%, 로터 회전수 30 내지 50rpm의 조건에서, 원료 고무(시료 1 내지 40), 충전제(실리카 1, 실리카 2, 카본 블랙), 실란 커플링제, SRAE 오일, 아연화 및 스테아르산을 혼련했다. 이때, 밀폐혼합기의 온도를 제어하고, 배출 온도는 155 내지 160℃에서 각 고무 조성물(배합물)을 얻었다.

[0665] 이어서, 제2단의 혼련으로서, 상기에서 얻은 배합물을 실온까지 냉각 후, 노화 방지제를 첨가하여, 실리카의 분산을 향상시키기 위해서 다시 혼련했다. 이 경우도, 혼합기의 온도 제어에 의해, 배합물의 배출 온도를 155 내지 160℃로 조정했다. 냉각 후, 제3단의 혼련으로서, 70℃로 설정한 오픈 롤로, 황, 가황 촉진제 1, 2를 첨가해서 혼련했다. 그 후, 성형하고, 160℃에서 20분간, 가황 프레스로 가황했다. 가황 전의 고무 조성물 및 가황 후의 고무 조성물을 평가했다. 구체적으로는, 하기의 방법에 의해 평가했다. 그 결과를 표 4-1 내지 표 6에 나타낸다.

[0666] (평가 1) 배합물 무니 점도

[0667] 상기에서 얻은 제2단의 혼련 후, 또한 제3단의 혼련 전의 배합물을 시료로 하여, 무니 점도계를 사용하고, ISO 289에 준거하여, 130℃, 1분간의 예열을 행한 후에, 로터를 매분 2회전으로 4분간 회전시킨 후의 점도를 측정했다. 비교예 11의 결과를 100으로 하여 지수화했다. 지수가 작을수록 가공성이 양호한 것을 나타낸다.

[0668] (평가 2) 인장 강도 및 인장 신율

[0669] JIS K6251의 인장 시험법에 준거하여, 인장 강도 및 인장 신율을 측정하고, 비교예 11의 결과를 100으로 하여 지수화했다. 지수가 클수록 인장 강도 및 인장 신율(파괴 강도)이 양호한 것을 나타낸다.

[0670] (평가 3) 내마모성

[0671] 아크론 마모 시험기(야스다 세끼 세이사꾸쇼사제)를 사용하여, JIS K6264-2에 준거하여, 하중 44.4N, 1000회전의 마모량을 측정하고, 비교예 11의 결과를 100으로 하여 지수화했다. 지수가 클수록 내마모성이 양호한 것을 나타낸다.

[0672] (평가 4) 점탄성 파라미터

[0673] 레오메트릭스·사이언티픽사제의 점탄성 시험기 「ARES」를 사용하고, 비틀림 모드로 점탄성 파라미터를 측정했다. 각각의 측정값은, 비교예 11의 고무 조성물에 대한 결과를 100으로 하여 지수화했다.

[0674] 0℃에 있어서 주파수 10Hz, 변형 1%에서 측정한 tanδ를 웨트 그립성의 지표로 하였다. 지수가 클수록 웨트 그립성이 양호한 것을 나타낸다.

[0675] 또한, 50℃에 있어서 주파수 10Hz, 변형 3%에서 측정한 tanδ를 연비 절약성의 지표로 하였다. 지수가 작을수록 연비 절약성이 양호한 것을 나타낸다.

[0676] 또한, 50℃에 있어서 주파수 10Hz, 변형 3%에서 측정한 탄성률(G')을 조종 안정성의 지표로 하였다. 지수가 클수록 조종 안정성이 양호한 것을 나타낸다.

