



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0121219
(43) 공개일자 2024년08월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08C 19/00 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01) C08F 212/32 (2006.01)
C08F 212/36 (2006.01) C08F 236/10 (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01) C08F 4/44 (2006.01)
C08F 4/46 (2006.01) C08F 4/50 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C08C 19/00 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7016950
- (22) 출원일자(국제) 2022년12월01일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년05월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/044472
- (87) 국제공개번호 WO 2023/100993
국제공개일자 2023년06월08일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-196625 2021년12월03일 일본(JP)

- (71) 출원인
닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13방 1고
- (72) 발명자
카와베 마사나오
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13방 1고
닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤 나이
쿠라토미 타다시
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13방 1고
닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키가이샤 나이
- (74) 대리인
하영옥

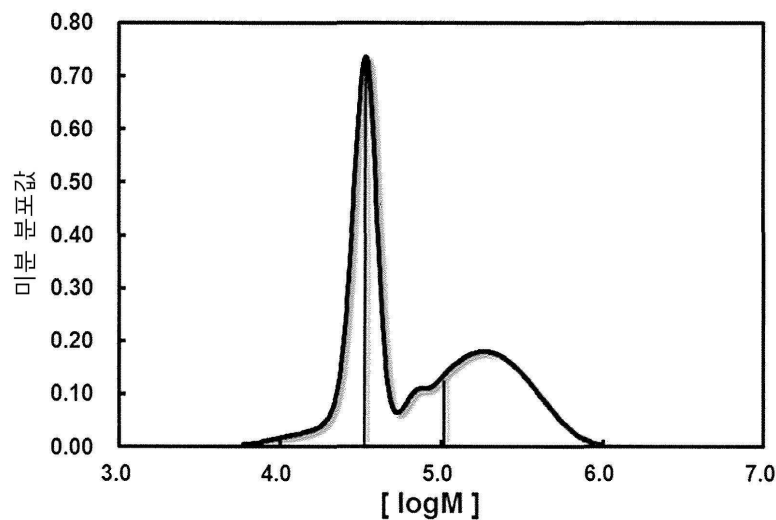
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 변성 비닐 방향족계 공중합체 및 그 제조 방법, 그것으로부터 얻어지는 변성 공역 디엔계 공중합체, 수지 조성물, 수지 가교물 및 구조 부재

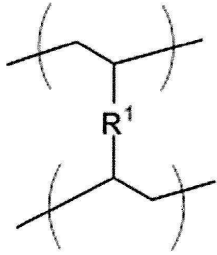
(57) 요약

공중합체 고무의 제조에 사용할 수 있는 반응성과 가용성을 갖는 변성 비닐 방향족계 공중합체와, 이것으로부터 얻어지는 가공성, 강도 및 균질성을 겸비한 공중합체 고무 재료를 제공한다. 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(a)와, 모노비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(b), 및 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 (뒷면에 계속)

대표도



구조 단위(c)를 함유하고, 구조 단위(a)의 95몰% 이상이 하기 식 (1)로 나타내어지는 가교 구조 단위(a1)이며, 아미노기, 알콕시실릴기 및 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기에 의해 변성되고, 또한 상기 관능기의 30몰% 이상이 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)에 결합해서 변성되고, 수 평균 분자량 Mn이 500~30,000인 것을 특징으로 하는 변성 비닐 방향족계 공중합체.



(1)

(52) CPC특허분류

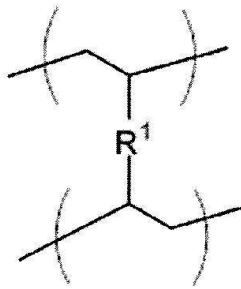
- C08F 212/08* (2013.01)
- C08F 212/32* (2013.01)
- C08F 212/36* (2013.01)
- C08F 236/10* (2013.01)
- C08F 297/04* (2013.01)
- C08F 4/44* (2013.01)
- C08F 4/46* (2013.01)
- C08F 4/50* (2013.01)
- C08K 3/013* (2018.01)

명세서

청구범위

청구항 1

디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(a), 모노비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(b), 및 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)를 함유하고, 구조 단위(a)의 95몰% 이상이 하기 식 (1)로 나타내어지는 가교 구조 단위(a1)이며,



여기에서, R¹은 탄소수 6~30의 방향족 탄화수소기를 나타낸다.

아미노기, 알콕시실릴기 및 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기에 의해 변성되고, 1 분자당 평균 관능기수가 2.0개 이상이며, 또한 상기 관능기의 30몰% 이상이 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)에 결합해서 변성되고, 수 평균 분자량 Mn이 500~30,000인 것을 특징으로 하는 변성 비닐 방향족계 공중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(a)를 0.5몰% 이상, 45.0몰% 이하 함유하고, 모노비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(b)를 0.5몰% 이상, 99.0몰% 이하 함유하고, 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)를 0.5몰% 이상, 99.0몰% 이하 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 변성 비닐 방향족계 공중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

중량 평균 분자량 Mw와 수 평균 분자량 Mn의 비로 나타내어지는 분자량 분포(Mw/Mn)가 10.0 이하인 변성 비닐 방향족계 공중합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

1분자당 평균 관능기수는 2~20개의 범위인 변성 비닐 방향족계 공중합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

모노비닐 방향족 화합물이 스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐비페닐, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, o,p-디메틸스티렌, m-에틸비닐벤젠, 인덴 및 p-에틸비닐벤젠으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체인 변성 비닐 방향족계 공중합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 변성 비닐 방향족계 공중합체를 제조하기 위한 방법으로서,

알칼리 금속 화합물 또는 알칼리토류 금속 화합물을 음이온 중합 개시제로서 사용하고, 디비닐 방향족 화합물, 모노비닐 방향족 화합물 및 공역 디엔계 화합물을 공중합해서, 분기 구조와 활성 말단을 갖는 비닐 방향족계 공중합체를 얻는 중합 공정과,

상기 비닐 방향족계 공중합체의 활성 말단에 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 화합물, 또는 그들의 전구체 화합물을 반응시켜서 관능기를 형성하는 말단 변성 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 변성 비닐 방향족계 공중합체의 제조 방법.

청구항 7

공역 디엔 화합물의 중합체, 또는 공역 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물의 공중합체에, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 변성 비닐 방향족계 공중합체를 반응시켜서 얻어지는 것을 특징으로 하는 변성 공역 디엔계 공중합체.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

변성 비닐 방향족계 공중합체로부터 유래되는 구조 단위(A1)를 0.001~6중량%, 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위(B1)를 29~99.999중량% 및 방향족 비닐 화합물로부터 유래되는 구조 단위(C1)를 0~70중량% 함유하는 변성 공역 디엔계 공중합체.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 얻어지는 미분 분자량 분포 곡선에 있어서, 전체 면적을 100%로 한 경우에, 가장 저분자량측의 피크의 3배 이상의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는 영역의 면적이 10% 이상인 변성 공역 디엔계 공중합체.

청구항 10

제 7 항에 기재된 변성 공역 디엔계 공중합체 100중량부에 대해서, 실리카계 무기 충전제, 금속 산화물, 금속 수산화물 및 카본 블랙으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 보강성 충전제를 0.5~200중량부 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

가교제를 추가로 함유하는 수지 조성물.

청구항 12

제 11 항에 기재된 수지 조성물을 가교해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 수지 가교물.

청구항 13

제 12 항에 기재된 수지 가교물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조 부재.

발명의 설명**기술 분야**

본 발명은 분기 구조를 갖는 변성 비닐 방향족계 공중합체 및 그 제조 방법, 및 가공성이 우수하고, 또한 인장강도와 내마모성이 우수한 변성 공역 디엔계 공중합체, 및 이것으로부터 얻어지는 수지 조성물, 그것을 가교한 수지 가교물, 및 구조 부재에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 비닐기를 분자 내에 복수 갖는 화합물은, 중합에 의해 분자 간의 가교 반응이 진행되기 쉽다. 이 특성을 이용해서, 이와 같은 화합물을 중합체에 첨가하여 공중합시킴으로써 가교체를 형성하고, 중합물을 불용화시키거나 기능성을 부여시키거나 하는 것이 가능하다.
- [0003] 예를 들면, 비닐기를 분자 내에 복수 갖는 화합물로서는 디비닐벤젠을 들 수 있지만, 이것을 스티렌 중합체에 소량 첨가해서 공중합시키고, 추가로 술폰산기 등의 관능기를 도입함으로써 이온 교환 수지로서 사용할 수 있다. 그 외, 합성 고무, ABS 수지, MBS 수지, 불포화폴리에스테르 수지 등의 스티렌계 수지의 가교제나, 폴리 에틸렌의 변성제로서 사용된다.
- [0004] 또한, 다른 예로서는, 분기 구조를 갖는 다관능 비닐 방향족계 공중합체와 열가소성 수지와 반응시킴으로써, 열 가소성 수지에 기능성을 부여하는 것도 기대된다.
- [0005] 예를 들면, SBR(스티렌-부타디엔 고무), BR(부타디엔 고무), IR(이소프렌 고무), 스티렌-이소프렌 고무 등의 공역 디엔계 고무는 내마모성, 탄성, 내수성이 우수하고, 성형 재료, 수지의 개질제 등의 다양한 용도에 사용되어 있다.
- [0006] 이 공역 디엔 고무의 주요한 용도 중 하나로서, 자동차용의 타이어를 들 수 있다. 타이어에 있어서 요구되는 특성으로서는 기계적 강도, 내마모성, 웨트 그립성 등(이하, 합쳐서 강도 등이라고도 한다)을 들 수 있다. 또한, 최근에는 에너지 절약 성능, 즉 저연비성이 우수한 타이어(소위, 「에코 타이어」)의 개발이 활발하게 행해져 오고 있다. 이 에코 타이어는 강도 등에 추가하여, 구름 저항이 작은 것이 요구된다.
- [0007] 타이어의 강도 등을 담보하기 위해, 공역 디엔 고무에 카본 블랙이나 실리카 등의 필러(보강용 충전제)를 첨가 하는 것이 알려져 있지만, 타이어의 강도 등을 추가로 향상시키고 아울러, 우수한 구름 저항을 부여하는 재료로 서 말단 변성 용액 중합형 SBR(말단 변성 S-SBR)이 주목받고 있다. 말단 변성 S-SBR은 SBR의 분자 말단에 관능 기를 갖고, 이 분자 말단의 관능기가 필러와 상호 작용한다. 이 상호 작용에 의해, SBR 중의 필러의 분산성이 향상됨과 아울러, SBR의 분자 말단이 구속되어 운동성이 저하된다. 그 결과, 타이어의 히스테리시스 로스(내부 마찰)가 저감되고, 구름 저항이 저하된다. 이 특성을 살려, 강도 등과 저구름 저항을 겸비한 에코 타이어의 개 발이 행해지고 있다.
- [0008] 이와 같은 고무 조성물에 있어서는, 원료 고무로서 사용하는 중합체와 필러의 친화성을 개량할 목적으로, 예를 들면 원료 고무인 부타디엔계 중합체에 소정의 관능기를 도입하고, 변성하는 방법이 여러 가지 검토되어 있다.
- [0009] 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 비극성 용매 중에서 유기 리튬 화합물을 개시제로서 사용하고, 리빙 음이온 중합 에 의해 α -메틸스티렌 블록과 부타디엔 블록으로 이루어지는 블록 공중합체를 합성하고, 추가로 필요에 따라 다관능성 커플링제를 반응시킴으로써 고온 특성과 고무적 성질을 겸비한 S-SBR을 얻고 있다.
- [0010] 특허문헌 2에서는, 공역 디엔 및 모노비닐 방향족 모노머의 랜덤 코폴리머 블록과, 폴리 공역 디엔 블록과, 다 관능성 리튬계 개시제 유래의 관능기를 갖는 별형-블록 인터폴리머가 개시되고, 구름 저항의 저감이나 트랙션 특성의 개선이라는 우수한 특성을 갖는 타이어 트레드의 제작에 있어서의 고무로서, 널리 사용할 수 있는 것이 개시되어 있다.
- [0011] 특허문헌 1 및 2의 기술은, 고무 성분에 분기 구조를 도입함으로써 고무의 가공성을 담보하는 효과가 있다고 생 각된다. 그러나, 강도를 담보하기 위한 필러와의 상호 작용에 대해서는, 특단의 고안은 없고, 강도에 대한 기여 는 충분하지 않다.
- [0012] 특허문헌 3에서는, 복수의 디엔계 고무를 포함하는 브랜드 고무에 소정량의 카본 블랙을 배합한 고무 조성물에, 분자쇄 말단에 카본 블랙과 상호 작용이 있는 관능기를 갖고, 또한 디엔계 고무의 고무 성분에 유사하는 폴리머 구조로 이루어지는 저분자량의 관능기 함유 폴리머를 배합해서 이루어지는 고무 조성물이 개시되어 있다. 이 고 무 조성물은, 카본 블랙과 상호 작용을 갖는 저분자 화합물을 고무에 배합함으로써, 각 디엔계 고무 성분 중으 로의 카본 블랙 분배량을 제어할 수 있다. 그 때문에 각각의 고무 성분의 특징을 유효하게 발현시키고, 예를 들 면 구름 특성과 웨트 특성과 같은 배반 관계에 있는 고무 특성의 양립을 도모할 수 있다. 그러나, 이 기술은 저 분자량 화합물을 고무에 대해서 배합하기 때문에, 강도에 대한 기여로서는 충분하지 않다.
- [0013] 특허문헌 4에서는 공역 디엔 단위, 방향족 비닐 단위 및 적어도 2개의 중합성 불포화기를 갖는 단위를 포함하는 가교 고무 입자, 및 특정 결합 구조를 갖는 공역 디엔 단위를 포함하는 공역 디엔/방향족 비닐 공중합 고무를

함유하는 고무 조성물이 개시되고, 이 가교 고무 입자는 카르복실산기, 아미노기, 히드록실기, 에폭시기 및 알콕시실릴기를 갖는 단량체 단위를 포함해도 좋다고 개시되어 있다. 특허문헌 4에 개시되어 있는 기술은, 3차원 가교된 공역 디엔 단위, 방향족 비닐 단위 및 적어도 2개의 중합성 불포화기를 갖는 단위를 포함하는 가교 고무 입자에 카르복실산기, 아미노기, 히드록실기, 에폭시기 및 알콕시실릴기 중 적어도 1종의 관능기를 함유하고, 가교 고무 입자의 단량체와 공중합 가능한 중합성 불포화 단량체를 사용함으로써, 가교 고무 입자에 도입하고, 실리카 등의 무기 충전제(필러)와의 적당한 상호 작용을 갖는 점에서, 무기 충전제의 분산성이나 가공성이 우수한 것이 개시되어 있다. 그러나, 상기 특허공보에 개시된 기술에 의한, 3차원 가교된 가교 고무 입자에 도입된 카르복실산기, 아미노기, 히드록실기, 에폭시기 및 알콕시실릴기 중 적어도 1종의 관능기는 가교 고무 입자의 불용성의 네트워크 구조의 내부에 들어가, 가교 고무 입자의 외부의 무기 충전제의 분산성에 기여할 수 없는 것이 있어, 관능기 도입의 효과는 충분한 것은 아니었다.

[0014] 특허문헌 5에는, 호모 폴리머의 유리 전이 온도가 10℃ 이상이 되는 에틸렌성 불포화 화합물로부터 유래되는 구조 단위 및 가교성 화합물로부터 유래되는 구조 단위를 갖는 가교 중합체와, 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위를 갖는 비가교 중합체에 의해 구성된 상호 침입 그물코 구조형 폴리머로 이루어지는 공역 디엔계 고무가 개시되어 있다. 상기 특허공보의 실시예에서는, 스티렌 및 디비닐벤젠으로 이루어지는 가교 중합체를 중합하고, 활성종의 일부를 실활시킨 후, 추가로 부타디엔과 중합 개시제인 n-부틸리튬을 첨가해서 중합하고, 중합을 완결한 후에 N,N-비스(트리에틸실릴)아미노프로필메틸디메톡시실란 등의 변성제를 첨가해서, 변성을 행한 공역 디엔계 고무가 개시되어 있다. 그러나, 상기 특허공보에 개시되어 있는 것은 비가교 중합체의 분자 말단이 아미노기, 포스포노기 또는 티올기를 갖는 관능기 함유 실란 화합물로 이루어지는 변성제에 의해 변성되어 있어도 좋다는 것이 개시되어 있는 것이며, 스티렌 및 디비닐벤젠으로 이루어지는 가교 중합체 자체를 변성제에 의해 변성을 행하는 것이 나타내어져 있는 것은 아니다. 또한, 상기 특허공보에 개시되어 있는 스티렌 및 디비닐벤젠으로 이루어지는 가교 중합체는, 3차원 가교된 용제에 불용성의 중합체인 것으로부터 유래해서, 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위를 갖는 비가교 중합체에 의해 상호 침입 그물코 구조형 폴리머로서도, 구조적으로 깨지기 쉬운 마이크로겔을 갖기 때문에, 기계적 강도의 개선 효과는 충분한 것은 아니었다.

[0015] 특허문헌 6에는, 입자 표면에 폴리실록산을 갖고, 또한 평균 입자 지름이 0.01~10 μ m에 있는 것을 특징으로 하는 가교 폴리머 입자가 개시되어 있다. 그리고, 상기 특허공보의 실시예에서는 디비닐벤젠과 스티렌을 라디칼 중합 개시제 존재하에서 현탁 중합을 행하여, 중합체 입자를 얻은 후, pH:8.0으로 메틸트리에톡시실란을 반응시켜서, 폴리실록산 변성 가교 폴리머 입자를 회수하고 있다. 또한, 얻어진 폴리실록산 변성 가교 폴리머 입자를 폴리프로필렌 수지에 배합하고, 필름의 내블로킹성을 개선할 수 있는 것이 개시되어 있다. 또한, 상기 특허공보의 폴리실록산 변성 가교 폴리머 입자가 수지 개질제, 토너의 유동성 개량, 수지 필름의 블로킹 방지제, 필름의 이화제, 스페이서, 표준 입자, 항원 항체 반응 검사 입자, 감열지의 주행성 안정제, 화장용 첨가제, 리올로지 컨트롤러, 저수축화제로서 유용하다는 것이 개시되어 있다. 그러나, 상기 특허공보에 개시되어 있는 폴리실록산 변성 가교 폴리머 입자는 용제 불용성의 가교 폴리머 입자이며, 경질이며 깨지기 쉬운 특성의 가교 폴리머 입자이기 때문에, 음이온 중합으로 합성되는 공역 디엔계 중합체의 개질에 사용하면, 강도를 개선할 수 있는 것은 아니었다.

[0016] 특허문헌 7에는, 디비닐리텐 중합 개시제를 모노머와 반응시키고, 본 발명의 「오메가, 오메가-카르바니온」 리빙 폴리머 분자를 형성시키고, 적어도 1개의 리빙 폴리머 분자와 적어도 1당량의 쇠 말단부 변성제를 반응시킴으로써 변성 폴리머 분자가 얻어지는 것이 개시되어 있다. 그리고, 사염화주석 등의 커플링제를 카르바니온 폴리머쇄 말단 위치와 반응시켜서, 분지 변성 폴리머 분자가 형성되는 것이 개시되어 있다. 또한, 중합 중, 언제라도 디비닐벤젠 등 2개 이상의 성장 폴리머쇄와 반응시킬 수 있는 모노머를 중합 혼합물에 첨가시킴으로써, 분지 변성 폴리머 분자가 형성될 수 있는 것이 개시되어 있다. 그러나, 상기 특허공보의 기술에 따라, 디비닐벤젠을 후첨가로 커플링제로서 첨가하면, 마이크로인 겔을 생성하고, 강도 개선의 효과가 충분하지 않다는 과제가 있었다. 또한, 상기 특허공보에는, 관능기와 분기 구조를 갖는 저분자량의 용제 가용성의 변성 비닐 방향족계 중합체를 공역 디엔계 중합체의 커플링제로서 사용할 수 있는 것은 시사되어 있지 않았다.

[0017] 특허문헌 8에는, 아미노메틸화폴리스티렌을 1%의 디비닐벤젠으로 가교시킨 폴리머를 염화메틸렌으로 팽윤시킨 후, 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트(TDI)를 반응시키고, 실릴화페로세닐디포스핀 배위자를 함유하는 가교 폴리머가 개시되어 있다. 그러나, 상기 특허공보에 개시되어 있는 가교 폴리머는, 염화메틸렌으로 팽윤시켰다라는 바와 같이, 용제 가용성이 없는 것이 시사되어 있으며, 용제 가용성의 분기 폴리머는 상기할 수 없는 것이었다. 또한, 상기 특허공보에 개시되어 있는 가교 폴리머는, 에난티오 선택적 수소화용의 촉매로서 유용하지만, 공역 디엔계 중합체의 특성의 개량에 도움이 될 가능성은 시사되어 있지 않았다.

[0018] 특허문헌 9에는, 배위 중합에 의해 얻어지는 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체와 스티렌 모노머의 공존하에서 음이온 중합을 행함으로써 얻어지는, 에틸렌-스티렌-디비닐벤젠 공중합체쇄와 폴리스티렌쇄를 갖는 공중합체(크로스 공중합체)에 산화 방지제, 실란 커플링제, 라디칼 개시제를 배합하고, 혼련함으로써 변성한 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 상기 특허공보의 실시예에서 사용된 크로스 공중합체는, 디비닐벤젠 함량이 0.5몰%를 크게 밑도는 것이며, 또한 후첨가된 실란 커플링제가 크로스 공중합체의 말단을 변성하고 있는지를 알려주는 것은 없고, 공역 디엔계 리빙 중합체를 커플링시켜서, 공역 디엔계 중합체의 특성을 개량할 수 있는 가능성은 시사되지도 않았다.

[0019] 그래서, 본 출원인은 상기 과제를 감안하여, 분기 구조 및 필러와의 상호 작용 기능을 겸비하는, 특정 다관능 비닐 방향족 공중합체를 공역 디엔 고무의 구성 단위로 함으로써 가공성, 강도 및 균질성을 겸비한 공중합체 고무를 제공할 수 있는 것을 개시하고 있다(특허문헌 10).

[0020] 또한, 특허문헌 11~14에 있어서, 인단 구조 단위나 시클로올레핀 화합물 유래의 구조 단위나 스티렌 유래의 구조 단위를 필수로 하는 다관능 비닐 방향족 공중합체를 제안하고 있다.

