(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0102321
(43) 공개일자 2017년09월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 8/30 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 36/04 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)
C08L 47/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 8/30 (2013.01)
B60C 1/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7021440
(22) 출원일자(국제) 2016년02월18일
심사청구일자 2017년07월31일
(85) 번역문제출일자 2017년07월31일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/054687
(87) 국제공개번호 WO 2016/133154
국제공개일자 2016년08월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-031098 2015년02월19일 일본(JP)

(71) 출원인
아사히 가세이 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
(72) 발명자
교, 미키
일본 1018101 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
세키카와, 신이치
일본 1018101 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
나카후타미, 히로미
일본 1018101 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
(74) 대리인
장수길, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **변성 공액 디엔계 중합체 및 그의 제조 방법, 고무 조성물, 및 타이어**

(57) 요 약

본 발명은, 중량 평균 분자량이 20×10^4 이상 300×10^4 이하인, 변성 공액 디엔계 중합체이며, 당해 변성 공액 디엔계 중합체의 총량에 대해서, 분자량이 200×10^4 이상 500×10^4 이하인 해당 변성 공액 디엔계 중합체를, 0.25 질량% 이상 30질량% 이하 포함하고, 수축 인자(g')가 0.64 미만인, 변성 공액 디엔계 중합체를 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08C 19/25 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
C08F 36/04 (2013.01)
C08L 15/00 (2013.01)
C08L 47/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

중량 평균 분자량이 20×10^4 이상 300×10^4 이하인, 변성 공액 디엔계 중합체이며,

상기 변성 공액 디엔계 중합체의 총량에 대해서, 분자량이 200×10^4 이상 500×10^4 이하인 해당 변성 공액 디엔계 중합체를, 0.25질량% 이상 30질량% 이하 포함하고,

수축 인자(g')가 0.64 미만인, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 질소 원자와 규소 원자를 갖는, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중량 평균 분자량은 50×10^4 이상 150×10^4 이하인, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 변성 공액 디엔계 중합체의 총량에 대해서, 분자량이 200×10^4 이상 500×10^4 이하인 해당 변성 공액 디엔계 중합체를, 1.0질량% 이상 30질량% 이하 포함하는, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 분지를 갖고,

분지도가 5 이상인, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 분지도는 6 이상인, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 1 이상의 커플링 잔기와, 해당 커플링 잔기에 대해 결합하는 공액 디엔계 중합체쇄를 갖고,

상기 분지는, 1의 상기 커플링 잔기에 대해 5 이상의 상기 공액 디엔계 중합체쇄가 결합하고 있는 분지를 포함하는, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 8

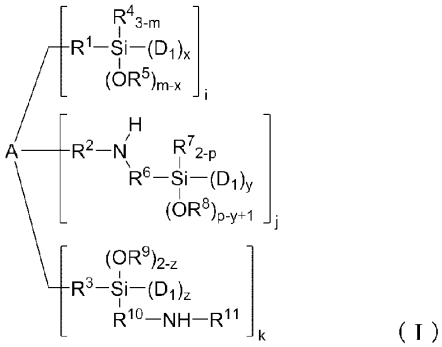
제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분지는, 1의 상기 커플링 잔기에 대해 6 이상의 상기 공액 디엔계 중합체쇄가 결합하고 있는 분지를 포함하는, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 커플링 잔기가 갖는 적어도 1의 규소 원자가, 탄소수 1 내지 20의 알콕시실릴기 또는 실라놀기를 구성하는, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 일반식 (Ⅰ)로 표시되는, 변성 공액 디엔계 중합체.

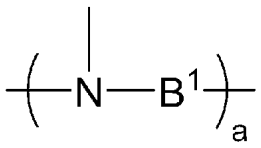


(Ⅰ)

(식 (Ⅰ) 중, D^1은 디엔계 중합체쇄를 나타내고, R^1 내지 R^3은 각각 독립적으로, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타내고, R^4 및 R^7은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타내고, R^5, R^8 및 R^9는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타내고, R^6 및 R^{10}은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타내며, R^{11}은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타낸다. m 및 x는 각각 독립적으로, 1 내지 3의 정수를 나타내고, x≤m이며, p는 1 또는 2를 나타내고, y는 1 내지 3의 정수를 나타내고, y≤(p+1)이며, z는 1 또는 2의 정수를 나타낸다. 각각 복수 존재하는 경우의 D^1, R^1 내지 R^{11}, m, p, x, y 및 z는 각각 독립적이며, 동일해도 상이해도 된다. i는 0 내지 6의 정수를 나타내고, j는 0 내지 6의 정수를 나타내고, k는 0 내지 6의 정수를 나타내고, (i+j+k)는 3 내지 10의 정수이며, ((x×i)+ (y×j)+ (z×k))는 5 내지 30의 정수이다. 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, 또한 활성 수소를 갖지 않는 유기기를 나타냄)

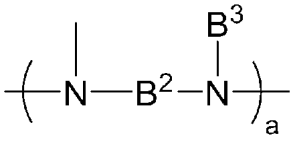
청구항 11

제10항에 있어서, 식 (Ⅰ)에 있어서, A는, 하기 일반식 (Ⅱ) 내지 (Ⅴ) 중 어느 것으로 표시되는, 변성 공액 디엔계 중합체.



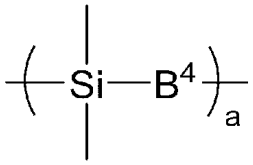
(Ⅱ)

(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 독립적임)



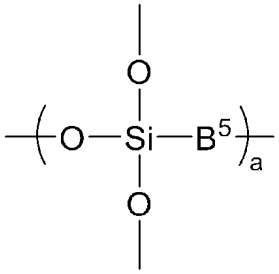
(Ⅲ)

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



(Ⅳ)

(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 독립적임)



(Ⅴ)

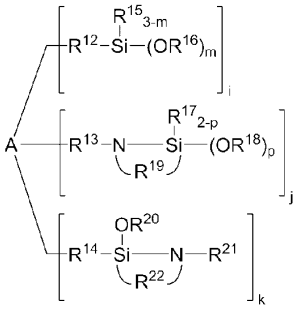
(식 (Ⅴ) 중, B^5는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, a는 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 B^5는 각각 독립적임)

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법이며,

유기 모노리튬 화합물을 중합 개시제로서 사용하고, 적어도 공액 디엔 화합물을 중합하여 공액 디엔계 중합체를 얻는 중합 공정과,

상기 공액 디엔계 중합체와, 하기 일반식 (Ⅵ)으로 표시되는 화합물을 반응시키는 반응 공정을 갖는, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.



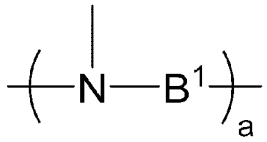
(Ⅵ)

(식 (Ⅵ) 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 트리알킬실릴기를 나타내고, m은 1 내지 3의 정수를 나타내며, p는 1 또는 2를 나타낸다. 각각 복수 존재하는 경우의 R^{12} 내지 R^{22}, m 및 p는 각각 독립적이며, 동일해도 상이해도 된다. i는 0 내지 6의 정수를 나타내고, j는 0 내지 6의 정수를 나타내고, k는 0 내지 6의 정수를 나타내며, (i+j+k)는 3 내지 10의 정수이다. 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 나타냄)

청구항 13

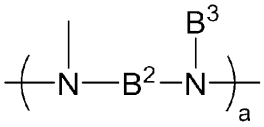
제12항에 있어서, 식 (Ⅵ)에 있어서, A는, 하기 일반식 (Ⅱ) 내지 (Ⅴ) 중 어느 것으로 표시되는, 변성 공액 디

엔계 중합체의 제조 방법.



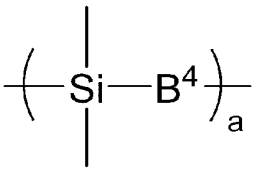
(Ⅱ)

(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 독립적임)



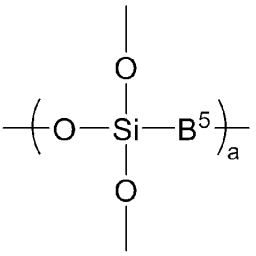
(Ⅲ)

(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 독립적임)



(Ⅳ)

(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 독립적임)



(Ⅴ)

(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 독립적임)

청구항 14

제13항에 있어서, 식 (Ⅵ)에 있어서, A는 식 (Ⅱ) 또는 식 (Ⅲ)으로 표시되고, k는 0을 나타내는, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 식 (Ⅵ)에 있어서, A는 식 (Ⅱ) 또는 식 (Ⅲ)으로 표시되고, k는 0을 나타내고, 식 (Ⅱ) 또는 식 (Ⅲ)에 있어서, a는 2 내지 10의 정수를 나타내는, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 모노리튬 화합물은, 치환 아미노기를 갖는 알킬리튬 화합물, 또는 디알킬아미노리튬인, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 17

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 모노리튬 화합물은 알킬리튬 화합물인, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 18

고무 성분과, 해당 고무 성분 100질량부에 대해서 5.0질량부 이상 150질량부의 충전제를 포함하고,

상기 고무 성분은, 해당 고무 성분의 총량에 대해서, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체를 10질량% 이상 포함하는, 고무 조성물.

청구항 19

제18항에 기재된 고무 조성물을 사용하여 이루어지는, 타이어.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 변성 공액 디엔계 중합체 및 그의 제조 방법, 고무 조성물, 및 타이어에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근년, 자동차에 대한 저연비화 요구가 높아지고, 자동차용 타이어, 특히 지면과 접하는 타이어 트레드에 사용되는 재료의 개량이 요구되고 있다. 지금까지, 구름 저항이 작은, 즉 저히스테리시스 손실성을 갖는 재료의 개발이 요구되고 있다. 또한, 타이어를 경량화하기 위해서, 타이어의 트레드부의 두께를 저감시킬 필요가 있으며, 또한 내마모성이 높은 재료도 요구되고 있다. 한편으로, 타이어 트레드용으로 사용되는 재료는, 안전성의 관점에서, 웨트 스키드 저항성이 우수할 것과, 실용상 충분한 파괴 특성이 요구된다.

[0003] 이와 같은 요구에 부응하는 재료로서, 고무와 카본 블랙, 실리카 등의 보강성 충전제를 포함하는 재료가 있다. 예를 들어, 실리카를 포함하는 재료를 사용하면, 저히스테리시스 손실성 및 웨트 스키드 저항성의 균형 향상을 도모할 수 있다. 또한, 운동성이 높은 고무의 분자 말단부에, 실리카와의 친화성 또는 반응성을 갖는 관능기를 도입함으로써, 재료 중에서의 실리카의 분산성을 개량하고, 나아가, 실리카 입자와의 결합으로 고무 분자 말단부의 운동성을 저감하여, 히스테리시스 손실을 저감화하려는 시도가 이루어지고 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 글리시딜 아미노기를 갖는 변성제를 중합체 활성 말단에 반응시켜서 얻어지는 변성 디엔계 고무가 제안되어 있다. 또한, 특허문헌 2 내지 4에는, 아미노기를 함유하는 알콕시실란류를 중합체 활성 말단에 반응시켜서 얻어지는 변성 디엔계 고무, 및 이들과 실리카와의 조성물이 제안되어 있다. 또한, 특허문헌 5 및 6에는, 환식 아자실라사이클 화합물을 중합체 활성 말단과 반응시켜서 관능화한 중합체가 제안되어 있다. 또한, 특허문헌 7에는, 중합체 활성 말단과 다관능성 실란 화합물을 커플링 반응시켜서 얻어지는 디엔계 고무가 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제01/23467호 팸플릿

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 제2005-290355호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 (평)11-189616호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허공개 제2003-171418호 공보

(특허문헌 0005) 일본 특허공표 제2008-527150호 공보

(특허문헌 0006) 국제 공개 제11/129425호 팸플릿

(특허문헌 0007) 국제 공개 제07/114203호 팸플릿

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 실리카를 포함하는 재료는, 소수성의 표면을 갖는 카본 블랙에 대해서, 친수성 표면을 갖고, 공액 디엔계 고무와의 친화성이 낮은 것에 기인하여, 카본 블랙과 비교해 분산성이 나쁘다고 하는 결점을 갖고 있다. 그로 인해, 실리카를 포함하는 재료는, 실리카와 고무 간의 결합을 부여하여 분산성을 개량하기 위해서, 별도 실란 커플링제 등을 함유시킬 필요가 있다. 또한, 고무의 분자 말단에 실리카와의 반응성이 높은 관능기를 도입한 재료는, 혼련 공정 중에 실리카 입자와의 반응이 진행되어, 조성물의 점도가 상승하는 것에 기인하여, 혼련되기 어려워지거나, 또는 혼련 후에 시트로 할 때의 표면 거칠음 혹은 시트 파열이 발생하기 쉬워지거나 하는 등, 가공성이 악화되는 경향을 보인다. 또한, 이러한 재료를 가황물로 했을 때의, 특히 실리카 등의 무기 충전제를 포함하는 가황물로 했을 때의, 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형, 및 내마모성이 충분하지 않다.

[0007] 그래서, 본 발명은, 가황물로 할 때의 가공성이 우수하고, 가황물로 했을 때의 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형 및 내마모성이 우수하고, 실용상 충분한 파괴 특성을 갖는 변성 공액 디엔계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 상기 종래 기술의 과제를 해결하기 위해서 예의 연구 검토한 결과, 중량 평균 분자량이 소정 범위인 변성 공액 디엔계 중합체이며, 소정 범위의 분자량인 해당 변성 공액 디엔계 중합체를 소정 범위량 포함하고, 수축 인자(g')가 소정값 미만인, 변성 공액 디엔계 중합체가, 가황물로 할 때의 가공성이 우수하고, 가황물로 했을 때의 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형 및 내마모성이 우수하며, 실용상 충분한 파괴 특성을 갖는다는 사실을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명은 이하와 같다.

[0010] [1]

[0011] 중량 평균 분자량이 20×10^4 이상 300×10^4 이하인, 변성 공액 디엔계 중합체이며,

[0012] 상기 변성 공액 디엔계 중합체의 총량에 대해서, 분자량이 200×10^4 이상 500×10^4 이하인 해당 변성 공액 디엔계 중합체를, 0.25질량% 이상 30질량% 이하 포함하고,

[0013] 수축 인자(g')가 0.64 미만인, 변성 공액 디엔계 중합체.

[0014] [2]

[0015] 질소 원자와 규소 원자를 갖는, [1]에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.

[0016] [3]

[0017] 상기 중량 평균 분자량은 50×10^4 이상 150×10^4 이하인, [1] 또는 [2]에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.

[0018] [4]

[0019] 상기 변성 공액 디엔계 중합체의 총량에 대해서, 분자량이 200×10^4 이상 500×10^4 이하인 해당 변성 공액 디엔계 중합체를, 1.0질량% 이상 30질량% 이하 포함하는, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.

[0020] [5]

[0021] 분지를 갖고,

[0022] 분지도가 5 이상인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.

[0023] [6]

[0024] 상기 분지도는 6 이상인, [5]에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.

[0025] [7]

[0026] 1 이상의 커플링 잔기와, 해당 커플링 잔기에 대해 결합하는 공액 디엔계 중합체쇄를 갖고,

[0027] 상기 분지는, 1의 상기 커플링 잔기에 대해 5 이상의 상기 공액 디엔계 중합체쇄가 결합하고 있는 분지를 포함하는, [5] 또는 [6]에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.

[0028] [8]

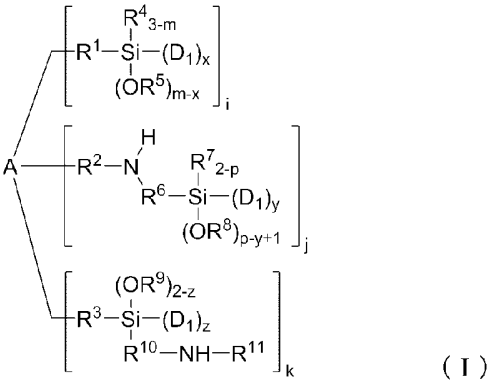
[0029] 상기 분지는, 1의 상기 커플링 잔기에 대해 6 이상의 상기 공액 디엔계 중합체쇄가 결합하고 있는 분지를 포함하는, [5] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.

[0030] [9]

[0031] 상기 커플링 잔기가 갖는 적어도 1의 규소 원자가, 탄소수 1 내지 20의 알콕시실릴기 또는 실라놀기를 구성하는, [7] 또는 [8]에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.