[0677] [표 4-1]

			실시예31	실시예32	실시예33	실시예34	실시예35	실시예36	실시예37	실시예38	실시예39
커플링 공액 디엔계 중합체 (시료 No.)			1	2	3	4	5	6	7	8	9
(물성 1) 커플링 공액 디엔계 중합체 무니 점도 (100℃)			91	98	99	98	98	97	95	99	93
(평가 1) 배합물 무니 점도 (130℃)		지수	85	88	86	83	85	80	78	83	77
물성값	(평가 2) 인장 강도	지수	112	117	121	113	128	134	139	142	137
물성값	(평가 2) 인장 신율	지수	109	108	114	116	120	118	124	125	122
물성값	(평가 3) 내마모성	지수	110	113	128	125	130	142	148	152	144
물성값	(평가 4) 50℃ 탄성률 (변형 3%)	지수	111	110	128	125	120	117	126	130	121
물성값	(평가 4) 50℃ tanδ (변형 3%)	지수	97	96	86	80	75	71	72	69	75
물성값	(평가 4) 0℃ tanδ (변형 1%)	지수	104	104	113	120	125	131	128	122	133

[0678]

[0679] [표 4-2]

			실시예40	실시예40a	실시예40b	실시예40c	실시예41	실시예42	실시예43	실시예44	실시예45	실시예46
커플링 공액 디엔계 중합체 (시료 No.)			10	10a	10b	10c	11	12	13	14	15	16
(물성 1) 커플링 공액 디엔계 중합체 무니 점도 (100℃)			89	54	45	138	93	94	97	94	96	82
(평가 1) 배합물 무니 점도 (130℃)		지수	74	52	43	113	88	84	78	86	82	80
물성값	(평가 2) 인장 강도	지수	133	122	113	145	109	112	129	110	138	116
물성값	(평가 2) 인장 신율	지수	120	120	126	116	112	120	132	113	122	124
물성값	(평가 3) 내마모성	지수	137	117	112	152	118	122	143	126	157	162
물성값	(평가 4) 50℃ 탄성률 (변형 3%)	지수	120	116	119	129	129	126	125	123	129	118
물성값	(평가 4) 50℃ tanδ (변형 3%)	지수	78	62	67	78	82	83	75	91	77	74
물성값	(평가 4) 0℃ tanδ (변형 1%)	지수	137	136	132	127	107	117	122	110	120	122

[0680]

[0681] [표 5-1]

			실시예47	실시예48	실시예49	실시예50	실시예51	실시예52	실시예53	실시예54
커플링 공액 디엔계 중합체 (시료 No.)			17	18	19	20	21	22	23	24
(물성 1) 커플링 공액 디엔계 중합체 무니 점도 (100℃)			95	97	99	97	99	101	102	105
(평가 1) 배합물 무니 점도 (130℃)		지수	93	89	82	91	86	88	87	90
물성값	(평가 2) 인장 강도	지수	109	112	125	107	109	127	109	145
물성값	(평가 2) 인장 신율	지수	113	116	120	118	117	123	118	117
물성값	(평가 3) 내마모성	지수	113	123	137	120	126	137	131	152
물성값	(평가 4) 50℃ 탄성률 (변형 3%)	지수	118	116	113	122	123	129	127	131
물성값	(평가 4) 50℃ tanδ (변형 3%)	지수	93	88	76	92	82	78	83	85
물성값	(평가 4) 0℃ tanδ (변형 1%)	지수	107	114	123	110	119	126	127	113

[0682]

[0683] [표 5-2]

			실시예55	실시예56	실시예57	실시예58	실시예59	실시예60	실시예60a	실시예60b
커플링 공액 디엔계 중합체 (시료 No.)			25	26	27	28	29	30	30a	30b
(물성 1) 커플링 공액 디엔계 중합체 무니 점도 (100℃)			107	92	101	103	157	83	49	98
(평가 1) 배합물 무니 점도 (130℃)		지수	92	78	84	81	83	78	76	112
물성값	(평가 2) 인장 강도	지수	153	120	143	130	132	135	133	112
	(평가 2) 인장 신율	지수	124	110	128	121	115	120	123	106
	(평가 3) 내마모성	지수	157	132	141	137	145	140	138	116
	(평가 4) 50℃ 탄성률 (변형 3%)	지수	130	124	139	124	118	122	120	128
	(평가 4) 50℃ tanδ (변형 3%)	지수	87	78	88	82	73	71	71	92
	(평가 4) 0℃ tanδ (변형 1%)	지수	110	118	137	122	128	130	130	105

[0684]

[0685] [표 6]