[0021] 본 발명은, 특허문헌 10~14에 개시된 방법과는 상이한 방법에 의해, 수지의 개질에 도움이 되는 것이며, 특히 타이어 등의 고무 조성물에 유용하며, 강도나 내마모성이라는 특성의 향상에 기여할 수 있는 재료를 제안하는 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0022] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2003-73434호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공표 2004-517202호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2005-213381호 공보
- (특허문헌 0004) 국제공개 2002/000779호
- (특허문헌 0005) 일본 특허공개 2013-155268호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허공개 평7-207029호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허공표 2016-530361호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허공개 평8-259584호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허공개 2012-92197호 공보
- (특허문헌 0010) 국제공개 2018/084128호
- (특허문헌 0011) 일본 특허공개 2004-123873호 공보
- (특허문헌 0012) 일본 특허공개 2018-39995호 공보
- (특허문헌 0013) 국제공개 2018/181842호
- (특허문헌 0014) 국제공개 2020/67336호

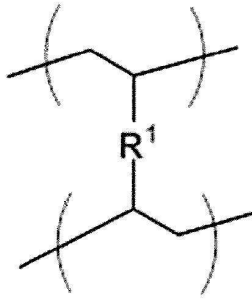
발명의 내용

[0023] 본 발명은 상기 과제를 해결하여, 마이크로겔의 소량 부생도 없고, 분기 구조를 갖는 변성 공역 디엔계 공중합체의 제조에 사용할 수 있는 반응성과 가용성을 갖는 변성 비닐 방향족계 공중합체와, 가공성, 강도 및 균질성을 겸비한 분기 구조를 갖는 수지 조성물, 그것을 가교한 수지 가교물, 및 구조 부재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0024] 본 발명자들은, 예의 검토를 거듭한 결과, 특정 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(a)와, 모노비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(b)와, 공역 디엔계 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)를 함유하는 분기를 갖는 비닐 방향족계 공중합체의 활성 말단을 아미노기, 알콕시실릴기 또는 수산기로 변성한 공중합체

가 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성했다.

[0025] 본 발명은, 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(a), 모노비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(b), 및 공역 디엔계 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)를 함유하고, 구조 단위(a)의 95몰% 이상이 하기 식 (1)로 나타내어지는 가교 구조 단위(a1)이며,



[0026]

[0027] 식 중, R¹은 탄소수 6~30의 방향족 탄화수소기를 나타낸다.

[0028] 아미노기, 알콕시실릴기 및 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기에 의해 변성되고, 1 분자당 평균 관능기수가 2.0개 이상이며, 또한 상기 관능기의 30몰% 이상이 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)에 결합해서 변성되고, 수 평균 분자량 Mn이 500~30,000인 것을 특징으로 하는 변성 비닐 방향족계 공중합체이다.

[0029] 상기 변성 비닐 방향족계 공중합체는, 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(a)를 0.5몰% 이상, 45.0 몰% 이하 함유하고, 모노비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(b)를 0.5몰% 이상, 99.0몰% 이하 함유하고, 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)를 0.5몰% 이상, 99.0몰% 이하 함유하는 것이 좋고, 중량 평균 분자량 Mw와 수 평균 분자량 Mn의 비로 나타내어지는 분자량 분포(Mw/Mn)가 10.0 이하인 것이 좋다. 또한, 상기 관능기의 1분자당 평균수는 2~20개의 범위일 수 있다.

[0030] 상기 모노비닐 방향족 화합물로서는 스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐비페닐, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, o,p-디메틸스티렌, m-에틸비닐벤젠, 인덴 또는 p-에틸비닐벤젠을 들 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명은 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리토류 금속 화합물을 음이온 중합 개시제로서 사용하고, 디비닐 방향족 화합물 및 모노비닐 방향족 화합물, 또는 디비닐 방향족 화합물 및 모노비닐 방향족 화합물과 이들과 음이온 공중합 가능한 단량체를 공중합하고, 분기 구조와 활성 말단을 갖는 비닐 방향족계 공중합체를 얻는 중합 공정과, 이 비닐 방향족계 공중합체의 활성 말단에 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 화합물, 또는 그들의 전구체 화합물을 반응시키는 관능기를 형성하는 말단 변성 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 변성 비닐 방향족계 공중합체의 제조 방법이다.

[0032] 또한, 본 발명은 공역 디엔 화합물의 중합체, 또는 공역 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물의 공중합체에, 상기 변성 비닐 방향족계 공중합체를 반응시켜서 얻어지는 것을 특징으로 하는 변성 공역 디엔계 공중합체이다.

[0033] 상기 변성 공역 디엔계 공중합체는, 변성 비닐 방향족계 공중합체로부터 유래되는 구조 단위(A1)를 0.001~6중량%, 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위(B1)를 29~99.999중량% 및 방향족 비닐 화합물로부터 유래되는 구조 단위(C1)를 0~70중량% 함유할 수 있다. 그리고, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 얻어지는 미분 분자량 분포 곡선에 있어서, 전체 면적을 100%로 한 경우에, 가장 저분자량측의 피크의 3배 이상(3Mp 이상)의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는 영역의 면적이 10% 이상인 것이 좋다.

[0034] 또한, 본 발명은 상기 변성 공역 디엔계 공중합체 100중량부에 대해서, 실리카계 무기 충전제, 금속 산화물, 금속 수산화물 및 카본 블랙으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 보강성 충전제를 0.5~200중량부 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물이다.

[0035] 수지 조성물은 가교제를 추가로 함유할 수 있다. 또한, 본 발명은 가교제를 추가로 함유하는 수지 조성물을 가교해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 수지 가교물이다.

[0036] 또한, 본 발명은 이 수지 가교물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조 부재이다.

[0037] 본 발명의 변성 비닐 방향족계 공중합체는, 변성 공역 디엔계 공중합체의 원료로서 사용할 수 있다. 또한, 이 변성 공역 디엔계 공중합체에 필러를 함유하고, 가교시킨 가교 수지 조성물은 필러의 분산성이 우수하고, 기계적 강도, 내마모성이 우수한 점에서 타이어(특히, 타이어 트레드), 면진용 고무, 고무 호스, 고무 롤러, 신발 재료 등의 엘라스토머 재료로서 유용하다. 또한, 성형 재료, 수지의 개질제 등에 적용할 수 있다. 전기·전자 산업, 우주·항공기 산업, 건축·건설 산업 등의 분야에 있어서 저유전 기관용의 유전 재료, 절연 재료, 내열 재료, 구조 재료, 접착제, 밀봉제, 도료, 코팅제, 실링제, 인쇄 잉크, 분산제 등으로서 제공할 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명의 변성 비닐 방향족계 공중합체를 함유하는 경화성 수지 조성물을 코팅한 필름 및 시트는 플라스틱 광학 부품, 터치 패널, 플랫폼 디스플레이, 필름 액정 소자 등에 적합하게 사용된다. 본 발명의 변성 비닐 방향족계 공중합체는 필름, 시트 및 프리프레그의 주재로서 사용되는 열가소성 수지 또는 경화성 수지 조성물의 내열성, 유전 특성, 접착성·밀착성 및 광학 특성 등의 특성을 개질하는 개질제로서 사용할 수도 있다. 또한, 본 발명의 다관능 비닐 방향족계 공중합체를 주재로서 함유하는 경화성 수지 조성물을 필름, 시트 및 프리프레그로 가공해서 사용할 수도 있다. 또한, 본 발명의 변성 비닐 방향족계 공중합체를 함유하는 경화성 수지 조성물은 광도파로나 광학 렌즈를 비롯한 각종 광학 소자로서 사용할 수도 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 피크 톱 분자량(M_p), M_p 의 2배의 분자량($2M_p$), 및 M_p 의 3배의 분자량($3M_p$)을 나타내는 GPC 차트를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 본 발명의 변성 비닐 방향족계 공중합체(이하, 변성 공중합체 또는 공중합체라고도 한다)는, 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(a), 모노비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(b), 및 공역 디엔계 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)를 함유하는 공중합체이며, 구조 단위(a)의 95mol% 이상이 상기 식 (1)로 나타내어지는 가교 구조 단위(a1)로 되어 있다.

[0041] 본 발명의 변성 비닐 방향족계 공중합체에 포함되는 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(a)는 공중합체를 분기시키고, 다관능으로 하는 가교 성분으로서 중요한 역할을 한다. 다관능인 변성 비닐 방향족계 공중합체를 사용해서, 공역 디엔 화합물의 중합체류의 변성을 행하면, 고분자량의 다분기 성분을 생성하고, 내마모성의 향상이 가능해진다.

[0042] 디비닐 방향족 화합물의 예로서는 디비닐벤젠(각 이성체를 포함한다), 디비닐나프탈렌(각 이성체를 포함한다), 디비닐비페닐(각 이성체를 포함한다)이 바람직하게 사용되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 단독 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다. 성형 가공성의 관점으로부터, 보다 바람직하게는 디비닐벤젠(m-체, p-체 또는 이들의 이성체 혼합물)이다.

[0043] 한편, 본 발명의 변성 비닐 방향족계 공중합체에 포함되는 모노비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(b)는 공중합체의 용제 가용성, 상용성, 및 가공성을 개선한다. 모노비닐 방향족 화합물의 예로서는 스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐비페닐, α -메틸스티렌 등의 비닐 방향족 화합물; o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, o,p-디메틸스티렌, o-에틸비닐벤젠, m-에틸비닐벤젠, p-에틸비닐벤젠 등의 핵 알킬 치환 비닐 방향족 화합물; 인덴, 아세나프틸렌, 벤조티오펜, 쿠마론 등의 환상 비닐 방향족 화합물 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다. 공중합체의 겔화를 방지하고, 용매에의 용해성, 상용성, 가공성을 개선하기 위해, 특히 스티렌, 에틸비닐벤젠(각 이성체를 포함한다), 에틸비닐비페닐(각 이성체를 포함한다), 에틸비닐나프탈렌(각 이성체를 포함한다), 및 인덴이 비용 및 입수의 용이함의 관점으로부터, 바람직하게 사용된다. 상용성과 비용의 관점으로부터, 보다 바람직하게는 스티렌, 에틸비닐벤젠(m-체, p-체 또는 이들의 이성체 혼합물), 인덴이다.

[0044] 본 발명의 변성 비닐 방향족계 공중합체에 포함되는 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)는, 1) 변성 비닐 방향족계 공중합체에 도입되는 변성기의 도입 효율을 높임과 아울러, 2) 활성 말단을 갖는 공역 디엔 화합물의 중합체, 또는 활성 말단을 갖는 공역 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물의 공중합체에, 변성 비닐 방향족계 공중합체를 반응시킬 때에, 변성 비닐 방향족계 공중합체의 말단 변성기의 반응성을 높이는 기능을 갖고 있다.

[0045] 공역 디엔 화합물로서는, 1분자당 4~12의 탄소 원자를 포함하는 공역 디엔 화합물이 바람직하고, 보다 바람직하

게는 4~8의 탄소 원자를 포함하는 공역 디엔 화합물이다. 이와 같은 공역 디엔 화합물로서는, 이하의 것에 한정되지 않지만, 예를 들면 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, 방향족 비닐 화합물과의 공중합 반응의 용이함, 및 공업적 입수의 용이함의 관점으로부터 1,3-부타디엔, 및 이소프렌이 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0046] 본 발명의 변성 비닐 방향족계 공중합체는 아미노기(-NR), 알콕시실릴기(Si-OR) 및 수산기(-OH)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 중합 개시제 또는 변성제에 의해 변성되고, 변성제 도입량은, 1분자당 평균 관능기수가 2.0개 이상이다. 공중합체의 수 평균 분자량을 관능기 당량으로 나누었을 때의 값이 2.0 이상이면, 2개 이상이 관능기화되어 있다고 판단할 수 있다. 관능기를 갖는 중합 개시제 또는 변성제에 의한 도입량은, 1분자당 평균 관능기수가 바람직하게는 2.0~20개, 보다 바람직하게는 2.0~5.0개, 더 바람직하게는 말단의 2.0~4.0개이다.

[0047] 본 발명의 변성 비닐 방향족계 공중합체는, 중합 정지 시에 리빙 말단과 반응시킴으로써 정지 말단으로서 도입되는 관능기를 갖는 변성제의 바람직하게는 30몰% 이상, 보다 바람직하게는 60몰% 이상이 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)에 결합해서 변성되어 있다. 예를 들면, 음이온 리빙 중합에서, 모노머의 촉자 첨가를 행하고, 디엔 모노머를 나중에 첨가한 경우에는, 분자량 분포가 고분자량측으로 시프트됨으로써 활성 말단이 디엔 모노머 유닛으로 변환된 것을 확인할 수 있다. 관능기를 갖는 변성제의 더 바람직하게는 80몰% 이상, 최적으로는 90몰% 이상이 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)에 결합해서 변성되어 있다.

[0048] 본 발명의 변성 공중합체는, 본 발명의 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0049] 본 발명의 제조 방법은, 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리토류 금속 화합물을 음이온 중합 개시제로서 사용하고, 디비닐 방향족 화합물 및 모노비닐 방향족 화합물, 또는 디비닐 방향족 화합물 및 모노비닐 방향족 화합물과 이들과 음이온 공중합 가능한 단량체를 공중합해서, 분기 구조와 활성 말단을 갖는 비닐 방향족계 공중합체(M)를 얻는 중합 공정과, 이 비닐 방향족계 공중합체(M)의 활성 말단에, 상기 관능기를 형성하는 말단 변성 공정을 포함한다.

[0050] 본 발명의 변성 비닐 방향족계 공중합체는, 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(a), 모노비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(b), 및 공역 디엔계 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)를 함유하는 공중합체이지만, (a)~(c)의 구조 단위의 효과를 손상하지 않는 범위 내에서, 트리비닐 방향족 화합물 등의 음이온 중합성을 요하는 그 외의 단량체를 사용하고, 이들 그 외의 단량체로부터 유래되는 구조 단위(e)를 공중합체 중에 도입할 수 있다.

[0051] 상기 다른 단량체의 구체예로서는, 바람직하게는 1,3,5-트리비닐벤젠, 1,3,5-트리비닐나프탈렌 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다. 다른 단량체는, 전체 단량체의 30몰% 미만의 범위 내에서 사용되는 것이 좋다. 그것에 의해, 다른 단량체로부터 유래되는 구조 단위(e)는, 공중합체 중의 구조 단위의 총량에 대해서 30몰% 미만의 범위 내로 된다.

[0052] 또한, 양이온 중합법에 의해, 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(a), 모노비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(b)를 포함해서 이루어지는 비닐 방향족계 공중합체를 전구체로서 합성한 후에, 이 전구체 프리폴리머와 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리토류 금속 화합물로 이루어지는 중합 개시제로부터 유도되는 고분자 개시제로서 사용하고, 본 발명의 변성 비닐 방향족계 공중합체를 합성하는 경우에는, 전구체 프리폴리머에 그 외의 단량체로서 도입되는 단량체의 구체예로서는 이소부틸렌, 디이소부틸렌, 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로옥텐, 노보넨, 디시클로펜타디엔, 2-메틸-1-부텐, 2-메틸-1-펜텐, 1-메틸-1-시클로펜텐, 2-메틸-1-헥센, 1-메틸-1-시클로헥센, 2-메틸-1-헵텐, 2-메틸-1-옥텐, 2-메틸-1-노넨, 2-메틸-1-데센, 2-메틸-1-도데센, 2-메틸-1-테트라데센, 2-메틸-1-헥사데센, 2-메틸-1-옥타데센, 2-메틸-1-에이코센, 2-메틸-1-도코센, 2-메틸-1-테트라코센 등을 들 수 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다. 다른 단량체는, 전체 단량체의 30몰% 미만의 범위 내에서 사용되는 것이 좋다. 그것에 의해, 다른 단량체로부터 유래되는 구조 단위(e)는, 공중합체 중의 구조 단위의 총량에 대해서 30몰% 미만의 범위 내로 된다.

[0053] 상기 미변성의 다관능 비닐 방향족 공중합체의 제조 방법에서는 디비닐 방향족 화합물, 및 모노비닐 방향족 화합물, 또는 필요에 따라 또 다른 모노머를 포함하는 단량체를, 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리토류 금속 화합물로 이루어지는 중합 개시제의 존재하에 중합함으로써 공중합체를 제조한다.

[0054] 상기 구조 단위(a) 중 적어도 일부는 상기 식 (1)로 나타내어지는 가교 구조 단위(a1)로 되어 있지만, 구조 단

위(a)에 대한 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 가교 구조 단위(a1)가 차지하는 비율을 나타내는 몰분율(가교도라고도 한다)이 0.95 이상이다.

- [0055] 가교 구조 단위(a1)의 상기 가교도는 0.95 이상의 범위이지만, 바람직한 하한은 0.98 이상이며, 보다 바람직하게는 0.99 이상이다.
- [0056] 상기 가교도는, 임의로 제어해서 바뀌는 파라미터이지만, 이 가교도가 0.95보다 작으면, 본 발명의 변성 공중합체 중에 반응성 높은 펜던트 비닐기가 많이 남는 것으로부터 유래되어, 공역 디엔계 (공)중합체의 변성에 이 중합체를 사용한 경우, 그 후의 공정에서의 열이력 등에 의해, 이 공중합체에 잔존하는 펜던트 비닐기를 기점으로 하는 분자 내에서의 가교 반응이 일어나기 쉽고, 콤파운드나 가황 시에 마이크로겔이 생성되는 경향이 발생한다.
- [0057] 본 발명의 변성 공중합체의 제조 방법은, 상기와 같이 중합 공정과 말단 변성 공정을 포함한다.
- [0058] 중합 공정에서 사용되는 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리토류 금속 화합물로 이루어지는 중합 개시제에 대해서 설명한다.
- [0059] 중합 개시제로서 사용하는 알칼리 금속 화합물은, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 유기 리튬 화합물이 바람직하다. 유기 리튬 화합물로서는 저분자량 유기 리튬 화합물, 가용화한 올리고머의 유기 리튬 화합물 중 어느 것이어도 좋다. 유기기와 리튬의 결합 양식에 있어서 탄소-리튬 결합을 갖는 화합물, 질소-리튬 결합을 갖는 화합물, 주석-리튬 결합을 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 유기 리튬 화합물을 사용하면 개시 효율이 좋고, 중합체의 리빙률도 좋다. 유기 리튬 화합물로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 유기 모노 리튬 화합물, 유기 디리튬 화합물, 유기 폴리리튬 화합물을 들 수 있다. 유기기로서는 관능기를 포함하는 탄화수소가 적합하며, 그 경우에는 유기 용제에의 용해성이 우수한 이점이 있으며, 또한 개시 속도도 우수하다. 또한, 질소-리튬 결합을 갖는 화합물, 주석-리튬 결합을 갖는 화합물을 사용함으로써, 개시 말단에 관능기를 포함하는 변성기를 부여할 수도 있다.
- [0060] 유기 리튬 화합물의 다른 유기 알칼리 금속 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 유기 나트륨 화합물, 유기 칼륨 화합물, 유기 루비듐 화합물, 유기 세슘 화합물 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 나트륨 나프탈렌, 칼륨 나프탈렌 등을 들 수 있다. 그 외에도 리튬, 나트륨 및 칼륨 등의 알콕시드, 술포네이트, 카보네이트, 아미드 등을 들 수 있다. 또한, 다른 유기 금속 화합물과 병용해도 좋다.
- [0061] 중합 개시제로서 사용하는 알칼리토류 금속 화합물로서는 유기 마그네슘 화합물, 유기 칼슘 화합물, 유기 스트론튬 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 알칼리토류 금속의 알콕시드, 술포네이트, 카보네이트, 아미드 등의 화합물을 사용해도 좋다. 이들 유기 알칼리토류 금속 화합물은, 상기 알칼리 금속 화합물이나, 그 외 유기 금속 화합물과 병용해도 좋다.
- [0062] 본 발명에 있어서는 아미노기(-NR), 알콕시실릴기(-Si-OR) 및 수산기(-OH)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 중합 개시제를 사용해서, 말단이나 구조 단위를 변성할 수 있다.
- [0063] 여기에서, 아미노기(-NR)는 제 1 급 아미노기(-NH₂), 제 2 급 아미노기(-NHR₁) 또는 제 3 급 아미노기(-NR₁R₂)를 포함한다. 알콕시실릴기(-Si-OR)는, 규소에 알콕시기가 1~3개 결합한 것이다. 알콕시실릴기에 결합하는 알콕시기로서는, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 펜톡시기, 헥속시기 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 활성 말단을 갖는 중합체와의 반응 시간을 단시간에 종료시키는 관점으로부터 메톡시기 및 에톡시기가 바람직하다. 따라서, 알콕시실릴기로서는 메톡시실릴기(-Si-OCH₃) 또는 에톡시실릴기(-Si-OC₂H₅)가 바람직하다.
- [0064] 중합 개시제로서 사용할 수 있는, 관능기를 갖는 알칼리 금속 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 제 2 급 아민의 수소를 리튬화해서 얻어지는 리튬아미드 화합물, 또한 상기 관능기가 결합한 알킬리튬 등이 있다. 이들에 의해 공역 디엔계 공중합체의 중합 개시 말단에 관능기를 부여할 수 있다. 관능기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 알칼리 금속에 대해서 불활성인 관능기가 바람직하고, 예를 들면 2치환 아미노기(즉, 제 3 급 아민), 보호된 1치환 아미노기(이하, 「보호화 1치환 아미노기」라고도 한다), 보호된 아미노기(이하, 「보호화 2치환 아미노기」라고도 한다)가 바람직하다. 또한, 보호된 1치환 아미노기 또는 보호된 아미노기로서는, 예를 들면 1치환 아미노기의 1개의 수소 또는 아미노기의 2개의 수소를 트리알킬실릴기로 각각 치환한 것을 들 수 있다.
- [0065] 중합 개시제로서 사용되는 유기 리튬 화합물로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸리튬, n-프로필리튬, iso-프로필리튬, 벤질리튬 등의 모노 유기 리튬 화합물; 1,4-디리튬이오부탄,

1,5-디리티오펜탄, 1,6-디리티오헥산, 1,10-디리티오데칸, 1,1-디리티오디페닐렌, 디리티오폴리부타디엔, 디리티오폴리이소프렌, 1,4-디리티오벤젠, 1,2-디리티오-1,2-디페닐에탄, 1,4-디리티오-2-에틸시클로헥산, 1,3,5-트리리티오벤젠, 1,3,5-트리리티오-2,4,6-트리에틸벤젠 등의 다관능성 유기 리튬 화합물을 들 수 있다. 그들 중에서도 n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸리튬의 모노 유기 리튬 화합물이 바람직하다.

[0066] 관능기를 갖는 중합 개시제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 하기에 나타내는 화합물을 들 수 있다. 또한, 중합체에 부여할 수 있는 관능기의 종류를 괄호 내에 기재한다.

