

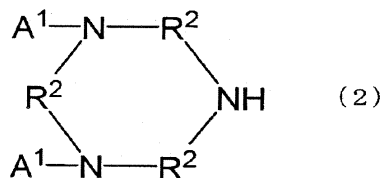
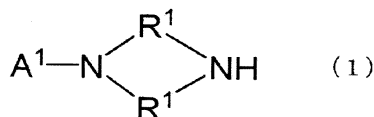
	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0052985 (43) 공개일자 2014년05월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08F 36/04</i> (2006.01) <i>C08F 4/44</i> (2006.01) <i>C08F 8/42</i> (2006.01) <i>C08K 3/04</i> (2006.01) <i>C08K 3/36</i> (2006.01) <i>C08L 15/00</i> (2006.01) <i>B60C 1/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-7027741 (22) 출원일자(국제) 2012년08월29일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2013년10월22일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/071873 (87) 국제공개번호 WO 2013/031850 국제공개일자 2013년03월07일 (30) 우선권주장 JP-P-2011-189438 2011년08월31일 일본(JP)		(71) 출원인 제이에스알 가부시끼가이샤 일본 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쵸오메 9반 2고오 (72) 발명자 모리타 히로유키 일본국 도쿄토 미나토구 히가시 신바시 1쵸메 9반 2고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이 유아사 타케시 일본국 도쿄토 미나토구 히가시 신바시 1쵸메 9반 2고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이 (뒷면에 계속) (74) 대리인 이철

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법

(57) 요약

자동차의 타이어 등의 용도로 이용되고, 자동차 등의 저(低)연비 성능을 높일 수 있는 가교 중합체의 원료로서 이용할 수 있는 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법을 제공한다. 하기식 (1) 및 (2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리 토금속 화합물의 존재하에서, 공액 디엔계 화합물을 포함하는 단량체, 또는 공액 디엔계 화합물과 방향족 비닐 화합물을 포함하는 단량체를 중합시켜, 변성 공액 디엔계 중합체를 얻는 중합 공정을 포함하는, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법이다:



(식 중, A¹은 「-SiH₃」의 구조 중의 3개의 H(수소 원자)가 각각, 하이드로카빌기에 의해 치환되어 있는 하이드로 카빌실릴기, R¹ 및 R²는 하이드로카빌렌기임).

(72) 발명자

다니 코이치로

일본국 도쿄토 미나토구 히가시 신바시 1쵸메 9반
2고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이

노사카 나오야

일본국 도쿄토 미나토구 히가시 신바시 1쵸메 9반
2고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이

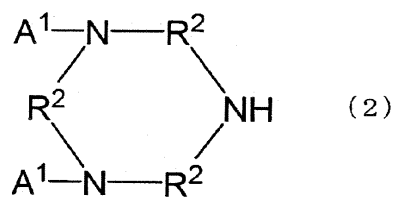
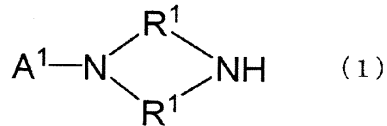
다나카 료우지

일본국 도쿄토 미나토구 히가시 신바시 1쵸메 9반
2고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식 (1) 및 (2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리 토금속 화합물의 존재하에서, 공액 디엔계 화합물을 포함하는 단량체, 또는, 공액 디엔계 화합물과 방향족 비닐 화합물을 포함하는 단량체를 중합시켜, 변성 공액 디엔계 중합체를 얻는 중합 공정을 포함하는 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법:

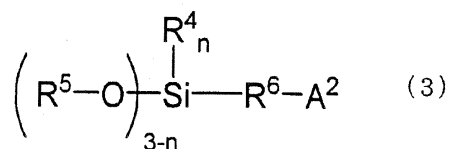


(일반식 (1) 및 (2) 중, A^1 은, 「-SiH₃」의 구조 중의 3개의 H(수소 원자)가 각각, 하이드로카빌기에 의해 치환되어 있는 하이드로카빌실릴기이고; R^1 및 R^2 는, 하이드로카빌렌기이고; 식 중, 복수로 존재하는 A^1 , R^1 및 R^2 는, 각각, 동일해도 상이해도 좋음).

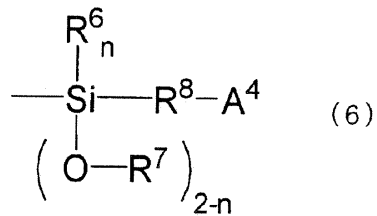
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중합 공정에서 얻어진 변성 공액 디엔계 중합체에, 하기 일반식 (3)으로 나타나는 화합물을 첨가하여 반응시켜, 하기 일반식 (6)으로 나타나는 구조를 갖는 변성 공액 디엔계 중합체를 얻는 변성 공정을 포함하는 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법:



(일반식 (3) 중, A^2 는, N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖고, 활성 수소를 갖지 않고, R^6 과 상기 N, P 또는 S 중 어느 원자에서 결합하고 있는 관능기이고; A^2 의 상기 N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자의 일부 또는 전부가, 「-SiH₃」의 구조 중의 3개의 H(수소 원자)가 각각, 하이드로카빌기에 의해 치환되어 있는 하이드로카빌실릴기로 보호되어 있어도 좋고; R^4 및 R^5 는 하이드로카빌기이고; R^6 은 하이드로카빌렌기이고; n은 0~2의 정수이고; 식 중, 복수로 존재하는 R^4 및 R^5 는, 각각, 동일해도 상이해도 좋음);



(일반식 (6) 중, A⁴는, N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖고, R⁸과 상기 N, P 또는 S 중 어느 원자에서 결합하고 있는 관능기이고; A⁴의 상기 N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자의 일부 또는 전부가, 하이드로카빌실릴기로 보호되어 있어도 좋고; R⁶은 하이드로카빌기이고; R⁷은 수소 원자 또는 하이드로카빌기이고; n은 0~2의 정수이고; R⁸은 하이드로카빌렌기이고; 식 중, 복수로 존재하는 R⁶ 및 R⁷은, 각각, 동일해도 상이해도 좋음).

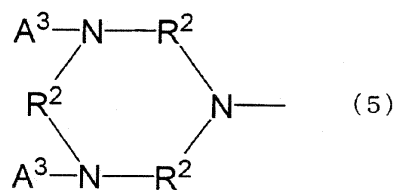
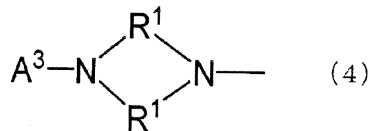
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

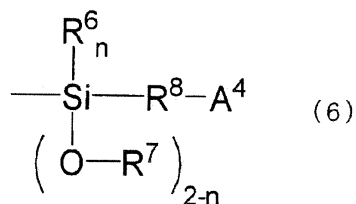
상기 변성 공액 디엔계 중합체와 오늄 생성제를 반응시키는 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 4

하기 일반식 (4) 및 (5)로 나타나는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 구조 및, 하기 일반식 (6)으로 나타나는 구조를 갖는 변성 공액 디엔계 중합체:



(일반식 (4) 및 (5) 중, A³은 수소 원자 또는 하이드로카빌실릴기이고; R¹ 및 R²는, 하이드로카빌렌기이고; 일반식 (5) 중, 복수로 존재하는 A³은, 각각, 동일해도 상이해도 좋음);

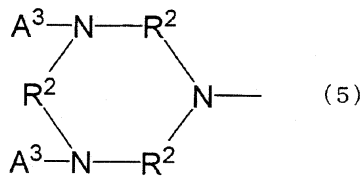
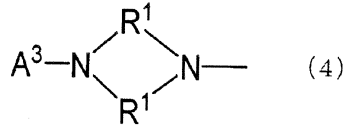


(일반식 (6) 중, A⁴는, N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖고, R⁸과 상기 N, P 또는 S 중 어느 원자에서 결합하고 있는 관능기이고; A⁴의 상기 N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자의 일부 또는 전부가, 하이드로카빌실릴기로 보호되어 있어도 좋고; R⁶은 하이드로카빌기이고; R⁷은 수소 원자 또는 하이드로카빌기이고; n은 0~2의 정수이고; R⁸은 하이드로카빌렌기이고; 식 중, 복수로 존재하는 R⁶ 및 R⁷은, 각각, 동일해도 상이해도 좋음).

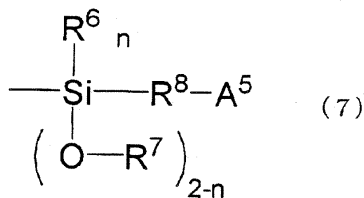
제하는 R^6 및 R^7 은, 각각, 동일해도 상이해도 좋음).

청구항 5

하기 일반식 (4) 및 (5)로 나타나는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 구조 및, 하기 일반식 (7)로 나타나는 구조를 갖는 변성 공액 디엔계 중합체:



(일반식 (4) 및 (5) 중, A^3 은 수소 원자 또는 하이드로카빌릴기이고; R^1 및 R^2 는, 하이드로카빌렌기이고; 일반식 (5) 중, 복수로 존재하는 A^3 은, 각각, 동일해도 상이해도 좋음);



(일반식 (7) 중, A^5 는, N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖고, R^8 과 상기 N, P 또는 S 중 어느 원자에서 결합하고 있는 관능기가, 오늄화된 기이고; A^5 의 상기 N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자의 일부 또는 전부가, 하이드로카빌릴기로 보호되어 있어도 좋고; R^6 은 하이드로카빌기이고; R^7 은 수소 원자 또는 하이드로카빌기이고; n은 0~2의 정수이고; R^8 은 하이드로카빌렌기이고; 식 중, 복수로 존재하는 R^6 및 R^7 은, 각각, 동일해도 상이해도 좋음).

청구항 6

제4항 또는 제5항에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체와, 카본 블랙 및/또는 실리카와, 가교제를 포함하는 중합체 조성물.

청구항 7

제6항에 기재된 중합체 조성물을 가교시켜 이루어지는 가교 중합체.

청구항 8

제7항에 기재된 가교 중합체를, 적어도 트레드 또는 사이드월의 재료로서 이용한 타이어.