[0032] [10]

[0033] 하기 일반식 (Ⅰ)로 표시되는, [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.



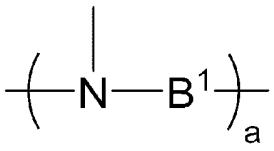
(Ⅰ)

[0034]

[0035] (식 (Ⅰ)중, D^1은 디엔계 중합체쇄를 나타내고, R^1 내지 R^3은 각각 독립적으로, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타내고, R^4 및 R^7은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타내고, R^5, R^8 및 R^9는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타내고, R^6 및 R^{10}은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타내며, R^{11}은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타낸다. m 및 x는 각각 독립적으로, 1 내지 3의 정수를 나타내고, x≤m이며, p는 1 또는 2를 나타내고, y는 1 내지 3의 정수를 나타내고, y≤(p+1)이며, z는 1 또는 2의 정수를 나타낸다. 각각 복수 존재하는 경우의 D^1, R^1 내지 R^{11}, m, p, x, y 및 z는 각각 독립적이며, 동일해도 상이해도 된다. i는 0 내지 6의 정수를 나타내고, j는 0 내지 6의 정수를 나타내고, k는 0 내지 6의 정수를 나타내고, (i+j+k)는 3 내지 10의 정수이며, ((x×i)+ (y×j)+ (z×k))는 5 내지 30의 정수이다. 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, 또한 활성 수소를 갖지 않는 유기기를 나타냄)

[0036] [11]

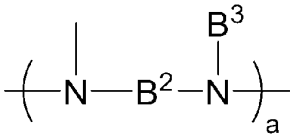
[0037] 식 (Ⅰ)에 있어서, A는, 하기 일반식 (Ⅱ) 내지 (Ⅴ) 중 어느 것으로 표시되는, [10]에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.



(II)

[0038]

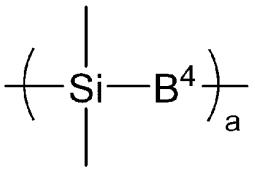
[0039] (식 (Ⅱ) 중, B^1은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, a는 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 B^1은 각각 독립적임)



(III)

[0040]

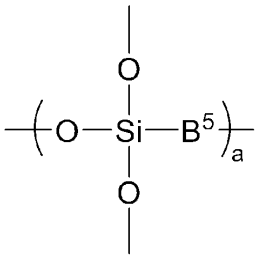
[0041] (식 (Ⅲ) 중, B^2는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, B^3은 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타내며, a는 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 각각 복수 존재하는 경우의 B^2 및 B^3은 각각 독립적임)



(IV)

[0042]

[0043] (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 독립적임)



(V)

[0044]

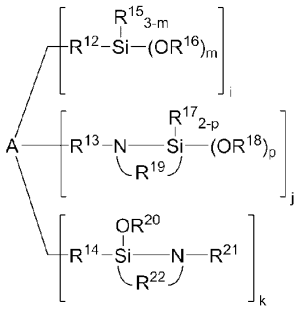
[0045] (식 (Ⅴ) 중, B^5는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, a는 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 B^5는 각각 독립적임)

[0046] [12]

[0047] [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법이며,

[0048] 유기 모노리튬 화합물을 중합 개시제로서 사용하고, 적어도 공액 디엔 화합물을 중합하여 공액 디엔계 중합체를 얻는 중합 공정과,

[0049] 상기 공액 디엔계 중합체와, 하기 일반식 (Ⅵ)으로 표시되는 화합물을 반응시키는 반응 공정을 갖는, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.



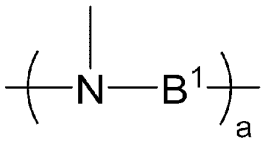
(Ⅵ)

[0050]

[0051] (식 (Ⅵ) 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 트리알킬실릴기를 나타내고, m은 1 내지 3의 정수를 나타내며, p는 1 또는 2를 나타낸다. 각각 복수 존재하는 경우의 R^{12} 내지 R^{22}, m 및 p는 각각 독립적이며, 동일해도 상이해도 된다. i는 0 내지 6의 정수를 나타내고, j는 0 내지 6의 정수를 나타내고, k는 0 내지 6의 정수를 나타내며, (i+j+k)는 3 내지 10의 정수이다. 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 나타냄)

[0052] [13]

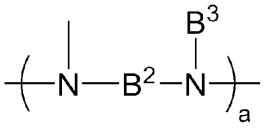
[0053] 식 (Ⅵ)에 있어서, A는, 하기 일반식 (Ⅱ) 내지 (Ⅴ) 중 어느 것으로 표시되는, [12]에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.



(Ⅱ)

[0054]

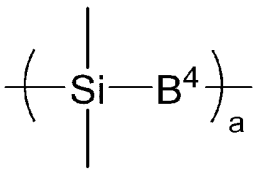
[0055] (식 (Ⅱ) 중, B^1은, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, a는 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 B^1은 각각 독립적임)



(Ⅲ)

[0056]

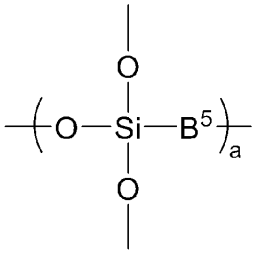
[0057] (식 (Ⅲ) 중, B^2는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, B^3은 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타내고, a는 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 각각 복수 존재하는 경우의 B^2 및 B^3은 각각 독립적임)



(Ⅳ)

[0058]

[0059] (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 독립적임)



(V)

[0060]

[0061] (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 독립적임)

[0062] [14]

[0063] 식 (VI)에 있어서, A는 식 (Ⅱ) 또는 식 (Ⅲ)으로 표시되고, k는 0을 나타내는, [13]에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

[0064] [15]

[0065] 식 (VI)에 있어서, A는 식 (Ⅱ) 또는 식 (Ⅲ)으로 표시되고, k는 0을 나타내고,

[0066] 식 (Ⅱ) 또는 식 (Ⅲ)에 있어서, a는 2 내지 10의 정수를 나타내는, [13] 또는 [14]에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

[0067] [16]

[0068] 상기 유기 모노리튬 화합물은, 치환 아미노기를 갖는 알킬리튬 화합물, 또는 디알킬아미노리튬인, [12] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

[0069] [17]

[0070] 상기 유기 모노리튬 화합물은 알킬리튬 화합물인, [12] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

[0071] [18]

[0072] 고무 성분과, 해당 고무 성분 100질량부에 대해서 5.0질량부 이상 150질량부의 충전제를 포함하고,

[0073] 상기 고무 성분은, 해당 고무 성분의 총량에 대해서, [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체를 10질량% 이상 포함하는, 고무 조성물.

[0074] [19]

[0075] [18]에 기재된 고무 조성물을 사용하여 이루어지는, 타이어.

발명의 효과

[0076] 본 발명에 따른 변성 공액 디엔계 중합체에 의하면, 가황물로 할 때의 우수한 가공성과, 가황물로 했을 때의 우수한 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형 및 내마모성과, 실용상 충분한 파괴 특성을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0077] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 「본 실시 형태」라고 함)에 대하여 상세히 설명한다. 이하의 본 실시 형태는, 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명을 이하의 내용으로 한정하려는 취지는 아니다. 본 발명은, 그 요지의 범위 내에서 적절하게 변형되어 실시할 수 있다.

[0078] 〔변성 공액 디엔계 중합체〕

[0079] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 중량 평균 분자량이 20×10^4 이상 300×10^4 이하이고, 해당 변성 공액 디엔계 중합체의 총량(100질량%)에 대해서 분자량이 200×10^4 이상 500×10^4 이하인 해당 변성 공액 디엔계

중합체를 0.25질량% 이상 30질량% 이하 포함하고, 수축 인자(g')가 0.64 미만이다.

[0080] 일반적으로, 분지를 갖는 중합체는, 동일한 절대 분자량인 직쇄상의 중합체와 비교한 경우에, 분자의 크기가 작아지는 경향이 있다. 본 실시 형태의 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. 본 실시 형태에서는, 분자의 크기의 지표로서 고유 점도를 사용하고, 직쇄상의 중합체는 고유 점도 $[\eta]=-3.883M^{0.771}$의 관계식에 따르는 것으로서 사용한다. 변성 공액 디엔계 중합체의 각 절대 분자량일 때의 수축 인자(g')를 산출하고, 절대 분자량이 100×10^4 내지 200×10^4일 때의 수축 인자(g')의 평균값을, 그 변성 공액 디엔계 중합체의 수축 인자(g')로 한다. 여기서, 「분지」란, 하나의 중합체에 대해서, 다른 중합체가 직접적 또는 간접적으로 결합함으로써 형성되는 것이다. 또한, 「분지도」는, 1의 분지에 대해서, 직접적 또는 간접적으로 서로 결합하고 있는 중합체의 수이다. 예를 들어, 후술하는 커플링제 잔기를 통해 간접적으로, 후술하는 5개의 공액 디엔계 중합체쇄가 서로 결합하고 있는 경우에는, 분지도는 5이다.

[0081] 수축 인자(g')는 0.64 미만이며, 바람직하게는 0.63 이하이고, 보다 바람직하게는 0.60 이하이고, 더 바람직하게는 0.59 이하이며, 보다 더 바람직하게는 0.57 이하이다. 또한, 수축 인자(g')의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 검출 한계값 이하여도 되지만, 바람직하게는 0.30 이상이고, 보다 바람직하게는 0.33 이상이고, 더 바람직하게는 0.35 이상이며, 보다 더 바람직하게는 0.45 이상이다. 수축 인자(g')가 이 범위인 변성 공액 디엔계 중합체는, 가황물로 할 때의 가공성이 우수한 경향이 있다.

[0082] 수축 인자(g')는 분지도에 의존하는 경향이 있기 때문에, 예를 들어 분지도를 지표로 하여 수축 인자(g')를 제어할 수 있다. 구체적으로는, 분지도가 6인 변성 공액 디엔계 중합체로 하는 경우에는, 그의 수축 인자(g')는 0.59 이상 0.63 이하가 되는 경향이 있으며, 분지도가 8인 변성 공액 디엔계 중합체로 하는 경우에는, 그의 수축 인자(g')는 0.45 이상 0.59 이하가 되는 경향이 있다. 수축 인자(g')는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한다.

[0083] <공액 디엔계 중합체쇄>

[0084] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체쇄는, 변성 공액 디엔계 중합체의 구성 단위이며, 예를 들어 후술하는 공액 디엔계 중합체와 커플링제를 반응시킴으로써 발생하는, 공액 디엔계 중합체 유래의 구조 단위이다. 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체쇄는, 후술하는 1의 커플링 잔기에 대해 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0085] <커플링 잔기>

[0086] 본 실시 형태의 커플링 잔기는, 공액 디엔계 중합체쇄에 결합되는, 변성 공액 디엔계 중합체의 구성 단위이며, 예를 들어 후술하는 공액 디엔계 중합체와 커플링제를 반응시킴으로써 발생하는, 커플링제 유래의 구조 단위이다.

[0087] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는 분지를 갖고, 분지도가 5 이상인 것이 바람직하다. 또한, 변성 공액 디엔계 중합체는, 1 이상의 커플링 잔기와, 해당 커플링 잔기에 대해 결합하는 공액 디엔계 중합체쇄를 갖고, 더욱이 상기 분지가, 1의 당해 커플링 잔기에 대해 5 이상의 당해 공액 디엔계 중합체쇄가 결합하고 있는 분지를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 분지도가 5 이상인 것, 및 분지가, 1의 커플링 잔기에 대해 5 이상의 공액 디엔계 중합체쇄가 결합하고 있는 분지를 포함하도록, 변성 공액 디엔계 중합체의 구조를 특정하는 것에 의해, 보다 확실하게 수축 인자(g')를 0.64 미만으로 할 수 있다.

[0088] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는 분지를 갖고, 분지도가 6 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 변성 공액 디엔계 중합체는, 1 이상의 커플링 잔기와, 해당 커플링 잔기에 대해 결합하는 공액 디엔계 중합체쇄를 갖고, 더욱이 상기 분지가, 1의 당해 커플링 잔기에 대해 6 이상의 당해 공액 디엔계 중합체쇄가 결합하고 있는 분지를 포함하는 것이, 더 바람직하다. 분지도가 6 이상인 것, 및 분지가, 1의 커플링 잔기에 대해 6 이상의 공액 디엔계 중합체쇄가 결합하고 있는 분지를 포함하도록, 변성 공액 디엔계 중합체의 구조를 특정하는 것에 의해, 수축 인자(g')를 0.63 이하로 할 수 있다.

[0089] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는 분지를 갖고, 분지도가 7 이상인 것이 더 바람직하고, 분지도가 8 이상인 것이 보다 더 바람직하다. 분지도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 18 이하인 것이 바람직하다. 또한, 변성 공액 디엔계 중합체는, 1 이상의 커플링 잔기와, 해당 커플링 잔기에 대해 결합하는 공액 디엔계 중합체쇄를 갖고, 더욱이 상기 분지가, 1의 당해 커플링 잔기에 대해 7 이상의 당해 공액 디엔계 중합체쇄가 결합하고 있는 분지를 포함하는 것이 보다 더 바람직하며, 1의 당해 커플링 잔기에 대해 8 이상의 당해 공액 디엔계

중합체쇄가 결합하고 있는 분지를 포함하는 것이 보다 더더욱 바람직하다. 1의 커플링 잔기에 대해 결합하고 있는 공액 디엔계 중합체쇄의 수는, 수축 인자(g')의 값으로부터 확인할 수 있으며, 분지도가 8 이상인 것, 및 분지가, 1의 커플링 잔기에 대해 8 이상의 공액 디엔계 중합체쇄가 결합하고 있는 분지를 포함하도록, 변성 공액 디엔계 중합체의 구조를 특정하는 것에 의해, 수축 인자(g')를 0.59 이하로 할 수 있다.

[0090] 또한, 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 질소 원자와 규소 원자를 갖는 것이 바람직하다. 이에 의해, 본 실시 형태의 효과인, 가황물로 할 때의 가공성이 더욱 우수하고, 가황물로 했을 때의 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형 및 내마모성이 보다 우수한 경향이 있다. 변성 공액 디엔계 중합체가 질소 원자를 갖는 것은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해, 특정한 칼럼에 대한 흡착의 유무에 의해 확인할 수 있다. 또한, 변성 공액 디엔계 중합체가 규소 원자를 갖는 것은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에서 금속 분석에 의해 확인할 수 있다.

[0091] 또한, 변성 공액 디엔계 중합체는 규소 원자를 갖는 것이 바람직하며, 이 변성 공액 디엔계 중합체가 갖는 적어도 1의 규소 원자가, 탄소수 1 내지 20의 알콕시실릴기 또는 실라놀기를 구성하는 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 본 실시 형태의 효과가 보다 현저해지는 경향이 있다. 또한, 공기와 반응하여 할로겐화수소를 발생할 수 있다고 하는 관점에서, 변성 공액 디엔계 중합체는 할로겐을 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0092] 5 이상의 공액 디엔계 중합체쇄는, 적어도 그의 1개의 말단이, 각각 커플링 잔기가 갖는 규소 원자와 결합하고 있는 것이 바람직하다. 이에 의해, 본 실시 형태의 효과가 보다 현저해지는 경향이 있다. 이 경우, 복수의 공액 디엔계 중합체쇄의 말단이, 1의 규소 원자와 결합하고 있어도 된다. 또한, 공액 디엔계 중합체쇄의 말단과 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 수산기가, 1개의 규소 원자에 결합하고, 그 결과로서, 그 1개의 규소 원자가 탄소수 1 내지 20의 알콕시실릴기 또는 실라놀기를 구성하고 있어도 된다. 공기와 반응하여 할로겐화수소를 발생할 수 있다고 하는 관점에서, 커플링 잔기는 할로겐을 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0093] 본 실시 형태에 있어서는, 변성 공액 디엔계 중합체 또는 후술하는 공액 디엔계 중합체를, 불활성 용제 중에서 추가로 수소화함으로써, 이중 결합의 전부 또는 일부를 포화 탄화수소로 변환할 수 있다. 그 경우, 내열성, 내후성이 향상되어, 고온에서 가공하는 경우의 제품 열화를 방지할 수 있고, 고무로서의 운동 성능이 향상되는 경향이 있다. 그 결과, 자동차 용도 등 다양한 용도에서 한층 우수한 성능을 발휘한다. 보다 구체적으로는, 공액 디엔 화합물에 기초하는 불포화 이중 결합의 수소화율은, 목적에 따라 임의로 선택할 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다. 가황물로서 사용하는 경우에는, 공액 디엔부의 이중 결합이 부분적으로 잔존하고 있는 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 공액 디엔계 중합체 중의 공액 디엔부의 수소 첨가율은 3.0% 이상 70% 이하인 것이 바람직하고, 5.0 이상 65% 이하인 것이 보다 바람직하며, 10% 이상 60% 이하인 것이 더 바람직하다. 특히, 비닐기를 선택적으로 수소화함으로써, 내열성 및 운동 성능이 향상되는 경향이 있다. 수소화율은, 핵자기 공명 장치(NMR)에 의해 구할 수 있다.