[0067] 예를 들면, 디프로필아미노리튬, 디이소프로필아미노리튬, 디부틸아미노리튬, 테트라메틸렌아미노리튬, 펜타메틸렌아미노리튬, 헥사메틸렌아미노리튬, 헵타메틸렌아미노리튬, 2-디메틸아미노에틸리튬, 3-디메틸아미노프로필리튬, 3-디에틸아미노프로필리튬, 4-디메틸아미노부틸리튬(이상은 2치환 아미노기), 2-트리메틸시릴에틸아미노에틸리튬, 3-트리메틸시릴메틸아미노프로필리튬(이상은 1치환 아미노기), 2-비스트리메틸시릴아미노에틸리튬, 3-비스트리메틸시릴아미노프로필리튬(이상은 아미노기)이 있다.

[0068] 중합 개시제로서는, 각종 리튬계 개시제와 단량체가 반응한 올리고머 개시제를 사용할 수 있다. 그때에, 그 단량체가 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 단량체를 사용할 수 있다. 올리고머 개시제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 분자량은 1000 이하가 공업적으로 취급하기 쉬워 바람직하다. 관능기를 갖는 중합 개시제를 사용해서 중합 또는 공중합을 행하고, 다음 공정에서 비닐방향족계 공중합체의 활성 말단에 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 화합물, 또는 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 형성하는 화합물을 도입하는 것이 가능하다.

[0069] 다관능 개시제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 유기 디리튬 화합물, 유기 폴리리튬 화합물이 있다. 유기기로서는 특별히 한정되지 않지만, 탄화수소가 적합하다. 이것에 의해, 유기 용제에의 용해성이 우수한 점이 있으며, 또한 개시 속도도 우수하다.

[0070] 다관능 개시제의 조제 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 금속 리튬의 디스퍼션과 폴리할로젠화 탄화수소 화합물의 반응에 의한 방법을 들 수 있다.

[0071] 상기 중합 공정에서는 극성 화합물을 첨가해도 좋다. 극성 화합물을 첨가함으로써, 개시 반응과 성장 반응에 관여하고, 분자량·분자량 분포의 제어나, 중합 반응의 촉진 등에도 효과가 있다.

[0072] 극성 화합물로서는, 예를 들면 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디메톡시벤젠, 2,2-비스(2-옥소라닐)프로판 등의 에테르류; 테트라메틸에틸렌디아민, 디피페리디노에탄, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 피리딘, 퀴누클리딘 등의 제 3 급 아민 화합물; 칼륨-tert-아밀레이트, 칼륨-tert-부틸레이트, 나트륨-tert-부틸레이트, 나트륨아밀레이트 등의 알칼리 금속 알콕시드 화합물; 트리페닐포스핀 등의 포스핀 화합물 등을 들 수 있다. 이들 극성 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상 조합해서 사용해도 좋다.

[0073] 극성 화합물의 사용량은, 특별히 한정되지 않고, 목적 등에 따라 선택할 수 있다. 통상, 중합 개시제 또는 다관능 개시제 1몰에 대해서 0.01~100몰인 것이 바람직하다. 이와 같은 극성 화합물은 변성 비닐 방향족계 공중합체(A)의 개시 반응과 성장 반응의 조절제로서, 소망의 분자량, 분자량 분포에 따라 적당량 사용할 수 있다. 많은 극성 화합물은, 동시에 디비닐 방향족 화합물과, 모노비닐 방향족 화합물의 공중합에 있어서 유효한 랜덤화 효과를 갖고, 방향족 비닐 화합물의 분포의 조정이나 스티렌 블록량의 조정제로서 사용할 수 있다.

[0074] 디비닐 방향족 화합물과, 모노비닐 방향족 화합물을 포함하는 단량체의 공중합은, 불활성 용매 중에서 용액 중합에 의해 행하는 것이 바람직하다. 중합 용매로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 포화 탄화수소, 방향족 탄화수소 등의 탄화수소계 용매가 사용된다. 구체적으로는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 데칼린 등의 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소 및 그들의 혼합물로 이루어지는 탄화수소계 용매를 들 수 있다.

[0075] 상기 단량체 및 중합 용매는, 각각 단독으로 또는 이들의 혼합액을, 유기 금속 화합물을 사용해서 처리해두는 것이 바람직하다. 이것에 의해 디비닐 방향족 화합물과, 모노비닐 방향족 화합물 등의 단량체나, 중합 용매에 포함되어 있는 알렌류나 아세틸렌류를 처리할 수 있다. 그 결과, 고농도의 활성 말단을 갖는 중합체가 얻어지게 되고, 높은 변성률을 달성할 수 있게 된다.

- [0076] 공중합할 때의 중합 온도는 리빙 음이온 중합이 진행되는 온도이면, 특별히 한정되지 않지만, 생산성의 관점에서 0℃ 이상인 것이 바람직하고, 중합 종료 후에 말단 변성 공정에 있어서, 활성 말단에의 반응량을 충분히 확보하는 관점에서 120℃ 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 50~100℃이다.
- [0077] 상기 중합 반응의 양식으로서, 특별히 한정되지 않지만, 회분식(「배치식」이라고도 한다), 연속식 등의 중합 양식으로 행할 수 있다. 연속식에 있어서는, 1개 또는 2개 이상이 연결된 반응기를 사용할 수 있다. 반응기는, 교반기가 부착된 조형, 관형 등인 것이 사용된다. 회분식에서는, 얻어지는 중합체의 분자량 분포가 일반적으로 좁고, Mw/Mn에서는 1.0 이상, 1.8 미만인 것이 쉽다. 또한, 연속식에서는 일반적으로 분자량 분포가 넓고, Mw/Mn에서는 1.8 이상, 3 이하가 되기 쉽다.
- [0078] 본 발명의 제조 방법에서는, 중합 공정에서 분기 구조와 활성 말단을 갖는 비닐 방향족계 공중합체를 얻은 후, 이 활성 말단에 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 화합물(전구체를 포함하고, 이들을 변성제라고도 한다)을 반응시키는 공정을 행한다. 변성제는, 중합 공정에서 관능기를 형성하는 중합 개시제여도 좋다. 이들 중합 개시제 또는 변성제에 의해, 공중합체에 관능기를 도입한다.
- [0079] 활성 말단에 관능기를 갖는 화합물(전구체를 포함한다)을 반응시킬 때의 반응 온도, 반응 시간 등에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 0~120℃에서 30초 이상 반응시키는 것이 바람직하다.
- [0080] 관능기를 갖는 중합 개시제 및 변성제의 첨가량은, 특별히 한정되지 않지만, 중합 개시제 또는 다관능 개시제에 의해 유도되는 활성종의 당량수에 대해서, 관능기를 갖는 변성제의 합계 몰수가, 0.05~6배가 되는 범위인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 하한은 0.3이며, 더 바람직하게는 0.5이며, 특히 바람직하게는 0.7이다. 한편, 보다 바람직한 상한은 3배이며, 더 바람직하게는 2배이며, 특히 바람직하게는 1.5배이다. 첨가량이 0.05배 이상이면, 목적으로 하는 변성 비닐 방향족계 공중합체에 있어서 충분한 변성물을 얻는 관점에서 바람직하다.
- [0081] 말단 변성 공정은, 중합 공정이 회분식인 경우에는, 중합 공정에서 사용한 반응기 중에서 계속해서 변성 반응을 행해도, 다음 반응기로 이송해서 행해도 좋다. 중합 공정이 연속식인 경우에는 다음 반응기로 이송해서 행한다. 말단 변성 공정은, 바람직하게는 중합 공정에 계속해서, 즉시 행하고, 바람직하게는 5분 이내에 변성제를 혼합해서 반응을 행하게 한다. 변성 반응을 위한 반응기는 충분한 교반이 행해지는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 스태틱 믹서형 반응기, 교반기 부착 조형 반응기 등이 있다.
- [0082] 말단 변성 공정은, 비닐 방향족계 공중합체의, 특히 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)에 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 변성제를 반응시켜서 변성하는 공정이다. 변성제는, 관능기로서 아미노기, 알콕시실릴기 또는 수산기를 갖는 것을 필수로 하고, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한, 다른 관능기, 예를 들면 할로젠기, 케톤기, 에스테르기, 아미드기, 에폭시기를 가져도 좋다.
- [0083] 아미노기를 갖는 변성제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 분자 내에 아미노기 및 중합체 활성 말단과 결합하는 관능기를 갖고, 바람직하게는 활성 수소를 갖지 않는 화합물을 들 수 있다. 아미노기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 알칼리 금속에 대해서 불활성인 관능기가 바람직하고, 2치환 아미노기, 즉 제 3 급 아민, 보호된 1치환 아미노기, 2개의 수소가 보호된 아미노기가 바람직하다. 또한, 보호된 1치환 아미노기 또는 2개의 수소가 보호된 아미노기의 예로서는, 1치환 아미노기의 1개의 수소 또는 아미노기의 2개의 수소를 트리알킬실릴기로 각각 치환한 것을 들 수 있다.
- [0084] 알콕시실릴기를 갖는 변성제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 분자 내에 복수의 알콕시실릴기를 갖는 화합물(이것에는 복수의 알콕시기가 결합한 실릴기를 갖는 화합물을 포함한다), 및 분자 내에 알콕시실릴기 및 중합체 활성 말단과 결합하는 관능기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 또한, 이들은 활성 수소를 갖지 않는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0085] 수산기를 형성하는 변성제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 중합체 활성 말단과 결합하는 관능기이며, 결합 반응 후에 수산기가 생성되는 관능기를 갖는 화합물, 중합체 활성 말단과 결합하지 않는 관능기이며, 후에 가수 분해 등의 반응에 의해 수산기가 생성되는 관능기를 갖는 화합물을 들 수 있고, 활성 수소를 갖지 않는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0086] 결합 반응 후에 수산기가 생성되는 관능기를 갖는 화합물로서는 케톤기, 에스테르기, 아미드기, 에폭시기 등을 갖는 화합물을 들 수 있다. 또한, 결합 반응 후에 가수 분해 등의 반응에 의해 수산기가 생성되는 관능기를 갖

는 화합물로서는 알콕시실릴기, 아미노실릴기 등을 갖는 화합물을 들 수 있다.

- [0087] 변성체의 구체적인 예를 이하에 나타낸다. 중합체 활성 말단과 결합해서 중합체의 말단에 아미노기를 형성하는 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만 N,N'-디시클로헥실카르보디이미드 등의 C=N 이중 결합 화합물이 예시된다.
- [0088] 중합체 활성 말단과 결합해서 중합체의 말단에 아미노기 및 수산기를 형성하는 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만 N,N,N'N'-테트라메틸-4,4'-디아미노벤조페논(미힐라케톤), N,N,N'N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논 등의 아미노기를 갖는 케톤 화합물; N,N'-디메틸이미다졸리딘, N-메틸피롤리돈 등의 환상 요소 화합물; 환상 아미드, 즉 락탐 화합물; N,N,N'N'-테트라글리시딜-1,3-비스아미노메틸시클로헥산 등의 아미노기 함유 에폭시 화합물; 일본 특허공개 2001-131227에 기재된 질소 함유 복소환식기를 갖는 에폭시 화합물 등이 예시된다.
- [0089] 중합체 활성 말단과 결합해서 중합체의 말단에 알콕시실릴기를 형성하는 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 트리메톡시클로로실란, 트리에톡시클로로실란, 디페녹시디클로로실란 등의 할로겐화 알콕시실란 화합물; 비스(트리메톡시실릴)에탄, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)에탄 등의 다관능 알콕시실란 화합물 등이 예시된다.
- [0090] 중합체 활성 말단과 결합해서 중합체의 말단에 알콕시실릴기 및 수산기를 형성하는 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란에폭시기 및 알콕시실릴기를 분자 내에 갖는 폴리실록산 화합물 등이 예시된다.
- [0091] 중합체 활성 말단과 결합해서 중합체의 말단에 아미노기 및 알콕시실릴기를 형성하는 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만 3-디메틸아미노프로필트리메톡시실란, 3-디메틸아미노프로필디메톡시메틸실란, 3-디메틸아미노프로필트리에톡시실란, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)메틸아민, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)메틸아민 등의 아미노 치환기를 갖는 알킬기가 결합한 알콕시실란 화합물; N-[3-(트리에톡시실릴)-프로필]-N,N'-디에틸-N'-트리메틸실릴-에탄-1,2-디아민, 3-(4-트리메틸실릴-1-피페라지닐)프로필트리에톡시실란 등의 WO 2007/034785호에 기재된 보호된 1치환 아미노기가 결합한 알콕시실란 화합물; N-[2-(트리에톡시실라닐)-에틸]-N,N'N'-트리메틸에탄-1,2-디아민, 1-[3-(트리에톡시실라닐)-프로필]-4-메틸피페라진, 2-(트리에톡시실라닐)-1,3-디메틸이미다졸리딘, 비스-(3-디메틸아미노프로필)-디메톡시실란 등의 WO 2008/013090에 기재된 복수의 치환 아미노기가 결합한 알콕시실란 화합물; 1,4-비스[3-(트리에톡시실릴)프로필]피페라진, 1,4-비스[3-(트리에톡시실릴)프로필]피페라진 등의 WO 2011/040312에 기재된 질소 함유 복소환이 결합한 알콕시실란 화합물; 3-[N,N-비스(트리메틸실릴)아미노]프로필트리메톡시실란, 3-[N,N-비스(트리메틸실릴)아미노]프로필메틸디에톡시실란, 2,2-디메톡시-1-(3-트리에톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디에톡시-1-(3-트리에톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄 등의 WO 2011/129425호에 기재된 아자실란기가 결합한 알콕시실란 화합물 등이 예시된다.
- [0092] 중합체 활성 말단과 결합해서 중합체의 말단에 수산기를 형성하는 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 에폭시 화합물; 벤조페논 등의 케톤 화합물 등이 예시된다.
- [0093] 본 발명의 변성 공중합체 또는 상기 제조 방법에 의해 얻어지는 본 발명의 변성 비닐 방향족 공중합체는, 반응성의, 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기에 의해 변성되어 있다. 따라서, 단독으로 성형, 경화시켜도 좋지만, 다른 중합성 수지를 관능기 변성 및 고분자량의 다분기 성분 합성에 이용하는 것이 좋다. 특히, 본 발명의 변성 비닐 방향족 공중합체는, 공역 디엔 화합물 단독, 및/또는 공역 디엔 화합물과 다른 단량체와 공중합시킨 공역 디엔계 공중합체(고무)를 얻을 때에, 관능기 변성 및 고분자량의 다분기 성분 합성을 위해 사용된다.
- [0094] 본 발명의 변성 비닐 방향족 공중합체는, 다분기 성분의 비율이, 바람직하게는 40면적% 이상, 보다 바람직하게는 50-80면적%이다.
- [0095] 본 발명의 변성 공중합체는, 공역 디엔계 (공)중합체(고무)의 개질제로서 우수하다. 그 상세한 메커니즘은 불분명하지만, 본 발명의 변성 공중합체에 적절한 양의 관능기가 도입되어 있음으로써, 고무가 개질되어 변성 공역 디엔계 공중합체(변성 고무)가 되고, 이것이 보강성 충전제 근방에 집중되기 쉬워지고, 보강성 충전제의 보강 효과가 커져, 얻어지는 가교물의 내마모성의 향상에 연결된다고 추정된다.
- [0096] 또한, 변성 고무를 통함으로써 본 발명의 변성 공역 디엔계 공중합체와 보강성 충전제의 친화성이 향상되고, 수지 조성물 중의 보강성 충전제 등 각 성분의 분산 상태가, 얻어지는 가교물의 물성 향상(예를 들면, 내마모성의 향상, 조종 안정성의 향상, 드라이 그립 성능, 웨트 그립 성능)을 위해서는 이상적으로 된다고 추정된다.

- [0097] 한편, 변성 공역 디엔계 공중합체로서 그 관능기수가 지나치게 커지면, 보강성 충전체에 흡착된 공중합체끼리의 상호 작용에 의해, 보강성 충전체를 응집시켜버리는 것이 되고, 이 공중합체가, 변성 공역 디엔계 공중합체와 보강성 충전체의 친화성 향상에 기여하지 않는 것이라고 추정된다.
- [0098] 변성 비닐 방향족계 공중합체 1분자당 평균 관능기수는, 변성 비닐 방향족계 공중합체(A)의 관능기의 당량 (g/eq)과 스티렌 환산의 수 평균 분자량 Mn으로부터, 하기 수식 (1)에 의해 구할 수 있다.
- [0099] 1분자당 평균 관능기수=[(수 평균 분자량 Mn)/(디비닐 방향족 화합물 단위 및 모노비닐 방향족 화합물의 평균 분자량)]/(관능기의 당량) (1)
- [0100] 또한, 변성 비닐 방향족계 공중합체(A)의 관능기의 당량은, 관능기 1개당 결합하고 있는 디비닐 방향족 화합물 단위 및 모노비닐 방향족 화합물의 질량을 의미한다. 관능기의 당량은, ¹H-NMR 또는 ¹³C-NMR을 사용해서 관능기 유래의 피크와 중합체 주쇄로부터 유래되는 피크의 면적비로부터 산출할 수 있다.
- [0101] 변성 비닐 방향족계 공중합체(A)에 있어서의 변성제의 부가량은, 미변성의 다관능 비닐 방향족 공중합체 100질량부에 대해서 1~200질량부가 바람직하다. 보다 바람직한 상한은 100중량부이며, 더 바람직하게는 60중량부이며, 더 바람직하게는 50중량부이며, 특히 바람직하게는 40중량부이다. 부가된 변성제량이 200질량부 보다 많은 경우에는, 보강성 충전제(D)의 분산성 효과가 뒤떨어지고, 가공성이 악화되어, 얻어지는 가교물의 내마모성도 저하되는 경향이 있다. 1질량부보다 낮은 경우에는, 보강성 충전제(D)의 분산성 효과가 뒤떨어지고, 보강성 충전제(D) 등의 분산 상태가 얻어지는 가교물의 물성 향상을 위해서는 이상적으로 되지 않는 경향이 있다. 또한, 변성 비닐 방향족계 공중합체(A) 중에 부가된 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 변성제의 부가량은, 예를 들면 핵자기 공명 분광법 등의 각종 분석 기기를 사용해서 구할 수 있다.
- [0102] 본 발명의 변성 비닐 방향족 공중합체는, 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(a)를 0.5~45.0몰% 함유한다.
- [0103] 구조 단위가, 구조 단위(a), (b) 및 (c)만으로 이루어지는 경우에는, 구조 단위(a)의 몰분율을, 구조 단위(a), (b) 및 (c)의 총합에 대해서 0.005~0.45가 된다. 즉, 0.5~45몰%이다. 이 몰분율은 하기 수식 (2)로 계산된다.
- [0104] (a)/[(a)+(b)+(c)] (2)
- [0105] 여기에서, (a): 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(a)의 몰분율, 및 (b): 모노비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(b)의 몰분율, (c): 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)의 몰분율이다.
- [0106] 구조 단위(a)의 몰분율은, 바람직한 하한은 0.006, 보다 바람직하게는 0.007이다. 또한, 바람직한 상한은 0.40, 보다 바람직하게는 0.35이다. 더 바람직하게는 0.01~0.30이다. 즉, 더 바람직하게는 1~30몰%이다. 최적으로는 0.03~0.15이다. 즉, 최적으로는 3~15몰%이다.
- [0107] 또한, 구조 단위(a), (b) 및 (c) 이외의 구조 단위를 포함하는 경우에 있어서는, 바람직한 함유율의 하한은 0.2 몰%, 보다 바람직하게는 0.4몰%이며, 더 바람직하게는 0.6몰%이다. 또한, 바람직한 상한은 35몰%, 보다 바람직하게는 30몰%이며, 더 바람직하게는 25몰%이다.
- [0108] 구조 단위(b)의 몰분율은, 구조 단위(a), (b) 및 (c)만으로 이루어지는 경우에는 하기 수식 (3)으로 계산된다.
- [0109] (b)/[(a)+(b)+(c)] (3)
- [0110] 여기에서, (a), (b) 및 (c)는 수식 (2)와 동의이다.
- [0111] 본 발명의 변성 비닐 방향족 공중합체는, 모노비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 구조 단위(b)를 0.5~99.0몰% 함유한다. 몰분율로 말하면, 0.005~0.99이다. 바람직한 하한은 0.006이다. 보다 바람직한 하한은 0.007이다. 또한, 바람직한 상한은 0.90, 보다 바람직하게는 0.85이다. 최적으로는 0.015~0.65이다. 즉, 더 바람직하게는 1~85몰%, 최적으로는 1.5~65몰%이다.
- [0112] 또한, 구조 단위(a), (b) 및 (c) 이외의 구조 단위를 포함하는 경우에 있어서도, 구조 단위(b)의 바람직한 몰분율은 상기 범위이다.
- [0113] 구조 단위(c)의 몰분율은, 구조 단위(a), (b) 및 (c)만으로 이루어지는 경우에는 하기 수식 (4)로 계산된다.
- [0114] (c)/[(a)+(b)+(c)] (4)