명세서

기술분야

본 발명은, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경기술

- [0002] 자동차 타이어용 고무로서, 유화 중합법에 의해 얻어지는 공액 디엔계 고무(예를 들면, 스티렌-부타디엔 공중합체)가 알려져 있다. 최근, 자동차의 저(低)연비 성능의 향상이 기대되는 가운데, 우수한 저연비 성능을 실현할 수 있는 여러 가지의 공액 디엔계 고무가 제안되고 있다.
- [0003] 일례로서, (1) 공액 디올레핀 혹은 공액 디올레핀과 방향족 비닐 화합물의(공)중합 고무로서, (2) (공)중합체쇄에 결합한 제1급 아미노기와 알콕시실릴기를 갖고, 또한 (3) (공)중합체쇄 중에 2관능성 이상의 모노머가 공중합되어 있거나, 및/또는, 2관능성 이상의 커플링제로 (공)중합체쇄의 적어도 일부가 커플링되어 있는 것을 특징으로 하는 공액 디올레핀 (공)중합 고무가 제안되고 있다(특허문헌 1).
- [0004] 다른 예로서, 알칼리 금속 촉매의 존재하, 탄화수소 용매 중에서, 공액 디엔 모노머, 또는, 공액 디엔 모노머와 방향족 비닐 모노머를 중합시켜, 알칼리 금속 말단을 갖는 활성 중합체를 얻는 공정 1과, 당해 활성 중합체와 특정의 식으로 나타나는 화합물을 반응시켜, 변성 중합체 고무를 얻는 공정 2로부터 얻어지는, 변성 디엔계 중합체 고무가 제안되고 있다(특허문헌 2).
- [0005] 또한, 실리카 및 카본 블랙과의 상호 작용을 높여, 파괴 특성, 내마모성, 저발열성을 향상시킬 수 있는 변성 중합체를 제조하는 방법으로서, 유기 금속의 활성 부위를 분자 중에 갖는 중합체의 당해 활성 부위에 하이드로카빌옥시실란 화합물을 반응시키는 제1차 변성 반응을 행하고, 그 후 추가로 하이드로카빌옥시실릴기끼리의 축합 반응을 경유하여, 하이드로카빌옥시실란 화합물을 반응시키는 제2차 변성 반응을 행하는 방법이 제안되고 있다(특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2004-18795호
(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2005-290355호
(특허문헌 0003) WO 03/048216 A1

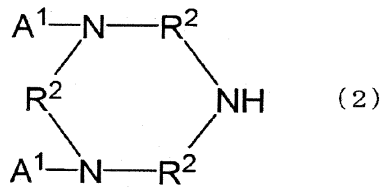
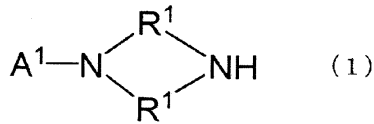
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 전술한 바와 같이, 자동차의 우수한 저연비 성능을 실현할 수 있는 여러 가지의 공액 디엔계 고무가 제안되고 있다. 그러나, 가솔린의 가격 급등 등의 경제 사정 및, 이산화탄소의 배출에 의한 지구 온난화 등의 환경 사정 하에서, 자동차의 더 한층의 저연비화가 기대되고 있다. 그래서, 본 발명은, 자동차의 타이어(특히, 트레드) 등의 용도로 이용할 수 있고, 자동차 등의 저연비 성능을 높일 수 있는 가교 중합체의 원료로서 이용할 수 있는 변성 공액 디엔계 중합체 등의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 특정의 화합물을 이용하여 변성 공액 디엔계 중합체를 얻고, 이어서, 이 변성 공액 디엔계 중합체를 원료로서 이용하여, 가교 중합체를 제조한 경우에, 이 가교 중합체가, 저(低)히스테리시스ロス 특성($70^{\circ}\text{Ctan}\delta$), 웨트 스키드 저항성($0^{\circ}\text{Ctan}\delta$), 내마모성 등의 물성이 우수하고, 자동차의 타이어 등의 용도에 있어서, 우수한 저연비 성능을 부여할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성했다.
- [0009] 즉, 본 발명은, 이하의 [1]~[8]을 제공하는 것이다.
- [0010] [1] 하기 일반식 (1) 및 (2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리 토금속 화합물의 존재하에서, 공액 디엔계 화합물을 포함하는 단량체, 또는, 공액 디엔계 화합물과 방향족 비닐 화합물을 포함하는 단량체를 중합시켜, 변성 공액 디엔계 중합체를 얻는 중합 공정을 포함하는 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법:

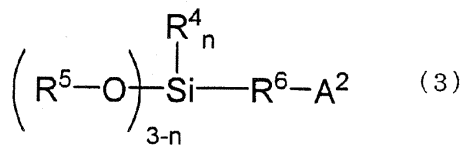


[0011]

[0012] (일반식 (1) 및 (2) 중, A^1 은, 「-SiH₃」의 구조 중의 3개의 H(수소 원자)가 각각, 하이드로카빌기에 의해 치환되어 있는 하이드로카빌실릴기이고; R^1 및 R^2 는, 하이드로카빌렌기이고; 식 중, 복수로 존재하는 A^1 , R^1 및 R^2 는, 각각, 동일해도 상이해도 좋음).

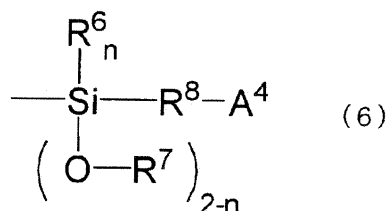
[0013]

[2] 상기 중합 공정에서 얻어진 변성 공액 디엔계 중합체에, 하기 일반식 (3)으로 나타나는 화합물을 첨가하여 반응시켜, 하기 일반식 (6)으로 나타나는 구조를 갖는 변성 공액 디엔계 중합체를 얻는 변성 공정을 포함하는 상기 [1]에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법:



[0014]

[0015] (일반식 (3) 중, A^2 는, N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖고, 활성 수소를 갖지 않고, R^6 과 상기 N, P 또는 S 중 어느 원자에서 결합하고 있는 관능기이고; A^2 의 상기 N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자의 일부 또는 전부가, 「-SiH₃」의 구조 중의 3개의 H(수소 원자)가 각각, 하이드로카빌기에 의해 치환되어 있는 하이드로카빌실릴기로 보호되어 있어도 좋고; R^4 및 R^5 는 하이드로카빌기이고; R^6 은 하이드로카빌렌기이고; n은 0~2의 정수이고; 식 중, 복수로 존재하는 R^4 및 R^5 는, 각각, 동일해도 상이해도 좋음);



[0016]

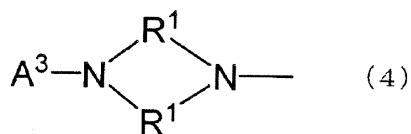
[0017] (일반식 (6) 중, A^4 는, N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖고, R^8 과 상기 N, P 또는 S 중 어느 원자에서 결합하고 있는 관능기이고; A^4 의 상기 N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자의 일부 또는 전부가, 하이드로카빌실릴기로 보호되어 있어도 좋고; R^6 은 하이드로카빌기이고; R^7 은 수소 원자 또는 하이드로카빌기이고; n은 0~2의 정수이고; R^8 은 하이드로카빌렌기이고; 식 중, 복수로 존재하는 R^6 및 R^7 은, 각각, 동일해도 상이해도 좋음).

[0018]

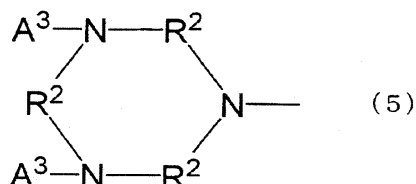
[3] 상기 변성 공액 디엔계 중합체와 오늄 생성제를 반응시키는 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 변성 공액 디엔계

중합체의 제조 방법.

[0019] [4] 하기 일반식 (4) 및 (5)로 나타나는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 구조 및, 하기 일반식 (6)으로 나타나는 구조를 갖는 변성 공액 디엔계 중합체:

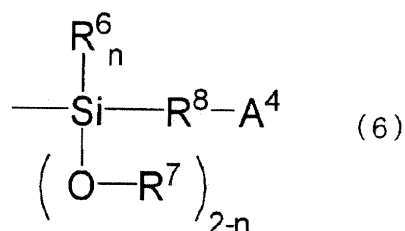


[0020]



[0021]

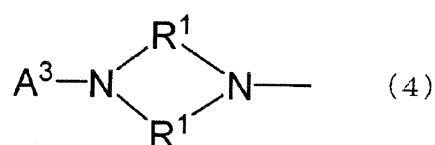
[0022] (일반식 (4) 및 (5) 중, A^3 은 수소 원자 또는 하이드로카빌실릴기이고; R^1 및 R^2 는, 하이드로카빌렌기이고; 일반식 (5) 중, 복수로 존재하는 A^3 은, 각각, 동일해도 상이해도 좋음);



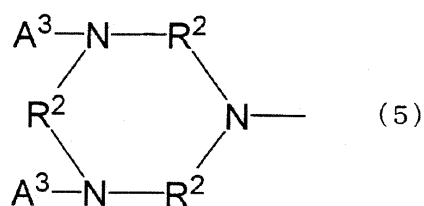
[0023]

[0024] (일반식 (6) 중, A^4 는, N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖고, R^8 과 상기 N, P 또는 S 중 어느 원자에서 결합하고 있는 관능기이고; A^4 의 상기 N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자의 일부 또는 전부가, 하이드로카빌실릴기로 보호되어 있어도 좋고; R^6 은 하이드로카빌기이고; R^7 은 수소 원자 또는 하이드로카빌기이고; n은 0~2의 정수이고; R^8 은 하이드로카빌렌기이고; 식 중, 복수로 존재하는 R^6 및 R^7 은, 각각, 동일해도 상이해도 좋음).