[0094] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 공중합체는, 신전유를 첨가한 유전(油展) 중합체로 할 수 있다. 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 공중합체는, 비유전이어도, 유전이어도, 고무 가황물로 할 때의 가공성과 가황물로 했을 때의 내마모성의 관점에서, 100℃에서 측정되는 무니 점도가 20 이상 100 이하인 것이 바람직하고, 30 이상 80 이하인 것이 보다 바람직하다. 무니 점도는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한다.

[0095] 변성 공액 디엔계 중합체의 중량 평균 분자량은 20×10^4 이상 300×10^4 이하이고, 바람직하게는 50×10^4 이상이고, 보다 바람직하게는 64×10^4 이상이며, 더 바람직하게는 80×10^4 이상이다. 또한, 상기 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 250×10^4 이하이고, 바람직하게는 180×10^4 이하이며, 보다 바람직하게는 150×10^4 이하이다. 중량 평균 분자량이 20×10^4 이상임으로써, 본 실시 형태의 효과인, 가황물로 했을 때의 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형 및 내마모성이 우수하다. 또한, 중량 평균 분자량이 300×10^4 이하임으로써, 가황물로 할 때의 가공성 및 충전제의 분산성이 우수하며, 실용상 충분한 파괴 특성이 얻어진다. 변성 공액 디엔계 중합체 및 후술하는 공액 디엔계 중합체의 중량 평균 분자량은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한다.

[0096] 변성 공액 디엔계 중합체는, 해당 변성 공액 디엔계의 총량(100질량%)에 대해서, 분자량이 200×10^4 이상 500×10^4 이하인 해당 변성 공액 디엔계 중합체(이하, 「특정한 고분자량 성분」이라고도 함)를, 0.25질량% 이상 30질량% 이하 포함한다. 이에 의해, 본 실시 형태의 효과인, 가황물로 했을 때의 저히스테리시스 손실성과 웨

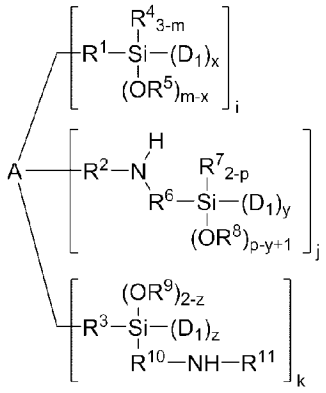
트 스키드 저항성의 균형 및 내마모성이 우수하다. 변성 공액 디엔계 중합체는, 특정한 고분자량 성분을, 바람직하게는 1.0질량% 이상 포함하고, 보다 바람직하게는 1.4질량% 이상 포함하고, 더 바람직하게는 1.75질량% 이상 포함하고, 보다 더 바람직하게는 2.0질량% 이상 포함하고, 보다 더더욱 바람직하게는 2.15질량% 이상 포함하며, 극히 바람직하게는 2.5질량% 이상 포함한다. 또한, 변성 공액 디엔계 중합체는, 특정한 고분자량 성분을, 바람직하게는 28질량% 이하 포함하고, 보다 바람직하게는 25질량% 이하 포함하고, 더 바람직하게는 20질량% 이하 포함하며, 18질량% 이하 포함한다. 또한, 본 명세서에 있어서 「분자량」이란, GPC(겔 침투 크로마토그래피)에 의해 얻어지는, 표준 폴리스티렌 환산 분자량이다. 특정한 고분자량 성분의 함유량이 이와 같은 범위에 있는 변성 공액 디엔계 중합체를 얻기 위해서는, 후술하는 중합 공정과 반응 공정에 있어서의 반응 조건을 제어하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 중합 공정에 있어서는, 후술하는 유기 모노리튬 화합물의 중합 개시제로서의 사용량을 조정하면 되며, 다음과 같이 하여도 된다. 후술하는 중합 공정에 있어서, 연속식 및 회분식의 어느 중합 양식에 있어서도, 체류 시간 분포를 갖는 방법, 즉 성장 반응의 시간 분포를 확대하면 된다. 연속식에서의 구체적인 방법으로서는, 연속식에 있어서, 바람직하게는 교반기 부착 조형(槽型) 반응기를, 교반기로 격렬하게 혼합하는 형식의 백 믹스 반응기로 하고, 보다 바람직하게는 완전 혼합형 반응기로서 사용하는, 관형 반응기에서는 일부를 재순환하는 방법, 중합 개시제의 피드 장소를, 단량체 입구 또는 그 부근 외에 중합기 도중에 중합 개시제의 입구를 설치하는 방법, 및 조형과 관형을 조합하는 방법을 들 수 있다. 이들 방법은, 체류 시간 분포를 크게 하여, 체류 시간이 긴 중합체 성분을 고분자량 성분으로 하는 방법이다. 또한, 회분식에서의 구체적인 방법으로서는, 예를 들어, 바람직하게는 중합 개시제의 피드 방법을, 중합 개시 시부터 중합 도중의 사이에서 연속적 혹은 단속적으로, 중합 개시 시 및/또는 중합 도중에 연속적 혹은 단속적으로 피드하는 방법을 들 수 있다. 이 방법은, 처음에 중합 개시제를 피드한 중합 개시 시점부터 중합한 중합체가 고분자량 성분이 되어, 후에 개시한 중합체의 사이에서 분자량의 차가 발생하는 것으로 하는 방법이다. 보다 구체적으로는, 단량체에 대해서, 목표 분자량에 상당하는 중합 개시제의 양을, 예를 들어 전화율 0% 내지 95%까지의 사이, 연속적으로 피드하면, 확대된 분자량 분포를 갖는 중합체로 할 수 있는 경향이 있다. 전술한 방법을 이용함으로써 반응 공정 전의 공액 디엔계 중합체의 리빙 말단의 활성 비율이 높아지는 경향도 있으며, 커플링 후의 커플링률, 즉, 변성률이 높은 변성 공액 디엔계 중합체가 얻어지는 경향도 있다. 이들 방법 중에서, 더 바람직하게는, 교반기 부착 조형 반응기를 사용하여, 교반기로 격렬하게 혼합하는 형식의 백 믹스 반응기로 하는 방법이다. 또한, 중합 공정 후부터 커플링제가 첨가될 때까지의 온도 변화는, 바람직하게는 10℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 5℃ 이하이다.

[0097] 전술한 중합 공정에서의 반응 조건의 제어에 더하여, 변성 공정에서의 반응 조건의 제어로서는, 예를 들어 반응 시간을, 바람직하게는 10초 이상, 보다 바람직하게는 30초 이상으로 하여 반응시키는 것이 바람직하다. 또한, 중합 공정의 종료 후부터 반응 공정의 개시 시간까지의 시간은, 더 짧은 시간인 쪽이 바람직한데, 더 바람직하게는 5분 이내이다. 그렇게 함으로써, 높은 커플링률 및 높은 변성률이 얻어지기 쉽고, 또한 고분자량 성분이 얻어지기 쉬운 경향이 있다. 또한, 커플링제의 관능기수가 많으면 많을수록, 반응 공정에서 커플링제의 첨가량을 원하는 범위로 제어할 수 없었던 경우에 있어서, 얻어지는 변성 공액 디엔 중합체에서의 분지도가 원하는 값으로부터 어긋나기 쉬워진다. 따라서, 소정량의 고분자량 성분을 생성하기 위해서는, 커플링제의 첨가량을 적정하게 제어하는 것이 바람직하다. 커플링제의 첨가량을 적정하게 제어하기 위해서는, 예를 들어 커플링제를 희석하고 나서 첨가하는 방법이 바람직하다. 그 때의 희석 농도는 0.1mmol/L 내지 1.1mol/L인 것이 바람직하고, 1mmol/L 내지 0.75mol/L인 것이 보다 바람직하다. 첨가량의 어긋남이 동일한 경우, 희석한 쪽이 공액 디엔계 중합체의 몰수와 커플링제의 몰수의 어긋남이 작아지는 경향이 있다. 또한, 희석하는 용매의 수분량은, 바람직하게는 100질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 50질량ppm 이하, 더 바람직하게는 30질량ppm 이하, 보다 더 바람직하게는 10질량ppm 이하이다. 희석하는 용매의 수분량이 100질량ppm 이하임으로써, 커플링제와 물이 반응하여, 해당 커플링제 중의 관능기가 감소하는 것에 기인하여, 공액 디엔계 중합체의 몰수와 커플링제의 몰수의 어긋남을 억제할 수 있어, 고분자량 성분이 얻어지기 쉬운 경향이 있다.

[0098] 변성 공액 디엔계 중합체에 있어서는, 수 평균 분자량(Mn)에 대한 중량 평균 분자량(Mw)의 비로 표시되는 분자량 분포(Mw/Mn)는, 1.6 이상 3.0 이하가 바람직하다. 이 범위의 분자량 분포인 변성 공액 디엔계 중합체는, 가황물로 할 때의 가공성이 보다 우수한 경향이 있으며, 가황물로 했을 때의 마모성이 보다 우수한 경향이 있다.

[0099] 변성 공액 디엔계 중합체 및 후술하는 공액 디엔계 중합체에 대한, 수 평균 분자량, 중량 평균 분자량, 분자량 분포, 특정한 고분자량 성분의 함유량은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한다.

[0100] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 바람직하게는 하기 일반식 (Ⅰ)로 표시된다.

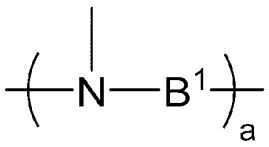


(Ⅰ)

[0101]

[0102] 식 (Ⅰ) 중, D^1은 디엔계 중합체쇄를 나타내고, 해당 디엔계 중합체쇄의 중량 평균 분자량은 10×10^4 내지 100×10^4인 것이 바람직하다. R^1 내지 R^3은 각각 독립적으로, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타내고, R^4 및 R^7은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타내고, R^5, R^8 및 R^9는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타내고, R^6 및 R^{10}은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타내며, R^{11}은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타낸다. m 및 x는 1 내지 3의 정수를 나타내고, $x\leq m$이며, p는 1 또는 2를 나타내고, y는 1 내지 3의 정수를 나타내고, $y\leq(p+1)$이며, z는 1 또는 2의 정수를 나타낸다. 각각 복수 존재하는 경우의 D^1, R^1 내지 R^{11}, m, p, x, y 및 z는 각각 독립적이며, 동일해도 상이해도 된다. i는 0 내지 6의 정수를 나타내고, j는 0 내지 6의 정수를 나타내고, k는 0 내지 6의 정수를 나타내고, (i+j+k)는 3 내지 10의 정수이며, ((x×i)+ (y×j)+ (z×k))는 5 내지 30의 정수이다. 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, 또한 활성 수소를 갖지 않는 유기기를 나타낸다. A가 나타내는 탄화수소기는, 포화, 불포화, 지방족 및 방향족의 탄화수소기를 포함한다. 상기 활성 수소를 갖지 않는 유기기는, 공액 디엔계 중합체가 갖는 활성 말단을 불활성화시키는 유기기이다. 그러한 유기기로서는, 예를 들어 수산기(-OH), 제2급 아미노기(>NH), 제1급 아미노기($-NH_2$), 술프히드릴기(-SH) 등의 활성 수소를 갖는 관능기를 갖지 않는 유기기이다. 식 (1)로 표시되는 변성 공액 디엔계 중합체는, 본 실시 형태의 효과인, 가황물로 할 때의 가공성이 보다 우수한 경향이 있으며, 가황물로 했을 때의 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형 및 내마모성이 보다 우수한 경향이 있다.

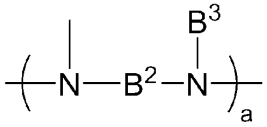
[0103] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체에 있어서 , 바람직하게는 식 (Ⅰ)에 있어서, A는, 하기 일반식 (Ⅱ) 내지 (Ⅴ) 중 어느 것으로 표시된다.



(Ⅱ)

[0104]

[0105] 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 독립적이다.

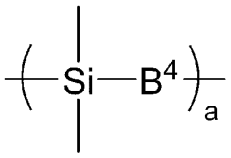


(Ⅲ)

[0106]

[0107] 식 (Ⅲ) 중, B^2는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, B^3은 탄소수 1 내지 20의 알킬기를

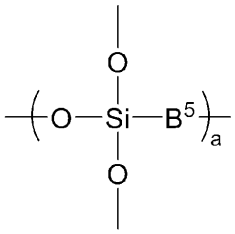
나타내며, a는 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 각각 복수 존재하는 경우의 B^2 및 B^3은 각각 독립적이다.



(IV)

[0108]

[0109] 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 독립적이다.



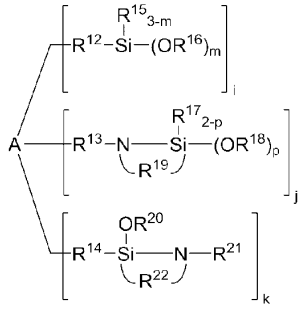
(V)

[0110]

[0111] 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 독립적이다. A가 식 (Ⅱ) 내지 (Ⅴ) 중 어느 것으로 표시되는 것임으로써, 본 실시 형태의 효과인, 가황물로 할 때의 가공성이 보다 우수한 경향이 있고, 가황물로 했을 때의 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형 및 내마모성이 보다 우수한 경향이 있다. 또한, 실용상 입수가 용이하게 되는 경향이 있다.

[0112] 〔변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법〕

[0113] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법은, 유기 모노리튬 화합물을 중합 개시제로서 사용하고, 적어도 공액 디엔 화합물을 중합하여 공액 디엔계 중합체를 얻는 중합 공정과, 해당 공액 디엔계 중합체와, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 활성 말단에 대해, 5관능 이상의 반응성 화합물(이하, 「커플링제」라고도 함)을 반응시키는 반응 공정을 갖는다. 커플링제로서는, 질소 원자와 규소 원자를 갖는 5관능 이상의 반응성 화합물을 반응시키는 것이 바람직하다. 하기 일반식 (Ⅵ)으로 나타내는 화합물을 반응시키는 반응 공정을 갖는 것이 바람직하다.



(VI)

[0114]

[0115] 식 (Ⅵ) 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 트리알킬실릴기를 나타낸다. m은 1 내지 3의 정수를 나타내고, p는 1 또는 2를 나타낸다. 각각 복수 존재하는 경우의 R^{12} 내지 R^{22}, m 및 p는 각각 독립적이며, 동일해도 상이해도 된다. i는 0 내지 6의 정수를 나타내고, j는 0 내지 6의 정수를 나타내고, k는 0 내지 6의 정수를 나타내며, (i+j+k)는 3 내지 10의 정수이다. 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. A가 나타내는 탄화수소기는, 포화, 불포화, 지방족 및 방향족의 탄

화수소기를 포함한다. 활성 수소를 갖지 않는 유기기는, 공액 디엔계 중합체가 갖는 활성 말단을 불활성화시키는 유기기이다. 그러한 유기기로서는, 예를 들어 수산기(-OH), 제2급 아미노기(>NH), 제1급 아미노기(-NH_2), 술프히드릴기(-SH) 등의 활성 수소를 갖는 관능기를 갖지 않는 유기기이다.

[0116] 〔중합 공정〕

[0117] 본 실시 형태의 중합 공정은, 유기 모노리튬 화합물을 중합 개시제로 하고, 적어도 공액 디엔 화합물을 중합하여 공액 디엔계 중합체를 얻는다. 중합 공정은, 리빙 음이온 중합 반응에 의한 성장 반응에 의한 중합이 바람직하고, 이에 의해, 활성 말단을 갖는 공액 디엔계 중합체를 얻을 수 있으며, 고변성률의 변성 디엔계 중합체를 얻을 수 있는 경향이 있다.