- [0115] 여기에서, (a), (b) 및 (c)는, 수식 (2)와 동의이다.
- [0116] 본 발명의 변성 비닐 방향족 공중합체는, 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위(c)를 0.5~99.0몰% 함유한다. 물론율로 말하면 0.005~0.99이다. 바람직한 하한은 0.05이다. 보다 바람직한 하한은 0.010이다. 보다 바람직한 하한은 0.10이다. 또한, 바람직한 상한은 0.90, 보다 바람직하게는 0.85이다. 더 바람직하게는 0.20~0.85이다. 즉, 더 바람직하게는 20~85몰%, 최적적으로는 20~80몰%이다.
- [0117] 또한, 구조 단위(a), (b) 및 (c) 이외의 구조 단위를 포함하는 경우에 있어서도, 구조 단위(c)의 바람직한 물론율은 상기 범위이다.
- [0118] 본 발명의 변성 비닐 방향족 공중합체는, 관능기를 갖는 화합물로부터 유래되는 구조 단위를, 바람직하게는 1~30몰% 함유한다. 하한은, 보다 바람직하게는 3몰%, 더 바람직하게는 5몰%이다. 상한은, 보다 바람직하게는 30몰%, 더 바람직하게는 20몰%이다.
- [0119] 본 발명의 변성 비닐 방향족 공중합체에는, 상기 구조 단위에 추가하여, 다른 구조 단위를 함유할 수 있다. 다른 구조 단위의 상세는 제조 방법의 설명으로부터 이해된다.
- [0120] 본 발명의 변성 비닐 방향족 공중합체의 Mn(겔 침투 크로마토그래피를 사용해서 측정되는 표준 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량)은 500~30,000이다. 바람직한 하한은 600이며, 보다 바람직하게는 700이며, 더 바람직하게는 800이며, 특히 바람직하게는 900이다. 한편, 바람직한 상한은 25,000이며, 보다 바람직하게는 20,000이며, 더 바람직하게는 15,000이며, 특히 바람직하게는 10,000이다. Mn이 500 미만이면 공중합체 중에 포함되는 관능기량이 줄기 때문에, 공역 디엔계 공중합체의 활성 말단과의 반응성이 저하되는 경향이 있으며, 또한 30,000을 초과하면, 겔이 생성되기 쉬워지는 외, 성형 가공성이나 인장 파단 신장이 저하되는 경향이 있다. 분자량 분포는 30.0 이하, 바람직하게는 25.0 이하이다. 보다 바람직한 하한은 1.3이며, 더 바람직하게는 1.6이다. 또한, 보다 바람직한 상한은 20.0이며, 더 바람직하게는 15.0이며, 특히 바람직하게는 10.0이다. Mw/Mn이 30.0을 초과하면, 공중합 고무의 가공 특성이 악화되는 경향이 있는 외, 겔이 발생하는 경향이 있다.
- [0121] 본 발명의 변성 비닐 방향족 공중합체는 톨루엔, 크실렌, 테트라히드로푸란, 디클로로에탄 또는 클로로포름으로부터 선택되는 용제에 가용이지만, 유리하게는 상기 용제 중 어느 것에도 가용이다. 본 발명의 변성 비닐 방향족 공중합체가 다관능 변성이기 때문에, 디비닐벤젠으로부터 유래되는 구조 단위(a)의 95몰% 이상이 상기 식 (1)로 나타내어지는 가교 구조 단위(a1)인 것임과 동시에, 용제에 가용이기 위해서는, 활성종과 디비닐벤젠의 비닐기가 특정 비율의 범위 내에 있는 것이 필요하다. 그리고, 용제 100g에 50g 이상 용해하는 것이 좋다. 보다 바람직하게는 80g 이상 용해하는 것이다.
- [0122] 얻어지는 본 발명의 변성 비닐 방향족 공중합체는, 반응성의, 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 가지므로, 단독으로 성형, 경화시켜도 좋지만, 다른 중합성 수지를 관능기 변성 및 고분자량의 다분기 성분 합성에 이용하는 것이 좋다. 특히, 본 발명의 변성 비닐 방향족 공중합체는, 공역 디엔 화합물 단독, 및/또는 공역 디엔 화합물과 다른 단량체와 공중합시킨 공역 디엔계 공중합체(고무)를 얻을 때에, 관능기 변성 및 고분자량의 다분기 성분 합성을 위해 사용된다.
- [0123] 원료로서 본 발명의 다관능 비닐 방향족 공중합체(A)와, 1) 공역 디엔 화합물(B), 또는 2) 공역 디엔 화합물(B) 및 방향족 비닐 화합물(C)을 공중합시킴으로써, 본 발명의 변성 비닐 방향족 공중합체에 의거하는 분기 고분자형 변성기(A)를 갖는 변성 공역 디엔계 공중합체가 얻어진다. 방향족 비닐 화합물(C)을 사용하지 않는 경우에는, 부타디엔 고무나 이소프렌 고무와 같은 변성 디엔계 고무를 얻을 수 있고, 방향족 비닐 화합물(C)을 사용함으로써, 변성 SBR과 같은 변성 공역 디엔계 공중합체를 얻을 수 있다. 이들 변성 공역 디엔계 공중합체는 고무의 특성을 나타내므로, 변성 공중합체 고무라고도 한다.
- [0124] 본 발명의 변성 공역 디엔계 공중합체를 얻는 중합 공정은, 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리토류 금속 화합물을 중합 개시제로서 사용하고, 공역 디엔 화합물(B)을 중합, 또는 공역 디엔 화합물(B) 및 방향족 비닐 화합물(C)을 공중합해서, 활성 말단을 갖는 공역 디엔계 공중합체를 얻는 중합 공정과, 상기 변성 비닐 방향족 공중합체에 의거하는 분기 고분자형 변성기(A)를 도입하는 말단 변성 공정으로 이루어져 있다.
- [0125] 공역 디엔 화합물(B)로서는, 예를 들면 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-헥사디엔 등을 들 수 있다. 이들 중에서 1,3-부타디엔, 이소프렌이 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다.
- [0126] 방향족 비닐 화합물(C)로서는 스티렌, α -메틸스티렌, 1-비닐나프탈렌, 3-비닐톨루엔, 에틸비닐벤젠, 비닐크실

렌, 4-시클로헥실스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, tert-부톡시디메틸시릴스티렌 및 이소프로폭시디메틸시릴스티렌 등을, 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있지만, 이들 중에서는, 특히 스티렌이 바람직하다.

- [0127] 공역 디엔 화합물(B)로서 1,3-부타디엔을 사용하고, 방향족 비닐 화합물로서 스티렌을 사용하는 경우에는, 소위 스티렌-부타디엔 고무(SBR)가 얻어진다. 또한, 방향족 비닐 화합물로서 스티렌을 사용하지 않는 경우에, 공역 디엔 화합물(B)로서 1,3-부타디엔을 사용하는 경우에는, 소위 부타디엔 고무(BR)가 얻어진다. 공역 디엔 화합물(B)로서 이소프렌을 사용하고, 방향족 비닐 화합물(C)의 구조 단위가 없는 경우에는, 이소프렌 고무(IR)가 된다. 그 중에서도 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 구조를 가지면 내마모성, 내열성, 내노화성이 우수하여, 특히 바람직하다.
- [0128] 본 발명의 변성 공역 디엔계 공중합체의 제조 방법에 있어서, 중합 공정 및 말단 변성 공정은, 상술한 변성 비닐 방향족 공중합체의 중합 공정 및 말단 변성 공정과 마찬가지로 행할 수 있다. 중합 공정에서 사용하는 중합 개시제, 말단 변성 공정에서 사용하는 관능기를 갖는 화합물도, 상술한 중합 개시제나 관능기를 갖는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0129] 이 중합은, 공역 디엔 화합물(B)의 중합 또는 공중합은, 불활성 용매 중에서 용액 중합에 의해 행하는 것이 바람직하다. 중합 용매로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 포화 탄화수소, 방향족 탄화수소 등의 탄화수소계 용매가 사용된다. 구체적으로는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 데칼린 등의 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소 및 그들의 혼합물로 이루어지는 탄화수소계 용매를 들 수 있다.
- [0130] 상술한 공역 디엔계 화합물 및 중합 용매는, 각각 단독으로 또는 이들의 혼합액을, 유기 금속 화합물을 사용해서 처리해두는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 공역 디엔 화합물이나 중합 용매에 포함되어 있는 알라민이나 아세틸렌류를 처리할 수 있다. 그 결과, 고농도의 활성 말단을 갖는 중합체가 얻어지게 되고, 높은 변성률을 달성할 수 있게 된다.
- [0131] 공역 디엔 화합물(B) 또는, 공역 디엔 화합물(B)과 방향족 비닐 화합물(C)을 공중합할 때의 중합 온도는 리빙 음이온 중합이 진행되는 온도이면, 특별히 한정되지 않지만, 생산성의 관점에서부터 0℃ 이상인 것이 바람직하고, 중합 종료 후의 활성 말단에 대한, 본 발명의 상기 식 (2) 및/또는 식 (3)으로 나타내어지는 실란계 관능기로 이루어지는 구조 단위(c)를 갖는 변성 비닐 방향족계 공중합체의 반응량을 충분히 확보하는 관점에서부터, 120℃ 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 50~100℃이다.
- [0132] 공역 디엔 화합물(B) 또는, 공역 디엔 화합물(B)과 방향족 비닐 화합물(C)을 공중합할 때의 중합 양식으로서, 특별히 한정되지 않지만, 회분식(「배치식」이라고도 한다), 연속식 등의 중합 양식으로 행할 수 있다. 연속식에 있어서는, 1개 또는 2개 이상의 연결된 반응기를 사용할 수 있다. 반응기는, 교반기가 부착된 조형, 관형 등인 것이 사용된다. 회분식에서는, 얻어지는 중합체의 분자량 분포가 일반적으로 좁고, Mw/Mn에서는 1.0 이상, 1.8 미만인 것이 쉽다. 또한, 연속식에서는 일반적으로 분자량 분포가 넓고, Mw/Mn에서는 1.8 이상, 3 이하가 되기 쉽다.
- [0133] 본 발명의 변성 공역 디엔계 공중합체의 제조 방법에 있어서는, 중합 공정 및 말단 변성 공정을 거친 후, 얻어진 변성 공역 디엔계 공중합체에 대해서, 추가로 주쇄 변성 공정에 의해 주쇄를 변성할 수도 있다.
- [0134] 주쇄 변성 공정은, 상기 말단이 변성된 변성 공역 디엔계 중합체의 주쇄의 비닐기와, 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 규소 화합물, 또는 아미노기, 알콕시실릴기, 또는 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 형성하는 규소 화합물을 히드로실릴화 반응시킴으로써, 주쇄를 변성하는 공정이다. 이 공정은, 중합 개시제를 사용하는 경우도, 상기 다관능 개시제를 사용하는 경우도 마찬가지로 가능하다.
- [0135] 히드로실릴화 반응은, 유기 용제 용액 중 또는 중합체 그대로(용제가 없는 상태) 혼련기 중에서 행할 수 있다. 구체적으로는, 상기 관능기를 갖는 히드로실란 화합물 등의 규소 화합물을 촉매 존재하에 반응시키고, 공역 디엔계 공중합체의 주쇄의 비닐기의 변성을 행할 수 있다. 용액 중합에 있어서의 중합 공정 후에, 추가로 상술한 바와 같이 중합체의 말단부를 변성한 중합체 용액을 그대로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0136] 관능기를 갖는 규소 변성기를 도입하는 규소 화합물로서는, 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는 히드로실란 화합물을 들 수 있다. 이와 같은 히드로실란 화합물로서는, 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 히드로실란 화합물이면 어느 것이어도 좋다. 그 중에서도, 바람직하게는 일반식 $\text{HSiR}'\text{'3-nXn}$, (R'은 특별히 한정되지 않지만, 탄소수 1~20

의 탄화수소기를 나타내고, X는 아미노기, 알콕시기, 수산기 또는 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 탄화수소 또는 오르가노실란 화합물기를 나타내고, n은 1~3이다)으로 나타내어지는 히드로실란 화합물을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 n이 1이며, 또한 바람직하게는 R''이 탄소수 1~3의 탄화수소를 나타낸다. 히드로실란 화합물이 이와 같은 구성을 갖고 있을 경우, 히드로실릴화 반응의 수율이 높다.

- [0137] 또한, 관능기를 갖는 규소 변성기를 도입하는 규소 화합물로서는, 히드로실란화 반응 후에 가수 분해 등을 행함으로써 아미노기(1치환 아미노기, 2치환 아미노기), 알콕시실릴기, 또는 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 형성하는 규소 화합물이어도 좋다. 이와 같은 규소 화합물로서는, 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는 가수 분해 등을 행함으로써 아미노기, 알콕시실릴기, 또는 수산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 형성하는 관능기를 갖는 히드로실란 화합물을 들 수 있다. 더 구체적으로는 보호화 1치환 아미노기, 보호화 2치환 아미노기, 보호화 수산기 등을 갖는 히드로실란 화합물을 들 수 있다. 여기에서, 「보호화 수산기」란, 예를 들면 수산기의 수소를 트리메틸실릴기로 치환한 것을 들 수 있다.
- [0138] 알콕시기를 갖는 규소 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 디메틸모노메톡시실란, 디메틸모노에톡시실란, 디메틸모노프로폭시실란, 디메틸모노부톡시실란, 메틸디메톡시실란, 메틸디에톡시실란, 메틸디프로폭시실란, 에틸디에톡시실란, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란 등, 분자 중에 H-Si기 및 알콕시실릴기를 갖는 오르가노실록산 화합물을 들 수 있다.
- [0139] 2치환 아미노기를 갖는 규소 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 디메틸아미노디메틸실란, 디에틸아미노디메틸실란, 디에틸아미노디에틸실란, 3-디에틸아미노프로필디메틸실란, 4-디메틸아미노부틸디메틸실란, 6-디에틸아미노헥실디메틸실란을 들 수 있다.
- [0140] 보호화 1치환 아미노기를 갖는 규소 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 N-메틸-N-트리메틸실릴아미노디메틸실란, N-에틸-N-트리메틸실릴아미노디에틸실란을 들 수 있다.
- [0141] 보호화 2치환 아미노기를 갖는 규소 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 N,N-비스트리메틸실릴아미노디메틸실란, N,N-비스트리메틸실릴아미노디에틸실란을 들 수 있다.
- [0142] 보호화 수산기를 갖는 규소 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 디메틸트리메틸실릴옥시실란, 디에틸트리메틸실릴옥시실란, 디부틸트리메틸실릴옥시실란을 들 수 있다.
- [0143] 가수 분해에 의해 수산기를 형성하는 규소 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 디메틸모노메톡시실란, 디메틸모노에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란 등의 알콕시실란 화합물; 디메틸글리디딜실란, 디에틸글리디딜실란 등의 에폭시기를 갖는 실란 화합물을 들 수 있다.
- [0144] 말단 변성된 부타디엔계 중합체의 주쇄의 비닐기를 변성할 때, 반응하는 히드로실란 화합물의 양은 목적에 따라 임의이지만, 바람직하게는 부타디엔계 중합체의 주쇄 1몰에 대해서 1~10몰이다. 주쇄 1몰에 대해서 1~10몰을 변성함으로써, 후술하는 바와 같이, 변성 부타디엔계 중합체와, 실리카를 혼합해서 수지 조성물을 얻을 때, 양호한 친화성이 얻어지고, 가공성이 우수한 것이 된다. 보다 바람직하게는, 주쇄 1몰에 대해서 2~5몰이다.
- [0145] 히드로실릴화 반응을 행할 때에는, 소정의 촉매를 사용해도 좋다. 촉매로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 백금 또는 백금 함유 촉매가 주로 사용된다. 바람직하게는, 균일계 백금 촉매가 적합하게 사용되고, 예를 들면 염화백금산 용액(즉, Speier 촉매), Pt₂(디비닐테트라메틸디실록산)₃ 용액(즉, Karstedt 촉매), 디클로로(*n*-4-시클로-1,5-디엔)Pt(II) 등이 있다. 반응에 사용하는 백금 촉매의 양은, 바람직하게는 히드로실란 화합물 당 0.01~10mmol/mol, 보다 바람직하게는 0.1~1mmol/mol이다.
- [0146] 그 외, 히드로실릴화 반응을 행할 때에 사용하는 촉매로서는, 예를 들면 Ti, Zr, Hf, Ni, Co, Ru, Rh 중 어느 하나를 포함하는 메탈로센 화합물을 들 수 있고, 특히 티타노센 화합물과 유기 리튬 또는 유기 알루미늄의 반응물이 적합하다.
- [0147] 히드로실릴화 반응은 바람직하게는 20~150℃의 범위에서 행하고, 보다 바람직하게는 50~120℃의 범위에서 행한다. 이 범위에서는 적당한 반응 시간으로 실시 가능하며, 겔화 등의 부반응이 적고, 실용적이다. 또한, 중합 용액을 그대로 사용하고, 말단 변성 반응에 계속해서 히드로실릴화 반응을 행하는 경우에는, 중합 온도와 동일한 온도에서 행할 수 있다. 용액 상태에서는, 반응 시간은 10분~5시간이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30분~2시간의 범위이다.

- [0148] 본 발명의 변성 공역 디엔계 공중합체의 중량 평균 분자량(폴리스티렌 환산)은, 가공성이나 물성을 고려해서 10만~200만이 바람직하고, 15만~100만이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량은, 폴리스티렌계 겔을 충전제로 한 컬럼을 사용한 GPC를 사용해서 크로마토그램을 측정하고, 표준 폴리스티렌을 사용한 검량선에 의해 구할 수 있다.
- [0149] 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 얻어지는 미분 분자량 분포 곡선에 있어서, 전체 면적을 100%로 한 경우에, 가장 저분자량측의 피크의 3배 이상(3Mp 이상)의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는 영역의 면적이 10% 이상인 것이 좋다. 보다 바람직하게는 20면적% 이상이다. 특히 바람직하게는 25~80면적%이다.
- [0150] 본 발명의 변성 공역 디엔계 공중합체는, 변성 비닐 방향족계 공중합체로부터 유래되는 구조 단위(A1)를 0.001~6중량%, 공역 디엔 화합물로부터 유래되는 구조 단위(B1)를 29~99.999중량% 및 방향족 비닐 화합물로부터 유래되는 구조 단위(C1)를 0~70중량% 함유하면 좋다.
- [0151] 변성 비닐 방향족계 공중합체(A)로부터 유래되는 구조 단위(A1)는, 바람직하게는 0.001~5중량%, 보다 바람직하게는 0.005~5중량%, 더 바람직하게는 0.01~5중량%, 최적으로는 0.001~1중량%이다. 공역 디엔 화합물(B)로부터 유래되는 구조 단위(B1)는 29~99.999중량%이며, 바람직하게는 80~99.999중량%이며, 보다 바람직하게는 90~99.995중량%, 더 바람직하게는 95~99.99중량%이다.
- [0152] 방향족 비닐 화합물(C)을 사용하는 경우에는, 구조 단위(A1)는 상기와 동일한 범위이며, 구조 단위(B1)는 30~97.999중량%, 바람직하게는 45~94.995중량%이며, 더 바람직하게는 55~89.99중량%이다. 방향족 비닐 화합물(C)로부터 유래되는 구조 단위(C1)는 2~50중량%, 바람직하게는 5~45중량%이며, 더 바람직하게는 10~40중량%이다.
- [0153] 변성 공역 디엔계 공중합체의 마이크로 구조(시스, 트랜스, 비닐 결합량)는 극성 화합물 등의 사용에 따라 임의로 바꿀 수 있지만, 말단이 변성되기 전의 상태에 있어서, 공역 디엔 단위 중에 차지하는 비닐 결합(1,2-결합)의 함유량은 10~80몰%가 바람직하다. 본 발명의 변성 공역 디엔계 공중합체를 후술하는 수지 조성물로 하고, 추가로 이것을 가교시켜서 자동차 타이어로서 사용할 경우, 구름 저항 성능과 내마모성을 고도로 밸런스시키기 위해서는 20~75몰%가 바람직하고, 25~75몰%가 보다 바람직하고, 25~70몰%가 더 바람직하다. 최적으로는 25~45몰%이다. 이때, 공역 디엔 결합 단위 중에 차지하는 시스 결합과 트랜스 결합의 질량비는, 시스 결합/트랜스 결합=1/1.1~1.5가 바람직하다.
- [0154] 상술한 중합 방법에 의해 얻어지는 변성 공역 디엔계 공중합체의 중합체 용액에, 필요에 따라 반응 정지제를 첨가해도 좋다. 반응 정지제로서는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알코올류; 스테아르산, 라우린산, 옥탄산 등의 유기산; 물 등을 사용할 수 있다.
- [0155] 변성 공역 디엔계 공중합체의 중합 반응을 행한 후, 필요에 따라 중합체에 포함되는 금속류를 탈재해도 좋다. 탈재의 방법으로는, 예를 들면 물, 유기산, 무기산, 과산화수소 등의 산화제 등을 중합체 용액에 접촉시켜서 금속류를 추출하고, 그 후 수층을 분리하는 방법이 사용된다.
- [0156] 상술한 바와 같이 해서 얻어진 변성 공역 디엔계 중합체는, 용액으로서 얻어질 경우, 필요에 따라 산화 방지제, 첨가제를 첨가한 후, 통상의 방법으로 용매의 제거, 건조를 행할 수 있다. 이것에 따라 후술하는 수지 조성물의 원료로 할 수 있다. 구체적으로는 스팀 스트리핑 및 탈수 건조에 의한 방법, 드럼 드라이어, 플래싱 및 벤트 압출기에 의한 직탈법 등이다.
- [0157] 산화 방지제로서는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 것을 사용할 수 있다. 산화 방지제로서는 페놀계 안정제, 인계 안정제, 황계 안정제 등을 들 수 있다. 구체적으로 예시를 행하면, 예를 들면 2,6-디-tert-부틸-4-히드록시톨루엔(BHT), n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3'5'-디-tert-부틸페놀)프로피오네이트, 2-메틸-4,6-비스[(옥틸티오)메틸]페놀 등의 산화 방지제가 바람직하다.
- [0158] 필요에 따라, 첨가제로서, 이온성 물질을 제거, 또는 중화하기 위해 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올을 첨가하거나, 스테아르산, 올레산, 미리스틴산, 라우린산, 데칸산, 시트르산, 말산 등의 카르복실산, 무기산 수용액, 탄산 가스 등을 첨가하거나 해도 좋다.
- [0159] 본 발명의 수지 조성물은, 변성 공역 디엔계 중합체를 20질량부 이상 포함하는 원료 고무 100질량부와, 필러 5~200질량부를 함유한다.
- [0160] 원료 고무 100질량부 중의 변성 공역 디엔계 중합체 함유량은 20질량부 이상이며, 바람직하게는 40질량부 이상, 보다 바람직하게는 50질량부 이상, 더 바람직하게는 60질량부 이상이다. 20질량부 이상이면, 본 발명의 목적으

로 하는 필러 분산성이 우수하고, 본 실시예의 수지 조성물을 가황화 조성물로 한 경우, 인장 특성, 점탄성 특성 등의 성능이 우수하고, 타이어용의 재료로서 사용한 경우, 상기 타이어에 있어서 우수한 연비 성능, 그립 성능, 내마모성, 강성이 얻어진다. 또한, 상기 변성 공역 디엔계 중합체의 함유량은, 바람직하게는 90질량부 이하, 보다 바람직하게는 80질량부 이하이다. 90질량부 이하로 함으로써, 본 발명의 미가황의 수지 조성물의 무니 점도를 내려 가공성이 향상된다.