[0025] [5] 하기 일반식 (4) 및 (5)로 나타나는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 구조 및, 하기 일반식 (7)로 나타나는 구조를 갖는 변성 공액 디엔계 중합체:



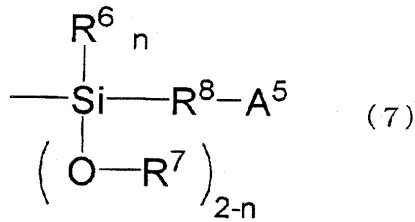
[0026]



[0027]

[0028] (일반식 (4) 및 (5) 중, A^3 은 수소 원자 또는 하이드로카빌실릴기이고; R^1 및 R^2 는, 하이드로카빌렌기이고; 일반

식 (5) 중, 복수로 존재하는 A^3 은, 각각, 동일해도 상이해도 좋음);



[0029]

[0030] (일반식 (7) 중, A^5 는, N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖고, R^8 과 상기 N, P 또는 S 중 어느 원자에서 결합하고 있는 관능기가, 오늄화된 기이고; A^5 의 상기 N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자의 일부 또는 전부가, 하이드로카빌릴기로 보호되어 있어도 좋고; R^6 은 하이드로카빌기이고; R^7 은 수소 원자 또는 하이드로카빌기이고; n은 0~2의 정수이고; R^8 은 하이드로카빌렌기이고; 식 중, 복수로 존재하는 R^6 및 R^7 은, 각각, 동일해도 상이해도 좋음).

[0031] [6] 상기 [4] 또는 [5]에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체와, 카본 블랙 및/또는 실리카와, 가교제를 포함하는 중합체 조성물.

[0032] [7] 상기 [6]에 기재된 중합체 조성물을 가교시켜 이루어지는 가교 중합체.

[0033] [8] 상기 [7]에 기재된 가교 중합체를, 적어도 트레드 또는 사이드월의 재료로서 이용한 타이어.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 가교 중합체는, 저히스테리시스 로스 특성(70℃tanδ), 웨트 스키드 저항성(0℃tanδ) 및, 내마모성 등이 우수하다.

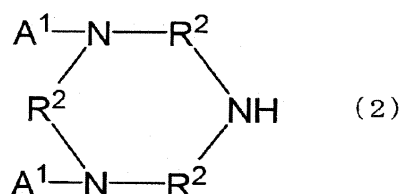
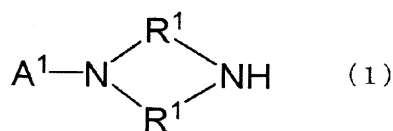
[0035] 본 발명의 가교 중합체는, 자동차의 타이어(특히 트레드) 등의 재료로서 이용한 경우에, 우수한 저연비 성능을 부여할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0037] [변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법]

[0038] 본 발명의 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법은, 하기의 일반식 (1) 및 (2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리 토금속 화합물의 존재하에서, 공액 디엔계 화합물을 포함하는 단량체, 또는, 공액 디엔계 화합물과 방향족 비닐 화합물을 포함하는 단량체를 중합시켜, 변성 공액 디엔계 중합체를 얻는 중합 공정을 포함한다:



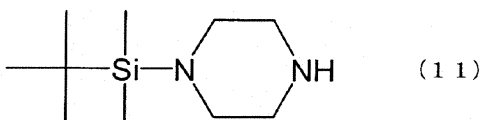
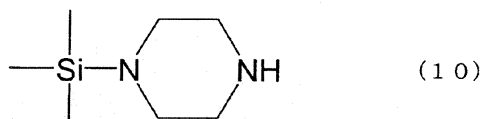
[0039]

[0040] (일반식 (1) 및 (2) 중, A^1 은, 「-SiH₃」의 구조 중의 3개의 H(수소 원자)가 각각, 하이드로카빌기에 의해 치환되어 있는 하이드로카빌실릴기이고; R^1 및 R^2 는, 하이드로카빌렌기이고; 식 중, 복수로 존재하는 A^1 , R^1 및 R^2 는, 각각, 동일해도 상이해도 좋음).

[0041] 일반식 (1) 및 (2) 중의 하이드로카빌렌기로서는, 예를 들면, 메틸렌기, 알킬렌기, 아릴렌기, 아르알킬렌기 등을 들 수 있다. 하이드로카빌렌기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 1~10이다.

[0042] 일반식 (1) 및 (2) 중의 하이드로카빌실릴기에 포함되는 하이드로카빌기로서는, 예를 들면, 알킬기, 아릴기, 아르알킬기 등을 들 수 있다. 하이드로카빌기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 1~10이다.

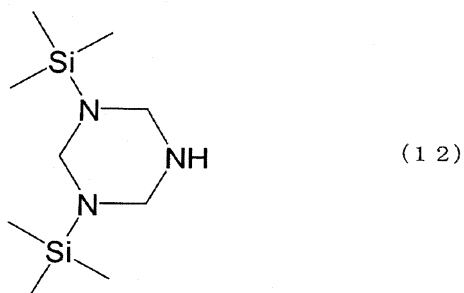
[0043] 상기의 일반식 (1)의 화합물의 예로서는, 예를 들면, 하기식 (10)~(11)로 나타나는 화합물을 들 수 있다:



[0044]

[0045] 상기식 (10)으로 나타나는 화합물이란, 구체적으로는, N-트리메틸실릴피페라진이다. 상기 (11)로 나타나는 화합물이란, 구체적으로는, N-(tert-부틸디메틸실릴)피페라진이다.

[0046] 상기의 일반식 (2)의 화합물의 예로서는, 예를 들면, 하기식 (12)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.



[0047]

[0048] 상기식 (12)로 나타나는 화합물이란, 구체적으로는, 1,3-디트리메틸실릴-1,3,5-트리아지난이다.

[0049] 상기 변성 공액 디엔계 중합체는, 예를 들면, 일반식 (1) 및 (2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리 토금속 화합물(예를 들면, 알킬리튬 등의 리튬 화합물)을, 단량체 및 용매 등을 포함하는 중합 용액 중에 각각 공급하여, 이들 화합물을 혼합시킴으로써 얻을 수 있다. 또한, 상기의 일반식 (1) 및 (2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리 토금속 화합물(예를 들면, 알킬리튬 등의 리튬 화합물)을, 중합 용액 중에 공급하기 전에, 미리 혼합해도 좋다. 즉, 상기 변성 공액 디엔계 중합체는, 중합계 중(in-situ)에서, 특정의 2급 아민과 리튬 화합물을 첨가하여 조제할 수 있고, 혹은, 특정의 2급 아민과 리튬 화합물로부터 미리 조제한 것으로서, 중합계 중에 첨가할 수 있다.

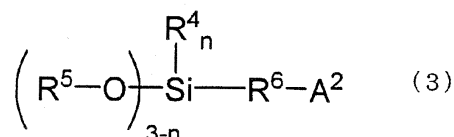
[0050] 본 발명에 있어서, 일반식 (1) 및 (2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물의 사용량은, 바람직하게는 모노머 100g당, 0.2~20밀리몰이다.

[0051] 알칼리 금속 화합물에 있어서의 알칼리 금속으로서, 리튬, 나트륨, 칼륨 등을 들 수 있다.

[0052] 알칼리 토금속 화합물에 있어서의 알칼리 토금속으로서, 칼슘, 마그네슘 등을 들 수 있다.

- [0053] 그 중에서도, 특히 바람직하게는 리튬이다. 본 명세서 중, 이하, 리튬을 예로 하여 설명한다. 또한, 이하의 설명 중, 리튬을 대신하여, 기타 알칼리 금속, 또는 알칼리 토금속을 이용한 실시 형태도 가능하다.
- [0054] 본 발명에서 사용 가능한 알칼리 금속 화합물인 알킬리튬으로서는, 예를 들면, 탄소수가 1~4인 알킬리튬을 들 수 있다.
- [0055] 탄소수가 1~4인 알킬리튬의 예로서는, 메틸리튬, 에틸리튬, n-프로필리튬, iso-프로필리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸리튬 등을 들 수 있다.
- [0056] 상기의 일반식 (1) 및 (2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물과 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리 토금속 화합물과의 혼합 물비(알칼리 금속 화합물 또는 알칼리 토금속 화합물/일반식 (1) 및 (2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물)는, 바람직하게는 0.1~1.8, 보다 바람직하게는 0.8~1.6, 특히 바람직하게는 1.0~1.4이다. 당해 혼합 물비가 1.8을 초과하면 무니 점도가 커져, 혼합하기 어려워지는 경우가 있다. 당해 혼합 물비가 0.1 미만이면 무니 점도가 작아져, 가교 중합체의 강도가 저하되는 경우가 있다.
- [0057] 본 발명에서 이용되는 공액 디엔계 화합물(공액 디엔계 모노머)의 예로서는, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-헵타디엔, 2,3-디메틸부타디엔, 2-페닐-1,3-부타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 2-클로로-1,3-부타디엔 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 등이다.
- [0058] 이들 화합물은, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- [0059] 이들 공액 디엔계 화합물은, 활성 리튬 말단을 갖는 변성 공액 디엔계 중합체를 얻는 것이 가능하다는 관점에서, 모두 동일한 작용을 갖는 것이며, 후술의 실시예에 기재되어 있지 않은 것이라도, 본 발명에서 사용하는 것이 가능하다.
- [0060] 본 발명에서 이용되는 방향족 비닐 화합물(방향족 비닐계 모노머)의 예로서는, 스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, α-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,4-디이소프로필스티렌, 4-tert-부틸스티렌, 5-t-부틸-2-메틸스티렌, 비닐에틸벤젠, 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠, 디비닐나프탈렌, tert-부톡시스티렌, 비닐벤질디메틸아민, (4-비닐벤질)디메틸아미노에틸에테르, N,N-디메틸아미노에틸스티렌, N,N-디메틸아미노메틸스티렌, 2-에틸스티렌, 3-에틸스티렌, 4-에틸스티렌, 2-t-부틸스티렌, 3-t-부틸스티렌, 4-t-부틸스티렌, 비닐자일렌, 비닐나프탈렌, 비닐톨루엔, 비닐피리딘, 디페닐에틸렌, 3급 아미노기 함유 디페닐에틸렌 등을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 스티렌 등이다.
- [0061] 이들 화합물은, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- [0062] 이들 방향족 비닐 화합물은, 활성 리튬 말단을 갖는 변성 공액 디엔계 중합체를 얻는 것이 가능하다는 관점에서, 모두 동일한 작용을 갖는 것이며, 후술의 실시예에 기재되어 있지 않은 것이라도, 본 발명에서 사용하는 것이 가능하다.
- [0063] 공액 디엔계 화합물과 방향족 비닐 화합물을 조합하여 이용하는 경우, 1,3-부타디엔과 스티렌을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 화합물은, 입수가 용이함과 함께, 음이온 중합에 있어서의 리빙성이 높다는 점에서 우수하다.
- [0064] 또한, 용액 중합법을 이용한 경우에는, 용매 중의 모노머 농도는, 생산성과 중합 컨트롤의 용이성의 균형을 유지하는 관점에서, 바람직하게는 5~50질량%, 보다 바람직하게는 10~30질량%이다.
- [0065] 또한, 공액 디엔계 화합물과 방향족 비닐 화합물을 이용하여 공중합을 행하는 경우, 투입 모노머 혼합물 중의 방향족 비닐 화합물의 함유율은, 얻어지는 가교 중합체의 저히스테리시스ロス 특성과 웨트 스킵 저항성의 균형의 관점에서, 바람직하게는 3~55질량%, 보다 바람직하게는 5~50질량%이다.
- [0066] 본 발명에 있어서, 모노머로서, 공액 디엔계 화합물 및 방향족 비닐 화합물 이외의 화합물(이하, 기타 모노머라고 함)을 이용할 수도 있다.
- [0067] 기타 모노머로서는, 관능기 함유 모노머를 들 수 있다. 관능기 함유 모노머를 이용함으로써, 폴리머 중의 관능기를 중합 개시제에 의해 활성화할 수 있다. 그 외, 예를 들면, 이소부틸렌 단위, 파라메틸스티렌 단위 및 파라할로젠화 메틸스티렌 단위를 포함하는 공중합체의 관능기 부분을 리튬화(lithiation)하여 활성 부위로 하는 것도 유효하다.