[0118] <공액 디엔계 중합체>

[0119] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 적어도 공액 디엔 화합물을 중합하여 얻어지고, 필요에 따라 공액 디엔 화합물과 비닐 치환 방향족 화합물의 양쪽을 공중합하여 얻어진다. 본 실시 형태의 공액 디엔 화합물로서는, 중합 가능한 단량체이면 특별히 한정되지 않지만, 1분자당 4 내지 12의 탄소 원자를 포함하는 공액 디엔 화합물이 바람직하며, 보다 바람직하게는 4 내지 8의 탄소 원자를 포함하는 공액 디엔 화합물이다. 이와 같은 공액 디엔 화합물로서는, 이하의 것으로 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 용이성 관점에서, 1,3-부타디엔 및 이소프렌이 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0120] 비닐 치환 방향족 화합물로서는, 공액 디엔 화합물과 공중합 가능한 단량체이면 특별히 한정되지 않지만, 모노비닐 방향족 화합물이 바람직하다. 모노비닐 방향족 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 스티렌, p-메틸스티렌, α-메틸스티렌, 비닐에틸벤젠, 비닐크실렌, 비닐나프탈렌 및 디페닐에틸렌을 들 수 있다. 이들 중에서도, 공업적 입수의 용이성 관점에서, 스티렌이 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0121] 공액 디엔 화합물 및/또는 비닐 치환 방향족 화합물 중에, 알렌류, 아세틸렌류 등이 불순물로서 함유되어 있으면, 후술하는 반응 공정의 반응을 저해할 우려가 있다. 그로 인해, 이들 불순물의 함유량 농도(질량)의 합계는 200ppm 이하인 것이 바람직하고, 100ppm 이하인 것이 보다 바람직하며, 50ppm 이하인 것이 더 바람직하다. 알렌류로서는, 예를 들어 프로파디엔 및 1,2-부타디엔을 들 수 있다. 아세틸렌류로서는, 예를 들어 에틸아세틸렌 및 비닐아세틸렌을 들 수 있다.

[0122] 공액 디엔계 중합체는, 랜덤 공중합체여도 되고, 블록 공중합체여도 된다. 공액 디엔계 중합체를 고무상 중합체로 하기 위해서는, 공액 디엔계 중합체의 단량체 전체에 대해서, 공액 디엔 화합물을 40질량% 이상 사용하는 것이 바람직하고, 55질량% 이상 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0123] 랜덤 공중합체로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 부타디엔-이소프렌 랜덤 공중합체 등의 2종 이상의 공액 디엔 화합물을 포함하는 랜덤 공중합체, 부타디엔-스티렌 랜덤 공중합체, 이소프렌-스티렌 랜덤 공중합체, 부타디엔-이소프렌-스티렌 랜덤 공중합체의 공액 디엔과 비닐 치환 방향족 화합물을 포함하는 랜덤 공중합체를 들 수 있다. 공중합체쇄 중의 각 단량체의 조성 분포로서는, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 통계적 랜덤 조성에 가까운 완전 랜덤 공중합체, 조성이 테이퍼상으로 분포하고 있는 테이퍼(구배) 랜덤 공중합체를 들 수 있다. 공액 디엔의 결합 양식, 즉 1,4-결합이나 1,2-결합 등의 조성은, 균일하여도 되고, 분포가 있어도 된다.

[0124] 블록 공중합체로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 블록이 2개로 이루어지는 2형 블록 공중합체(디블록), 3개로 이루어지는 3형 블록 공중합체(트리블록), 4개로 이루어지는 4형 블록 공중합체(테트라블록)를 들 수 있다. 하나의 블록을 구성하는 중합체로서는, 한 종류의 단량체로 이루어지는 중합체여도, 2종 이상의 단량체로 이루어지는 공중합체여도 된다. 예를 들어, 1,3-부타디엔을 포함하는 중합체 블록을 「B」로 나타내고, 1,3-부타디엔과 이소프렌의 공중합체를 「B/I」로 나타내고, 1,3-부타디엔과 스티렌의 공중합체를 「B/S」로 나타내고, 스티렌을 포함하는 중합체 블록을 「S」로 나타내면, B-B/I2형 블록 공중합체, B-B/S2형 블록 공중합체, S-B2형 블록 공중합체, B-B/S-S3형 블록 공중합체, S-B-S3형 블록 공중합체, S-B-S-B4형 블록 공중합체 등으로 표시된다.

[0125] 상기 식에 있어서, 각 블록의 경계는 반드시 명료하게 구별될 필요는 없다. 또한, 하나의 중합체 블록이 2종류

의 단량체 A 및 B로 이루어지는 공중합체인 경우, 블록 중 A 및 B는 균일하게 분포하고 있어도, 또는 테이퍼상으로 분포하고 있어도 된다.

[0126] <중합 개시제>

[0127] 본 실시 형태의 중합 개시제는, 적어도 유기 모노리튬 화합물을 사용한다. 유기 모노리튬 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 저분자 화합물, 가용화한 올리고머의 유기 모노리튬 화합물을 들 수 있다. 또한, 유기 모노리튬 화합물로서는, 그의 유기기와 그의 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.

[0128] 유기 모노리튬 화합물의 중합 개시제로서의 사용량은, 목표로 하는 공액 디엔계 중합체 또는 변성 공액 디엔계 중합체의 분자량에 의해 정하는 것이 바람직하다. 중합 개시제의 사용량에 대한, 공액 디엔 화합물 등의 단량체의 사용량이 중합도에 관계하며, 즉, 수 평균 분자량 및/또는 중량 평균 분자량에 관계하는 경향이 있다. 따라서, 분자량을 증대시키기 위해서는, 중합 개시제를 저감시키는 방향으로 조정하면 되며, 분자량을 저하시키기 위해서는, 중합 개시제량을 증가시키는 방향으로 조정하면 된다.

[0129] 유기 모노리튬 화합물은, 공액 디엔계 중합체에 질소 원자를 도입하는 하나의 방법으로 사용된다고 하는 관점에서, 바람직하게는 치환 아미노기를 갖는 알킬리튬 화합물, 또는 디알킬아미노리튬이다. 이 경우, 중합 개시 말단이 아미노기를 포함하는 질소 원자를 갖는 공액 디엔계 중합체가 얻어진다.

[0130] 치환 아미노기란, 활성 수소를 갖지 않거나, 또는 활성 수소를 보호한 구조의 아미노기이다. 활성 수소를 갖지 않은 아미노기를 갖는 알킬리튬 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 3-디메틸아미노프로필리튬, 3-디에틸아미노프로필리튬, 4-(메틸프로필아미노)부틸리튬 및 4-헥사메틸렌이미노부틸리튬을 들 수 있다. 활성 수소를 보호한 구조의 아미노기를 갖는 알킬리튬 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 3-비스트리메틸실릴아미노프로필리튬 및 4-트리메틸실릴메틸아미노부틸리튬을 들 수 있다.

[0131] 디알킬아미노리튬으로서는, 이하의 것으로 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.

[0132] 이들 치환 아미노기를 갖는 유기 모노리튬 화합물은, 중합 가능한 단량체, 예를 들어 1,3-부타디엔, 이소프렌, 스티렌 등의 단량체를 소량 반응시켜, 가용화한 올리고머의 유기 모노리튬 화합물로서 사용할 수도 있다.

[0133] 유기 모노리튬 화합물은, 공업적 입수의 용이성 및 중합 반응의 컨트롤 용이성의 관점에서, 바람직하게는 알킬리튬 화합물이다. 이 경우, 중합 개시 말단에 알킬기를 갖는 공액 디엔계 중합체가 얻어진다. 알킬리튬 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸리튬, n-헥실리튬, 벤질리튬, 페닐리튬 및 스틸벤리튬을 들 수 있다. 알킬리튬 화합물로서는, 공업적 입수의 용이성 및 중합 반응의 컨트롤 용이성의 관점에서, n-부틸리튬 및 sec-부틸리튬이 바람직하다.

[0134] 이들 유기 모노리튬 화합물은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 다른 유기 금속 화합물과 병용해도 된다. 그 유기 금속 화합물로서는, 예를 들어 알칼리 토금속 화합물, 다른 알칼리 금속 화합물, 그 밖의 유기 금속 화합물을 들 수 있다. 알칼리 토금속 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 유기 마그네슘 화합물, 유기 칼슘 화합물 및 유기 스트론튬 화합물을 들 수 있다. 또한, 알칼리 토금속의 알콕사이드, 술포네이트, 카르보네이트 및 아미드의 화합물도 들 수 있다. 유기 마그네슘 화합물로서는, 예를 들어 디부틸마그네슘 및 에틸부틸마그네슘을 들 수 있다. 그 밖의 유기 금속 화합물로서는, 예를 들어 유기 알루미늄 화합물을 들 수 있다.

[0135] 중합 공정에 있어서, 중합 반응 양식으로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 회분식 (「뱃치식」이라고도 함), 연속식의 중합 반응 양식을 들 수 있다. 연속식에서는, 1개 또는 2개 이상의 연결된 반응기를 사용할 수 있다. 연속식의 반응기는, 예를 들어 교반기 부착의 조형, 관형의 것이 사용된다. 연속식에서는, 바람직하게는 연속적으로 단량체, 불활성 용매 및 중합 개시제가 반응기에 피드되고, 해당 반응기 내에서 중합체를 포함하는 중합체 용액이 얻어지고, 연속적으로 중합체 용액이 배출된다. 회분식의 반응기는, 예를 들어 교반기 부착의 조형의 것이 사용된다. 회분식에 있어서는, 바람직하게는 단량체, 불활성 용매 및 중합 개시제가 피드되고, 필요에 따라 단량체가 중합 중에 연속적 또는 단속적으로 추가되고, 해당 반응기 내에서 중합체를

포함하는 중합체 용액이 얻어지고, 중합 종료 후에 중합체 용액이 배출된다. 본 실시 형태에 있어서, 높은 비율로 활성 말단을 갖는 공액 디엔계 중합체를 얻기 위해서는, 중합체를 연속적으로 배출하고, 단시간에 다음의 반응에 제공하는 것이 가능한 연속식이 바람직하다.

[0136] 중합 공정은, 불활성 용매 중에서 중합하는 것이 바람직하다. 용매로서는, 예를 들어 포화 탄화수소, 방향족 탄화수소 등의 탄화수소계 용매를 들 수 있다. 구체적인 탄화수소계 용매로서는, 이하의 것으로 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 그들의 혼합물을 포함하는 탄화수소를 들 수 있다. 중합 반응에 제공하기 전에, 불순물인 알렌류 및 아세틸렌류를 유기 금속 화합물로 처리함으로써, 고농도의 활성 말단을 갖는 공액 디엔계 중합체가 얻어지는 경향이 있으며, 높은 변성률의 변성 공액 디엔계 중합체가 얻어지는 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0137] 중합 공정에서는, 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 있는 경향이 있다.

[0138] 극성 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디옥산, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜 디부틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디부틸에테르, 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, 나트륨아밀레이트 등의 알칼리 금속 알콕시드 화합물; 트리페닐포스핀 등의 포스핀 화합물 등을 사용할 수 있다. 이들 극성 화합물은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0139] 극성 화합물의 사용량은, 특별히 한정되지 않으며, 목적 등에 따라서 선택할 수 있지만, 중합 개시제 1몰에 대해서, 0.01몰 이상 100몰 이하인 것이 바람직하다. 이러한 극성 화합물(비닐화제)은 중합체의 공액 디엔 부분의 마이크로 구조의 조절제로서, 원하는 비닐 결합량에 따라서, 적량 사용할 수 있다. 대부분의 극성 화합물은, 동시에 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물의 공중합에 있어서 유효한 랜덤화 효과를 갖고, 방향족 비닐 화합물의 분포 조정이나 스티렌 블록량의 조정제로서 사용할 수 있는 경향이 있다. 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물을 랜덤화하는 방법으로서는, 예를 들어, 일본 특허공개 (소)59-140211호 공보에 기재되어 있는 바와 같은, 스티렌의 전량과 1,3-부타디엔의 일부로 공중합 반응을 개시시키고, 공중합 반응 도중에 나머지 1,3-부타디엔을 단속적으로 첨가하는 방법을 이용하여도 된다.

[0140] 중합 공정에 있어서, 중합 온도는, 리빙 음이온 중합이 진행하는 온도인 것이 바람직하고, 생산성의 관점에서, 0℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 120℃ 이하인 것이 더 바람직하다. 이와 같은 범위에 있음으로써, 중합 종료 후의 활성 말단에 대한 커플링제의 반응량을 충분히 확보할 수 있는 경향이 있다. 보다 더 바람직하게는 50℃ 이상 100℃ 이하이다.

[0141] 중합 공정에 있어서 얻어지는, 반응 공정 전의 공액 디엔계 중합체는, 바람직하게는 110℃에서 측정되는 무니 점도가 10 이상 90 이하이고, 보다 바람직하게는 15 이상 85 이하이며, 보다 더 바람직하게는 20 이상 60 이하이다. 이 범위이면, 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는 가공성 및 내마모성이 우수한 경향이 있다.

[0142] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체 또는 변성 공액 디엔계 중합체 중의 결합 공액 디엔량은, 특별히 한정되지 않지만, 40질량% 이상 100질량% 이하인 것이 바람직하고, 55질량% 이상 80질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체 또는 변성 공액 디엔계 중합체 중의 결합 방향족 비닐량은, 특별히 한정되지 않지만, 0질량% 이상 60질량% 이하인 것이 바람직하고, 20질량% 이상 45질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 결합 공액 디엔량 및 결합 방향족 비닐량이 상기 범위이면, 가황물로 했을 때의 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형 및 내마모성과, 파괴 특성이 보다 우수한 경향이 있다. 여기서, 결합 방향족 비닐량은, 페닐기의 자외 흡광에 의해 측정할 수 있으며, 여기에서부터 결합 공액 디엔량도 구할 수 있다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 준하여 측정한다.

[0143] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체 또는 변성 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. 비닐 결합량이 상기 범위이면, 가황물로 했을 때의 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형 및 내마모성과, 파괴 강도가 보다 우수한 경향이 있다. 여기서, 변성 디엔계 중합체가 부타

디엔과 스티렌의 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.

[0144] 변성 공액 디엔계 중합체의 마이크로 구조에 대해서는, 상기 변성 공액 디엔계 중합체 중의 각 결합량이 상기 범위에 있으며, 또한 변성 공액 디엔계 중합체의 유리 전이 온도가 -45℃ 이상 -15℃ 이하의 범위에 있을 때, 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형이 보다 한층 우수한 가황물을 얻을 수 있는 경향이 있다. 유리 전이 온도에 대해서는, ISO 22768:2006에 따라서, 소정의 온도 범위에서 승온시키면서 DSC 곡선을 기록하고, DSC 미분 곡선의 피크 톱(Inflection point)을 유리 전이 온도로 한다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한다.

[0145] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체가, 공액 디엔-방향족 비닐 공중합체인 경우, 방향족 비닐 단위가 30 이상 연쇄하고 있는 블록의 수가 적거나 또는 없는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 공중합체가 부타디엔-스티렌 공중합체의 경우, 콜토프(Kolthoff)의 방법(I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429(1946)에 기재된 방법)에 의해 공중합체를 분해하여, 메탄올에 불용인 폴리스티렌량을 분석하는 공지된 방법에 있어서, 방향족 비닐 단위가 30 이상 연쇄하고 있는 블록이, 공중합체의 총량에 대해서, 바람직하게는 5.0질량% 이하, 보다 바람직하게는 3.0질량% 이하이다.

[0146] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체가 공액 디엔-방향족 비닐 공중합체인 경우, 방향족 비닐 단위가 단독으로 존재하는 비율이 많은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 공중합체가 부타디엔-스티렌 공중합체의 경우, 다나카 등의 방법(Polymer, 22, 1721(1981))으로서 알려져 있는 오존 분해에 의한 방법에 의해, 상기 공중합체를 분해하고, GPC에 의해 스티렌 연쇄 분포를 분석한 경우, 전체 결합 스티렌량에 대해서, 단리 스티렌량이 40질량% 이상이며, 스티렌의 연쇄가 8개 이상인 연쇄 스티렌 구조가 5.0질량% 이하인 것이 바람직하다. 이 경우, 얻어지는 가황 고무가 특히 낮은 히스테리시스 손실의 우수한 성능이 된다.