- [0161] 변성 공역 디엔계 중합체 이외의 원료 고무로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 공역 디엔계 중합체 또는 그 수소 첨가물, 공역 디엔계 화합물과 비닐 방향족 화합물의 랜덤 공중합체 또는 그 수소 첨가물, 공역 디엔계 화합물과 비닐 방향족 화합물의 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물, 그 외의 공역 디엔계 공중합체 또는 그 수소 첨가물, 비디엔계 중합체, 천연 고무 등을 들 수 있다.
- [0162] 공역 디엔계 중합체 또는 그 수소 첨가물의 구체예로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 부타디엔 고무 또는 그 수소 첨가물, 이소프렌 고무 또는 그 수소 첨가물 등을 들 수 있다.
- [0163] 공역 디엔계 화합물과 비닐 방향족 화합물의 랜덤 공중합체 또는 그 수소 첨가물의 구체예로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 스티렌-부타디엔 공중합 고무 또는 그 수소 첨가물을 들 수 있다.
- [0164] 공역 디엔계 화합물과 비닐 방향족 화합물의 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물의 구체예로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물, 스티렌-이소프렌 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물 등의 스티렌계 엘라스토머를 들 수 있다.
- [0165] 그 외의 공역 디엔계 공중합체 또는 그 수소 첨가물의 구체예로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 또는 그 수소 첨가물 등을 들 수 있다.
- [0166] 비디엔계 중합체로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 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, 염소화폴리에틸렌 고무, 에피클로로히드린 고무, α , β -불포화니트릴-아크릴산 에스테르-공역 디엔 공중합 고무, 우레탄 고무, 다황화고무 등을 들 수 있다.
- [0167] 본 발명에 있어서, 변성 공역 디엔계 중합체가 변성 스티렌-부타디엔 고무인 경우에는 다른 고무로서는 폴리부타디엔이 바람직하다. 또한, 변성 부타디엔계 중합체가 변성 폴리부타디엔인 경우에는 다른 고무로서는 천연 고무 또는 폴리이소프렌 고무가 바람직하다.
- [0168] 상술한 각종 고무상 중합체의 중량 평균 분자량은, 성능과 가공 특성의 밸런스의 관점으로부터 2,000~2,000,000인 것이 바람직하고, 5,000~1,500,000인 것이 보다 바람직하다. 또한, 저분자량의, 소위 액상 고무를 사용할 수도 있다. 이들 고무상 중합체는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 여기에서 말하는 중량 평균 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 얻어지는 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)이다.
- [0169] 원료 고무에 대해서 필러의 사용량은, 필러를 많이 사용하면 경도, 모듈러스가 상승하고, 용도에 따라 소망의 물성이 되도록 조정된다. 이 범위 내이면 필러의 분산이 좋고 가공성이 좋다. 타이어 용도에서는 바람직하게는, 필러는 5~150질량부이며, 신발 용도에서는, 바람직하게는 30~200질량부이다. 본 실시예의 범위에서는, 부드러운 것부터 단단한 것까지 넓게 대응 가능하다.
- [0170] 본 발명의 수지 조성물에서는, 원료 고무 100질량부에 대해서 실리카계 무기 충전제, 금속 산화물, 금속 수산화물 및 카본 블랙으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 보강성 충전제를 0.5~200질량부 포함한다.
- [0171] 수지 조성물에 함유되는 실리카계 무기 충전제로서는, SiO₂ 또는 규산염을 구성 단위의 주성분으로 하는 고체 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 여기에서, 주성분이란, 전체의 50질량% 이상을 차지하는 성분을 의미하고, 바람직하게는 70질량% 이상을 차지하는 성분이며, 보다 바람직하게는 90질량% 이상을 차지하는 성분이다.
- [0172] 실리카계 무기 충전제의 구체예로서는 실리카, 클레이, 탭크, 마이카, 규조토, 규회석, 몬모릴로나이트, 제올라이트, 유리 섬유 등의 무기 섬유상 물질 등을 들 수 있다. 실리카계 무기 충전제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다. 또한, 표면을 소수화한 실리카계 무기 충전제, 실리카계 무기 충전제와 실리카계 이외의 무기 충전제의 혼합물도 사용할 수 있다. 이들 중에서, 실리카 및 유리 섬유가 바람직하고, 실리카가 보다 바람직하다.

- [0173] 실리카로서는 건식 실리카, 습식 실리카, 합성 규산염 실리카 등을 사용할 수 있지만, 그들 중에서도, 파괴 특성의 개량과 웨트 스킨 저항 성능의 양립이 보다 우수한 점으로부터, 습식 실리카가 바람직하다.
- [0174] 실리카로서는, BET 비표면적이 50~500m²/g인 실리카가 사용된다. 이와 같은 실리카를 배합함으로써 우수한 저연비성, 내마모성, 웨트 스킨 성능 및 조종 안정성이 얻어진다.
- [0175] 그 외, 높은 비표면적의 실리카, 즉 미입경 실리카를 사용해도 잘 분산시키는 것이 가능하다. 미입경 실리카로서는, CTAB(세틸트리메틸암모늄브로마이드) 비표면적이 180m²/g 이상, BET 비표면적이 185m²/g 이상인 실리카를 함유할 수 있다. 평균 1차 입자 지름은, 예를 들면 25nm 이하이다. 이와 같은 미입경 실리카를 배합함으로써, 본 실시예의 수지 조성물에 있어서 우수한 저연비성, 내마모성, 웨트 스킨 성능 및 조종 안정성이 얻어진다.
- [0176] 미입경 실리카의 애그리게이트 사이즈는, 특별히 제한되지 않고, 30nm 이상으로 할 수 있고, 이와 같은 애그리게이트 사이즈를 가짐으로써, 양호한 분산성을 가지면서 우수한 보강성, 저연비성, 내마모성, 웨트 스킨 성능 및 조종 안정성을 부여할 수 있다. 애그리게이트 사이즈는, 응집체 지름 또는 최대 빈도 스토크스 상당 지름이라고도 불리고 있는 것이며, 복수의 1차 입자가 연속해서 구성되는 실리카의 응집체를 하나의 입자로 간주한 경우의 입자 지름에 상당하는 것이다. 애그리게이트 사이즈는, 예를 들면 BI-XDC(Brookhaven Instruments Corporation제) 등의 디스크 원심 침강식 입도 분포 측정 장치를 사용해서 측정할 수 있다. 구체적으로는 일본 특허공개 2011-132307에 기재되어 있는 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0177] 미입경 실리카의 평균 1차 입자 지름은, 특별히 제한되지 않고, 바람직하게는 25nm 이하이다.
- [0178] 본 발명의 수지 조성물에 있어서의, 상기 미입경 실리카의 배합량은, 특별히 제한되지 않고, 고무 성분 100질량부에 대해서 바람직하게는 5질량부 이상, 보다 바람직하게는 15질량부 이상, 더 바람직하게는 20질량부 이상, 또한 보다 바람직하게는 25질량부 이상, 보다 더 바람직하게는 30질량부 이상이다. 5질량부 이상이면, 상기 미립자 실리카를 배합한 효과가 충분히 얻어진다. 상기 미입경 실리카의 배합량은 200질량부 이하, 바람직하게는 100질량부 이하, 보다 바람직하게는 80질량부 이하, 더 바람직하게는 60질량부 이하, 또한 보다 바람직하게는 55질량부 이하이다. 200질량부 이하이면, 실질상 양호한 가공성이 얻어진다.
- [0179] 본 발명의 수지 조성물은, 바람직하게는, 추가로 보강성 충전제로서 BET 비표면적 185m²/g 미만의 실리카 또는 카본 블랙을 5~100질량부 포함하는 상기 수지 조성물이다.
- [0180] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, 추가로 보강성 충전제로서 BET법 질소 흡착 비표면적(N₂SA)이 185m²/g 미만인 실리카가 바람직하게 사용되고, 더 바람직하게는 150m²/g 미만의 실리카가 사용되고, 바람직하게는 50m²/g 이상이 사용된다. 이 범위에 있어서 보강성과 분산성의 밸런스가 좋다. 또한, 용도에 따라, 적합한 입경인 것이 사용된다.
- [0181] 카본 블랙로서는, ASTM에 의한 고무용 카본 블랙의 분류로부터 N110, N220, N330, N339, N550, N660 등이 있으며, 용도에 따라 선택된다. 카본 블랙을 병용함으로써, 보강성을 높일 수 있음과 아울러, 타이어 트레드 용도에 사용한 경우에 있어서 드라이 그립 성능을 향상시킬 수 있다. 카본 블랙은 BET법 질소 흡착 비표면적(N₂SA)이, 바람직하게는 185m²/g 미만인 것이 사용되고, 바람직하게는 30m²/g 이상이며, 보다 바람직하게는 50~130m²/g의 범위이다. 이 범위에 있어서 보강성과 분산성의 밸런스가 좋다. 타이어 트레드 용도에 사용한 경우에 있어서 더 바람직하게는 N220, N330, N339이다.
- [0182] 또한, 본 발명의 수지 조성물에 있어서, 상술한 실리카 외, 또 다른 보강성 충전제를 사용할 수 있다. 다른 보강성 충전제로서는, 특별히 제한되지 않지만, 보강성 충전제로서의 금속 산화물은, 화학식 M_xO_y(M은 금속 원자를 나타내고, x, y는 각각 1~6의 정수를 나타낸다)를 구성의 주성분으로 하는 고체 입자인 것이 바람직하다. 여기에서, 주성분이란, 전체의 50질량% 이상을 차지하는 성분을 의미하고, 바람직하게는 70질량% 이상을 차지하는 성분이며, 보다 바람직하게는 90질량% 이상을 차지하는 성분이다.
- [0183] 금속 산화물로서는, 예를 들면 알루미늄, 산화티탄, 산화마그네슘, 산화아연 등을 사용할 수 있다.
- [0184] 보강성 충전제로서의 금속 수산화물로서는, 예를 들면 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화지르코늄 등을 들 수 있다.
- [0185] 상기 그 외의 보강성 충전제로서의 금속 산화물이나 금속 수산화물은, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다. 또한, 이들 이외의 무기 충전제와의 혼합물도 사용할 수 있다.
- [0186] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, 실란 커플링제를 사용해도 좋다. 실란 커플링제로서는, 특별히 제한되지 않

지만, 예를 들면 분자 중에 실리카 친화부와 폴리머 친화부의 양방을 갖는 화합물이며, 예를 들면 술피드계 화합물, 메르캅토계 화합물, 비닐계 화합물, 아미노계 화합물, 글리시독시계 화합물, 니트로계 화합물, 클로로계 화합물 등을 들 수 있다.

- [0187] 술피드계 화합물로서는, 예를 들면 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술피드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라술피드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라술피드, 비스(2-트리메톡시실릴에틸)테트라술피드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리술피드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)트리술피드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디술피드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)디술피드, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술피드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술피드, 2-트리메톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술피드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸테트라술피드, 3-트리에톡시실릴프로필벤조티아졸테트라술피드, 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술피드, 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술피드, 3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0188] 메르캅토계 화합물로서는, 예를 들면 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 2-메르캅토에틸트리메톡시실란, 2-메르캅토에틸트리에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0189] 비닐계 화합물로서는, 예를 들면 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0190] 아미노계 화합물로서는, 예를 들면 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0191] 글리시독시계 화합물로서는, 예를 들면 γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0192] 니트로계 화합물로서는, 예를 들면 3-니트로프로필트리메톡시실란, 3-니트로프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0193] 클로로계 화합물로서는, 예를 들면 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란, 2-클로로에틸트리메톡시실란, 2-클로로에틸트리에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0194] 그 외의 화합물로서는, 예를 들면 옥틸트리에톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 헥사데실트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0195] 이들 실란 커플링제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 이들 실란 커플링제 중에서도, 보강 효과가 큰 관점으로 부터, 술피드계 화합물 및 메르캅토계 화합물 등의 황을 함유하는 실란 커플링제가 바람직하고, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디술피드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술피드, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란이 보다 바람직하다.
- [0196] 실란 커플링제의 배합량은, 실리카 100질량부에 대해서 1~20질량부, 바람직하게는 2~15질량부이다. 실란 커플링제를 이 범위에서 배합하면, 실리카의 분산성이 보다 개선되고, 가공성이 좋아지고, 추가로 내마모성이 향상되는 등 가황 고무의 성능이 개량된다.
- [0197] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, 가소제를 사용함으로써 경도, 모듈러스의 조정은 가능하다. 가소제로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 상기 신전유와 동일한 오일이 사용 가능하며, 그것 외에, 여러 가지의 천연물 오일, 합성 오일, 저분자량 중합체 등을 사용할 수 있다. 또한, 공지의 가공 조제를 사용할 수 있다.
- [0198] 본 발명의 수지 조성물은 가황제(가교제), 배합제 등을 추가하여, 가교 처리를 추가로 실시한 수지 조성물로 해도 좋다. 이와 같은 가교제로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 황계 가황제, 유기 과산화물 등이 사용된다.
- [0199] 황계 가황제로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 황, 모르폴린디술피드 등이 사용되고, 유기 과산화물로서는, 예를 들면 벤조일퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, t-부틸쿠밀퍼옥사이드, 쿠벤하이드로퍼옥사이드 등이 사용된다.
- [0200] 가황제의 사용량은, 특별히 한정되지 않지만, 공역 디엔계 공중합체 100질량부에 대해서, 0.01~20질량부인 것이 바람직하고, 0.1~15질량부가 보다 바람직하다. 가황 방법으로서, 종래 공지의 방법을 적용할 수 있고, 가황 온도는, 예를 들면 120℃~200℃인 것이 바람직하고, 140℃~180℃가 보다 바람직하다.
- [0201] 필요에 따라, 가황 촉진제 또는 가황 조제를 배합해도 좋고, 가황 촉진제로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를

들면 슐펜아미드계, 티아졸계, 티우람계, 티오우레아계, 구아디닌계, 디티오카르바민산계, 알데히드-아민계 또는 알데히드-암모니아계, 이미다졸린계, 혹은 크산테이트계 가황 촉진제 중 적어도 1개를 함유하는 것을 사용할 수 있다.

- [0202] 또한, 필요에 따라 가황 조제를 배합해도 좋고, 가황 조제로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 산화아연, 스테아르산 등을 사용할 수 있다. 또한, 노화 방지제를 사용할 수 있다.
- [0203] 본 발명의 수지 조성물은, 상기 각 성분을 혼합함으로써 제조할 수 있다.
- [0204] 변성 공역 디엔계 공중합체와, 실리카계 무기 충전제, 금속 산화물, 금속 수산화물 및 카본 블랙으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 보강성 충전제, 및 소망에 따라 실란 커플링제를 혼합하는 방법에 대해서는, 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면 오픈 롤, 반바리 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 방법 등을 들 수 있다. 이들 중 롤, 반바리 믹서, 니더, 압출기에 의한 용융 혼련법이 생산성, 양호 혼련성의 관점으로부터 바람직하다. 또한, 고무 성분과 각종 배합제를 한번에 혼련하는 방법, 복수의 회수로 나누어 혼합하는 방법 중 어느 것이나 적용 가능하다.
- [0205] 본 발명에 있어서, 충전제 표면의 폴리머 농축층의 정도에 대해서는, 변성 공역 디엔계 중합체의 25℃에 있어서의 바운드 리버량(바운드 리버 생성 능력)으로 나타낼 수 있다. 상술한 혼련 종료 후의 수지 조성물 중의 바운드 리버량은, 내마모성 및 파괴 강도의 개선의 관점으로부터 15질량% 이상이 바람직하고, 20질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0206] 수지 조성물은, 가황제에 의해 가황 처리를 실시한 가황 조성물로 해도 좋다. 가황제로서는, 예를 들면 유기 과산화물 및 아조 화합물 등의 라디칼 발생제, 옥심 화합물, 니트로소 화합물, 폴리아민 화합물, 황, 황 화합물을 사용할 수 있다. 황 화합물에는 1염화황, 2염화황, 디설피드 화합물, 고분자 다황 화합물 등이 포함된다.
- [0207] 가황 시에는, 필요에 따라 가황 촉진제를 사용해도 좋다. 가황 촉진제로서는 종래 공지의 재료를 사용할 수 있고, 예를 들면 슐펜아미드계, 구아디닌계, 티우람계, 알데히드-아민계, 알데히드-암모니아계, 티아졸계, 티오요소계, 디티오카바메이트계 등의 가황 촉진제를 들 수 있다. 가황 조제로서는 아연화, 스테아르산 등을 사용할 수 있다.
- [0208] 본 발명태의 수지 조성물에는, 가공성의 개량을 도모하기 위해, 고무용 연화제를 배합해도 좋다. 고무용 연화제로서는 광물유, 액상 혹은 저분자량의 합성 연화제가 적합하다.
- [0209] 고무의 연화, 증용(增容), 가공성의 개량을 도모하기 위해 사용되는 프로세스 오일 또는 익스텐더 오일이라고 불리는 광물유계 고무용 연화제는 방향족환, 나프텐환, 및 파라핀쇄의 혼합물이며, 파라핀쇄의 탄소수가 전체 탄소 중 50% 이상을 차지하는 것이 파라핀계라고 불리고, 나프텐환 탄소수가 30~45%인 것이 나프텐계, 방향족 탄소수가 30%를 초과하는 것이 방향족계라고 불리고 있다. 본 실시예에 있어서 사용하는 고무용 연화제로서는, 나프텐계 및/또는 파라핀계인 것이 바람직하다.
- [0210] 고무용 연화제의 배합량은, 특별히 한정되지 않지만, 공역 디엔계 공중합체 100질량부에 대해서 10~80질량부인 것이 바람직하고, 20~50질량부가 보다 바람직하다.
- [0211] 본 발명의 수지 조성물에는, 본 실시예의 목적을 손상하지 않는 범위 내에서, 상술한 이외의 연화제나 충전제, 추가로 내열 안정제, 대전 방지제, 내후 안정제, 노화 방지제, 착색제, 활제 등의 각종 첨가제를 사용해도 좋다. 충전제로서는, 구체적으로는 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 황산 알루미늄, 황산 바륨 등을 들 수 있다.
- [0212] 목적으로 하는 제품의 경도나 유동성을 조절하기 위해, 필요에 따라 배합하는 연화제로서는, 예를 들면 유동 파라핀, 피마자유, 아마씨유 등을 들 수 있다. 내열 안정제, 대전 방지제, 내후 안정제, 노화 방지제, 착색제, 활제로서는 공지의 재료를 적용할 수 있다.
- [0213] 본 발명의 수지 가교물은, 수지 조성물을 가교 처리함으로써 얻어진다. 예를 들면 타이어는, 수지 조성물을 타이어의 형상(예를 들면, 트레드 형상)에 따라 압출 가공해서 성형하고, 이것을 가황기 중에서 가열 가압함으로써 트레드를 제조하고, 이 트레드와 다른 부품을 조립함으로써, 목적으로 하는 타이어를 제조할 수 있다.
- [0214] 본 발명의 수지 조성물은, 수지 가교물로 했을 때에 기계적 강도 및 내마모성이 우수하다. 그 때문에 상술한 바와 같이, 저면비 타이어, 대형 타이어, 고성능 타이어 등의 타이어의 트레드나, 사이드월 부재 등의 구조 부재에 적합하게 적용할 수 있다. 또한, 구조 부재 외에도 고무 벨트, 고무 호스, 신발용 재료 등에도 적합하게 사

용할 수 있다.

- [0215] 실시예
- [0216] 이하, 본 발명에 대해서 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 각 예 중의 부는 특별히 기재가 없을 경우 모두 중량부이며, 각 물성의 평가는 이하에 나타내는 방법에 의해 행했다.
- [0217] 1) 분자량 및 분자량 분포, 및 다분기 성분의 면적(%) 및 3Mp 이상의 면적(%)
- [0218] 분자량 및 분자량 분포 측정은 GPC(Tosoh Corporation제, HLC-8220GPC)를 사용하고, 분석 컬럼으로서 Tosoh Corporation제, TSKgel MultiporeH_M-M: 2개, TSKgel G1000H_M: 1개, 가드 컬럼에 TSKguardcolumn MP(XL): 1개를 사용하고, 용매에 테트라히드로푸란(THF), 유량 1.0ml/min, 컬럼 온도 38℃, 단분산 폴리스티렌에 의한 검량선을 사용해서 행했다.
- [0219] 또한, 다분기 성분의 면적(%)은 도 1에 나타내는 바와 같이, 커플링하지 않은 분기가 없는 디엔계 공중합체의 피크 톱 분자량 Mp의 2배의 분자량(2Mp) 이상의 분자량 범위의 면적%를 나타낸다. 또한, 3Mp 이상의 면적(%)은, 커플링하지 않은 분기가 없는 디엔계 공중합체의 피크 톱 분자량 Mp의 3배의 분자량(3Mp) 이상의 분자량 범위의 면적%를 나타낸다.
- [0220] 2) 변성 비닐 방향족 공중합체의 구조
- [0221] JEOL Ltd.제 JNM-LA600형 핵자기 공명 분광 장치를 사용하고, ¹³C-NMR 및 ¹H-NMR 분석에 의해 결정했다. 용매로서 클로로포름-d₁을 사용하고, 테트라메틸실란의 공명선을 내부 표준으로서 사용했다.
- [0222] 3) 용제 가용성(시클로헥산)
- [0223] 변성 비닐 방향족계 공중합체 5.0g을 시클로헥산 95.0g에 용해시키고, 유리 필터에 의해 여과하고, 여과 후의 유리 필터를 30g의 시클로헥산으로 세정하고, 유리 필터를 60℃에서 진공 건조시켰다. 그리고 상기 필터 상의 폴리머분의 중량을 산출하고, 폴리머분의 건조 중량이 0.025g 미만인 경우를 ○, 0.025g 이상, 0.25g 미만인 경우를 △, 0.25g 이상인 경우를 ×로 했다.
- [0224] 4) 무니 점도
- [0225] JIS K6300-1에 따라 L형 로터, 예열 1분, 로터 작동 시간 4분, 온도 100℃에서 구했다.
- [0226] 5) 겔분
- [0227] 공중합체 고무 0.5g을 톨루엔 100mL에 용해시킨 샘플에, 0.2wt%의 수단 III 톨루엔 용액을 1.0g 첨가하고, 1시간 방치한다. 이 샘플 용액을 0.2μm의 PTFE제 멤브레인 필터로 여과하고, 멤브레인 필터를 40℃에서 진공 건조시킨다. 건조 후의 멤브레인 필터 상의 수단 III으로 착색된 겔분을 육안으로 관찰하고, 겔분이 0개인 경우를 ○, 1~5개인 경우를 △, 6개 이상인 경우를 ×로 했다.
- [0228] 6) 열 중량 측정(TGA)
- [0229] JIS K7120에 준해서 행하고, 350℃에 있어서의 중량 감소(TGA₃₅₀)를 구했다.
- [0230] 7) Haze
- [0231] 공중합체 고무 0.5g을 톨루엔 100g에 용해시킨 샘플을 석영셀에 넣고, 그 Haze(탁도)를, 톨루엔을 기준 샘플로 해서, 적분구식 광선 투과율 측정 장치(NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.제, SZ-Σ90)를 사용하여 Haze값을 측정했다.
- [0232] 8) 공역 디엔계 공중합체(SBR)의 비닐 결합의 함유량
- [0233] 시료를 2황화탄소 용액으로 하고, 용액셀을 사용해서, 적외선 스펙트럼을 600~1000cm⁻¹의 범위에서 측정하고, 소정의 파수에 있어서의 흡광도에 의해 헵트렌(스티렌-부타디엔 공중합체)의 방법의 계산식에 따라, 공역 디엔계 공중합체(SBR) 중의 비닐 결합량(%)을 구했다. 장치는 PerkinElmer제의 Spectrum100을 사용했다.
- [0234] 9) 바운드 러버량
- [0235] 혼련 후의 미가황 고무 0.4g을 2mm×2mm로 잘라내고, 톨루엔 50mL와 함께 샘플관에 넣고, 48시간 실온에서 정치

시켰다. 그 후, 유리 필터에 의해 추출하고, 톨루엔 용액 부분과 고무 부분을 각각 건조시켰다. 그리고 상기 필터 상의 고무 부분의 무게를 산출하고, 바운드 러버량으로 했다. 또한, 건조시킨 톨루엔 용액 부분을 클로로포름으로 녹이고, 프로톤 NMR에 의해 폴리부타디엔의 비율을 산출하고, 이 값을 사용해서 실제의 배합 부수로부터 역산함으로써, 폴리부타디엔의 바운드 러버량을 구했다. 비교예 3의 바운드 러버량을 100으로 해서 지수 표시했다.