- [0068] 기타 모노머의 예로서는, 1-(4-N,N-디메틸아미노페닐)-1-페닐에틸렌 등을 들 수 있다.
- [0069] 또한, 본 발명에 있어서, 「공액 디엔계 화합물을 중합시켜, 변성 공액 디엔계 중합체를 얻는다」, 「공액 디엔계 화합물과 방향족 비닐 화합물을 중합시켜, 변성 공액 디엔계 중합체를 얻는다」라는 것은, 각각, 「공액 디엔계 화합물과 기타 모노머를 중합시켜, 변성 공액 디엔계 중합체를 얻는」 경우, 「공액 디엔계 화합물과 방향족 비닐 화합물과 기타 모노머를 중합시켜, 변성 공액 디엔계 중합체를 얻는」 경우를 포함하는 것으로 한다.
- [0070] 본 발명의 변성 공액 디엔계 중합체는, 상기 일반식 (1) 및 (2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 알칼리 금속 화합물 또는 알칼리 토금속 화합물의 존재하에서, 공액 디엔계 화합물 등의 모노머를 음이온 중합시킴으로써 제조된다.
- [0071] 중합법으로서, 용액 중합법, 기상 중합법, 벌크 중합법 중 어느 것이라도 이용할 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는 용액 중합법이다. 또한, 중합 형식으로서, 회분식과 연속식 중 어느 것이라도 이용할 수 있다.
- [0072] 용액 중합법을 이용하는 경우의 구체적인 중합 방법의 예로서는, 반응에 불활성인 유기 용매(예를 들면 지방족, 지환족 또는 방향족의 탄화수소 화합물 등)로 이루어지는 용매 중에서, 공액 디엔계 화합물 등의 모노머를, 중합 개시제 및 소망에 따라 이용되는 랜더마이저의 존재하에, 음이온 중합시키는 방법을 들 수 있다.
- [0073] 용매로서 이용되는 탄화수소 화합물은, 바람직하게는 탄소수 3~8의 화합물이다.
- [0074] 이러한 탄소수 3~8의 화합물의 예로서는, 프로판, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 사이클로헥산, 프로펜, 1-부텐, 이소부텐, 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐, 1-펜텐, 2-펜텐, 1-헥센, 2-헥센, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 헵탄, 사이클로헵탄, 메틸사이클로헵탄, 메틸사이클로헥산, 1-펜텐, 2-펜텐, 사이클로헥센 등을 들 수 있다.
- [0075] 탄화수소 화합물은, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- [0076] 소망에 따라 이용되는 랜더마이저(비닐 함유 조정제)는, 비닐 결합(1,2-결합 및 3,4-결합)의 함유율(본 명세서 중, 비닐 함량이라고도 함)의 조정 등을 위해 이용된다.
- [0077] 랜더마이저의 예로서는, 디메톡시벤젠, 테트라하이드로푸란, 디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 2,2-디(테트라하이드로 푸릴)프로판, 2-(2-에톡시에톡시)-2-메틸프로판, 트리에틸아민, 피리딘, N-메틸모르폴린 등을 들 수 있다.
- [0078] 랜더마이저는, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- [0079] 중합 반응의 온도는, 바람직하게는 -20~150℃, 보다 바람직하게는 0~120℃, 특히 바람직하게는 20~100℃이다.
- [0080] 중합 반응은, 모노머를 실질적으로 액상(液相)으로 유지하기에 충분한 압력하에서 행해지는 것이 바람직하다. 이러한 압력은, 중합 반응에 대하여 불활성인 가스에 의해, 반응기 내를 가압하는 등의 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0081] 본 발명의 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법은, (a) 전술의 중합 공정에, (b) 전술의 중합 공정에서 얻어진 활성 리튬 말단을 갖는 변성 공액 디엔계 중합체와, 이 변성 공액 디엔계 중합체의 활성 리튬 말단과 반응할 수 있는 실란 화합물(변성제)을 반응시켜, 실란 화합물과 반응하여 이루어지는 변성 공액 디엔계 중합체를 얻는 변성 공정을 더해도 좋다.
- [0082] 활성 리튬 말단과 반응할 수 있는 실란 화합물을 이용하여, 중합 공정에서 얻어진 변성 공액 디엔계 중합체와 실란 화합물을 반응시킴으로써, 우수한 저히스테리시스 로스 특성 등을 가교 중합체에 부여할 수 있다.
- [0083] 활성 리튬 말단과 반응할 수 있는 실란 화합물로서는, 활성 리튬 말단을 갖는 변성 공액 디엔계 중합체와의 반응성의 관점에서, 예를 들면, 하기 일반식 (3)으로 나타나는, 1개 이상의 알콕시기를 갖는 알콕실란 화합물 등을 들 수 있다.



[0084]

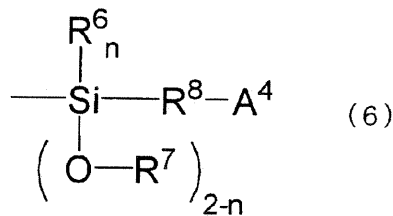
[0085] 일반식 (3) 중, A^2 는, N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖고, 활성 수소를 갖지 않고, R^6 과 상기 N, P 또는 S 중 어느 원자에서 결합하고 있는 관능기이다. A^2 의 상기 N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자의 일부 또는 전부가, 「-SiH₃」의 구조 중의 3개의 H(수소 원자)가 각각, 하이드로카빌기에 의해 치환되어 있는 하이드로카빌실릴기로 보호되어 있어도 좋다. R^4 및 R^5 는 하이드로카빌기이고, 바람직하게는, 탄소수 1~20의 알킬기, 또는, 탄소수 6~20의 아릴기이다. n은 0~2의 정수이다. R^6 은 하이드로카빌렌기이고, 바람직하게는, 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분기의, 환상 구조를 포함하고 있어도 좋은 알킬렌, 또는 아릴렌이다. 일반식 (3) 중, 복수로 존재하는 R^4 및 R^5 는, 각각, 동일해도 상이해도 좋다.

[0086] 여기에서, 활성 수소란, 탄소 이외의 원자에 결합한 수소 원자이며, 바람직하게는, 폴리메틸렌의 탄소-수소 결합보다도 결합 에너지가 낮은 것이다.

[0087] 또한, 변성 공액 디엔계 중합체의 무니 점도의 조정을 목적으로 하여, 활성 리튬 말단과 반응할 수 있는 실란 화합물과 함께, 4염화 규소, 4염화 주석, 에폭시기 함유 화합물(예를 들면, 테트라글리시딜-1,3-비스아미노메틸 사이클로헥산 등)을 이용할 수 있다.

[0088] 본 발명에 있어서, 활성 리튬 말단을 갖는 변성 공액 디엔계 중합체와의 반응성을 높이는 관점에서, 2개 이상의 알콕시기를 갖는 알콕시실란 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0089] 진술한 중합 공정에서 얻어진 변성 공액 디엔계 중합체에, 상기 일반식 (3)으로 나타나는 화합물을 첨가하여 반응시킴으로써, 하기 일반식 (6)으로 나타나는 구조를 갖는 변성 공액 디엔계 중합체를 얻을 수 있다:



[0090]

[0091] (일반식 (6) 중, A^4 는, N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖고, R^8 과 상기 N, P 또는 S 중 어느 원자에서 결합하고 있는 관능기이고; A^4 의 상기 N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자의 일부 또는 전부가, 하이드로카빌실릴기로 보호되어 있어도 좋고; R^6 은 하이드로카빌기이고; R^7 은 수소 원자 또는 하이드로카빌기이고; n은 0~2의 정수이고; R^8 은 하이드로카빌렌기이고; 식 중, 복수로 존재하는 R^6 및 R^7 은, 각각, 동일해도 상이해도 좋음).

[0092] 본 발명에 있어서, 활성 리튬 말단과 반응할 수 있는 실란 화합물로서, 활성 리튬 말단과 반응할 수 있는 기에 더하여, 오늄 생성체에 의해 오늄이 될 수 있는 기를 갖는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 오늄 생성체에 의해 오늄이 될 수 있는 기를 가짐으로써, 가교 중합체에 대하여, 우수한 형상 보존유지성을 부여하여, 콜드 플로우를 막을 수 있다.

[0093] 오늄 생성체에 의해 오늄이 될 수 있는 기는, 상기 일반식 (3)의 A^2 에 상당하는 기이다. 오늄 생성체에 의해 오늄이 될 수 있는 기란, 변성 공액 디엔계 중합체의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 활성 말단과 반응하는 것을 막기 위해, 보호기에 의해 치환된 기이며, 오늄 생성체의 작용에 의해 오늄이 될 수 있는 기이다. 당해 오늄이 될 수 있는 기는 분자 중에 적어도 1개 이상 있으면 좋다. 구체적으로는, 1급 아미노기의 2개의 수소 원자가 2개의 보호기에 의해 치환되어 이루어지는 질소 함유기, 2급 아미노기의 1개의 수소 원자가 1개의 보호기에 의해 치환되어 이루어지는 질소 함유기, 3급 아미노기, 이미노기, 피리딜기, 1급 포스포노기의 2개의 수소 원자가 2개의 보호기에 의해 치환되어 이루어지는 인 함유기, 2급 포스포노기의 1개의 수소 원자가 1개의 보호기에 의해 치환되어 이루어지는 인 함유기, 3급 포스포노기 및, 티올의 1개의 수소 원자가 1개의 보호기에 의해 치환되어 이루어지는 황 함유기 등을 들 수 있다.