[0147] 〔반응 공정〕

[0148] 본 실시 형태의 반응 공정은, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체의 활성 말단에 대해서, 5관능 이상의 반응성 화합물(이하, 「커플링제」라고도 함)을 반응시켜, 커플링 잔기와 5분자 이상의 공액 디엔계 중합체가 결합한 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체가 얻어진다. 질소 원자와 규소 원자를 갖는 5관능 이상의 반응성 화합물을 반응시키는 것이 바람직하다.

[0149] <커플링제>

[0150] 본 실시 형태의 반응 공정에서 사용되는 커플링제는, 5관능 이상의 반응성 화합물이면 어떠한 구조의 것이어도 되지만, 바람직하게는 질소 원자와 규소 원자를 갖는 5관능 이상의 반응성 화합물이 바람직하고, 적어도 3개의 규소 함유 관능기를 갖고 있는 것이 바람직하다. 더 바람직한 커플링제는, 적어도 1의 규소 원자가, 탄소수 1 내지 20의 알콕시실릴기 또는 실라놀기를 구성하는 것이며, 보다 바람직하게는 커플링제로서 전술한 식 (VI)으로 표시되는 화합물이다.

[0151] 커플링제가 갖는 알콕시실릴기는, 예를 들어 공액 디엔계 중합체가 갖는 활성 말단과 반응하여, 알콕시 리튬이 해리되어, 공액 디엔계 중합체쇄의 말단과 커플링 잔기의 규소와의 결합을 형성하는 경향이 있다. 커플링제 1분자가 갖는 SiOR의 총 수로부터, 반응에 의해 감소된 SiOR 수를 뺀 값이, 커플링 잔기가 갖는 알콕시실릴기의 수가 된다. 또한, 커플링제가 갖는 아자실라사이클기는, >N-Li 결합 및 공액 디엔계 중합체 말단과 커플링 잔기의 규소와의 결합을 형성한다. 또한, >N-Li 결합은, 마무리 시의 물 등에 의해 용이하게 >NH 및 LiOH가 되는 경향이 있다. 또한, 커플링제에 있어서, 미반응하여 잔존한 알콕시실릴기는 마무리 시의 물 등에 의해 용이하게 실란올(Si-OH기)이 될 수 있는 경향이 있다.

[0152] 반응 공정에 있어서, 1개의 규소 원자에 대해 3개의 알콕시기를 갖는, 즉 트리알콕시실란기 1몰에 대해서, 3몰의 공액 디엔계 중합체의 활성 말단을 반응시키는 경우, 2몰까지의 공액 디엔계 중합체와의 반응은 일어나지만, 1몰의 알콕시기는 미반응하여 잔존하는 경향이 있다. 이것은, 1몰의 공액 디엔계 중합체가 반응하지 않고 미반응의 중합체로서 잔존하는 점에서 확인할 수 있다. 또한, 알콕시기는 많이 반응시킴으로써, 마무리 시, 저장 시에 축합 반응을 일으키는 것에 기인하여 중합체 점도가 크게 변하는 것을 억제할 수 있는 경향이 있다. 특히, 트리알콕시실란기 1몰에 대해서, 2몰의 공액 디엔 공중합체가 반응한 것이 변성 공액 디엔 공중합체 중에 3 이상, 즉 분지도가 6 이상이며, 또한 그 밖에 반응 가능한 알콕시기가 변성 공액 디엔 공중합체 중에 존재하지 않을 때, 축합 반응을 억제할 수 있는 경향이 있다.

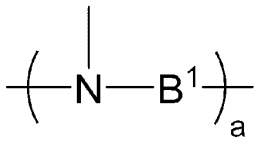
[0153] 커플링제로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-트리프로폭시실릴프로필)아민, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민, 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-메틸-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민, 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-디메톡시-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-트리메톡시실릴 프로판, 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)인산, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]인산, 비스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-(3-트리메톡시실릴프로필)인산 및 트리스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]인산을 들 수 있다.

[0154] 반응 공정에서의 반응 온도는, 바람직하게는 공액 디엔계 중합체의 중합 온도와 마찬가지의 온도이며, 보다 바람직하게는 0℃ 이상 120℃ 이하이고, 더 바람직하게는 50℃ 이상 100℃ 이하이다. 또한, 중합 공정 후부터 커플링제가 첨가될 때까지의 온도 변화는, 바람직하게는 10℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 5℃ 이하이다.

[0155] 반응 공정에서의 반응 시간은, 바람직하게는 10초 이상이며, 보다 바람직하게는 30초 이상이다. 중합 공정의 종료 시로부터 반응 공정의 개시 시까지의 시간은, 더 짧은 쪽이 바람직한데, 더 바람직하게는 5분 이내이다. 그렇게 함으로써, 높은 커플링률 및 높은 변성률이 얻어지는 경향이 있다.

[0156] 반응 공정에서의 혼합은, 기계적인 교반, 스태틱 믹서에 의한 교반 등의 어느 것이어도 된다. 중합 공정이 연속식인 경우에는, 반응 공정도 연속식인 것이 바람직하다. 반응 공정에서의 반응기는, 예를 들어 교반기 부착의 조형, 관형의 것이 사용된다. 커플링제는, 불활성 용매에 의해 희석해서 반응기에 연속적으로 공급해도 된다. 중합 공정이 회분식인 경우에는, 중합 반응기에 커플링제를 투입하는 방법이어도, 다른 반응기로 이송해서 반응 공정을 행해도 된다.

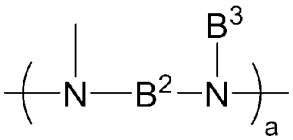
[0157] 식 (VI)에 있어서, A는, 바람직하게는 하기 일반식 (Ⅱ) 내지 (Ⅴ) 중 어느 것으로 표시된다.



(Ⅱ)

[0158]

[0159] 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 독립적이다.

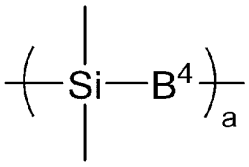


(Ⅲ)

[0160]

[0161] 식 (Ⅲ) 중, B^2는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기를 나타내고, B^3은 탄소수 1 내지 20의 알킬기를

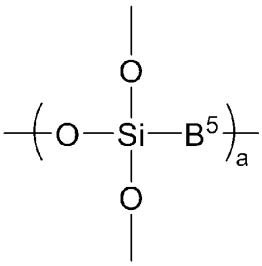
나타내고, a는 1 내지 10의 정수를 나타낸다. 각각 복수 존재하는 경우의 B^2 및 B^3은 각각 독립적이다.



(IV)

[0162]

[0163] 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 독립적이다.



(V)

[0164]

[0165] 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 독립적이다. A가 식 (Ⅱ) 내지 (V) 중 어느 것으로 표시되는 것임으로써, 본 실시 형태의 보다 우수한 성능을 갖는 변성 공액 디엔계 중합체를 얻을 수 있는 경향이 있다.

[0166] 식 (Ⅵ)에 있어서 A가 식 (Ⅱ)로 표시되는 경우의 커플링제로서는, 이하의 것으로 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.

[0167] 식 (VI)에 있어서 A가 식 (Ⅲ)으로 표시되는 경우의 커플링제로서는, 이하의 것으로 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-(트리메톡시실릴)프로필)아미노)프로필)-N^3-(3-(트리메톡시실릴)프로필)-1,3-프로판디아민을 들 수 있다.

[0168] 식 (VI)에 있어서 A가 식 (Ⅳ)로 표시되는 경우의 커플링제로서는, 이하의 것으로 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.

[0169] 식 (VI)에 있어서 A가 식 (Ⅴ)로 표시되는 경우의 커플링제로서는, 이하의 것으로 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.

[0170] 식 (VI)에 있어서, A는, 바람직하게는 식 (Ⅱ) 또는 식 (Ⅲ)으로 표시되고, k는 0을 나타낸다. 이와 같은 커플링제는, 입수가 용이한 경향이 있으며, 또한 변성 공액 디엔계 중합체를 가황물로 했을 때의 내마모성 및 저히스테리시스 손실 성능이 보다 우수한 것이 되는 경향이 있다. 이와 같은 커플링제로서는, 이하의 것으로 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.

[0171] 식 (VI)에 있어서, A가, 보다 바람직하게는 식 (Ⅱ) 또는 식 (Ⅲ)으로 표시되고, k는 0을 나타내며, 식 (Ⅱ) 또는 식 (Ⅲ)에 있어서, a는 2 내지 10의 정수를 나타낸다. 이에 의해, 가황했을 때의 내마모성 및 저히스테리시스 손실 성능이 보다 우수한 것이 되는 경향이 있다. 이와 같은 커플링제로서는, 이하의 것으로 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.

[0172] 커플링제로서의 식 (VI)으로 표시되는 화합물의 첨가량은, 공액 디엔계 중합체의 몰수 대 커플링제의 몰수가, 원하는 화학양론적 비율로 반응되도록 조정할 수 있으며, 그것에 의해 원하는 분지도가 달성되는 경향이 있다. 구체적인 중합 개시제의 몰수는, 커플링제의 몰수에 대해서, 바람직하게는 5.0배 몰 이상, 보다 바람직하게는 6.0배 몰 이상인 것이 바람직하다. 이 경우, 식 (VI)에 있어서, 커플링제의 관능기수((m-1)×i+p×j+k)는 5 내지 10의 정수인 것이 바람직하고, 6 내지 10의 정수인 것이 보다 바람직하다.

[0173] 식 (VI)으로 표시되는 화합물의 관능기수가 많으면 많을수록, 반응 공정에서 커플링제의 첨가량을 원하는 범위로 제어할 수 없었던 경우에 있어서, 얻어지는 변성 공액 디엔계 중합체에서의 분지도가 원하는 값으로부터 어긋나기 쉬워진다. 따라서, 커플링제의 첨가량을 적정하게 제어하는 것이 바람직하다. 커플링제의 첨가량을 적정하게 제어하기 위해서는, 예를 들어 커플링제를 희석하고 나서 첨가하는 방법이 바람직하다. 첨가량의 어긋남이 동일한 경우, 희석한 쪽이 공액 디엔계 중합체의 몰수와 커플링제의 몰수의 어긋남이 작아지는 경향이 있다. 또한, 희석하는 용매의 수분량은, 바람직하게는 100질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 50질량ppm 이하, 더 바람직하게는 30질량ppm 이하, 보다 더 바람직하게는 10질량ppm 이하이다. 희석하는 용매의 수분량이 100질량ppm 이하임으로써, 커플링제와 물이 반응하여, 해당 커플링제 중의 관능기가 감소하는 것에 기인하여 공액 디엔계 중합체의 몰수와 커플링제의 몰수의 어긋남을 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0174] 본 실시 형태의 특정한 고분자 성분을 갖는 변성 공액 디엔계 중합체를 얻기 위해서는, 공액 디엔계 중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)를 바람직하게는 1.5 이상 2.5 이하, 보다 바람직하게는 1.8 이상 2.2 이하로 하면 된다. 또한, 얻어지는 변성 공액 디엔계 중합체는 GPC에 의한 분자량 곡선은 봉우리 하나의 피크가 검출되는 것이 바람직하다. 이 경우, 본 실시 형태가 목적으로 하는 가공성 및 내마모성이 보다 우수한 경향이 있다.

[0175] 변성 공액 디엔계 중합체의 GPC에 의한 피크 분자량을 Mp_1, 공액 디엔계 중합체의 피크 분자량을 Mp_2로 한 경우, 이하의 식이 성립되는 것이 바람직하다.

[0176] $(Mp_1/Mp_2)<1.8\times10-12\times(Mp_2-120\times10^4)2+2$

[0177] Mp_2는 20×10^4 이상 80×10^4, Mp_1은 30×10^4 이상 150×10^4 이하가 보다 바람직하다. Mp_1 및 Mp_2는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 구한다.

[0178] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 그 변성 공액 중합체 중의 커플링 중합체의 비율은 변성률로 표시된다. 변성률은, 바람직하게는 30질량% 이상, 보다 바람직하게는 50질량% 이상, 더 바람직하게는 70질량% 이상이다. 변성률이 30질량% 이상임으로써, 가황물로 할 때의 가공성이 우수하고, 가황물로 했을 때의 내마모성 및 저히스테리시스 손실 성능이 보다 우수한 경향이 있다. 또한, 본 실시 형태에 있어서 커플링 중합체의 비율은, 커플링 잔기에 질소, 규소를 포함하는 관능기를 갖고 있는 경우, 변성률과 동의가 된다. 변성률은, 후

술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한다.

[0179] 본 실시 형태에 있어서는, 반응 공정 후 또는 반응 공정 전에, 축합 촉진제의 존재하에서 축합 반응시키는 축합 반응 공정을 마련할 수도 있다.

[0180] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체의 공액 디엔부를 수소화하는 방법은, 특별히 한정되지 않으며, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 바람직한 수소화의 방법으로서는, 촉매의 존재하에, 중합체 용액에 기체 상태 수소를 불어넣는 방법으로 수소화하는 방법을 들 수 있다. 촉매로서는, 예를 들어 귀금속을 다공질 무기 물질에 담지시킨 촉매 등의 불균일계 촉매; 니켈, 코발트 등의 염을 가용화하여 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, 방향족기의 수소화는, 귀금속의 담지 촉매를 사용함으로써 행할 수 있다.

[0181] 수소화 촉매의 구체예로서는, 이하의 것으로 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, 예를 들어 일본 특허공고 (소)42-8704호 공보, 일본 특허공고 (소)43-6636호 공보, 일본 특허공고 (소)63-4841호 공보, 일본 특허공고 (평)1-37970호 공보, 일본 특허공고 (평)1-53851호 공보, 일본 특허공고 (평)2-9041호 공보, 일본 특허공개 (평)8-109219호 공보에 기재된 공지된 수소화 촉매도 들 수 있다. 바람직한 수소화 촉매로서는, 티타노센 화합물과 환원성 유기 금속 화합물의 반응 혼합물을 들 수 있다.

[0182] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서는, 반응 공정 후, 공중합체 용액에, 필요에 따라서, 실활제, 중화제 등을 첨가해도 된다. 실활제로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 물; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올 등을 들 수 있다. 중화제로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 스테아르산, 올레산, 버사트산(탄소수 9 내지 11개이고, 10개를 중심으로 하는, 분지가 많은 카르복실산 혼합물) 등의 카르복실산; 무기산의 수용액, 탄산 가스를 들 수 있다.

[0183] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 중합 후의 겔 생성을 방지하는 관점, 및 가공 시의 안정성을 향상시키는 관점에서, 고무용 안정제를 첨가하는 것이 바람직하다. 고무용 안정제로서는, 이하의 것으로 한정되지 않으며, 공지된 것을 사용할 수 있지만, 예를 들어 2,6-디-tert-부틸-4-히드록시톨루엔(BHT), n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페놀)프로피네이트, 2-메틸-4,6-비스[(옥틸티오)메틸]페놀 등의 산화 방지제가 바람직하다.

[0184] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체의 가공성을 보다 개선하기 위해서, 필요에 따라서, 신전유를 변성 공액 디엔계 공중합체에 첨가할 수 있다. 신전유를 변성 공액 디엔계 중합체에 첨가하는 방법으로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 신전유를 해당 중합체 용액에 첨가하고, 혼합하여, 유전 공중합체 용액으로 한 것을 탈용매하는 방법이 바람직하다. 신전유로서는, 예를 들어 아로마유, 나프텐유, 파라핀유 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 환경 안전상의 관점과, 오일 블리딩 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 개시되는 TDAE(Treated Distillate Aromatic Extracts), MES(Mild Extraction Solvate) 등 외에, RAE(Residual Aromatic Extracts)를 들 수 있다. 신전유의 첨가량은, 특별히 한정되지 않지만, 변성 공액 디엔계 중합체 100질량부에 대해서, 10질량부 이상 60질량부 이하가 바람직하고, 20질량부 이상 37.5질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0185] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체를, 중합체 용액으로부터 취득하는 방법으로서는, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 그 방법으로서, 예를 들어 스팀 스트리핑 등으로 용매를 분리한 후, 중합체를 여과 분별하고, 또한 그것을 탈수 및 건조하여 중합체를 취득하는 방법, 플러싱 탱크에서 농축하고, 또한 벤트 압출기 등으로 탈휘하는 방법, 드럼 드라이어 등으로 직접 탈휘하는 방법을 들 수 있다.