[0236] 10) 인장 강도

[0237] JIS K6251의 인장 시험법에 의해 300% 모듈러스를 측정하고, 비교예 3에서 얻어진 가교 고무의 측정값을 100으로 해서 지수화했다. 지수값이 클수록 인장 강도가 우수한 것을 나타낸다.

[0238] 11) 내마모성

[0239] JIS K6264에 준거한 램본형 마모 시험기를 사용한 방법을 사용해서, 슬립률이 25%인 마모량을 측정하고, 비교예 3에서 얻어진 가교 고무의 측정값을 100으로 해서 지수화했다. 측정 온도는 실온으로 했다. 지수값이 클수록 내마모성은 양호하다.

[0240] 실시예에서 사용한 원료 또는 그 약호는 다음과 같다.

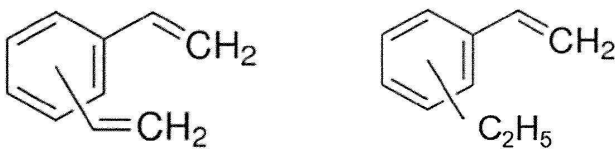
[0241] DVB-630; 디비닐벤젠 성분과 에틸비닐벤젠 성분의 혼합물; 디비닐벤젠 성분 함유율 63.0wt%, NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.제)

[0242] BHT; 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸

[0243] BTESPA; 비스(3-트리메톡시실릴프로필)메틸아민

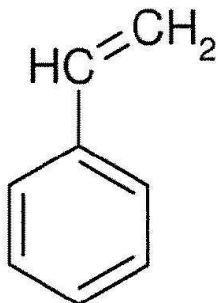
[0244] 실시예 1 변성 비닐 방향족계 공중합체(A-1)의 합성

[0245] 에틸시클로hex산 120ml(93.5g), 2,2-디(2-테트라히드로프릴)프로판 0.77ml(4.0mmol)를 장입하고, 50℃에 있어서, n-부틸리튬을 순분으로 해서 1.28g(20.0mmol)을 포함하는 n-hex산 용액 12.5ml를 첨가한 후, 미리 불순물을 제거한 DVB-630(하기 구조식의 혼합물) 2.12g(디비닐벤젠(m-체와 p-체의 혼합물) 성분 10.0mmol, 에틸비닐벤젠(m-체와 p-체의 혼합물) 성분 6.26mmol),



[0246]

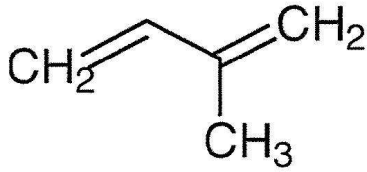
[0247] 스티렌(하기 구조식) 12.89g(123.7mmol)



[0248]

[0249] 의 혼합물을 첨가해서 제 1 단계의 중합을 개시했다. 중합열에 의해 반응 용액의 온도가 상승하고, 최고 온도는 72℃에 도달했다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 소량 샘플하고, 가스 크로마토그래피(GC)에 의해 분석을 행한 결과, 미반응의 모노머는 관찰되지 않고, 중합 전환율은 거의 100%인 것을 확인했다. 또한, GPC 분석을 행한 결과, 제 1 단계의 중합을 끝낸 시점의 공중합체의 Mn은 1730, Mw는 3390, Mw/Mn은 1.96이었다.

[0250] 반응기에 추가 모노머로서 이소프렌(하기 구조식) 4.09g(20.0mmol)

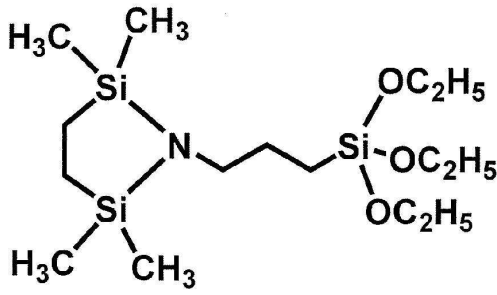


[0251]

[0252] 을 첨가하고, 제 2 단계의 중합을 개시했다. 제 2 단계의 중합 반응의 종료 후, 중합 용액을 소량 샘플하고, GC 분석을 행한 결과, 미반응의 모노머는 관찰되지 않고, 중합 전환율은 거의 100%인 것을 확인했다. 또한, GPC 분석을 행한 결과, 제 2 단계의 중합을 끝낸 시점의 공중합체의 Mn은 2150, Mw는 4340, Mw/Mn은 2.02였다. 제 1 단계의 중합을 끝낸 샘플의 GPC 용출 곡선과 제 2 단계의 중합을 끝낸 샘플의 용출 곡선을 비교한 결과, GPC 용출 곡선은, 제 4 모노머의 이소프렌의 첨가에 의해 거의 동일한 분자량 분포를 유지하면서, 고분자량측으로 시프트되어 있으며, 말단의 활성종은 실질적으로 전량 이소프렌 유래의 카르보 음이온으로 변환되어 있는 것을 확인했다.

[0253] 그래서, 변성제로서 1-(3-트리에톡시실릴프로필)-2,2,5,5-테트라메틸-1-아자-2,5-디실라시클로펜탄(TESPTADSP) 7.27g(20.0mmol)을 첨가해서 2시간 변성 반응시키고, 변성 비닐 방향족계 공중합체 함유 폴리머 용액을 얻었다. 중합 반응 완료 후, 숙신산 4.72g(40.0mmol)을 첨가, 교반한 후, 여과를 행했다.

[0254] 여기에서, TESPTADSP는, 하기 식 (2)에 나타내는 바와 같이 알콕시실릴기와 동시에 아미노기를 갖는 변성제이다.



(2)

[0255]

[0256] 얻어진 중합 용액을 탈휘함으로써 농축한 후, 에틸시클로hex산에 용해시킨 결과, 겔 또는 마이크로겔의 생성은 인정되지 않았다. 이어서, 미반응의 TESPTADSP를 제거하기 위해 변성 비닐 방향족계 공중합체의 에틸시클로hex산 용액에 메탄올을 첨가하여, 2층으로 분리시키고, 메탄올 가용분을 제거한 후, 변성 비닐 방향족계 공중합체를 함유하는 에틸시클로hex산 용액을 탈휘함으로써 농축한 후, 에틸시클로hex산에 용해시켰다. 그 결과, 변성 비닐 방향족계 공중합체 A-1을 고형분 환산의 수량으로 25.05g(수율: 95.0wt%)을 얻었다.

[0257] 변성 비닐 방향족계 공중합체 A-1의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[0258] 얻어진 변성 비닐 방향족계 공중합체 A-1의 Mn은 2650, Mw는 5560, Mw/Mn은 2.10이었다. GC 분석, ¹³C-NMR 및 ¹H-NMR 분석을 행함으로써, 변성 비닐 방향족계 공중합체 A-1에는, 디비닐벤젠 유래의 구조 단위를 4.55몰%(4.94wt%), 에틸비닐벤젠 유래의 구조 단위를 2.84몰%(3.09wt%), 스티렌으로부터 유래되는 구조 단위를 56.25몰%(48.88wt%), 이소프렌으로부터 유래되는 구조 단위를 27.27몰%(15.50wt%), 및 1-(3-트리에톡시실릴프로필)-2,2,5,5-테트라메틸-1-아자-2,5-디실라시클로펜탄(TESPTADSP)으로부터 유래되는 구조 단위를 9.09몰%(27.59wt%) 함유하고 있으며, 변성 비닐 방향족계 공중합체 1분자당, 2.01개의 변성제가 도입되어 있는 것을 확인했다. 상기 식 (1)로 나타내어지는 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 가교 구조 단위(a1)는 4.36몰%(4.74wt%)인 점에서, 가교도(a1/a)는 0.96이었다. 또한, 변성 비닐 방향족계 공중합체(A-1) 중에 포함되는 잔존 비닐기를 갖는 디비닐벤젠 유래의 구조 단위(a2)는, 0.18몰%(0.20wt%)인 점에서, 구조 단위(a) 및 (b)의 총합에 대한 비닐기 함유 구조 단위(a2)의 몰분율은 0.002였다. 또한, TESPTADSP로부터 유래되는 구조 단위의 약

100몰%가 이소프렌으로부터 유래되는 구조 단위에 결합되어 있었다.

- [0259] 열 중량 측정(TGA)의 결과, 350℃에 있어서의 중량 감소(TGA₃₅₀)는 0.72wt%였다. 변성 비닐 방향족계 공중합체(A-1) 0.5g을 톨루엔 100g에 용해시킨 샘플을 석영셀에 넣고, 그 Haze(탁도)를, 톨루엔을 기준 샘플로 해서, 적분구식 광선 투과율 측정 장치를 사용하여 측정했을 때의 Haze값은 0.02였다.
- [0260] 비교예 1 변성 비닐 방향족계 공중합체(B-1)의 합성
- [0261] 디비닐벤젠(1,4-디비닐벤젠 및 1,3-디비닐벤젠의 혼합물, 이하의 예도 마찬가지로) 4.37몰(630.2mL), 에틸비닐벤젠(1-에틸-4-비닐벤젠, 및 1-에틸-3-비닐벤젠의 혼합물, 이하의 예도 마찬가지로) 3.34몰(457.5mL), 아니졸 6.90몰(749.9mL), 톨루엔 345mL를 3.0L의 반응기 내에 투입하고, 50℃에서 103.5밀리몰(13.0mL)의 3불화붕소의 디에틸에테르 착체를 첨가하고, 5시간 반응시켰다. 중합 용액을 탄산 수소나트륨 수용액으로 정지시킨 후, 순수로 3회 유출을 세정하고, 60℃에서 감압 탈휘하고, 중합체를 회수했다. 얻어진 중합체를 칭량해서, 공중합체 B-1 945.3g이 얻어진 것을 확인했다.
- [0262] 얻어진 공중합체 B-1의 Mn은 624, Mw는 2360, Mw/Mn은 3.79이며, 랜덤 공중합체였다. ¹³C-NMR 및 ¹H-NMR 분석을 행함으로써, 공중합체 B-1의 NMR 차트에는, 주쇄 말단에 아니졸 유래의 벤젠환이 결합한 말단기의 공명선이 관찰되었다.
- [0263] 원소 분석 결과와 표준 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량으로부터 산출되는 가용성 다관능 비닐 방향족 중합체의 아니졸 유래의 구조 단위의 도입량은 1.6(개/분자)이었다. 또한, 디비닐벤젠 유래의 구조 단위를 61.3몰% 및 에틸비닐벤젠 유래의 구조 단위를 합계 38.7몰% 함유하고 있었다(말단 구조 단위를 제외한다). 공중합체 B-1 중에 포함되는 비닐기 함유량은 34.8몰%였다(말단 구조 단위를 제외한다).
- [0264] 또한, 경화물의 TMA 측정의 결과, 명확한 Tg는 관찰되지 않았고, 연화 온도는 300℃ 이상이었다. TGA 측정의 결과, 350℃에 있어서의 중량 감소는 3.70wt%, 내열 변색성은 ○였다.
- [0265] 공중합체 B-1은 톨루엔, 크실렌, THF, 디클로로에탄, 디클로로메탄, 클로로포름에 가용이며, 겔의 생성은 인정되지 않았다.
- [0266] 비교예 2 폴리실록산 변성 가교 폴리머 입자(C-1)의 합성
- [0267] 디비닐벤젠(순도 56%, 나머지 38%는 에틸비닐벤젠, 나머지 6%는 불순물, 이하 이 디비닐벤젠을 사용) 45부, 스티렌 55부, 도데실벤젠술포산 나트륨 3부, 폴리비닐알코올 0.5부, 이온 교환수 1000부, α, α'-아조이소부틸로니트릴 0.7부를 반응 용기에 주입하고, 호모 믹서에 의해 15,000rpm으로 60분 교반해서 균일하게 했다. 이어서, 질소 가스를 취입하면서 80℃로 가열하고, 3시간 교반을 계속해서 현탁 중합을 행하여, 중합체 입자(C-0)를 얻었다. 이어서, 반응 용기의 온도를 25℃로 유지한 상태에서 pH를 8.0으로 조정하고, 메틸트리에톡시실란(MTES)을 30부 첨가하고, 약 30분간에 걸쳐 강하게 교반했다. 그 후, 반응 용기를 70℃로 승온하고, 3시간 반응시켜서 축합 반응을 완결시켜 가교 폴리머 입자 C-1을 제조했다. 이 분산체에 있어서는 응고물의 발생은 관찰되지 않았다. 얻어진 가교 폴리머 입자 a의 평균 입자 지름을 측정할 결과, 1.9μm였다. 생성된 가교 폴리머 입자의 물 슬러리를 원심 세정 후, ESCA에 의해 원소 분석한 결과, Si 원소의 존재가 관찰되었다.
- [0268] 실시예 2 변성 비닐 방향족계 공중합체(D-1)의 합성
- [0269] 에틸시클로헥산 120ml(93.5g), 2,2-디(2-테트라히드로프릴)프로판 0.77ml(4.0mmol)를 장입하고, 10℃에 있어서, n-부틸리튬을 순분으로 해서 1.28g(20.0mmol)을 포함하는 n-헥산 용액 12.5ml를 첨가한 후, 미리 불순물을 제거한 DVB-630 2.12g(디비닐벤젠(m-체와 p-체의 혼합물) 성분 10.0mmol, 에틸비닐벤젠(m-체와 p-체의 혼합물) 성분 6.26mmol), 스티렌 1.01g(9.7mmol), 및 이소프렌 7.77g(114.0mmol)의 혼합물을 첨가해서 중합을 개시했다. 중합열에 의해 반응 용액의 온도가 상승하고, 최고 온도는 28℃에 도달했다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 소량 샘플하고, 가스 크로마토그래피(GC)에 의해 분석을 행한 결과, 미반응의 모노머는 관찰되지 않고, 중합 전환율은 거의 100%인 것을 확인했다. 또한, GPC 분석을 행한 결과, 제 1 단계의 중합을 끝낸 시점의 공중합체의 Mn은 1540, Mw는 3570, Mw/Mn은 2.32였다. 변성제로서 1-(3-트리에톡시실릴프로필)-2,2,5,5-테트라메틸-1-아자-2,5-디실라시클로펜탄(TESPTADSP) 7.27g(20.0mmol)을 첨가해서 2시간 변성 반응시키고, 변성 비닐 방향족계 공중합체 함유 폴리머 용액을 얻었다. 중합 반응 완료 후, 숙신산 4.72g(40.0mmol)을 첨가, 교반한 후, 여과를 행했다.
- [0270] 얻어진 중합 용액을 탈휘함으로써 농축한 후, 에틸시클로헥산에 용해시킨 결과, 겔 또는 마이크로겔의 생성은 인

정되지 않았다. 이어서, 미반응의 TESPTADSP를 제거하기 위해 변성 비닐 방향족계 공중합체의 에틸시클로헥산 용액에 메탄올을 첨가하여, 2층으로 분리시키고, 메탄올 가용분을 제거한 후, 변성 비닐 방향족계 공중합체를 함유하는 에틸시클로헥산 용액을 탈휘함으로써 농축한 후, 에틸시클로헥산에 용해시켰다. 그 결과, 변성 비닐 방향족계 공중합체 D-1을 고형분 환산의 수량으로 16.70g(수율: 94.6wt%)을 얻었다.

[0271] 변성 비닐 방향족계 공중합체 D-1의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[0272] 얻어진 변성 비닐 방향족계 공중합체 D-1의 Mn은 1960, Mw는 5150, Mw/Mn은 2.63이었다. GC 분석, ¹³C-NMR 및 ¹H-NMR 분석을 행함으로써, 변성 비닐 방향족계 공중합체 D-1에는, 디비닐벤젠 유래의 구조 단위를 6.31몰%(7.37wt%), 에틸비닐벤젠 유래의 구조 단위를 3.94몰%(4.61wt%), 스티렌으로부터 유래되는 구조 단위를 6.14몰%(5.75wt%), 이소프렌으로부터 유래되는 구조 단위를 71.88몰%(43.98wt%), 및 1-(3-트리에톡시실릴프로필)-2,2,5,5-테트라메틸-1-아자-2,5-디실라시클로펜탄(TESPTADSP)으로부터 유래되는 구조 단위를 11.72몰%(38.29wt%) 함유하고 있으며, 변성 비닐 방향족계 공중합체 1분자당, 2.06개의 변성체가 도입되어 있는 것을 확인했다. 상기 식 (1)로 나타내어지는 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 가교 구조 단위(a1)는 5.99몰%(7.00wt%)인 점에서, 가교도(a1/a)는 0.95였다. 또한, 변성 비닐 방향족계 공중합체(D-1) 중에 포함되는 잔존 비닐기를 갖는 디비닐벤젠 유래의 구조 단위(a2)는 0.32몰%(0.37wt%)인 점에서, 구조 단위(a), 및 (b)의 총합에 대한 비닐기 함유 구조 단위(a2)의 몰분율은 0.004였다. 또한, TESPTADSP로부터 유래되는 구조 단위의 92.9몰%가 이소프렌으로부터 유래되는 구조 단위에 결합되어 있었다.

[0273] 열 중량 측정(TGA)의 결과, 350℃에 있어서의 중량 감소(TGA₃₅₀)는 1.16wt%였다. 변성 비닐 방향족계 공중합체 (D-1) 0.5g을 톨루엔 100g에 용해시킨 샘플을 석영셀에 넣고, 그 Haze(탁도)를, 톨루엔을 기준 샘플로 해서, 적분구식 광선 투과율 측정 장치를 사용하여 측정했을 때의 Haze값은 0.03이었다.

[0274] 실시예 1 및 2, 및 비교예 1의 공중합체의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	실시에 1	비교예 1	비교예 2	실시에 2
변성 비닐 방향족 공중합체	A-1	B-1	C-1	D-1
(a) 디비닐벤젠 (wt%)	4.94	49.58	19.80	7.37
(b) 에틸비닐벤젠 (wt%)	3.09	31.79	13.43	4.61
(b) 스티렌 (wt%)	48.88	-	43.21	5.75
(c) 이소프렌 (wt%)	15.50	-	-	43.98
변성제	TESPTADSP	아니졸	MTES	TESPTADSP
변성제 (wt%)	27.59	18.63	23.57	38.29
가교도 (a1/a) (%)	0.96	43.23	N.A.	0.95
잔존 비닐 분율 (a2/(a+b+c)) (%)	0.002	34.8	N.A.	0.36
변성 비닐 방향족 공중합체 1 분자당 변성제 도입량(개/분자)	2.01	1.60	N.A.	2.06
공역 디엔 단위에 결합한 관능기(몰%)	≈ 100	0	0	92.9
Mn (g/mol)	2620	624	N.A.	1960
Mw (g/mol)	5560	2360	N.A.	5150
Mw/Mn (-)	2.12	3.79	N.A.	2.63
용제 가용성(시클로헥센)	○	○	×	○
TGA ₃₅₀ (wt%)	0.72	3.70	7.8	1.16
Haze (-)	0.02	0.06	N.A.	0.03

[0275]

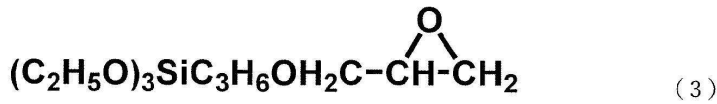
[0276]

실시에 3 변성 비닐 방향족계 공중합체(E-1)의 합성

[0277]

에틸시클로헥산 120ml(93.5g), 2,2-디(2-테트라히드로프릴)프로판 0.77ml(4.0mmol)를 장입하고, 50℃에 있어서, n-부틸리튬을 순분으로 해서 1.28g(20.0mmol)을 포함하는 n-헥산 용액 12.5ml를 첨가한 후, 미리 불순물을 제거한 DVB-630 2.12g(디비닐벤젠(m-체와 p-체의 혼합물) 성분 10.0mmol, 에틸비닐벤젠(m-체와 p-체의 혼합물) 성분 6.26mmol), 스티렌 12.89g(123.7mmol)의 혼합물을 첨가해서 제 1 단계의 중합을 개시했다. 중합열에 의해 반응 용액의 온도가 상승하고, 최고 온도는 68℃에 도달했다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 소량 샘플하고, 가스 크로마토그래피(GC)에 의해 분석을 행한 결과, 미반응의 모노머는 관찰되지 않고, 중합 전환율은 거의 100%인 것을 확인했다. 또한, GPC 분석을 행한 결과, 제 1 단계의 중합을 끝낸 시점의 공중합체의 Mn은 1650, Mw는 3330, Mw/Mn은 2.02였다. 반응기에 추가 모노머로서 이소프렌 4.09g(20.0mmol)을 첨가하고, 제 2 단계의 중합을 개시했다. 제 2 단계의 중합 반응의 종료 후, 중합 용액을 소량 샘플하고, GC 분석을 행한 결과, 미반응의 모노머는 관찰되지 않고, 중합 전환율은 거의 100%인 것을 확인했다. 또한, GPC 분석을 행한 결과, 제 2 단계의 중합을 끝낸 시점의 공중합체의 Mn은 1980, Mw는 4200, Mw/Mn은 2.12였다. 제 1 단계의 중합을 끝낸 샘플의 GPC 용출 곡선과 제 2 단계의 중합을 끝낸 샘플의 용출 곡선을 비교한 결과, GPC 용출 곡선은, 제 4 모노머의 이소프렌의 첨가에 의해 거의 동일한 분자량 분포를 유지하면서, 고분자량측으로 시프트되어 있으며, 말단의 활성종은 실질적으로 전량 이소프렌 유래의 카르보 음이온으로 변환되어 있는 것을 확인했다. 그래서, 변성제로서 하

기 식 (3)으로 나타내어지는 3-글리시독시프로필트리에톡시실란(GPTES) 5.57g(20.0mmol)



[0278]

[0279] 을 첨가해서 2시간 변성 반응시키고, 변성 비닐 방향족계 공중합체 함유 폴리머 용액을 얻었다. 중합 반응 완료 후, 숙신산 4.72g(40.0mmol)을 첨가, 교반한 후, 여과를 행했다.