[0094] 1급 아미노기의 2개의 수소 원자가 2개의 보호기에 의해 치환되어 이루어지는 질소 함유기, 2급 아미노기의 1개의 수소 원자가 1개의 보호기에 의해 치환되어 이루어지는 질소 함유기, 또는 3급 아미노기와, 알콕시실릴기를

갖는 화합물로서는, 예를 들면, N,N-비스(트리메틸실릴)아미노프로필트리메톡시실란, N,N-비스(트리메틸실릴)아미노프로필메틸디에톡시실란, N,N',N'-트리스(트리메틸실릴)-N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 1-(3-트리메톡시실릴프로필)-2,2,5,5-테트라메틸-1-아자-2,5-디실라사이클로펜탄, 1-트리메틸실릴-2,2-디메톡시-1-아자-2-실라사이클로펜탄, N-[3-(트리메톡시실릴)-프로필]-N,N'-디에틸-N'-트리메틸실릴-에탄-1,2-디아민, N-[3-(메틸디메톡시실릴)-프로필]-N,N'-디에틸-N'-트리메틸실릴-p-페닐렌디아민, 3-[3-(트리메틸실릴에틸아미노)-1-피롤리딘]-프로필-메틸디에톡시실란, N-[3-(디에톡시메틸실릴)-프로필]-N-에틸-N'-(2-에톡시에틸)-N'-트리메틸실릴-에탄-1,2-디아민, 3-(4-트리메틸실릴-1-피페라지노)프로필메틸디메톡시실란, N-트리메틸실릴-N-메틸아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-(4-트리메틸실릴-1-피페라지노)프로필트리메톡시실란, N-[2-(트리메톡시실릴)-에틸]-N,N',N'-트리메틸에탄-1,2-디아민, 1-[3-(트리메톡시실릴)-프로필]-4-메틸피페라진, 1-[3-(트리메톡시실릴)-프로필]-3-메틸이미다졸리딘, 2-(3-트리메톡시실릴-프로필)-1,3-디메틸이미다졸리딘, 1-[3-(트리메톡시실릴)-프로필]-3-메틸헥사하이드로피리미딘, 3-[3-(트리부톡시실릴)-프로필]-1-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로피리미딘, 1-(2-에톡시에틸)-3-[3-(트리메톡시실릴)-프로필]-이미다졸리딘, 2-{3-[3-(트리메톡시실릴)-프로필]-테트라하이드로피리미딘-1-일}-에틸디메틸아민, 2-(트리메톡시실릴)-1,3-디메틸이미다졸리딘, 2-(트리메톡시실릴)-1,4-디에틸피페라진, 5-(트리메톡시실릴)-1,3-디프로필헥사하이드로피리미딘, 5-(디에톡시에틸실릴)-1,3-디에틸헥사하이드로피리미딘, 2-[3-(2-디메틸아미노에틸)-2-(3-에틸디메톡시실릴-프로필)-이미다졸리딘-1-일]-에틸-디메틸아민, 5-(3-트리메톡시실릴-프로필)-1,3-비스-(2-메톡시에틸)-헥사하이드로피리미딘, 3-디메틸아미노프로필트리메톡시실란, 3-디메틸아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-모르폴리노프로필메틸디메톡시실란, 3-피페리디노프로필트리메톡시실란, 3-피페리디노프로필메틸디메톡시실란, 3-디에틸아미노프로필트리메톡시실란, 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]트리메틸실릴아민, 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]트리메틸실릴아민, 3-(4-메틸-1-피페라지노)프로필트리메톡시실란 및, 상기 화합물 중의 알킬기, 알킬렌기를 탄소수 1~6의 알킬기, 알킬렌기로 치환한 화합물을 들 수 있다.

[0095] 그 중에서도, 바람직한 화합물의 예로서, N,N-비스(트리에틸실릴)아미노프로필메틸디메톡시실란, N,N-비스(트리메틸실릴)아미노프로필메틸디메톡시실란, N,N-비스(트리메틸실릴)아미노프로필트리메톡시실란, 1-(3-트리메톡시실릴프로필)-2,2,5,5-테트라메틸-1-아자-2,5-디실라사이클로펜탄, N,N',N'-트리스(트리메틸실릴)-N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 1-트리메틸실릴-2,2-디메톡시-1-아자-2-실라사이클로펜탄, N-[3-(트리메톡시실릴)-프로필]-N,N'-디에틸-N'-트리메틸실릴-에탄-1,2-디아민, N-[3-(트리메톡시실릴)-프로필]-N,N'-디에틸-N'-트리메틸실릴-에탄-1,2-디아민, N-트리메틸실릴-N-메틸아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-(4-트리메틸실릴-1-피페라지노)프로필트리메톡시실란, N-[2-(트리메톡시실릴)-에틸]-N,N',N'-트리메틸에탄-1,2-디아민, 1-[3-(트리메톡시실릴)-프로필]-4-메틸피페라진, 2-(트리메톡시실릴)-1,3-디메틸이미다졸리딘, 2-(3-트리메톡시실릴-프로필)-1,3-디메틸이미다졸리딘, 3-디메틸아미노프로필트리메톡시실란, 3-디에틸아미노프로필트리메톡시실란, 3-디메틸아미노프로필트리메톡시실란, 3-디에틸아미노프로필트리메톡시실란, 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]트리메틸실릴아민, 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]트리메틸실릴아민, 3-(4-메틸-1-피페라지노)프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0096] 이미노기 또는 피리딘기와, 알콕시실릴기를 갖는 화합물로서는, N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1-메틸프로필리덴)-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민, N-(4-N,N-디메틸아미노벤질리덴)-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민, N-(사이클로헥실리덴)-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민 및 이들 트리메톡시실릴 화합물에 대응하는 트리메톡시실릴 화합물, 메틸디에톡시실릴 화합물, 에틸디메톡시실릴 화합물, N-(3-트리메톡시실릴프로필)-4,5-디하이드로이미다졸, N-(3-트리메톡시실릴프로필)-4,5-디하이드로이미다졸, N-(3-트리메톡시실릴프로필)-4,5-이미다졸, N-(3-트리메톡시실릴프로필)-4,5-이미다졸, 3-헥사메틸렌이미노프로필트리메톡시실란, 3-헥사메틸렌이미노프로필메틸디메톡시실란, 그리고, 상기 화합물 중의 알킬기, 알킬렌기를 탄소수 1~6의 알킬기, 알킬렌기로 치환한 화합물 등을 들 수 있다.

[0097] 그 중에서도, 바람직한 화합물의 예로서, N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민, N-(1-메틸프로필리덴)-3-(트리메톡시실릴)-1-프로판아민, N-(3-트리메톡시실릴프로필)-4,5-디하이드로이미다졸, N-(3-트리메톡시실릴프로필)-4,5-디하이드로이미다졸, N-(3-트리메톡시실릴프로필)-4,5-이미다졸, N-(3-트리메톡시실릴프로필)-4,5-이미다졸 등을 들 수 있다.

[0098] 1급 포스포노기의 2개의 수소 원자가 2개의 보호기에 의해 치환되어 이루어지는 인 함유기, 2급 포스포노기의 1개의 수소 원자가 1개의 보호기에 의해 치환되어 이루어지는 인 함유기, 3급 포스포노기, 또는 티올의 1개의 수소 원자가 1개의 보호기에 의해 치환되어 이루어지는 황 함유기와, 알콕시실릴기를 갖는 화합물로서는, P,P-비스(트리메틸실릴)포스포노프로필메틸디메톡시실란, P,P-비스(트리메틸실릴)포스포노프로필트리메톡시실란, 3-디

메틸포스포노프로필트리메톡시실란, 3-디메틸포스포노프로필메틸디메톡시실란, 3-디페닐포스포노프로필트리메톡시실란, 3-디페닐포스포노프로필트리메톡시실란, 3-디페닐포스포노프로필메틸디메톡시실란, S-트리메틸실릴메르캅토프로필메틸디메톡시실란, S-트리메틸실릴메르캅토프로필트리메톡시실란, S-트리메틸실릴메르캅토프로필메틸디메톡시실란 및, 상기 화합물 중의 알킬기, 알킬렌기를 탄소수 1~6의 알킬기, 알킬렌기로 치환한 화합물 등을 들 수 있다.

[0099] 그 중에서도, 바람직한 화합물의 예로서, 3-디페닐포스포노프로필트리메톡시실란, 3-디페닐포스포노프로필트리메톡시실란, S-트리메틸실릴메르캅토프로필메틸디메톡시실란, S-트리메틸실릴메르캅토프로필트리메톡시실란, S-트리메틸실릴메르캅토프로필메틸디메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0100] 활성 리튬 말단을 갖는 변성 공액 디엔계 중합체와, 전술의 활성 리튬 말단과 반응할 수 있는 실란 화합물인 알콕시실란 화합물을 반응시킴으로써, 활성 리튬 말단의 부위와 알콕시기의 부위가 결합하여, 오늄이 될 수 있는 기를 갖는 변성 공액 디엔계 중합체를 얻을 수 있다. 또한, 전술의 알콕시실란 화합물은, 활성 리튬 말단을 갖는 변성 공액 디엔계 중합체와 반응 가능하며, 카본 블랙 및/또는 실리카와 반응 또는 상호 작용하여, 가교 중합체에 우수한 저히스테리시스 로스 특성을 부여한다는 관점에서, 모두 동일한 작용을 갖는 것이며, 후술의 실시예에 기재되어 있지 않은 것이라도, 본 발명에 있어서 사용하는 것이 가능하다.

[0101] 변성 공액 디엔계 중합체와 실란 화합물(변성제)을 반응시켜, 실란 화합물과 반응하여 이루어지는 변성 공액 디엔계 중합체를 얻기 위한 변성 반응은, 예를 들면, 용액 반응으로서 행할 수 있다. 용액 반응은, 중합 반응의 종료 후의 미반응 모노머를 포함하는 용액을 이용하여 행해도 좋다.