			비교예11	비교예12	비교예13	비교예13a	비교예14	비교예15	비교예16	비교예17	비교예18	비교예19	비교예20
커플링 공액 디엔계 중합체 (시료 No.)			31	32	33	33a	34	35	36	37	38	39	40
(물성 1) 커플링 공액 디엔계 중합체 무니 점도 (100℃)			74	84	90	46	52	65	74	53	60	71	66
(평가 1) 배합물 무니 점도 (130℃)		지수	100	113	116	73	74	92	93	90	90	96	93
물성값	(평가 2) 인장 강도	지수	100	117	112	78	82	98	106	102	104	97	96
	(평가 2) 인장 신율	지수	100	102	98	87	89	99	103	100	102	95	100
	(평가 3) 내마모성	지수	100	109	103	82	71	102	103	106	103	97	103
	(평가 4) 50℃ 탄성률 (변형 3%)	지수	100	98	98	107	97	101	100	102	102	103	101
	(평가 4) 50℃ tanδ (변형 3%)	지수	100	112	124	109	102	103	104	98	95	103	101
	(평가 4) 0℃ tanδ (변형 1%)	지수	100	107	117	102	100	102	103	92	92	98	100

[0686]

[0687] 표 4-1 내지 표 6에 나타낸 바와 같이, 실시예 31 내지 60b는 비교 11 내지 20과 비교하여, 가황물로 할 때의 배합물 무니 점도가 낮아 양호한 가공성을 나타내고, 가황물로 했을 때에 있어서의 내마모성, 조종 안정성 및 파괴 강도가 우수하고, 또한 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성과의 밸런스가 우수한 것이 확인되었다.

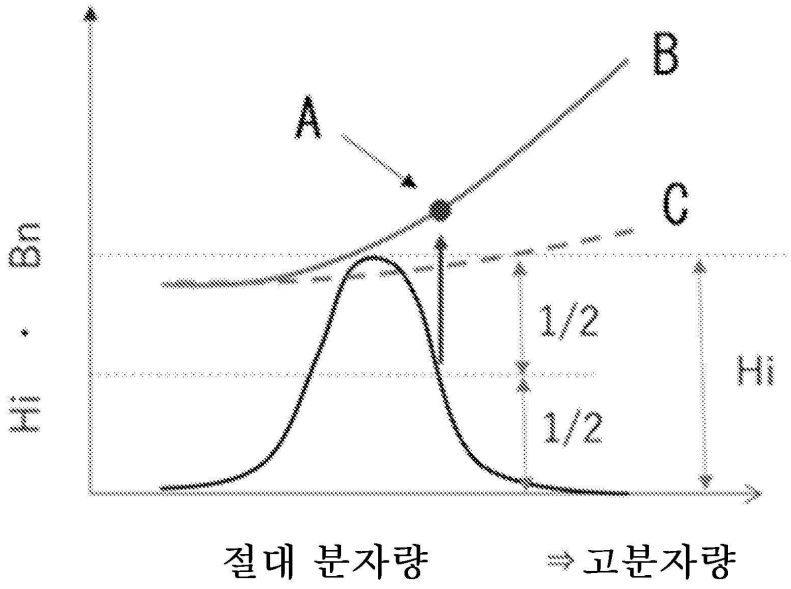
[0688] 본 출원은 2019년 9월 5일 출원의 일본특허출원(특원2019-162042호)에 기초한 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

산업상 이용가능성

[0689] 본 발명에 관한 공액 디엔계 중합체는, 타이어 트레드, 자동차의 내장 및 외장품, 방진 고무, 벨트, 신발, 발포체, 각종 공업 용품 용도 등의 분야에 있어서 산업상 이용가능성이 있다.

부호의 설명

[0690] A : 1/2Hi의 중합체의 분지도, B : 주쇄 분지 폴리머의 분지도 분포의 이미지(폴리머 전체의 평균보다 고분자량일수록 고분지가 되는 분포), C : 단순한 별형 분지의 분지도 분포의 이미지(기본적으로 변성제의 관능수에 의존해서 일정해지는 분포).

도면

도면1