[0280] 여기에서, GPTES는 알콕시실릴기와 동시에, 글리시딜기가 활성종의 카르보 음이온과 반응함으로써 수산기를 생성하는 변성제이다.

[0281] 얻어진 중합 용액을 탈휘함으로써 농축한 후, 에틸시클로hex산에 용해시킨 결과, 겔 또는 마이크로겔의 생성은 인정되지 않았다. 이어서, 미반응의 TESPTADSP를 제거하기 위해 변성 비닐 방향족계 공중합체의 에틸시클로hex산 용액에 메탄올을 첨가하여, 2층으로 분리시키고, 메탄올 가용분을 제거한 후, 변성 비닐 방향족계 공중합체를 함유하는 에틸시클로hex산 용액을 탈휘함으로써 농축한 후, 에틸시클로hex산에 용해시켰다. 그 결과, 변성 비닐 방향족계 공중합체 E-1을 고형분 환산의 수량으로 23.06g(수율: 93.5wt%)을 얻었다.

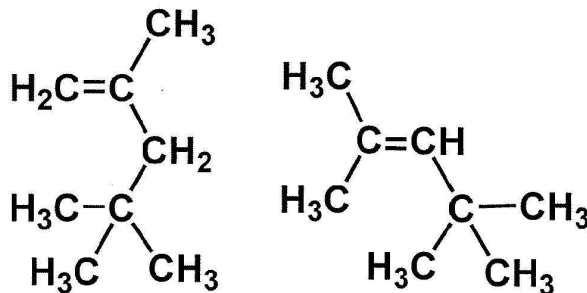
[0282] 변성 비닐 방향족계 공중합체 E-1의 분석 결과를 표 2에 나타낸다.

[0283] 얻어진 변성 비닐 방향족계 공중합체 E-1의 Mn은 2750, Mw는 7480, Mw/Mn은 2.72였다. GC 분석, ¹³C-NMR 및 ¹H-NMR 분석을 행함으로써, 변성 비닐 방향족계 공중합체 E-1에는 디비닐벤젠 유래의 구조 단위를 4.56몰%(5.28wt%), 에틸비닐벤젠 유래의 구조 단위를 2.83몰%(3.30wt%), 스티렌으로부터 유래되는 구조 단위를 56.23몰%(52.26wt%), 이소프렌으로부터 유래되는 구조 단위를 27.26몰%(16.57wt%), 및 3-글리시독시프로필트리에톡시실란(GPTES)으로부터 유래되는 구조 단위를 9.10몰%(22.58wt%) 함유하고 있으며, 변성 비닐 방향족계 공중합체 1분자당, 2.23개의 변성제가 도입되어 있는 것을 확인했다. 상기 식 (1)로 나타내어지는 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 가교 구조 단위(a1)는 4.41몰%(5.12wt%)인 점에서, 가교도(a1/a)는 0.97이었다. 또한, 변성 비닐 방향족계 공중합체(E-1) 중에 포함되는 잔존 비닐기를 갖는 디비닐벤젠 유래의 구조 단위(a2)는 0.14몰%(0.16wt%)인 점에서, 구조 단위(a), 및 (b)의 총합에 대한 비닐기 함유 구조 단위(a2)의 몰분율은 0.002였다. 또한, GPTES로부터 유래되는 구조 단위의 약 100몰%가 이소프렌으로부터 유래되는 구조 단위에 결합되어 있었다.

[0284] 열 중량 측정(TGA)의 결과, 350℃에 있어서의 중량 감소(TGA₃₅₀)는 1.03wt%였다. 변성 비닐 방향족계 공중합체 (E-1) 0.5g을 톨루엔 100g에 용해시킨 샘플을 석영셀에 넣고, 그 Haze(탁도)를, 톨루엔을 기준 샘플로 해서, 적 분구식 광선 투과율 측정 장치를 사용하여 측정했을 때의 Haze값은 0.04였다.

[0285] 합성에 1 다관능 비닐 방향족 공중합체(F-1)의 합성

[0286] DVB-810 270.03g(디비닐벤젠 성분 1.680몰, 에틸비닐벤젠(m-체와 p-체의 혼합물) 성분 0.394몰), 디이소부틸렌 (하기 혼합물) 660.49g(4.226몰),



[0287]

[0288] 아세트산 n-프로필 210밀리몰(24.15mL), 톨루엔 546.15g(5.927몰)을 3.0L의 반응기 내에 투입하고, 70℃에서, 42.0밀리몰의 3불화붕소 디에틸에테르 착체(5.28mL)를 첨가하고, 5.0시간 반응시켰다. 중합 용액을 탄산 수소나

트립 수용액으로 정지시킨 후, 순수로 3회 유층을 세정하고, 60℃에서 감압 탈휘하고, 추가로 톨루엔에 용해시킨 후, 메탄올로 폴리머분을 재침하고, 여과, 건조시킴으로써, 공중합체를 회수하고, 다관능 비닐 방향족 공중합체 F-1 281.1g을 얻었다.

[0289] 얻어진 다관능 비닐 방향족 공중합체(F-1)의 Mn은 1040, Mw는 3310, Mw/Mn은 3.19였다. ¹³C-NMR 및 ¹H-NMR 분석을 행함으로써, 다관능 비닐 방향족 공중합체(F-1)에는, 디비닐벤젠 유래의 구조 단위를 45.2몰%(48.4wt%), 에틸비닐벤젠 유래의 구조 단위를 7.7몰%(8.3wt%), 및 디이소부틸렌으로부터 유래되는 구조 단위를 47.0몰%(43.3wt%) 함유하고 있었다. 상기 식 (1)로 나타내어지는 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 가교 구조 단위(a1)는 19.4몰%(20.8wt%)인 점에서, 가교도(a1/a)는 0.43이었다. 또한, 다관능 비닐 방향족 공중합체(F-1) 중에 포함되는 잔존 비닐기를 갖는 디비닐벤젠 유래의 구조 단위(a2)는 25.8몰%(27.6wt%)인 점에서, 디비닐벤젠 유래의 구조 단위, 에틸비닐벤젠 유래의 구조 단위, 및 디이소부틸렌으로부터 유래되는 구조 단위의 총합에 대한 비닐기 함유 구조 단위(a2)의 몰분율은 0.276이었다.

[0290] 또한, 경화물의 TMA 측정의 결과, Tg: 188℃이며, 연화 온도는 280℃ 이상이었다.

[0291] 열 중량 측정(TGA)의 결과, 350℃에 있어서의 중량 감소(TGA₃₅₀)는 1.51wt%였다. 다관능 비닐 방향족 공중합체(F-1) 0.5g을 톨루엔 100g에 용해시킨 샘플을 석영셀에 넣고, 그 Haze(탁도)를, 톨루엔을 기준 샘플로 해서, 적분구식 광선 투과율 측정 장치를 사용하여 측정했을 때의 Haze값은 0.04였다.

[0292] 실시예 4 변성 비닐 방향족계 공중합체(G-1)의 합성

[0293] 에틸시클로hex산 160ml(124.6g), N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 0.61ml(4.0mmol)를 장입하고, 50℃에 있어서, n-부틸리튬을 순분으로 해서 1.28g(20.0mmol)을 포함하는 n-hex산 용액 12.5ml를 첨가한 후, 미리 건조시킨 합성예 1에서 합성한 다관능 비닐 방향족 공중합체(F-1)를 4.66g, 에틸시클로hex산 40ml(31.2g)에 용해시킨 용액을 첨가해서 제 1 단계의 다관능 개시제의 합성을 개시했다. 개시 반응 종료 후, 반응기에 모노머로서 이소프렌 16.36g(80.0mmol)을 에틸시클로hex산 40ml(31.2g)에 용해시킨 용액을 첨가하고, 제 2 단계의 중합을 개시했다. 제 2 단계의 중합 반응의 종료 후, 중합 용액을 소량 샘플하고, GC 분석을 행한 결과, 미반응의 모노머는 관찰되지 않고, 중합 진화율은 거의 100%인 것을 확인했다. 또한, GPC 분석을 행한 결과, 제 2 단계의 중합을 끝낸 시점의 공중합체의 Mn은 2830, Mw는 8450, Mw/Mn은 2.99였다. 제 1 단계의 개시 반응을 끝낸 샘플의 GPC 용출 곡선과 제 2 단계의 중합을 끝낸 샘플의 용출 곡선을 비교한 결과, GPC 용출 곡선은, 제 4 모노머의 이소프렌의 첨가에 의해 거의 동일한 분자량 분포를 유지하면서, 고분자량측으로 시프트되어 있으며, 말단의 활성종은 실질적으로 전량 이소프렌 유래의 카르보 음이온으로 변환되어 있는 것을 확인했다.

[0294] 그래서, 변성제로서 1-(3-트리에톡시실릴프로필)-2,2,5,5-테트라메틸-1-아자-2,5-디실라시클로펜탄(TESPTADSP) 7.27g(20.0mmol)을 에틸시클로hex산 40ml(31.2g)에 용해시킨 용액을 첨가해서 2시간 변성 반응시키고, 변성 비닐 방향족계 공중합체 함유 폴리머 용액을 얻었다. 중합 반응 완료 후, 숙신산 4.72g(40.0mmol)을 첨가하고, 교반한 후, 여과를 행했다.

[0295] 얻어진 중합 용액을 탈휘함으로써 농축한 후, 에틸시클로hex산에 용해시킨 결과, 겔 또는 마이크로겔의 생성은 인정되지 않았다. 이어서, 미반응의 TESPTADSP를 제거하기 위해 변성 비닐 방향족계 공중합체의 에틸시클로hex산 용액에 메탄올을 첨가하여, 2층으로 분리시키고, 메탄올 가용분을 제거한 후, 변성 비닐 방향족계 공중합체를 함유하는 에틸시클로hex산 용액을 탈휘함으로써 농축한 후, 에틸시클로hex산에 용해시켰다. 그 결과, 변성 비닐 방향족계 공중합체 G-1을 고형분 환산의 수량으로 16.34g(수율: 94.0wt%)을 얻었다.

[0296] 변성 비닐 방향족계 공중합체 G-1의 분석 결과를 표 2에 나타낸다.

[0297] 얻어진 변성 비닐 방향족계 공중합체 G-1의 Mn은 3350, Mw는 12200, Mw/Mn은 3.64였다. GC 분석, ¹³C-NMR 및 ¹H-NMR 분석을 행함으로써, 변성 비닐 방향족계 공중합체 G-1에는, 디비닐벤젠 유래의 구조 단위를 12.76몰%(13.70wt%), 에틸비닐벤젠 유래의 구조 단위를 2.18몰%(2.34wt%), 디이소부틸렌으로부터 유래되는 구조 단위를 13.26몰%(12.27wt%), 이소프렌으로부터 유래되는 구조 단위를 58.93몰%(33.10wt%), 및 1-(3-트리에톡시실릴프로필)-2,2,5,5-테트라메틸-1-아자-2,5-디실라시클로펜탄(TESPTADSP)으로부터 유래되는 구조 단위를 12.87몰%(38.59wt%) 함유하고 있으며, 변성 비닐 방향족계 공중합체 1분자당, 3.86개의 변성체가 도입되어 있는 것을 확인했다. 상기 식 (1)로 나타내어지는 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 가교 구조 단위(a1)는 12.38%(13.29wt%)인 점에서, 가교도(a1/a)는 0.97이었다. 또한, 변성 비닐 방향족계 공중합체(G-1) 중에 포함되는 잔존 비닐기를 갖는 디비닐벤젠 유래의 구조 단위(a2)는 0.38몰%(0.41wt%)인 점에서, 구조 단위(a) 및 (b)의 총합

에 대한 비닐기 함유 구조 단위(a2)의 몰분율은 0.025였다. 또한, TESPTADSP로부터 유래되는 구조 단위의 약 100몰%가 이소프렌으로부터 유래되는 구조 단위에 결합되어 있었다.

[0298] 열 중량 측정(TGA)의 결과, 350℃에 있어서의 중량 감소(TGA₃₅₀)는 1.47wt%였다. 변성 비닐 방향족계 공중합체 (G-1) 0.5g을 톨루엔 100g에 용해시킨 샘플을 석영셀에 넣고, 그 Haze(탁도)를, 톨루엔을 기준 샘플로 해서, 적분구식 광선 투과율 측정 장치를 사용하여 측정했을 때의 Haze값은 0.03이었다.

[0299] 실시예 5 변성 비닐 방향족계 공중합체(H-1)의 합성

[0300] 에틸시클로헥산 120ml(93.5g), 2,2-디(2-테트라히드로프릴)프로판 0.77ml(4.0mmol)를 장입하고, 50℃에 있어서, n-부틸리튬을 순분으로 해서 1.28g(20.0mmol)을 포함하는 n-헥산 용액 12.5ml를 첨가한 후, 미리 불순물을 제거한 DVB-630 2.24g(디비닐벤젠(m-체와 p-체의 혼합물) 성분 10.6mmol, 에틸비닐벤젠(m-체와 p-체의 혼합물) 성분 6.63mmol), 스티렌 12.79g(122.8mmol)의 혼합물을 첨가해서 제 1 단계의 중합을 개시했다. 중합열에 의해 반응 용액의 온도가 상승하고, 최고 온도는 73℃에 도달했다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 소량 샘플하고, 가스 크로마토그래피(GC)에 의해 분석을 행한 결과, 미반응의 모노머는 관찰되지 않고, 중합 전환율은 거의 100%인 것을 확인했다. 또한, GPC 분석을 행한 결과, 제 1 단계의 중합을 끝낸 시점의 공중합체의 Mn은 2080, Mw는 4390, Mw/Mn은 2.11이었다. 반응기에 추가 모노머로서 이소프렌 9.54g(140.0mmol)을 첨가하고, 제 2 단계의 중합을 개시했다. 제 2 단계의 중합 반응의 종료 후, 중합 용액을 소량 샘플하고, GC 분석을 행한 결과, 미반응의 모노머는 관찰되지 않고, 중합 전환율은 거의 100%인 것을 확인했다. 또한, GPC 분석을 행한 결과, 제 2 단계의 중합을 끝낸 시점의 공중합체의 Mn은 2910, Mw는 6630, Mw/Mn은 2.28이었다. 제 1 단계의 중합을 끝낸 샘플의 GPC 용출 곡선과 제 2 단계의 중합을 끝낸 샘플의 용출 곡선을 비교한 결과, GPC 용출 곡선은, 추가 모노머의 이소프렌의 첨가에 의해 거의 동일한 분자량 분포를 유지하면서, 고분자량측으로 시프트되어 있으며, 말단의 활성종은 실질적으로 전량 이소프렌 유래의 카르보 음이온으로 변환되어 있는 것을 확인했다. 그래서, 변성체로서 3-글리시독시프로필트리에톡시실란(GPTES) 5.65g(20.0mmol)을 첨가해서 2시간 변성 반응시키고, 변성 비닐 방향족계 공중합체 함유 폴리머 용액을 얻었다. 중합 반응 완료 후, 숙신산 4.72g(40.0mmol)을 첨가, 교반한 후, 여과를 행했다.

[0301] 얻어진 중합 용액을 탈휘함으로써 농축한 후, 에틸시클로헥산에 용해시킨 결과, 겔 또는 마이크로겔의 생성은 인정되지 않았다. 이어서, 미반응의 GPTES를 제거하기 위해 변성 비닐 방향족계 공중합체의 에틸시클로헥산 용액에 메탄올을 첨가하여, 2층으로 분리시키고, 메탄올 가용분을 제거한 후, 변성 비닐 방향족계 공중합체를 함유하는 에틸시클로헥산 용액을 탈휘함으로써 농축한 후, 에틸시클로헥산에 용해시켰다. 그 결과, 변성 비닐 방향족계 공중합체 H-1을 고형분 환산의 수량으로 29.00g(수율: 96.0wt%)을 얻었다.

[0302] 변성 비닐 방향족계 공중합체 H-1의 분석 결과를 표 2에 나타낸다.

[0303] 얻어진 변성 비닐 방향족계 공중합체 H-1의 Mn은 3470, Mw는 9260, Mw/Mn은 2.67이었다. GC 분석, ¹³C-NMR 및 ¹H-NMR 분석을 행함으로써, 변성 비닐 방향족계 공중합체 H-1에는 디비닐벤젠 유래의 구조 단위를 3.53몰%(4.68wt%), 에틸비닐벤젠 유래의 구조 단위를 2.21몰%(2.93wt%), 스티렌으로부터 유래되는 구조 단위를 40.88몰%(43.35wt%), 이소프렌으로부터 유래되는 구조 단위를 46.62몰%(32.33wt%), 및 3-글리시독시프로필트리에톡시실란(GPTES)으로부터 유래되는 구조 단위를 6.76몰%(16.71wt%) 함유하고 있으며, 변성 비닐 방향족계 공중합체 1분자당, 2.33개의 변성체가 도입되어 있는 것을 확인했다. 상기 식 (1)로 나타내어지는 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 가교 구조 단위(a1)는 3.39몰%(4.49wt%)인 점에서, 가교도(a1/a)는 0.96이었다. 또한, 변성 비닐 방향족계 공중합체(H-1) 중에 포함되는 잔존 비닐기를 갖는 디비닐벤젠 유래의 구조 단위(a2)는 0.14몰%(0.19wt%)인 점에서, 구조 단위(a), 및 (b)의 총합에 대한 비닐기 함유 구조 단위(a2)의 몰분율은 0.0015였다. 또한, GPTES로부터 유래되는 구조 단위의 약 100몰%가 이소프렌으로부터 유래되는 구조 단위에 결합되어 있었다.

[0304] 열 중량 측정(TGA)의 결과, 350℃에 있어서의 중량 감소(TGA₃₅₀)는 1.17wt%였다. 변성 비닐 방향족계 공중합체 (H-1) 0.5g을 톨루엔 100g에 용해시킨 샘플을 석영셀에 넣고, 그 Haze(탁도)를, 톨루엔을 기준 샘플로 해서, 적분구식 광선 투과율 측정 장치를 사용하여 측정했을 때의 Haze값은 0.04였다.

표 2

	실시예 3	실시예 4	실시예 5
변성 비닐 방향족 공중합체	E-1	G-1	H-1
(a) 디비닐벤젠 (wt%)	5.28	13.70	4.68
(b) 에틸비닐벤젠 (wt%)	3.30	2.34	2.93
(b) 스티렌 (wt%)	52.26		43.35
디이소부틸렌 (wt%)		12.27	
(c) 이소프렌 (wt%)	16.57	33.10	32.33
변성제	GPTES	TESPTADSP	GPTES
변성제 (wt%)	22.58	38.59	16.71
가교도 (a1/a) (%)	0.97	0.97	0.96
잔존 비닐 분율 (a2/(a+b+c)) (%)	0.002	0.004	0.002
변성 비닐 방향족 공중합체 1 분자당 변성제 도입량(개/분자)	2.23	3.86	2.33
공역 디엔 단위에 결합한 관능기(몰%)	≈100	≈100	≈100
Mn (g/mol)	2750	3350	3470
Mw (g/mol)	7480	12200	9260
Mw/Mn (-)	2.72	3.64	2.67
용제 가용성(시클로헥센)	○	○	○
TGA ₃₅₀ (wt%)	1.03	1.47	1.17
Haze (-)	0.04	0.03	0.04

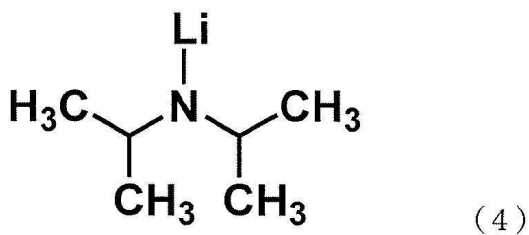
[0305]

[0306]

실시예 6 변성 비닐 방향족계 공중합체(I-1)의 합성

[0307]

에틸시클로헥산 120ml(93.5g), 2,2-디(2-테트라히드로프릴)프로판 0.77ml(4.0mmol)를 장입하고, 50℃에 있어서, 중합 개시제로서 하기 식 (4)로 나타내어지는 리튬다이소프로필아미드(LDIPA)를 순분으로 해서 2.14g(20.0mmol)



[0308]

[0309]

을 포함하는 n-헥산 용액 12.5ml를 첨가한 후, 미리 불순물을 제거한 DVB-630 2.24g(디비닐벤젠(m-체와 p-체의 혼합물) 성분 10.6mmol, 에틸비닐벤젠(m-체와 p-체의 혼합물) 성분 6.63mmol), 스티렌 12.79g(122.8mmol)의 혼합물을 첨가해서 제 1 단계의 중합을 개시했다. 중합열에 의해 반응 용액의 온도가 상승하고, 최고 온도는 77℃

에 도달했다. 중합 반응 종료 후, 중합 용액을 소량 샘플하고, 가스 크로마토그래피(GC)에 의해 분석을 행한 결과, 미반응의 모노머는 관찰되지 않고, 중합 전환율은 거의 100%인 것을 확인했다. 또한, GPC 분석을 행한 결과, 제 1 단계의 중합을 끝낸 시점의 공중합체의 Mn은 2010, Mw는 3780, Mw/Mn은 1.98이었다. 반응기에 추가 모노머로서 이소프렌 9.54g(140.0mmol)을 첨가하고, 제 2 단계의 중합을 개시했다. 제 2 단계의 중합 반응의 종료 후, 중합 용액을 소량 샘플하고, GC 분석을 행한 결과, 미반응의 모노머는 관찰되지 않고, 중합 전환율은 거의 100%인 것을 확인했다. 또한, GPC 분석을 행한 결과, 제 2 단계의 중합을 끝낸 시점의 공중합체의 Mn은 3020, Mw는 6730, Mw/Mn은 2.23이었다. 제 1 단계의 중합을 끝낸 샘플의 GPC 용출 곡선과 제 2 단계의 중합을 끝낸 샘플의 용출 곡선을 비교한 결과, GPC 용출 곡선은, 제 4 모노머의 이소프렌의 첨가에 의해 거의 동일한 분자량 분포를 유지하면서, 고분자량측으로 시프트되어 있으며, 말단의 활성종은 실질적으로 전량 이소프렌 유래의 카르보 음이온으로 변환되어 있는 것을 확인했다. 그래서, 변성제로서 3-글리시독시프로필트리에톡시실란(GPTES) 5.65g(20.0mmol)을 첨가해서 2시간 변성 반응시키고, 변성 비닐 방향족계 공중합체 함유 폴리머 용액을 얻었다. 중합 반응 완료 후, 숙신산 4.72g(40.0mmol)을 첨가, 교반한 후, 여과를 행했다.