[0186] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 가황물로서 바람직하게 사용된다. 가황물로서는, 예를 들어 타이어, 호스, 신발창, 방진 고무, 자동차 부품, 면진 고무를 들 수 있으며, 또한 내충격성 폴리스티렌, ABS 수지 등의 수지 강화용 고무도 들 수 있다. 특히, 변성 공액 디엔계 중합체는, 타이어용 트레드 고무의 조성물에 바람직하게 사용된다. 가황물은, 예를 들어 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체를, 필요에 따라서, 실리카계 무기 충전제, 카본 블랙 등의 무기 충전제, 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체 이외의 고무상 중합체,

실란 커플링제, 고무용 연화제, 가황제, 가황 촉진제, 가황 보조제 등과 혼련하여, 변성 공액 디엔계 중합체 조성물로 한 후, 가열해서 가황함으로써 얻을 수 있다.

[0187] 〔고무 조성물〕

[0188] 본 실시 형태의 고무 조성물은, 고무 성분과, 해당 고무 성분 100질량부에 대해서 5.0질량부 이상 150질량부 이하의 충전제를 포함한다. 또한, 당해 고무 성분은, 해당 고무 성분의 총량(100질량%)에 대해서, 전술한 변성 공액 디엔계 중합체를 10질량% 이상 포함한다. 또한, 당해 충전제는, 실리카계 무기 충전제를 포함하는 것이 바람직하다. 고무 조성물은, 실리카계 무기 충전제를 분산시킴으로써, 가황물로 할 때의 가공성이 보다 우수한 경향이 있으며, 가황물로 했을 때의 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형 및 내마모성과, 파괴 강도가 보다 우수한 경향이 있다. 본 실시 형태의 고무 조성물이, 타이어, 방진 고무 등의 자동차 부품, 구두 등의 가황 고무 용도에 사용되는 경우에도, 실리카계 무기 충전제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0189] 고무 조성물에 있어서는, 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체 이외의 고무상 중합체(이하, 간단히 「고무상 중합체」라고 함)를, 본 실시 형태의 분지 변성 디엔계 중합체와 조합하여 사용할 수 있다. 이와 같은 고무상 중합체로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 공액 디엔계 중합체 또는 그의 수소 첨가물, 공액 디엔계 화합물과 비닐 방향족 화합물의 랜덤 공중합체 또는 그의 수소 첨가물, 공액 디엔계 화합물과 비닐 방향족 화합물의 블록 공중합체 또는 그의 수소 첨가물, 비(非)디엔계 중합체, 천연 고무를 들 수 있다. 구체적인 고무상 중합체로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 부타디엔 고무 또는 그의 수소 첨가물, 이소프렌 고무 또는 그의 수소 첨가물, 스티렌-부타디엔 고무 또는 그의 수소 첨가물, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 또는 그의 수소 첨가물, 스티렌-이소프렌 블록 공중합체 또는 그의 수소 첨가물 등의 스티렌계 엘라스토머, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 또는 그의 수소 첨가물을 들 수 있다.

[0190] 비디엔계 중합체로서는, 이하의 것으로 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-불포화 니트릴-아크릴산 에스테르-공액 디엔 공중합 고무, 우레탄 고무, 및 다황화 고무를 들 수 있다.

[0191] 천연 고무로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 스모크 시트인 RSS3 내지 5호, SMR, 에폭시화 천연 고무를 들 수 있다.

[0192] 전술한 각종 고무상 중합체는, 수산기, 아미노기 등의 극성을 갖는 관능기를 부여한 변성 고무여도 된다. 타이어용으로 사용하는 경우, 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 천연 고무, 및 부틸 고무가 바람직하게 사용된다.

[0193] 고무상 중합체의 중량 평균 분자량은, 성능과 가공 특성의 균형의 관점에서, 2000 이상 2000000 이하인 것이 바람직하고, 5000 이상 1500000 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 저분자량의 고무상 중합체, 소위 액상 고무를 사용할 수도 있다. 이들 고무상 중합체는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0194] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체와 고무상 중합체를 포함하는 고무 조성물로 하는 경우에 있어서, 고무상 중합체에 대한 변성 공액 디엔계 중합체의 함유 비율(질량비)은, (변성 공액 디엔계 중합체/고무상 중합체)로서, 10/90 이상 100/0 이하가 바람직하고, 20/80 이상 90/10 이하가 보다 바람직하며, 50/50 이상 80/20 이하가 더 바람직하다. 따라서, 고무 성분은, 해당 고무 성분의 총량(100질량부)에 대해서, 변성 공액 디엔계 중합체를, 바람직하게는 10질량부 이상 100질량부 이하 포함하고, 보다 바람직하게는 20질량부 이상 90질량부 이하 포함하며, 더 바람직하게는 50질량부 이상 80질량부 이하 포함한다. (변성 공액 디엔계 중합체/고무상 중합체)의 함유 비율이 상기 범위이면, 가황물로 했을 때의 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형 및 내마모성이 우수하고, 파괴 강도도 만족한다.

[0195] 충전제로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 실리카계 무기 충전제, 카본 블랙, 금속 산화물, 금속 수산화물을 들 수 있다. 이 중에서도, 실리카계 무기 충전제가 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0196] 고무 조성물 중의 충전제의 함유량은, 변성 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 성분 100질량부에 대해서, 5.0질량부 이상 150질량부이며, 20질량부 이상 100질량부 이하인 것이 바람직하다. 충전제의 함유량은, 충전제의 첨가 효과가 발현하는 관점에서 5.0질량부 이상이며, 충전제를 충분히 분산시켜, 조성물의 가공성 및 기계 강도

를 실용적으로 충분한 것으로 하는 관점에서 150질량부 이하이다.

[0197] 실리카계 무기 충전제로서는, 특별히 한정되지 않으며, 공지된 것을 사용할 수 있지만, SiO_2 또는 Si_3Al을 구성 단위로서 포함하는 고체 입자가 바람직하고, SiO_2 또는 Si_3Al을 구성 단위의 주성분으로서 포함하는 고체 입자가 보다 바람직하다. 여기서, 주성분이란, 실리카계 무기 충전제 중에 50질량% 이상, 바람직하게는 70질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상 함유되는 성분을 의미한다.

[0198] 구체적인 실리카계 무기 충전제로서는, 이하의 것으로 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 특성의 개량 효과 및 웨트 스키드 저항성의 균형이 우수한 관점에서, 습식 실리카가 바람직하다.

[0199] 고무 조성물의 실용상 양호한 내마모성 및 파괴 특성을 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 따라서, 비교적 비표면적이 작은(예를 들어, 비표면적이 200㎡/g 이하인) 실리카계 무기 충전제와, 비교적 비표면적이 큰(예를 들어, 200㎡/g 이상인) 실리카계 무기 충전제를 조합해서 사용할 수 있다. 본 실시 형태에 있어서, 특히 비교적 비표면적이 큰(예를 들어, 200㎡/g 이상인) 실리카계 무기 충전제를 사용하는 경우에, 변성 공액 디엔계 중합체는, 실리카의 분산성을 개선하고, 특히 내마모성의 향상에 효과가 있으며, 양호한 파괴 특성과 저히스테리시스 손실성을 고도로 균형잡히게 할 수 있는 경향이 있다.

[0200] 고무 조성물 중의 실리카계 무기 충전제의 함유량은, 변성 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 성분 100질량부에 대해서, 5.0질량부 이상 150질량부이며, 20질량부 이상 100질량부 이하인 것이 바람직하다. 실리카계 무기 충전제의 함유량은, 무기 충전제의 첨가 효과가 발현하는 관점에서 5.0질량부 이상이며, 무기 충전제를 충분히 분산시켜, 조성물의 가공성 및 기계 강도를 실용적으로 충분한 것으로 하는 관점에서 150질량부 이하이다.

[0201] 카본 블랙으로서는, 이하의 것으로 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.

[0202] 카본 블랙의 함유량은, 변성 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 성분 100질량부에 대해서, 0.5질량부 이상 100질량부 이하가 바람직하고, 3.0질량부 이상 100질량부 이하가 보다 바람직하며, 5.0질량부 이상 50질량부 이하가 더 바람직하다. 카본 블랙의 함유량은, 드라이 그립 성능, 도전성 등의 타이어 등의 용도에 요구되는 성능을 발현하는 관점에서 0.5질량부 이상으로 하는 것이 바람직하고, 분산성의 관점에서 100질량부 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0203] 금속 산화물이란, 화학식 MxOy(M은 금속 원자를 나타내고, x 및 y는 각각 독립적으로, 1 내지 6의 정수를 나타냄)를 구성 단위의 주성분으로 하는 고체 입자를 의미한다. 금속 산화물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 알루미나, 산화티타늄, 산화마그네슘 및 산화아연을 들 수 있다. 금속 수산화물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 및 수산화지르코늄을 들 수 있다.

[0204] 고무 조성물은, 실란 커플링제를 포함해도 된다. 실란 커플링제는, 고무 성분과 무기 충전제와의 상호 작용을 긴밀하게 하는 기능을 갖고 있고, 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, 예를 들어 비스-[3-(트리에톡시실릴)-프로필]-테트라술피드, 비스-[3-(트리에톡시실릴)-프로필]-디술피드, 비스-[2-(트리에톡시실릴)-에틸]-테트라술피드를 들 수 있다.

[0205] 실란 커플링제의 함유량은, 전술한 무기 충전제 100질량부에 대해서, 0.1질량부 이상 30질량부 이하가 바람직하고, 0.5질량부 이상 20질량부 이하가 보다 바람직하며, 1.0질량부 이상 15질량부 이하가 더 바람직하다. 실란 커플링제의 함유량이 상기 범위이면, 실란 커플링제에 의한 상기 첨가 효과를 한층 현저한 것으로 할 수 있는 경향이 있다.

[0206] 고무 조성물은, 그의 가공성의 개량을 도모하는 관점에서, 고무용 연화제를 포함해도 된다. 고무용 연화제로서는, 광물유, 또는 액상 혹은 저분자량의 합성 연화제가 바람직하다. 고무의 연화, 증용 및 가공성의 향상을 도

모하기 위해서 사용되고 있는 프로세스 오일 또는 익스텐더 오일이라 불리는 광물유계 고무용 연화제는, 방향족환, 나프텐환 및 파라핀쇄의 혼합물이고, 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 것을 방향족계라고 불리고 있다. 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체가 공액 디엔 화합물과 비닐 방향족 화합물의 공중합체인 경우, 사용하는 고무용 연화제로서는, 적당한 방향족 함량을 갖는 것이 공중합체와의 친화가 좋은 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0207] 고무용 연화제의 함유량은, 변성 공액 디엔계 중합체를 함유하는 고무 성분 100질량부에 대해서, 0질량부 이상 100질량부 이하가 바람직하고, 10질량부 이상 90질량부 이하가 보다 바람직하며, 30질량부 이상 90질량부 이하가 더 바람직하다. 고무용 연화제의 함유량이 고무 성분 100질량부에 대해서 100질량부 이하임으로써, 블리드 아웃을 억제하고, 고무 조성물 표면의 끈적임을 억제하는 경향이 있다.

[0208] 변성 공액 디엔계 중합체와 그 밖의 고무상 중합체, 실리카계 무기 충전제, 카본 블랙이나 그 밖의 충전제, 실란 커플링제, 고무용 연화제 등의 첨가제를 혼합하는 방법에 대해서는, 이하의 것으로 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, 양혼련성의 관점에서 바람직하다. 또한, 고무 성분과 그 밖의 충전제, 실란 커플링제 및 첨가제를 한번에 혼련하는 방법, 복수의 횟수로 나누어 혼합하는 방법의 어느 것도 적용 가능하다.

[0209] 고무 조성물은, 가황제에 의해 가황 처리를 실시한 가황 조성물로 해도 된다. 가황제로서는, 이하의 것으로 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, 일염화황, 이염화황, 디술피드 화합물, 고분자 다황 화합물 등이 포함된다. 가황제의 함유량은, 고무 성분 100질량부에 대해서, 0.01질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 0.1질량부 이상 15질량부 이하가 보다 바람직하다. 가황 방법으로서는, 종래 공지된 방법을 적용할 수 있으며, 가황 온도는 120℃ 이상 200℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 140℃ 이상 180℃ 이하이다.

[0210] 가황 시에는, 필요에 따라 가황 촉진제를 사용해도 된다. 가황 촉진제로서는, 종래 공지된 재료를 사용할 수 있으며, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 술펜아미드계, 구아니딘계, 티우람계, 알데히드-아민계, 알데히드-암모니아계, 티아졸계, 티오요소계, 디티오카르바메이트계의 가황 촉진제를 들 수 있다. 또한, 가황 보조제로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 산화아연, 스테아르산을 들 수 있다. 가황 촉진제의 함유량은, 고무 성분 100질량부에 대해서, 0.01질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 0.1질량부 이상 15질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0211] 고무 조성물에는, 본 실시 형태의 목적을 손상시키지 않는 범위 내에서, 전술한 것 이외의 그 밖의 연화제 및 충전제, 내열 안정제, 대전 방지제, 내후 안정제, 노화 방지제, 착색제, 활제 등의 각종 첨가제를 사용해도 된다. 그 밖의 연화제로서는, 공지된 연화제를 사용할 수 있다. 그 밖의 충전제로서는, 구체적으로는, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산알루미늄, 황산바륨을 들 수 있다. 상기의 내열 안정제, 대전 방지제, 내후 안정제, 노화 방지제, 착색제, 윤활제로서는, 각각 공지된 재료를 사용할 수 있다.

[0212] 〔타이어〕

[0213] 본 실시 형태의 변성 디엔계 중합체 조성물은, 타이어용 고무 조성물로서 바람직하게 사용된다. 즉, 본 실시 형태의 타이어는, 고무 조성물을 사용하여 이루어진다.

[0214] 본 실시 형태의 타이어용 고무 조성물은, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 연비 절약 타이어, 사계절용 타이어, 고성능 타이어, 스터드리스 타이어 등의 각종 타이어: 트레드, 카커스, 사이드 월, 비드부 등의 타이어 각 부위로의 이용이 가능하다. 특히, 타이어용 고무 조성물은, 가황물로 했을 때 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형 및 내마모성이 우수하므로, 연비 절약 타이어, 고성능 타이어의 트레드용으로서, 보다 바람직하게 사용된다.

[0215] 실시예

[0216] 이하의 구체적인 실시예 및 비교예를 들어 본 실시 형태를 더 상세히 설명하지만, 본 실시 형태는 그 요지를 벗어나지 않는 한, 이하의 실시예 및 비교예에 의해 전혀 한정되지 않는다. 후술하는, 실시예 및 비교예에 있어

서의 각종 물성은 하기에 나타내는 방법에 의해 측정하였다.

[0217] (물성 1) 결합 스티렌량

[0218] 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, 시료 100㎎을, 클로로포름으로 100㎖ 용액으로 해서, 용해시켜 측정 샘플로 하였다. 스티렌의 페닐기에 의한 자외선 흡수 파장(254㎚ 부근)의 흡수량에 의해, 시료인 변성 공액 디엔계 중합체 100질량%에 대한 결합 스티렌량(질량%)을 측정하였다(시마즈 세이사쿠쇼사 제조의 분광 광도계 「UV-2450」).

[0219] (물성 2) 부타디엔 부분의 마이크로 구조(1,2-비닐 결합량)

[0220] 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, 시료 50㎎을, 10㎖의 이황화탄소에 용해해서 측정 샘플로 하였다. 용액 셀을 사용하여, 적외선 스펙트럼을 600 내지 1000cm^{-1}의 범위에서 측정하고, 소정의 파수에 있어서의 흡광도에 의해 햄프턴 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(니혼 분코사 제조의 푸리에 변환 적외선 분광 광도계「FT-IR230」).