[0102] 변성 반응은, 배치(batch)식 반응기를 이용한 배치식으로 행해도 좋고, 다단 연속식 반응기 등의 장치를 이용한 연속식으로 행해도 좋다. 또한, 변성 반응은, 중합 반응의 종료 후, 탈용매 처리, 물처리, 열처리, 중합체의 단리에 필요한 제(諸) 조작 등을 행하기 전에 실시하는 것이 바람직하다.

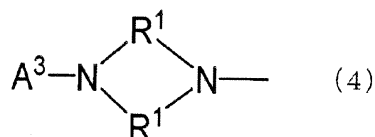
[0103] 이 변성 반응에 있어서의, 활성 리튬 말단과 반응할 수 있는 실란 화합물의 양은, 음이온 중합에 의해 얻어진 변성 공액 디엔계 중합체의 활성 부위에 대하여, 바람직하게는 0.1몰 당량 이상, 보다 바람직하게는 0.3몰 당량 이상이다. 당해 양이 0.1몰 당량 미만에서는, 변성 반응의 진행이 충분하지 않아, 카본 블랙 등의 보강제의 분산성이 충분하게 개량되지 않고, 가교 중합체의 내마모성, 웨트 스키드 저항성 및 저히스테리시스 로스 특성이 뒤떨어지는 경우가 있다.

[0104] 실란 화합물의 첨가 방법은, 특별히 제한되지 않고, 일괄하여 첨가하는 방법, 분할하여 첨가하는 방법, 혹은, 연속적으로 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는 일괄하여 첨가하는 방법이다.

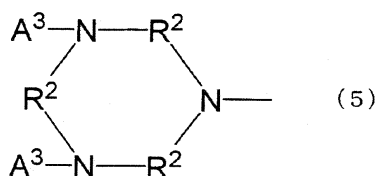
[0105] 변성 반응의 온도는, 전술의 중합 공정에 있어서의 중합 온도와 동일하며, 바람직하게는 -20~150℃, 보다 바람직하게는 0~120℃, 특히 바람직하게는 20~100℃이다. 당해 온도가 낮으면, 변성 공액 디엔계 중합체의 점도가 상승하는 경향이 있다. 당해 온도가 높으면, 활성 리튬 말단이 실활(失活)되기 쉬워진다.

[0106] 변성 반응의 반응 시간은, 바람직하게는 1분간~5시간, 보다 바람직하게는 2분간~1시간이다.

[0107] 상기 변성 공정에 의해 얻어진 실란 화합물과 반응하여 이루어지는 변성 공액 디엔계 중합체는, 하기 일반식 (4) 및 (5)로 나타나는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 구조 및, 하기 일반식 (6)으로 나타나는 구조를 갖는 것이다:

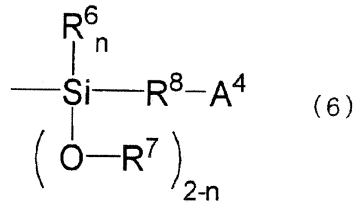


[0108]



[0109]

[0110] (일반식 (4) 및 (5) 중, A^3 은 수소 원자 또는 하이드로카빌실릴기(예를 들면, 「-SiH₃」의 구조 중의 3개의 H(수소 원자)가 각각, 하이드로카빌기에 의해 치환되어 있는 하이드로카빌실릴기)이고; R^1 및 R^2 는, 하이드로카빌렌 기이고; 일반식 (5) 중, 복수로 존재하는 A^3 은, 각각, 동일해도 상이해도 좋음);



[0111]

[0112] (일반식 (6) 중, A^4 는, N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖고, R^8 과 상기 N, P 또는 S 중 어느 원자에서 결합하고 있는 관능기이고; A^4 의 상기 N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자의 일부 또는 전부가, 하이드로카빌실릴기(예를 들면, 「-SiH₃」의 구조 중의 3개의 H(수소 원자)가 각각, 하이드로카빌기에 의해 치환되어 있는 하이드로카빌실릴기)로 보호되어 있어도 좋고; 또한, A^4 는 활성 수소를 갖지 않아도 좋고; R^6 은 하이드로카빌기이고; R^7 은 수소 원자 또는 하이드로카빌기이고; n은 0~2의 정수이고; R^8 은 하이드로카빌렌기이고; 식 중, 복수로 존재하는 R^6 및 R^7 은, 각각, 동일해도 상이해도 좋음).

[0113] 본 발명에 있어서는, 전술한 중합 공정 또는 변성 공정에서 얻어진, 변성 공액 디엔계 중합체와 오늄 생성체를 혼합하여, 변성 공액 디엔계 중합체에 오늄 구조를 도입할 수 있다.

[0114] 오늄 생성체의 예로서는, 할로젠화 규소 화합물, 할로젠화 주석 화합물, 할로젠화 알루미늄 화합물, 할로젠화 티탄 화합물, 할로젠화 지르코늄 화합물, 할로젠화 게르마늄 화합물, 할로젠화 갈륨 화합물, 할로젠화 아연 화합물 등의 할로젠화 금속; 황산 에스테르, 인산 에스테르, 탄산 에스테르, 질산 에스테르 등의 무기산의 에스테르; 불산, 염산, 브롬산, 요오드산, 황산, 질산, 탄산, 인산 등의 무기산; 불화 칼륨, 불화 테트라메틸암모늄, 불화 테트라-n-부틸암모늄 등의 무기산염; 카본산(예를 들면, 말레산), 술폰산 등의 유기산 등을 들 수 있다.

[0115] 그 중에서도, 화합물의 입수 용이함 및 취급의 용이함으로부터, 바람직하게는 할로젠화 규소 화합물, 할로젠화 주석 화합물, 할로젠화 알루미늄 화합물, 할로젠화 티탄 화합물, 할로젠화 지르코늄 화합물, 할로젠화 게르마늄 화합물, 할로젠화 갈륨 화합물, 할로젠화 아연 화합물, 황산 에스테르, 인산 에스테르, 카본산 및, 술폰산이다.

[0116] 오늄 생성체의 화합물의 예로서는, 4염화 규소, 4염화 주석, 트리메틸실릴클로라이드, 디메틸디클로로실란, 디에틸알루미늄클로라이드, 염화 아연, 4염화 티탄, 4염화 지르코늄, 4염화 게르마늄, 3염화 갈륨, 황산 디에틸, 인산 트리메틸, 탄산 디메틸, 말레산, 벤젠술폰산 등을 들 수 있다.

[0117] 오늄 생성체를 이용함으로써, 변성 공액 디엔계 중합체의 형상 보존유지성을 높일 수 있다.

[0118] 변성 공액 디엔계 중합체와 오늄 생성체의 혼합은, 예를 들면, 용액의 형태로 행할 수 있다. 혼합은, 배치식 혼합기를 이용한 배치식으로 하여 행해도 좋고, 다단 연속식 혼합기나 인라인 믹서 등의 장치를 이용한 연속식으로 하여 행해도 좋다.

[0119] 오늄 생성체의 양은, 변성 공액 디엔계 중합체의 활성 부위(변성한 부분)에 대하여, 바람직하게는 0.5몰 당량 이상, 보다 바람직하게는 1.0몰 당량 이상이다. 당해 양이 0.5몰 당량 미만에서는, 오늄화가 충분하게 진행되지 않아, 변성 공액 디엔계 중합체의 형상 보존유지성이 뒤떨어지는 경우가 있다.

[0120] 오늄 생성체의 첨가 방법은, 특별히 제한되지 않고, 일괄하여 첨가하는 방법, 분할하여 첨가하는 방법, 혹은, 연속적으로 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 일괄하여 첨가하는 방법이 바람직하다.

[0121] 변성 공액 디엔계 중합체와 오늄 생성체를 혼합할 때의 온도는, 전술의 변성 공액 디엔계 중합체의 중합 온도와 동일하며, 바람직하게는 -20~150℃, 보다 바람직하게는 0~120℃, 특히 바람직하게는 20~100℃이다. 당해 온도가 낮으면, 변성 공액 디엔계 중합체의 점도가 상승하는 경향이 있다. 당해 온도가 높으면, 활성 리튬 말단이 변질되기 쉬워진다.

[0122] 변성 공액 디엔계 중합체와 오늄 생성제의 혼합 후, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조에 있어서의 공지의 탈용매 방법(예를 들면, 스티프 스트립핑 등) 및 건조의 조작에 의해, 변성 공액 디엔계 중합체를 회수할 수 있다.

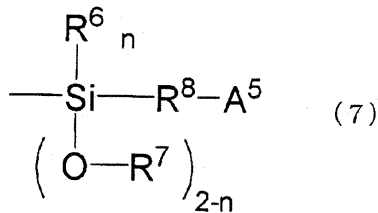
[0123] 변성 공액 디엔계 중합체에 있어서의 오늄 구조의 형성은, 물의 존재하에서 행해진다. 오늄 구조의 형성 방법 으로서는, 예를 들면, (i) 변성 공액 디엔계 중합체 용액 중에 물을 직접 첨가하여 혼합하는 방법, (ii) 물 및 유기 용매의 양쪽에 용해 가능한 알코올 등의 유기 용매에 물을 용해시켜 이루어지는 것을, 변성 공액 디엔계 중합체 용액 중에 첨가하여 혼합하는 방법, (iii) 스티프 스트립핑의 공정에서 탈용매와 동시에, 변성 공액 디엔계 중합체 용액과 물을 혼합하는 방법을 들 수 있다.

[0124] 이 경우, 변성 공액 디엔계 중합체를 조제할 때에 얻어진 중합체 용액을, 탈용매하지 않은 채, 중합체 용액의 상태로 이용해도 좋다. 또한, 상기 중합체 용액을, 스티프 스트립핑 등에 의해 탈용매를 행하고, 추가로 건조하여 얻어진 변성 공액 디엔계 중합체를, 사이클로헥산 등의 용매에 재차 용해시켜 이용해도 좋다.

[0125] 본 발명의 변성 공액 디엔계 중합체는, 필요에 따라서 신전유를 더하는 등에 의해, 무니 점도를 조정하여, 가공성을 양호하게 할 수 있다.