[0310] 얻어진 중합 용액을 탈휘함으로써 농축한 후, 에틸시클로hex산에 용해시킨 결과, 겔 또는 마이크로겔의 생성은 인정되지 않았다. 이어서, 미반응의 GPTES를 제거하기 위해 변성 비닐 방향족계 공중합체의 에틸시클로hex산 용액에 메탄올을 첨가하여, 2층으로 분리시키고, 메탄올 가용분을 제거한 후, 변성 비닐 방향족계 공중합체를 함유하는 에틸시클로hex산 용액을 탈휘함으로써 농축한 후, 에틸시클로hex산에 용해시켰다. 그 결과, 변성 비닐 방향족계 공중합체 I-1을 고형분 환산의 수량으로 30.35g(수율: 94.2wt%)을 얻었다.

[0311] 변성 비닐 방향족계 공중합체 I-1의 분석 결과를 표 3에 나타낸다.

[0312] 얻어진 변성 비닐 방향족계 공중합체 I-1의 Mn은 3630, Mw는 10090, Mw/Mn은 2.78이었다. GC 분석, ¹³C-NMR 및 ¹H-NMR 분석을 행함으로써, 변성 비닐 방향족계 공중합체 I-1에는 디비닐벤젠 유래의 구조 단위를 3.31몰%(4.38wt%), 에틸비닐벤젠 유래의 구조 단위를 2.07몰%(2.74wt%), 스티렌으로부터 유래되는 구조 단위를 40.59몰%(38.33wt%), 이소프렌으로부터 유래되는 구조 단위를 43.71몰%(30.28wt%), 및 3-글리시독시프로필트리에톡시실란(GPTES)으로부터 유래되는 구조 단위를 6.33몰%(15.65wt%) 함유하고 있으며, 변성 비닐 방향족계 공중합체 1분자당, 2.33개의 변성제가 도입되어 있는 것을 확인했다. 상기 식 (1)로 나타내어지는 디비닐 방향족 화합물로부터 유래되는 가교 구조 단위(a1)는 3.21몰%(4.25wt%)인 점에서, 가교도(a1/a)는 0.97이었다. 또한, 변성 비닐 방향족계 공중합체(I-1) 중에 포함되는 잔존 비닐기를 갖는 디비닐벤젠 유래의 구조 단위(a2)는 0.10몰%(0.13wt%)인 점에서, 구조 단위(a), 및 (b)의 총합에 대한 비닐기 함유 구조 단위(a2)의 몰분율은 0.0011이었다. 또한, GPTES로부터 유래되는 구조 단위의 약 100몰%가 이소프렌으로부터 유래되는 구조 단위에 결합되어 있었다.

[0313] 열 중량 측정(TGA)의 결과, 350℃에 있어서의 중량 감소(TGA₃₅₀)는 1.21wt%였다. 변성 비닐 방향족계 공중합체 (I-1) 0.5g을 톨루엔 100g에 용해시킨 샘플을 석영셀에 넣고, 그 Haze(탁도)를, 톨루엔을 기준 샘플로 해서, 적분구식 광선 투과율 측정 장치를 사용하여 측정했을 때의 Haze값은 0.05였다.

표 3

	실시예 6
변성 비닐 방향족 공중합체	I - 1
개시제	L D I P A
개시제 잔기 (wt%)	6.36
(a) 디비닐벤젠 (wt%)	4.38
(b) 에틸비닐벤젠 (wt%)	2.74
(b) 스티렌 (wt%)	40.59
(c) 이소프로필렌 (wt%)	30.28
변성제	GPTES
변성제 (wt%)	15.65
가교도 (a1/a) (%)	0.97
잔존 비닐 분율 (a2/(a+b+c)) (%)	0.001
변성 비닐 방향족 공중합체 1 분자당 변성제 도입량(개/분자)	2.29
공역 디엔 단위에 결합한 관능기(몰%)	≈100
Mn (g/mol)	3630
Mw (g/mol)	10090
Mw/Mn (-)	2.78
용제 가용성(시클로헥센)	○
TGA ₃₅₀ (wt%)	1.21
Haze (-)	0.05

[0314]

[0315] 실시예 7 변성 공역 디엔계 공중합체(A-2)의 합성

[0316] 질소 치환된 오토클레이브 반응기에 시클로헥산 580g, 2,2-디(2-테트라히드로프릴)프로판 30.7mg(0.16mmol)을 포함하는 시클로헥산 용액 5g를 장입하고, 50℃에 있어서, n-부틸리튬을 순분으로 해서 51.2mg(0.80mmol)을 포함하는 시클로헥산 용액 15g를 첨가한 후, 미리 불순물을 제거한 스티렌 34.29g, 1,3-부타디엔 80.00g을 첨가해서 중합을 개시했다. 중합열에 의해 반응 용액의 온도가 상승하고, 최고 온도는 78℃에 도달했다. 중합 반응 종료 후, 얻어진 스티렌-부타디엔 고무(SBR)를 변성하는 SBR 변성제로서 실시예 1에서 얻어진 변성 비닐 방향족계 공중합체(A-1) 0.527g을 포함하는 시클로헥산 용액 15g를 첨가하고, 변성 반응을 실시한 60℃의 온도 조건에서 30분간의 변성 반응을 실시해서 중합체 용액을 얻었다.

[0317] 추가로, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)메틸아민을 0.40mmol 첨가해서 30분간 변성 반응시키고, 변성 공역 디엔계 공중합체 함유 폴리머 용액을 얻었다.

- [0318] 얻어진 중합 용액에, 산화 방지제로서 2,6-디-tert-4-히드록시톨루엔을 0.045g 첨가한 후, 스팀 스트리핑에 의해 용매를 제거하고, 진공 건조를 거쳐 변성 공역 디엔계 공중합체(변성 SBR) A-2를 얻었다.
- [0319] 변성 공역 디엔계 공중합체 A-2의 분석 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0320] 비교예 3 변성 공역 디엔계 공중합체(B-2)의 합성
- [0321] 질소 치환된 오토클레이브 반응기에 시클로헥산 580g, 2,2-디(2-테트라히드로프릴)프로판 30.7mg(0.16mmol)을 포함하는 시클로헥산 용액 5g를 장입하고, 50℃에 있어서, n-부틸리튬을 순분으로 해서 51.2mg(0.80mmol)을 포함하는 시클로헥산 용액 15g를 첨가한 후, 미리 불순물을 제거한 스티렌 34.29g, 1,3-부타디엔 80.00g을 첨가해서 중합을 개시했다. 중합열에 의해 반응 용액의 온도가 상승하고, 최고 온도는 79℃에 도달했다. 중합 반응 종료 후, SBR 변성제로서 비교예 1에서 얻어진 변성 비닐 방향족계 공중합체(B-1) 0.379g을 포함하는 시클로헥산 용액 15g를 첨가하고, 변성 반응을 실시한 60℃의 온도 조건에서 30분간의 변성 반응을 실시해서 중합체 용액을 얻었다.
- [0322] 추가로, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)메틸아민을 0.40mmol 첨가해서 30분간 변성 반응시키고, 변성 공역 디엔계 공중합체 함유 폴리머 용액을 얻었다.
- [0323] 얻어진 중합 용액에, 산화 방지제로서 2,6-디-tert-4-히드록시톨루엔을 0.045g 첨가한 후, 스팀 스트리핑에 의해 용매를 제거하고, 진공 건조를 거쳐 변성 공역 디엔계 공중합체 B-2를 얻었다.
- [0324] 변성 공역 디엔계 공중합체(변성 SBR) B-2의 분석 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0325] 비교예 4 변성 공역 디엔계 공중합체(C-2)의 합성
- [0326] 질소 치환된 오토클레이브 반응기에 시클로헥산 580g, 2,2-디(2-테트라히드로프릴)프로판 30.7mg(0.16mmol)을 포함하는 시클로헥산 용액 5g를 장입하고, 50℃에 있어서, n-부틸리튬을 순분으로 해서 51.2mg(0.80mmol)을 포함하는 시클로헥산 용액 15g를 첨가한 후, 미리 불순물을 제거한 스티렌 34.29g, 1,3-부타디엔 80.00g을 첨가해서 중합을 개시했다. 중합열에 의해 반응 용액의 온도가 상승하고, 최고 온도는 79℃에 도달했다. 중합 반응 종료 후, SBR 변성제로서 비교예 2에서 얻어진 변성 비닐 방향족계 공중합체(C-1) 0.466g을 포함하는 시클로헥산 용액 15g를 첨가하고, 변성 반응을 실시한 60℃의 온도 조건에서 30분간의 변성 반응을 실시해서 중합체 용액을 얻었다.
- [0327] 추가로, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)메틸아민을 0.40mmol 첨가해서 30분간 변성 반응시키고, 변성 공역 디엔계 공중합체 함유 폴리머 용액을 얻었다.
- [0328] 얻어진 중합 용액에, 산화 방지제로서 2,6-디-tert-4-히드록시톨루엔을 0.045g 첨가한 후, 스팀 스트리핑에 의해 용매를 제거하고, 진공 건조를 거쳐, 변성 공역 디엔계 공중합체 C-2를 얻었다.
- [0329] 변성 공역 디엔계 공중합체(변성 SBR) C-2의 분석 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0330] 실시예 8 변성 공역 디엔계 공중합체(D-2)의 합성
- [0331] 질소 치환된 오토클레이브 반응기에, 시클로헥산 580g, 2,2-디(2-테트라히드로프릴)프로판 30.7mg(0.16mmol)을 포함하는 시클로헥산 용액 5g를 장입하고, 50℃에 있어서, n-부틸리튬을 순분으로 해서 51.2mg(0.80mmol)을 포함하는 시클로헥산 용액 15g를 첨가한 후, 미리 불순물을 제거한 스티렌 34.29g, 1,3-부타디엔 80.00g을 첨가해서 중합을 개시했다. 중합열에 의해 반응 용액의 온도가 상승하고, 최고 온도는 81℃에 도달했다. 중합 반응 종료 후, 얻어진 스티렌-부타디엔 고무(SBR)를 변성하는 SBR 변성제로서 실시예 2에서 얻어진 변성 비닐 방향족계 공중합체(D-1) 0.363g을 포함하는 시클로헥산 용액 15g를 첨가하고, 변성 반응을 실시한 60℃의 온도 조건에서 30분간의 변성 반응을 실시해서 중합체 용액을 얻었다.
- [0332] 추가로, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)메틸아민을 0.40mmol 첨가해서 30분간 변성 반응시키고, 변성 공역 디엔계 공중합체 함유 폴리머 용액을 얻었다.
- [0333] 얻어진 중합 용액에, 산화 방지제로서 2,6-디-tert-4-히드록시톨루엔을 0.045g 첨가한 후, 스팀 스트리핑에 의해 용매를 제거하고, 진공 건조를 거쳐 변성 공역 디엔계 공중합체 D-2를 얻었다.
- [0334] 변성 공역 디엔계 공중합체(변성 SBR) D-2의 분석 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0335] 실시예 9 변성 공역 디엔계 공중합체(E-2)의 합성

- [0336] 질소 치환된 오토클레이브 반응기에, 시클로헥산 580g, 2,2-디(2-테트라히드로프릴)프로판 30.7mg(0.16mmol)을 포함하는 시클로헥산 용액 5g를 장입하고, 50℃에 있어서, n-부틸리튬을 순분으로 해서 51.2mg(0.80mmol)을 포함하는 시클로헥산 용액 15g를 첨가한 후, 미리 불순물을 제거한 스티렌 34.29g, 1,3-부타디엔 80.00g을 첨가해서 중합을 개시했다. 중합열에 의해 반응 용액의 온도가 상승하고, 최고 온도는 81℃에 도달했다. 중합 반응 종료 후, 얻어진 스티렌-부타디엔 고무(SBR)를 변성하는 SBR 변성제로서 실시예 3에서 얻어진 변성 비닐 방향족계 공중합체(E-1) 0.493g을 포함하는 시클로헥산 용액 15g를 첨가하고, 변성 반응을 실시한 60℃의 온도 조건에서 30분간의 변성 반응을 실시해서 중합체 용액을 얻었다.
- [0337] 추가로, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)메틸아민을 0.40mmol 첨가해서 30분간 변성 반응시키고, 변성 공역 디엔계 공중합체 함유 폴리머 용액을 얻었다.
- [0338] 얻어진 중합 용액에, 산화 방지제로서 2,6-디-tert-4-히드록시톨루엔을 0.045g 첨가한 후, 스팀 스트리핑에 의해 용매를 제거하고, 진공 건조를 거쳐 변성 공역 디엔계 공중합체 E-2를 얻었다.
- [0339] 변성 공역 디엔계 공중합체(변성 SBR) E-2의 분석 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0340] 실시예 10 변성 공역 디엔계 공중합체(G-2)의 합성
- [0341] 질소 치환된 오토클레이브 반응기에 시클로헥산 580g, 2,2-디(2-테트라히드로프릴)프로판 30.7mg(0.16mmol)을 포함하는 시클로헥산 용액 5g를 장입하고, 50℃에 있어서, n-부틸리튬을 순분으로 해서 51.2mg(0.80mmol)을 포함하는 시클로헥산 용액 15g를 첨가한 후, 미리 불순물을 제거한 스티렌 34.29g, 1,3-부타디엔 80.00g을 첨가해서 중합을 개시했다. 중합열에 의해 반응 용액의 온도가 상승하고, 최고 온도는 81℃에 도달했다. 중합 반응 종료 후, 얻어진 스티렌-부타디엔 고무(SBR)를 변성하는 SBR 변성제로서 실시예 4에서 얻어진 변성 비닐 방향족계 공중합체(G-1) 0.348g을 포함하는 시클로헥산 용액 15g를 첨가하고, 변성 반응을 실시한 60℃의 온도 조건에서 30분간의 변성 반응을 실시해서 중합체 용액을 얻었다.
- [0342] 추가로, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)메틸아민을 0.40mmol 첨가해서 30분간 변성 반응시키고, 변성 공역 디엔계 공중합체 함유 폴리머 용액을 얻었다.
- [0343] 얻어진 중합 용액에, 산화 방지제로서 2,6-디-tert-4-히드록시톨루엔을 0.045g 첨가한 후, 스팀 스트리핑에 의해 용매를 제거하고, 진공 건조를 거쳐 변성 공역 디엔계 공중합체 G-2를 얻었다.
- [0344] 변성 공역 디엔계 공중합체(변성 SBR) G-2의 분석 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0345] 실시예 11 변성 공역 디엔계 공중합체(H-2)의 합성
- [0346] 질소 치환된 오토클레이브 반응기에, 시클로헥산 580g, 2,2-디(2-테트라히드로프릴)프로판 30.7mg(0.16mmol)을 포함하는 시클로헥산 용액 5g를 장입하고, 50℃에 있어서, n-부틸리튬을 순분으로 해서 51.2mg(0.80mmol)을 포함하는 시클로헥산 용액 15g를 첨가한 후, 미리 불순물을 제거한 스티렌 34.29g, 1,3-부타디엔 80.00g을 첨가해서 중합을 개시했다. 중합열에 의해 반응 용액의 온도가 상승하고, 최고 온도는 81℃에 도달했다. 중합 반응 종료 후, 얻어진 스티렌-부타디엔 고무(SBR)를 변성하는 SBR 변성제로서 실시예 5에서 얻어진 변성 비닐 방향족계 공중합체(H-1) 0.596g을 포함하는 시클로헥산 용액 15g를 첨가하고, 변성 반응을 실시한 60℃의 온도 조건에서 30분간의 변성 반응을 실시해서 중합체 용액을 얻었다.
- [0347] 추가로, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)메틸아민을 0.40mmol 첨가해서 30분간 변성 반응시키고, 변성 공역 디엔계 공중합체 함유 폴리머 용액을 얻었다.
- [0348] 얻어진 중합 용액에, 산화 방지제로서 2,6-디-tert-4-히드록시톨루엔을 0.045g 첨가한 후, 스팀 스트리핑에 의해 용매를 제거하고, 진공 건조를 거쳐 변성 공역 디엔계 공중합체 H-2를 얻었다.
- [0349] 변성 공역 디엔계 공중합체(변성 SBR) H-2의 분석 결과를 표 5에 나타낸다.

표 4

	실시에 7	비교예 3	비교예 4	실시에 8
변성 비닐 방향족 공중합체 (SBR 변성제)	A-1	B-1	C-1	D-1
변성 공역 디엔 공중합체 (변성 SBR)	A-2	B-2	C-2	D-2
Mw (만)	63	39	N.A.	61
다분기 성분의 면적 (%)	60.3	15.1	N.A.	51.3
3Mp 이상의 면적 (%)	35.7	3.2	N.A.	21.6
비닐 결합량 (%)	41	45	43	43
무니 점도	67	51	56	62
겔분	○	△	×	○
Haze (-)	0.02	0.13	7.64	0.04

[0350]

표 5

	실시에 9	실시에 10	실시에 11
변성 비닐 방향족 공중합체 (SBR 변성제)	E-1	G-1	H-1
변성 공역 디엔 공중합체 (변성 SBR)	E-2	G-2	H-2
Mw (만)	71	67	68
다분기 성분의 면적 (%)	72.4	67.3	70.3
3Mp 이상의 면적 (%)	45.6	42.1	41.8
비닐 결합량 (%)	41	43	44
무니 점도	74	71	70
겔분	○	○	○
Haze (-)	0.03	0.04	0.03

[0351]

[0352] 실시예 12

[0353] 실시예 7에서 얻어진 변성 공역 디엔계 공중합체(변성 SBR) A-2, 프로세스 오일, 카본 블랙, 산화아연, 스테아르산 및 노화 방지제를 배합하고, 라보 플라스트밀을 사용해서 155℃, 60rpm으로 4분간 혼련했다.

[0354] 얻어진 혼련물에 황과 가황 촉진제를 첨가하고, 라보 플라스트밀을 사용하여 70℃, 60rpm으로 1분간 혼련하고, 가황해서 가교 고무 A-3을 얻었다.

[0355] 각 첨가물의 배합 비율을 표 6에 나타내고, 얻어진 가교 고무의 물성을 표 7에 나타낸다.

표 6

공중합체 고무	100.0
실리카	55.0
카본 블랙	5.0
산화아연	3.0
스테아린산	2.0
노화 방지제	3.5
황	2.0
가황 촉진제 A	0.8
가황 촉진제 B	0.4

[0356]

[0357] 또한, 사용한 첨가제는 이하와 같다.

[0358] 실리카: Degussa AG제, ULTRASIL 7000

[0359] 카본 블랙: NIPPON STEEL Carbon Co., Ltd.제 NITERON #200IS

[0360] 산화아연: Sakai Chemical Industry Co., Ltd.제 산화아연 2종

[0361] 스테아르산: FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation제

[0362] 노화 방지제: Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.제 NOCRAC 6C

[0363] 황: Tsurumi Chemical Industry Co., Ltd.제 분말 황 JIS2종

[0364] 가황 촉진제 A: Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.제 NOCCELER CZ-G

[0365] 가황 촉진제 B: Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.제 NOCCELER DP

[0366] 실시예 13, 14, 비교예 5, 6

[0367] 변성 공역 디엔계 공중합체(변성 SBR) A-2 대신에 실시예 8, 실시예 10, 또는 비교예 3, 비교예 4로 합성한 변성 공역 디엔계 공중합체(변성 SBR) B-2, C-2, D-2 및 G-2를 사용한 이외에는, 실시예 12와 동일한 방법으로 가교 고무 B-3, C-3, D-3, G-3을 얻었다.

[0368] 얻어진 가교 고무의 물성을 표 7에 나타낸다.

표 7

	변성 공역 디엔 공중합체	가교 고무	바운드 러버량 지수	인장 강도 지수	내마모성 지수
실시예 1 2	A-2	A-3	1 1 2	1 2 6	1 2 1
비교예 5	B-2	B-3	1 0 0	1 0 0	1 0 0
비교예 6	C-2	C-3	1 0 2	8 7	9 8
실시예 1 3	D-2	D-3	1 0 8	1 2 4	1 1 9
실시예 1 4	G-2	G-3	1 1 5	1 1 8	1 2 6

[0369]

[0370]

표 7에 의하면, 실시예의 변성 공역 디엔 공중합체(변성 SBR)를 사용한 가교 고무는, 비교예에 비해 라운드 러버 지수가 우수한 것으로부터 유래해서, 무기 충전제의 분산성과 주행 시의 로스가 개선되어 인장 강도, 내마모성이 우수하고, 강도와 내마모성의 양립에 기여할 수 있는 재료인 것을 알 수 있다.

[0371]

(산업상 이용가능성)

[0372]

본 발명의 변성 비닐 방향족계 공중합체는, 특히 공역 디엔계 공중합체(SBR 등)의 변성체로서 유용하다. 얻어진 변성 공역 디엔계 공중합체(변성 SBR 등)에 필러를 함유하여 가교시킨 가교 고무는, 필러의 분산성이 우수하고, 기계적 강도, 내마모성이 우수한 점에서 타이어(트레드), 면진용 고무, 고무 호스, 고무 롤러, 신발 재료 등의 엘라스토머 재료로서 유용하다.

[0373]

본 발명의 변성 비닐 방향족계 공중합체는 전기·전자 산업, 우주·항공기 산업, 건축·건설 산업 등의 분야에 있어서, 저유전 기관용의 유전 재료, 절연 재료, 내열 재료, 구조 재료, 접착제, 밀봉제, 도료, 코팅제, 실링제, 인쇄 잉크, 분산제 등으로서도 유용하다. 그 경화성 수지 조성물을 필름, 시트 및 프리프레그로 가공하고, 플라스틱 광학 부품, 터치 패널, 플랫 디스플레이, 필름 액정 소자, 추가로 광도파로나 광학 렌즈를 비롯한 각종 광학 소자 등에도 이용 가능하다. 열가소성 수지 또는 경화성 수지 조성물의 내열성, 유전 특성, 접착성·밀착성 및 광학 특성 등의 특성을 개질하는 개질체로서 사용할 수도 있다.

도면

도면1