[0221] (물성 3) 분자량

[0222] 측정 조건 1: 공액 디엔계 중합체 또는 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, 폴리스티렌계 겔을 충전제로 한 칼럼을 3개 연결한 GPC 측정 장치(도소사 제조의 상품명 「HLC-8320GPC」)를 사용하고, RI 검출기(도소사 제조의 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)와, 변성 공액 디엔계 중합체의 피크 톱 분자량(Mp_1)과 공액 디엔계 중합체의 피크 톱 분자량(Mp_2)과 그의 비율(Mp_1/Mp_2)과, 분자량 200×10^4 이상 500×10^4 이하의 비율을 구하였다. 용리액은 5mmol/L의 트리에틸아민이 들어간 THF(테트라히드로푸란)를 사용하였다. 칼럼은, 도소사 제조의 상품명 「TSKgel SuperMultiporeHZ-H」를 3개 접속하고, 그의 전단에 가드 칼럼으로서 도소사 제조의 상품명 「TSKguardcolumn SuperMP(HZ)-H」를 접속해서 사용하였다. 측정용의 시료 10㎎을 10㎖의 THF에 용해해서 측정 용액으로 하고, 측정 용액 10㎕를 GPC 측정 장치에 주입하고, 오븐 온도 40℃, THF 유량 0.35mL/분의 조건에서 측정하였다. 상기의 측정 조건 1에서 측정한 각종 시료 중에서, 분자량 분포(Mw/Mn)의 값이 1.6 미만인 시료는, 다시 하기의 측정 조건 2에 의해 측정하였다. 측정 조건 1에서 측정하고, 그 분자량 분포의 값이 1.6 이상인 시료에 대해서는, 측정 조건 1에서 측정한 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.

[0223] 측정 조건 2: 공액 디엔계 중합체 또는 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, 폴리스티렌계 겔을 충전제로 한 칼럼을 3개 연결한 GPC 측정 장치를 사용하여, 크로마토그램을 측정하고, 표준 폴리스티렌을 사용한 검량선에 기초하여 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn), 변성 공액 디엔계 중합체의 피크 톱 분자량(Mp_1)과 공액 디엔계 중합체의 피크 톱 분자량(Mp_2)과 그의 비율(Mp_1/Mp_2)과, 분자량 200×10^4 이상 500×10^4 이하의 비율을 구하였다. 용리액은 5mmol/L의 트리에틸아민이 들어간 THF를 사용하였다. 칼럼은, 가드 칼럼: 도소사 제조의 상품명 「TSKguardcolumn SuperH-H」, 칼럼: 도소사 제조의 상품명 「TSKgel SuperH5000」, 「TSKgel SuperH6000」, 「TSKgel SuperH7000」을 사용하였다. 오븐 온도 40℃, THF 유량 0.6mL/분의 조건에서, RI 검출기(도소사 제조의 상품명 「HLC8020」)를 사용하였다. 측정용의 시료 10㎎을 20㎖의 THF에 용해해서 측정 용액으로 하고, 측정 용액 20㎕를 GPC 측정 장치에 주입해서 측정하였다. 측정 조건 1에서 측정하고, 그 분자량 분포의 값이 1.6 미만인 시료에 대해서는, 측정 조건 2에서 측정한 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.

[0224] 상기의 피크 톱 분자량(Mp_1 및 Mp_2)은, 측정 조건 1 및 2의 모두에 있어서, 다음과 같이 하여 구하였다. 측정하여 얻어지는 GPC 곡선에 있어서, 가장 고분자량의 성분으로서 검출되는 피크를 선택하였다. 그 선택한 피크에 대하여, 그 피크의 극대값에 상당하는 분자량을 산출하여, 피크 톱 분자량으로 하였다. 또한, 상기의 분자량 200×10^4 이상 500×10^4 이하의 비율은, 측정 조건 1 및 2의 모두에 있어서, 적분 분자량 분포 곡선으로부터 분자량 500×10^4 이하가 전체에서 차지하는 비율로부터 분자량 200×10^4 미만이 차지하는 비율을 뺌으로써 산출하였다.

[0225] (물성 4) 수축 인자(g')

[0226] 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, 폴리스티렌계 겔을 충전제로 한 칼럼을 3개 연결한 GPC 측정 장치(Malvern사 제조의 상품명 「GPCmax VE-2001」)를 사용하여, 광산란 검출기, RI 검출기, 점도 검출기(Malvern사 제조의 상품명 「TDA305」)의 순서로 접속되어 있는 3개의 검출기를 사용하여 측정하고, 표준 폴리스티렌에 기초하여, 광산란 검출기와 RI 검출기의 결과로부터 절대 분자량을, RI 검출기와 점도 검출기의 결과로부터 고유 점도를 구하였다. 직쇄 중합체는, 고유 점도[η]=-3.883M0.771에 따르는 것으로서 사용하여, 각 분자량에 대응하는 고유 점도의 비로서의 수축 인자(g')를 산출하였다. 용리액은 5mmol/L의 트리에틸아민이 들어간 THF를 사용하였다. 칼럼은, 도소사 제조의 상품명 「TSKgel G4000HXL」, 「TSKgel G5000HXL」 및 「TSKgel G6000HXL」을 접속해서 사용하였다. 측정용의 시료 20mg을 10mL의 THF에 용해해서 측정 용액으로 하고, 측정 용액 100μL를 GPC 측정 장치에 주입하여, 오븐 온도 40℃, THF 유량 1mL/분의 조건에서 측정하였다.

[0227] (물성 5) 중합체 무니 점도

[0228] 공액 디엔계 중합체 또는 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하여, 무니 점도계(우에시마 세이사쿠쇼사 제조의 상품명 「VR1132」)를 사용하고, JIS K6300에 준거하여, L형 로터를 사용해서 무니 점도를 측정하였다. 측정 온도는, 공액 디엔계 중합체를 시료로 하는 경우에는 110℃로 하고, 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하는 경우에는 100℃로 하였다. 우선, 시료를 1분간 시험 온도에서 예열한 후, 로터를 2rpm으로 회전시키고, 4분 후의 토크를 측정해서 무니 점도($ML_{(1+4)}$)로 하였다.

[0229] (물성 6) 유리 전이 온도(Tg)

[0230] 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, ISO 22768:2006에 준거하여, 맥 사이언스사 제조의 시차 주사 열량계 「DSC3200S」를 사용하고, 헬륨 50mL/분의 유통하에, -100℃에서부터 20℃/분으로 승온시키면서 DSC 곡선을 기록하고, DSC 미분 곡선의 피크 톱(Inflection point)을 유리 전이 온도로 하였다.

[0231] (물성 7) 변성률

[0232] 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, 실리카계 겔을 충전제로 한 GPC 칼럼에서, 변성한 염기성 중합체 성분이 흡착하는 특성을 응용함으로써, 측정하였다. 시료 및 저분자량 내부 표준 폴리스티렌을 포함하는 시료 용액을, 폴리스티렌계 칼럼으로 측정한 크로마토그램과, 실리카계 칼럼으로 측정한 크로마토그램의 차분으로부터 실리카계 칼럼에 대한 흡착량을 측정하고, 변성률을 구하였다. 구체적으로는, 이하에 나타내는 바와 같다. 또한, 상기의 (물성 3)의 측정 조건 1에서 측정한, 그 분자량 분포의 값이 1.6 이상인 시료에 대해서는 하기의 측정 조건 3, 그 분자량 분포의 값이 1.6 미만인 시료에 대해서는 하기의 측정 조건 4에서 측정하고, 그 결과를 표 1 및 2에 나타낸다.

[0233] 시료 용액의 조제: 시료 10mg 및 표준 폴리스티렌 5mg을 20mL의 THF에 용해시켜, 시료 용액으로 하였다.

[0234] 폴리스티렌계 칼럼을 사용한 GPC 측정 조건(측정 조건 3): 도소사 제조의 상품명 「HLC-8320GPC」를 사용하여, 5mmol/L의 트리에틸아민이 들어간 THF를 용리액으로서 사용하고, 시료 용액 10μL를 장치에 주입하고, 칼럼 오븐 온도 40℃, THF 유량 0.35mL/분의 조건에서, RI 검출기를 사용해서 크로마토그램을 얻었다. 칼럼은, 도소사 제조의 상품명 「TSKgel SuperMultiporeHZ-H」를 3개 접속하고, 그의 전단에 가드 칼럼으로서 도소사 제조의 상품명 「TSKguardcolumn SuperMP(HZ)-H」를 접속해서 사용하였다.

[0235] 측정 조건 4: 5mmol/L의 트리에틸아민이 들어간 THF를 용리액으로서 사용하고, 시료 용액 20μL를 장치에 주입해서 측정하였다. 칼럼은, 가드 칼럼: 도소사 제조의 상품명 「TSKguardcolumn SuperH-H」, 칼럼: 도소사 제조의 상품명 「TSKgel SuperH5000」, 「TSKgel SuperH6000」, 「TSKgel SuperH7000」을 사용하였다. 칼럼 오븐 온도 40℃, THF 유량 0.6mL/분의 조건에서, RI 검출기(도소사 제조 HLC8020)를 사용하여 측정해 크로마토그램을 얻었다.

[0236] 실리카계 칼럼을 사용한 GPC 측정 조건: 도소사 제조의 상품명 「HLC-8320GPC」를 사용하여, THF를 용리액으로서 사용하고, 시료 용액 50μL를 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, 그의 전단에 가드 칼럼으로서 상품명 「DIOL 4.6×12.5㎜ 5micron」을 접속해서 사용하였다.

[0237] 변성률의 계산 방법: 폴리스티렌계 칼럼을 사용한 크로마토그램의 피크 면적의 전체를 100으로 하고, 시료의 피크 면적을 P1, 표준 폴리스티렌의 피크 면적을 P2, 실리카계 칼럼을 사용한 크로마토그램의 피크 면적의 전체를 100으로 하고, 시료의 피크 면적을 P3, 표준 폴리스티렌의 피크 면적을 P4로 하여, 하기 식으로부터 변성률

(%)을 구하였다.

[0238] 변성률(%)=[1-(P2×P3)/(P1×P4)]×100

[0239] (단, P1+P2=P3+P4=100)

[0240] (물성 8) 질소 원자의 유무

[0241] (물성 7)과 마찬가지의 측정을 행하여, 산출된 변성률이 10% 이상인 경우, 질소 원자를 갖고 있다고 판단하였다. 이에 의해, 실시예 1 내지 9 및 비교예 2, 3의 변성 공액 디엔계 중합체가 질소 원자를 갖는 것, 비교예 1의 변성 공액 디엔계 중합체가 질소 원자를 갖지 않는 것을 확인하였다.

[0242] (물성 9) 규소 원자의 유무

[0243] 변성 공액 디엔계 중합체 0.5g를 시료로 하고, JIS K 0101 44.3.1에 준거하여, 자외 가시 분광 광도계(시마즈 세이사쿠쇼사 제조의 상품명 「UV-1800」)를 사용하여 측정하고, 몰리브덴 청 흡광 광도법에 의해 정량하였다. 이에 의해, 규소 원자가 검출된 경우(검출 하한 10질량ppm), 규소 원자를 갖고 있다고 판단하였다. 이에 의해, 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 3의 변성 공액 디엔계 중합체가 규소 원자를 갖는 것을 확인하였다.

[0244] (실시예 1) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 1)

[0245] 내용적이 10L이고, 내부의 높이(L)와 직경(D)의 비(L/D)가 4.0이며, 저부에 입구, 정상부에 출구를 가지며, 교반기 부착 조형 반응기인 교반기 및 온도 제어용의 재킷을 갖는 조형 압력 용기를 중합 반응기로 하였다. 미리 수분을 제거한, 1,3-부타디엔을 17.9g/분, 스티렌을 9.8g/분, n-헥산을 145.3g/분의 조건에서 혼합하였다. 이 혼합 용액을 반응기의 입구에 공급하는 배관의 도중에 설치한 스태틱 믹서에 있어서, 잔존 불순물 불활성 처리용의 n-부틸리튬을 0.104mmol/분으로 첨가, 혼합한 후, 반응기의 저부로 연속적으로 공급하였다. 또한, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판을 0.0194g/분의 속도로, 중합 개시제로서 n-부틸리튬을 0.255mmol/분의 속도로, 교반기로 격렬하게 혼합하는 중합 반응기의 저부로 공급하고, 연속적으로 중합 반응을 계속시켰다. 반응기 정상부 출구에 있어서의 중합 용액의 온도가 75℃가 되도록 온도를 제어하였다. 중합이 충분히 안정되었을 즈음, 반응기 정상부 출구로부터, 커플링제 첨가 전의 중합체 용액을 소량 발출하고, 산화 방지제(BHT)를 중합체 100g당 0.2g이 되도록 첨가한 후에 용매를 제거하고, 110℃의 무니 점도 및 각종 분자량을 측정하였다. 그 밖의 물성도 함께 표 1에 나타낸다.

[0246] 다음으로, 반응기의 출구로부터 유출된 중합체 용액에, 커플링제로서 2.74mmol/L로 희석한 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민(표 중, 「A」라고 약칭함)을 0.0425mmol/분(수분 5.2ppm 함유 n-헥산 용액)의 속도로 연속적으로 첨가하고, 커플링제가 첨가된 중합체 용액은 스태틱 믹서를 통과함으로써 혼합되어 커플링 반응하였다. 이때, 반응기의 출구로부터 유출된 중합 용액에 커플링제가 첨가될 때까지의 시간은 4.8분, 온도는 68℃이며, 중합 공정에서의 온도와, 변성제를 첨가할 때까지의 온도와의 차는 7℃였다. 커플링 반응한 중합체 용액에, 산화 방지제(BHT)를 중합체 100g당 0.2g이 되도록 0.055g/분(n-헥산 용액)으로 연속적으로 첨가하고, 커플링 반응을 종료하였다. 산화 방지제와 동시에, 중합체 100g에 대해서 오일(JX 닛코닛세키 에너지사 제조 JOMO 프로세스 NC140)이 37.5g이 되도록 연속적으로 첨가하고, 스태틱 믹서로 혼합하였다. 스팀 스트리핑에 의해 용매를 제거하여, 변성 공액 디엔계 중합체(시료 1)를 얻었다. 시료 1의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0247] (실시예 2) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 2)

[0248] 커플링제를 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민으로부터 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민(표 중, 「B」라고 약칭함)으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 변성 공액 디엔계 중합체(시료 2)를 얻었다. 시료 2의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0249] (실시예 3) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 3)

[0250] 커플링제를 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민으로부터 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)아민(표 중, 「C」라고 약칭함)으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 변성 공액 디엔계 중합체(시료 3)를 얻었다. 시료 3의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0251] (실시예 4) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 4)

[0252] 처리 n-부틸리튬의 첨가량을 0.117mmol/분, 중합 n-부틸리튬의 첨가량을 0.242mmol/분으로 하고, 커플링제를 비

스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민으로부터 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민(표 중, 「D」라고 약칭함)으로 바꾸고, 커플링제의 첨가량을 0.0302mmol/분으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 변성 공액 디엔계 중합체(시료 4)를 얻었다. 시료 4의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0253] (실시예 5) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 5)

[0254] 처리 n-부틸리튬의 첨가량을 0.108mmol/분, 중합 n-부틸리튬의 첨가량을 0.251mmol/분으로 하고, 커플링제를 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민으로부터 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(1-메톡시-2-트리메틸실릴-1-실라-2-아자시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민(표 중, 「E」라고 약칭함)으로 바꾸고, 커플링제의 첨가량을 0.0359mmol/분으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 변성 공액 디엔계 중합체(시료 5)를 얻었다. 시료 5의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0255] (실시예 6) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 6)

[0256] 처리 n-부틸리튬의 첨가량을 0.117mmol/분, 중합 n-부틸리튬의 첨가량을 0.242mmol/분으로 하고, 커플링제를 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민으로부터 테트라키스[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]-1,3-프로판디아민(표 중, 「F」라고 약칭함)으로 바꾸고, 커플링제의 첨가량을 0.0302mmol/분으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 변성 공액 디엔계 중합체(시료 6)를 얻었다. 시료 6의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0257] (실시예 7) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 7)

[0258] 처리 n-부틸리튬의 첨가량을 0.117mmol/분, 중합 n-부틸리튬의 첨가량을 0.242mmol/분으로 하고, 커플링제를 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-프로판디아민(표 중, 「G」라고 약칭함)으로 바꾸고, 커플링제의 첨가량을 0.0302mmol/분으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 변성 공액 디엔계 중합체(시료 7)를 얻었다. 시료 7의 물성을 표 1에 나타낸다.