[0126] 신전유로서는, 아로마유, 나프텐유, 파라핀유 등을 들 수 있다. 신전유의 양은, 예를 들면, 변성 공액 디엔계 중합체 100질량부에 대하여, 10~50질량부이다.

[0127] 오늄 구조가 도입된 변성 공액 디엔계 중합체는, 예를 들면, 상기 일반식 (4) 및 (5)로 나타나는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 구조 및, 하기 일반식 (7)로 나타나는 구조를 갖는 것이다:



[0128]

[0129] (일반식 (7) 중, A^5 는, N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자를 갖고, R^8 과 상기 N, P 또는 S 중 어느 원자에서 결합하고 있는 관능기가, 오늄화된 기이고; A^5 의 상기 N, P 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자의 일부 또는 전부가, 하이드로카빌실릴기(예를 들면, 「-SiH₃」의 구조 중의 3개의 H(수소 원자)가 각각, 하이드로카빌기에 의해 치환되어 있는 하이드로카빌실릴기)로 보호되어 있어도 좋고; 또한, A^5 는 활성 수소를 갖지 않아도 좋고; R^6 은 하이드로카빌기이고; R^7 은 수소 원자 또는 하이드로카빌기이고; n은 0~2의 정수이고; R^8 은 하이드로카빌렌기이고; 식 중, 복수로 존재하는 R^6 또는 R^7 은, 각각, 동일해도 상이해도 좋음).

[0130] 본 발명의 중합체 조성물은, 중합체 성분으로서, 전술의 변성 공액 디엔계 중합체를 포함하는 것이다.

[0131] 또한, 본 발명의 중합체 조성물은, 전술의 변성 공액 디엔계 중합체 이외의 중합체 성분(이하, 기타 중합체 성분이라고도 함)을 포함할 수 있다.

[0132] 기타 중합체 성분으로서, 천연 고무, 합성 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 변성 부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 변성 스티렌-부타디엔 고무, 에틸렌- α -올레핀 공중합 고무, 에틸렌- α -올레핀-디엔 공중합 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합 고무, 클로로프렌 고무, 할로겐화 부틸 고무, 스티렌-이소프렌 공중합 고무, 부타디엔-이소프렌 공중합체 고무, 랜덤 스티렌-부타디엔-이소프렌 공중합 고무, 스티렌-아크릴로니트릴-부타디엔 공중합 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합 고무 및, 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌 블록 공중합체, 그리고 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0133] 타이어용 중합체 조성물로서 사용 가능한 기타 중합체 성분이 함유되어 있어도, 저히스테리시스 로스 특성이 우수한 가교 중합체를 제조하는 것이 가능하다.

[0134] 본 발명의 중합체 조성물 중의 변성 공액 디엔계 중합체의 비율은, 바람직하게는 20질량% 이상, 보다 바람직하게는 30질량% 이상, 특히 바람직하게는 40질량% 이상이다. 당해 비율이 20질량% 이상이면, 가교 중합체의 인장 강도, 인장 연신 등의 기계적 특성, 내균열 성장성 및, 내마모성을 보다 양호한 것으로 할 수 있다.

- [0135] 본 발명의 중합체 조성물은, 카본 블랙 및/또는 실리카를 포함할 수 있다.
- [0136] 카본 블랙로서는, SRF, GPF, FEF, HAF, ISAF, SAF, ISAF-HS, ISAF-LS, IISAF-HS, HAF-HS, HAF-LS로 대표되는 퍼네스 블랙, 아세틸렌 블랙, 서멀 블랙, 채널 블랙, 그라파이트, 또한, 그라파이트 섬유, 풀러렌 등의 각 그레이드의 카본 블랙 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는 요오드 함착량(IA)이 60mg/g 이상이며, 디부틸 프탈레이트 흡유량(DBP)이 80ml/100g 이상의 카본 블랙이다. 또한, 가교 중합체의 내마모성을 향상시키는 관점에서, 보다 바람직하게는 HAF, ISAF, SAF이다.
- [0137] 카본 블랙을 이용함으로써, 가교 중합체의 그림 성능 및, 내과피 특성의 개량 효과가 커진다.
- [0138] 카본 블랙은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0139] 실리카로서는, 습식 실리카(함수 규산), 건식 실리카(무수 규산), 콜로이달 실리카, 침강 실리카, 규산 칼슘, 규산 알루미늄 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 내과피 특성의 개량 효과, 웨트 그림성 및, 저(低)구름 저항성의 양립 효과가 가장 현저하다는 관점에서, 바람직하게는 습식 실리카이다. 또한, 중합체 조성물로의 분산성을 양호하게 하고, 물성 및 가공성이 향상되는 관점에서, 고분산형(High Dispersible Type)의 실리카도 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0140] 실리카는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0141] 본 발명의 중합체 조성물 중의 카본 블랙 및/또는 실리카의 양(이들 양쪽을 포함하는 경우는 합계량)은, 보강성과 그에 의한 모든 물성의 개량 효과의 관점에서, 중합체 성분(변성 공액 디엔계 중합체 및 기타 중합체 성분의 합계) 100질량부에 대하여, 바람직하게는 20~130질량부, 보다 바람직하게는 25~110질량부이다. 당해 양이 20질량부 미만의 경우, 내과피 특성 등의 향상 효과가 불충분해지는 경향이 있다. 당해 양이 130질량부를 초과하는 경우, 중합체 조성물의 가공성이 저하되는 경향이 있다.
- [0142] 또한, 본 발명의 중합체 조성물 중에 카본-실리카 듀얼·페이즈·필러(Dual Phase Filler)를 배합함으로써, 카본 블랙과 실리카를 병용했을 때와 동일한 우수한 이점을 얻을 수 있다. 카본-실리카 듀얼·페이즈·필러는, 카본 블랙의 표면에, 실리카를 화학 결합시킨, 소위 실리카·코팅·카본 블랙이며, 캐봇사로부터 상품명 CRX2000, CRX2002, CRX2006으로서 판매되고 있다. 카본-실리카 듀얼·페이즈·필러의 배합량은, 중합체 성분의 합계 100질량부에 대하여, 바람직하게는 1~100질량부, 보다 바람직하게는 5~95질량부이다.
- [0143] 본 발명의 중합체 조성물에, 보강제로서 실리카를 함유시키는 경우, 보강 효과를 더욱 향상시키기 위해, 바람직하게는 실란 커플링제를 배합한다. 이 실란 커플링제로서는, 예를 들면, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카바모일테트라술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드, 일본공개특허 공보 2006-249069호에 예시되어 있는 메르캅토실란 화합물 등을 들 수 있다.
- [0144] 시판품로서는, 예를 들면, 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼사 제조의 상품명 「NXT 실란」, 「NXT Z 실란」, 「NXT-Low-V 실란」, 「NXT Ultra Low-V 실란」, 데구사사 제조의 상품명 「VP Si363」, gelest사 제조의 상품명 「11-MERCAPTOUNDECYLTRIMETHOXSILANE」 등을 들 수 있다.
- [0145] 이들 중, 보강성의 개선 효과 등의 점에서, 바람직하게는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드, 일본공개특허공보 2006-249069호에 예시되어 있는 메르캅토실란 화합물이다. 또한, 이들 실란 커플링제는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 실란 커플링제의 배합량은, 실란 커플링제의 종류 등에 따라 상이하지만, 실리카 100질량부에 대하여, 바람직하게는 1~20질량부, 보다 바람직하게는 3~15질량부이다. 당해 양이 1질량부 미만이면, 커플링제로서의 효과가 충분하게 발휘되기 어려워지는 경향이 있다. 당해 양이 20질량부를 초과하면, 중합체 성분이 겔화되기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0146] 본 발명의 중합체 조성물의 조제시에 있어서, 혼련시의 가공성의 개량, 혹은 웨트 스킨 저항성, 저히스테리시스 로스 특성 및, 내마모성의 균형을 더욱 향상시킬 목적으로, 상용화제를 혼련시에 첨가할 수 있다.
- [0147] 상용화제인 유기 화합물로서는, 에폭시기 함유 화합물, 카본산 화합물, 카본산 에스테르 화합물, 케톤 화합물, 에테르 화합물, 알데하이드 화합물, 수산기 함유 화합물 및 아미노기 함유 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 에폭시기 함유 화합물, 아미노기 함유 화합물, 수산기 함유 화합물이 바람직하다.
- [0148] 상용화제인 실리콘 화합물로서는, 알콕시실란 화합물, 실록산 화합물, 실라잔 화합물, 아미노실란 화합물을 들

수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는 실라잔 화합물, 아미노실란 화합물, 실록산 화합물이다.

- [0149] 본 발명의 중합체 조성물은, 소망에 따라, 고무 공업계에서 통상 이용되고 있는 각종의 약품이나 첨가제 등을 포함할 수 있다. 이러한 약품 또는 첨가제의 예로서는, 가교제(예를 들면, 가황제), 가황조제, 가공조제, 가황 촉진제, 프로세스유, 노화 방지제, 스코치 방지제, 산화 아연, 스테아르산 등을 들 수 있다.
- [0150] 가황제(가교제)로서는, 황, 할로겐화 황, 유기 과산화물, 퀴논디옥시류, 유기 다가 아민 화합물, 메틸올기를 갖는 알킬페놀 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 통상적으로는, 황이 사용된다. 황의 양은, 중합체 성분(변성 공액 디엔계 중합체와 기타 중합체 성분의 합계) 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1~5질량부, 보다 바람직하게는 0.5~3질량부이다.
- [0151] 가황조제 및 가공조제로서는, 통상, 스테아르산이 이용된다.
- [0152] 가황조제 및 가공조제의 양은, 중합체 성분 100질량부에 대하여, 통상, 0.5~5질량부이다.
- [0153] 또한, 가황 촉진제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 술펜아미드계, 구아니딘계, 티우람계, 티오우레아계, 티아졸계, 디티오카르바민산계, 잔토젠산계의 화합물을 들 수 있고, 바람직하게는 2-메르캅토벤조티아졸, 디벤조티아질디술피드, N-사이클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드, N-t-부틸-2-벤조티아질술펜아미드, N-옥시에틸렌-2-벤조티아질술펜아미드, N-옥시에틸렌-2-벤조티아질술펜아미드, N,N'-디이소프로필-2-벤조티아질술펜아미드, 디페닐구아니딘, 디오르토틸릴구아니딘, 오르토틸릴비스구아니딘 등을 들 수 있다.
- [0154] 가황 촉진제의 양은, 중합체 성분 100질량부에 대하여, 통상, 0.1~5질량부, 바람직하게는 0.4~4질량부이다.
- [0155] 본 발명의 중합체 조성물은, 개방식 혼련기(예를 들면, 롤), 밀폐식 혼련기(예를 들면, 뱅버리 믹서) 등의 혼련기를 이용하여 혼련함으로써 제조할 수 있다.
- [0156] 또한, 본 발명의 중합체 조성물은, 성형 가공 후에 가교(가황)함으로써, 가교 중합체로서, 각종 고무 제품에 적용 가능하다.
- [0157] 가교 중합체의 예로서는, 타이어 트레드, 언더 트레드, 카커스, 사이드월, 비드부 등의 타이어 용도; 방진 고무, 방현재(防舷材), 벨트, 호스, 그 외의 공업품 등의 용도를 들 수 있다. 본 발명의 가교 중합체는, 저연비 성능을 부여하는 관점에서, 특히, 타이어 트레드용 고무로서 적합하게 사용된다.
- [0158] 실시예
- [0159] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예, 비교예 중의 「부」 및 「%」는, 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.
- [0160] 실시예 1 [변성 공액 디엔계 중합체 A의 합성 및, 그의 평가]
- [0161] 질소 치환된 내용적 5리터의 오토클레이브 반응기에, N-트리메틸실릴피페라진 4.20mmol, 사이클로헥산 2,500g, 테트라하이드로푸란 50g, 스티렌 125g, 1,3-부타디엔 365g을 넣었다. 반응기의 내용물의 온도를 10℃로 조정 한 후, n-부틸리튬 5.20mmol을 첨가하여, 중합을 개시했다. 중합은 단일 조건에서 실시하여, 최고 온도는 85℃에 도달했다.
- [0162] 여기서, N-트리메틸실릴피페라진은 상기의 식 (10)의 화합물이다.
- [0163] 중합 전하율이 99%에 도달한 시점(중합 개시로부터 26분 경과 후)에서, 1,3-부타디엔 10g을 2분간에 걸쳐 추가 하고, 추가로 3분간 중합시킨 후, N,N-비스(트리메틸실릴)아미노프로필메틸디에톡시실란 4.46mmol을 더하여 15 분간 반응을 행하여, 변성 공액 디엔계 중합체를 포함하는 중합체 용액을 얻었다.
- [0164] 얻어진 변성 공액 디엔계 중합체를 포함하는 중합체 용액에, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸 2.0g을 첨가하고, 이어서, 수산화 나트륨으로 pH=9로 조정 한 열수(熱水)를 이용하여 스팀 스트립핑을 행함으로써 탈용매를 행하여, 변성 공액 디엔계 중합체를 얻었다. 그 후, 110℃로 온도 조절된 열물을 이용하여, 변성 공액 디엔계 중합체를 건조시켜, 변성 공액 디엔계 중합체 A를 얻었다.
- [0165] 변성 공액 디엔계 중합체 A의 중합 처방을 표 1에, 얻어진 변성 공액 디엔계 중합체 A의 성질을 표 2에 나타낸다. 또한, 변성 공액 디엔계 중합체 A를 이용하여, 표 3에 나타내는 배합 처방에 의해 조제한 중합체 조성물을 가황하고, 얻어진 가교 중합체(가황 중합체)에 대해서 물성 평가를 행했다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0166] 실시예 2~15, 비교예 1~2 [변성 공액 디엔계 중합체 B~Q의 합성 및, 그 평가]

- [0167] 표 1에 나타내는 중합 처방을 이용한 것 이외에는 변성 공액 디엔계 중합체 A와 동일하게 하여, 변성 공액 디엔계 중합체 B~Q를 얻었다. 얻어진 변성 공액 디엔계 중합체 B~Q의 성질을 표 2에 나타낸다. 또한, 변성 공액 디엔계 중합체 B~Q를 이용하여, 표 3에 나타내는 배합 처방에 의해 조제한 중합체 조성물을 가황하고, 물성 평가를 행했다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0168] 또한, 변성 공액 디엔계 중합체 K, L의 합성시에 있어서는, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸의 첨가 후에, 추가로 말레인산 9.03mmol 또는 4염화 규소 4.52를 첨가했다.
- [0169] 또한, 실시예 2의 N-(tert-부틸디메틸실릴)피페라진은 상기의 식 (11)의 화합물이다. 또한, 실시예 3의 1,3-디트리메틸실릴-1,3,5-트리아지난은 상기의 식 (12)의 화합물이다.
- [0170] [변성 공액 디엔계 중합체의 특성 평가]
- [0171] 변성 공액 디엔계 중합체의 각종 물성값의 측정 방법을 이하에 나타낸다.
- [0172] (i) 스티렌 단위량(%): 500MHz의 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 구했다.
- [0173] (ii) 비닐 함량(%): 500MHz의 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 구했다.
- [0174] (iii) 변성 전의 중량 평균 분자량: 겔 투과 크로마토그래피(GPC)(HLC-8120 GPC(상품명(토소사 제조)))를 사용하여 얻어진 GPC 곡선의 최대 피크의 정점에 상당하는 보존유지 시간으로부터, 폴리스티렌 환산으로 구했다.
- [0175] (GPC의 조건)
- [0176] 칼럼; 상품명 「GMHXL」(토소사 제조) 2개
- [0177] 칼럼 온도; 40℃
- [0178] 이동상; 테트라하이드로푸란
- [0179] 유속; 1.0ml/분
- [0180] 샘플 농도; 10mg/20ml
- [0181] (iv) 무니 점도(ML1+4, 100℃): JIS K6300에 준거하여, L로터를 사용하고, 예열 1분, 로터 작동 시간 4분, 온도 100℃의 조건으로 측정했다.
- [0182] [중합체 조성물의 혼련 방법 및, 특성 평가]
- [0183] 온도 제어 장치를 부속한 플라스틱밀(내용량: 250ml)을 사용하고, 1단계의 혼련으로서, 충전을 72%, 회전수 60rpm의 조건으로, 본 발명의 변성 공액 디엔계 중합체, 폴리부타디엔 고무, 신전유, 카본 블랙, 실리카, 실란 커플링제, 스테아르산, 노화 방지제, 산화 아연을 혼련했다. 이어서, 2단계의 혼련으로서, 상기에서 얻은 배합 물을 실온까지 냉각 후, 황, 가황 촉진제를 혼련했다. 이것을 성형하여, 160℃에서 소정 시간, 가황 프레스로 가황하고, 이하의 타이어 성능을 나타내는 특성 평가를 실시했다.
- [0184] (i) 무니 점도(ML1+4, 100℃): 가황 전의 중합체 조성물을 측정용 시료로 하고, JIS K6300에 준거하여, L로터를 사용하고, 예열 1분, 로터 작동 시간 4분, 온도 100℃의 조건으로 측정했다.
- [0185] (ii) 0℃tan δ: 가교 중합체를 측정용 시료로 하고, ARES-RDA(TA Instruments사 제조)를 사용하여, 전단 왜곡 0.1%, 각속도 100라디안/초, 0℃의 조건으로 측정했다. 비교예 1을 100으로 한 지수로 표시하여, 수치가 클수록 웨트 스킵 저항성이 크고 양호하다.
- [0186] (iii) 70℃tan δ: 가교 중합체를 측정용 시료로 하고, ARES-RDA(TA Instruments사 제조)를 사용하여, 전단 왜곡 1.0%, 각속도 100라디안/초, 70℃의 조건으로 측정했다. 비교예 1을 100으로 한 지수로 표시하여, 수치가 클수록 저히스테리시스ロス 특성이 작고 양호하다.
- [0187] (iv) 내마모성: 가황 중합체를 측정용 시료로 하고, DIN 마모 시험기(토요세이키사 제조)를 사용하여, JIS K 6264에 준거하여, 하중 10N으로 25℃에서 측정했다. 비교예 1을 100으로 한 지수로 표시하여, 수치가 클수록 내마모성이 양호하다.

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	비교예 1	비교예 2
변성 공액 디엔계 중합체의 종류	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
스티렌 단위량 (%)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
비닐 함량 (%)	56	56	55	55	55	55	56	55	55	56	55	56	56	56	56	56	56
변성 전의 중량 평균 분자량 (만)	21	20	21	20	20	21	20	20	21	20	20	20	20	20	20	20	20
무니 점도 (ML1+4,100°C)	10	9	10	9	8	10	9	9	44	42	70	72	9	10	10	8	59

표 3

배합 처방		질량부
변성 공액 디엔계 중합체		70
폴리부타디엔 고무	*1	30
신전유	*2	37.5
실리카	*3	70
카본 블랙	*4	5.6
실란 커플링제	*5	5.6
스테아르산		2
노화 방지제	*6	1
산화 아연		3
가황 촉진제D	*7	1.5
가황 촉진제CZ	*8	1.8
황		1.5

*1: JSR사 제조 BR01

*2: 재팬에너지사 제조 JOMO프로세스NC-140

*3: 로디아사 제조 ZEOSIL 1165MP

*4: 미츠비시카가쿠사 제조 다이아블랙N339

*5: 에보닉사 제조 Si75

*6: 세이코카가쿠사 제조 오조논6C

*7: 오우치신코카가쿠코교사 제조 녹세라D

*8: 오우치신코카가쿠코교사 제조 녹세라CZ

[0190]

표 4

가교 중합체의 특성	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	비교예 1	비교예 2
변형 온도 (ML1+4,100°C)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
0°C tan δ (값)	92	90	97	83	78	80	76	85	110	105	89	90	69	76	94	86	74
70°C tan δ (값)	125	128	129	123	121	124	121	118	122	123	132	131	110	117	127	100	93
내마모성 (값)	134	136	130	128	124	126	123	123	125	124	136	136	116	128	131	100	87
내마모성 (값)	105	107	106	104	105	104	104	105	108	109	106	107	103	104	105	100	97

[0191]

[0192] 표 4로부터, 실시예 1~15는, 비교예 1~2에 비하여, 가교 중합체의 저히스테리시스ロス 특성(70°Ctan δ), 웨트 스키드 저항성(0°Ctan δ) 및, 내마모성이 우수한 것을 알 수 있다.