[0259] (실시예 8) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 8)

[0260] 처리 n-부틸리튬의 첨가량을 0.117mmol/분, 중합 n-부틸리튬의 첨가량을 0.242mmol/분으로 하고, 커플링제를 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민으로부터 테트라키스(3-트리메톡시실릴프로필)-1,3-비스아미노메틸시클로헥산(표 중, 「H」라고 약칭함)으로 바꾸고, 커플링제의 첨가량을 0.0302mmol/분으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 변성 공액 디엔계 중합체(시료 8)를 얻었다. 시료 8의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0261] (실시예 9) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 9)

[0262] 처리 n-부틸리튬의 첨가량을 0.124mmol/분, 중합 n-부틸리튬의 첨가량을 0.286mmol/분, 극성 물질의 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판을 0.0265g/분으로 하고, 커플링제를 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민으로부터 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민 (B)로 바꾸고, 커플링제의 첨가량을 0.0477mmol/분으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 변성 공액 디엔계 중합체(시료 9)를 얻었다. 시료 9의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0263] (비교예 1) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 10)

[0264] 처리 n-부틸리튬의 첨가량을 0.114mmol/분, 중합 n-부틸리튬의 첨가량을 0.248mmol/분으로 하고, 커플링제를 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민으로부터 비스(트리메톡시실릴)에탄 (표 중, 「I」라고 약칭함)으로 바꾸고, 커플링제의 첨가량을 0.0620mmol/분으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 변성 공액 디엔계 중합체(시료 10)를 얻었다. 시료 11의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0265] (비교예 2) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 11)

[0266] 처리 n-부틸리튬의 첨가량을 0.114mmol/분, 중합 n-부틸리튬의 첨가량을 0.248mmol/분으로 하고, 커플링제를 비스(3-트리메톡시실릴프로필)-[3-(2,2-디메톡시-1-아자-2-실라시클로펜탄)프로필]아민으로부터 비스(3-트리메톡시실릴프로필)메틸아민(표 중, 「J」라고 약칭함)으로 바꾸고, 커플링제의 첨가량을 0.0620mmol/분으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 변성 공액 디엔계 중합체(시료 11)를 얻었다. 시료 11의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0267] (비교예 3) 분지 변성 디엔계 중합체(시료 12)

[0268] 내용량 30L이고, 교반기 및 재킷을 구비하는 온도 제어가 가능한 오토클레이브를 반응기로서 사용하고, 미리 불순물을 제거한, 노르말 헥산 17200g, 스티렌 1022g, 1,3-부타디엔 1778g, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판 1.26g를 반응기에 넣고, 반응기 내가 48℃일 때 중합 개시제 n-부틸리튬 17.0mmol을 첨가하여 중합을 개시하였다. 중합 개시 직후부터, 반응기 내의 온도는 상승해 가고, 피크 온도(83℃)를 맞아 온도의 저하가 확인되었을 즈음에 커플링제 비스(3-트리메톡시실릴프로필)메틸아민(J)을 3.48mmol 첨가하고, 또한 10분 교반하였다. 중합 정지제로서 에탄올 17.0mmol을 첨가하여, 반응을 정지시켜, 변성 공액 디엔계 중합체를 함유하는 중합체 용액을 얻었다. 얻어진 중합체 용액에, 산화 방지제(BHT)를 중합체 100g당 0.2g이 되도록 5.6g을 첨가한 후, 스팀 스트리핑에 의해 용매를 제거하여, 분지 변성 디엔계 중합체(시료 12)를 얻었다. 시료 12의 물성을 표 2에 나타낸다.

표 1

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
중합 조건	변성 공액 디엔계 중합체(시료 No.)		1	2	3	4	5	6
	부타디엔	(g/분)	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9
	스티렌	(g/분)	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
	n-헥산	(g/분)	145.3	145.3	145.3	145.3	145.3	145.3
	중합 온도	(℃)	75	75	75	75	75	75
	처리 n-부틸리튬	(mmol/분)	0.104	0.104	0.104	0.117	0.108	0.117
	중합 개시 n-부틸리튬	(mmol/분)	0.255	0.255	0.255	0.242	0.251	0.242
	극성 물질 첨가량	(g/분)	0.0194	0.0194	0.0194	0.0194	0.0194	0.0194
	커플링제	종류	A	B	C	D	E	F
		첨가량	0.0425	0.0425	0.0425	0.0302	0.0359	0.0302
물성값	공액 디엔계 중합체	(물성3)중량 평균 분자량	33.9	33.9	33.9	34.9	34.9	34.9
		(물성5)무니 점도(110℃)	15.7	15.7	15.7	16.9	16.9	16.9
		(물성3)피크 톱 분자량 Mp_2	44	44	44	46	46	46
		(물성3)Mw/Mn	29.9	29.9	29.9	30.6	30.6	30.6
		(물성1)결합 스티렌량	2.16	2.16	2.16	2.07	2.07	2.07
		(물성2)비닐 결합량(1, 2-결합량)	35	35	35	35	35	35
		(물성3)중량 평균 분자량	42	42	42	42	42	42
		(물성3)수 평균 분자량	67.7	71.4	64.8	84.8	77.7	86.1
		(물성3)피크 톱 분자량 Mp_1	33.0	35.3	30.5	38.2	35.7	39.5
	변성 공액 디엔계 중합체	(물성3)Mw/Mn	72.3	74.5	70.9	95.8	85.3	97.1
		(물성3)Mp_1/Mp_2	2.05	2.03	2.12	2.22	2.18	2.18
		(물성3)분자량200~500만의 비율	2.42	2.49	2.37	3.13	2.79	3.17
		분지도	1.8	2.1	1.5	4.5	3.2	4.8
		SiOR잔기수	6	6	6	8	7	8
		(물성4)수축 인자(g')	3	3	3	4	4	4
		(물성5)중합체 무니 점도(100℃)	0.63	0.62	0.63	0.58	0.61	0.56
		(물성6)유리 전이 온도	56	59	52	63	62	64
		(물성7)변성률	-24	-24	-24	-24	-24	-24
			79	85	78	83	80	81

[0269]

표 2

			실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 1	비교예 2	비교예 3
중합 조건	변성 공액 디엔계 중합체(시료 No.)		7	8	9	10	11	12
	부타디엔	(g/분)	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	–
	스티렌	(g/분)	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	–
	n-헥산	(g/분)	145.3	145.3	145.3	145.3	145.3	–
	중합 온도	(℃)	75	75	75	75	75	–
	처리 n-부틸리튬	(mmol/분)	0.117	0.117	0.124	0.114	0.114	–
	중합 개시 n-부틸리튬	(mmol/분)	0.242	0.242	0.286	0.248	0.248	–
	극성 물질 첨가량	(g/분)	0.0194	0.0194	0.0265	0.0194	0.0194	–
	커플링제		G	H	B	I	J	J
	종류	(mmol/분)	0.0302	0.0302	0.0477	0.0620	0.0620	–
	첨가량							
물성값	공액 디엔계 중합체	(물성3)중량 평균 분자량	35.8	35.8	25.8	34.2	34.9	26.7
		(물성3)수 평균 분자량	16.6	16.6	14.2	16.0	16.9	25.3
		(물성5)무니 점도(110℃)	47	47	21	44	46	–
		(물성3)피크 톱 분자량 Mp_2	30.9	30.9	21.7	30.5	30.6	82.8
		(물성3)Mw/Mn	2.16	2.16	1.81	2.14	2.07	1.06
		(물성1)결합 스티렌량	35	35	35	34	35	35
		(물성2)비닐 결합량(1, 2-결합량)	42	42	40	41	42	40
		(물성3)중량 평균 분자량	85.2	86.6	57.7	61.0	59.4	70.8
		(물성3)수 평균 분자량	38.2	39.0	35.6	32.3	30.8	55.7
		(물성3)피크 톱 분자량 Mp_1	96.8	99.5	55.4	58.6	56.0	82.8
		(물성3)Mw/Mn	2.23	2.22	1.62	1.89	1.87	1.27
	변성 공액 디엔계 중합체	(물성3)Mp_1/Mp_2	3.13	3.22	2.56	1.92	1.83	2.88
		(물성3)분자량200~500만의 비율	4.6	4.9	0.3	0.5	0.3	0
		분지도	8	8	6	4	4	4
		SiOR잔기수	4	4	3	2	2	2
		(물성4)수축 인자(g')	0.57	0.56	0.62	0.69	0.70	0.71
		(물성5)중합체 무니 점도(100℃)	65	65	45	52	49	119
		(물성6)유리 전이 온도	-24	-24	-23	-23	-24	-25
		(물성7)변성률	80	82	86	–	83	78

[0270]

[0271] 표 1, 표 2 중에 나타내는 「분지도」란, 커플링제의 관능기수와 첨가량으로부터 상정되는 분지수이며, 수축 인자의 값으로부터도 확인할 수 있다. 표 1 및 표 2 중에 나타낸 「SiOR 잔기수」란, 커플링제 1분자가 갖는 SiOR의 총 수로부터 반응에 의해 감소된 SiOR 수를 뺀 값이다. 비교예 1에 있어서 사용한 커플링제 (Ⅰ)로 커플링한 고무는, 실리카 칼럼에 흡착되지 않아, 변성률은 측정할 수 없었다.

[0272] (실시예 10 내지 18, 및 비교예 4 내지 6)

[0273] 표 1 및 표 2에 나타낸 시료 1 내지 12를 원료 고무로 하여, 이하에 나타내는 배합에 따라서, 각각의 원료 고무를 함유하는 고무 조성물을 얻었다.

[0274] 변성 공액 디엔계 중합체(시료 1 내지 12): 100질량부(오일 제외)

[0275] 실리카 1(에보닉 데구사사 제조의 상품명 「Ultrasil 7000GR」 질소 흡착 비표면적 170㎡/g): 50.0질량부

[0276] 실리카 2(로디아사 제조의 상품명 「Zeosil Premium 200MP」 질소 흡착 비표면적 220㎡/g): 25.0질량부

[0277] 카본 블랙(도카이 카본사 제조의 상품명 「시스트 KH(N339)」): 5.0질량부

[0278] 실란 커플링제(에보닉 데구사사 제조의 상품명 「Si75」, 비스(트리에톡시실릴프로필)디술피드): 6.0질량부

[0279] S-RAE 오일(JX 닛코닛세키 에너지사 제조의 상품명 「프로세스 NC140」): 37.5질량부

[0280] 산화아연: 2.5질량부

[0281] 스테아르산: 1.0질량부

[0282] 노화 방지제(N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민): 2.0질량부

[0283] 황: 2.2질량부

[0284] 가황 촉진제 1(N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드): 1.7질량부

[0285] 가황 촉진제 2(디페닐구아니딘): 2.0질량부

[0286] 합계: 239.4질량부

[0287] 상기한 재료를 다음의 방법에 의해 혼련하여 고무 조성물을 얻었다. 온도 제어 장치를 구비하는 밀폐 혼련기(내용량 0.3L)를 사용하고, 제1단의 혼련으로서, 충전율 65%, 로터 회전수 30 내지 50rpm의 조건에서, 원료 고무(시료 1 내지 12), 충전제(실리카 1, 실리카 2, 카본 블랙), 실란 커플링제, 프로세스 오일, 산화아연, 스테아르산을 혼련하였다. 이때, 밀폐 혼합기의 온도를 제어하여, 배출 온도는 155 내지 160℃에서 각 고무 조성물(배합물)을 얻었다.

[0288] 다음으로, 제2단의 혼련으로서, 상기에서 얻은 배합물을 실온까지 냉각 후, 노화 방지제를 첨가하고, 실리카의 분산을 향상시키기 위해서 다시 혼련하였다. 이 경우에도, 혼합기의 온도 제어에 의해, 배합물의 배출 온도를 155 내지 160℃로 조정하였다. 냉각 후, 제3단의 혼련으로서, 70℃로 설정한 오픈 롤에 의해, 황, 가황 촉진제 1, 2를 첨가해서 혼련하였다. 그 후, 성형하고, 160℃에서 20분간, 가황 프레스로 가황하였다. 가황 전의 고무 조성물 및 가황 후의 고무 조성물을 평가하였다. 구체적으로는, 하기의 방법에 의해 평가하였다. 그 결과를 표 3, 표 4에 나타낸다.

[0289] (평가 1) 배합물 무니 점도

[0290] 상기에서 얻은 제2단의 혼련 후, 또한 제3단의 혼련 전의 배합물을 시료로 하고, 무니 점도계를 사용하고, JIS K6300-1에 준거하여, 130℃, 1분간의 예열을 행한 후에, 로터를 매분 2회전으로 4분간 회전시킨 후의 점도를 측정하였다. 비교예 4의 결과를 100으로 하여 지수화하였다. 지수가 작을수록 가공성이 양호한 것을 나타낸다.

[0291] (평가 2) 점탄성 파라미터

[0292] 레오메트릭스 사이언티픽사 제조의 점탄성 시험기 「ARES」를 사용하여, 비틀림 모드로 점탄성 파라미터를 측정하였다. 각각의 측정값은, 비교예 4의 고무 조성물에 대한 결과를 100으로 하여 지수화하였다. 0℃에 있어서 주파수 10Hz, 왜곡 1%로 측정한 tanδ를 웨트 그립성의 지표로 하였다. 지수가 클수록 웨트 그립성이 양호한 것을 나타낸다. 또한, 50℃에 있어서 주파수 10Hz, 왜곡 3%로 측정한 tanδ를 연비 절약성의 지표로 하였다. 지수가 작을수록 연비 절약성이 양호한 것을 나타낸다.

[0293] (평가 3) 인장 강도 및 인장 신도

[0294] JIS K6251의 인장 시험법에 준거하여, 인장 강도 및 인장 신도를 측정하고, 비교예 4의 결과를 100으로 하여 지수화하였다. 지수가 클수록 인장 강도, 인장 신도가 양호한 것을 나타낸다.

[0295] (평가 4) 내마모성

[0296] 아크론 마모 시험기(야스다세이키 세이사쿠쇼사 제조)를 사용하여, JIS K6264-2에 준거하여, 하중 44.4N, 1000회전의 마모량을 측정하고, 비교예 4의 결과를 100으로 하여 지수화하였다. 지수가 클수록 내마모성이 양호한 것을 나타낸다.

표 3

		실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15
변성 디엔계 중합체(시료 No.)		1	2	3	4	5	6
(물성 4) 변성 디엔계 중합체 무니 점도(100℃)		56	60	52	63	62	64
(평가 1) 배합물 무니 점도(130℃)	지수	94	91	88	89	103	92
가황물성	(평가 2)50℃ tanδ (왜곡 3%)	지수	83	82	85	76	80	74
	(평가 2)0℃ tanδ (왜곡 1%)	지수	122	127	118	130	128	129
	(평가3) 인장 강도	지수	100	102	100	102	103	101
	(평가 3) 인장 신도	지수	104	101	103	99	105	102
	(평가 4) 내마모성	지수	110	113	108	114	113	118

[0297]

표 4

		실시예 16	실시예 17	실시예 18	비교예 4	비교예 5	비교예 6
변성 디엔계 중합체(시료 No.)		7	8	9	10	11	12
(물성 4) 변성 디엔계 중합체 무니 점도(100℃)		64	65	45	52	49	119
(평가 1) 배합물 무니 점도(130℃)	지수	89	89	66	100	92	118
가황물성	(평가 2)50℃ tanδ (왜곡 3%) 지수	74	73	72	100	87	89
	(평가2)0℃ tanδ (왜곡 1%) 지수	133	130	135	100	103	109
	(평가 3)인장 강도 지수	101	105	96	100	104	102
	(평가 3)인장 신도 지수	98	101	95	100	102	92
	(평가 4)내마모성 지수	116	117	106	100	101	88

[0298]

[0299] 표 3 및 표 4에 나타낸 바와 같이, 실시예 10 내지 18의 변성 공액 디엔계 중합체는, 비교예 4 내지 6의 변성 공액 디엔계 중합체와 비교하여, 가황물로 했을 때의 웨트 그립성과 연비 절약성의 균형이 우수하고, 내마모성도 우수한 것이 적어도 확인되었다. 또한, 가황물로 할 때의 배합물 무니 점도가 낮고, 양호한 가공성을 나타내는 것도 확인되었다. 그리고, 가황물로 했을 때의 실용상 충분한 파괴 강도를 갖고 있는 것도 확인되었다.

[0300] 본 출원은, 2015년 2월 19일에 일본 특허청에 출원된 일본 특허출원 (특원 제2015-031098호)에 기초하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

산업상 이용가능성

[0301] 본 발명에 따른 변성 공액 디엔계 중합체는, 타이어 트레드, 자동차의 내장·외장품, 방진 고무, 벨트, 신발, 발포체, 각종 공업 용품 용도 등의 분야에서 산업상 이용가능성이 있다.