



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0102320
 (43) 공개일자 2017년09월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 8/30 (2006.01) *C08C 19/25* (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) *C08F 36/04* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08K 5/544* (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01) *C08L 47/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 8/30 (2013.01)
C08C 19/25 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7021439
- (22) 출원일자(국제) 2016년02월19일
 심사청구일자 2017년07월31일
- (85) 번역문제출일자 2017년07월31일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/054869
- (87) 국제공개번호 WO 2016/133202
 국제공개일자 2016년08월25일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2015-031082 2015년02월19일 일본(JP)

- (71) 출원인
아사히 가세이 가부시키가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
- (72) 발명자
야마다, 치구사
 일본 1018101 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
야마우라, 유키오
 일본 1018101 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 17 항

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

(57) 요약

본 발명은, 110℃에 있어서 측정되는 무니 완화율이 0.45 이하이고, 변성률이 75질량% 이상인, 변성 공액 디엔계 중합체를 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/38 (2013.01)
C08F 36/04 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08K 5/544 (2013.01)
C08L 15/00 (2013.01)
C08L 47/00 (2013.01)

요시다, 준이치

일본 1018101 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메
105반치

(72) 발명자

히사무라, 겐타

일본 1018101 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메
105반치

명세서

청구범위

청구항 1

110℃에서 측정되는 무니 환화율이 0.45 이하이고,
변성률이 75질량% 이상인, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 질소 원자를 갖고,
상기 질소 원자의 함유량이, 상기 변성 공액 디엔계 중합체의 총량에 대해서, 25질량ppm 이상인, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 1개의 말단에 질소 원자를 갖고,
질소 원자 함유 알콕시실란 치환기를 중심으로 하는 성형(星形) 고분자 구조를 갖는, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 점도 검출기 구비 GPC-광산란법 측정에 의해 구해지는 수축 인자(g')가 0.86 이하인, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 겔 침투 크로마토그래피 측정에 의해 구해지는 제1 수 평균 분자량에 대한, GPC-광산란법 측정에 의해 구해지는 제2 수 평균 분자량이 1.00 이상인, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 6

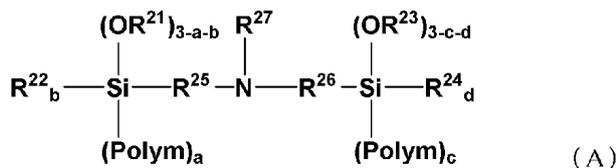
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 겔 침투 크로마토그래피 측정에 의해 구해지는 제1 중량 평균 분자량에 대한, GPC-광산란법 측정에 의해 구해지는 제2 중량 평균 분자량이 1.00 이상인, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 수 평균 분자량이 200000 이상 2000000 이하이고,
상기 제1 수 평균 분자량에 대한 상기 제1 중량 평균 분자량은 1.50 이상 3.50 이하인, 변성 공액 디엔계 중합체.

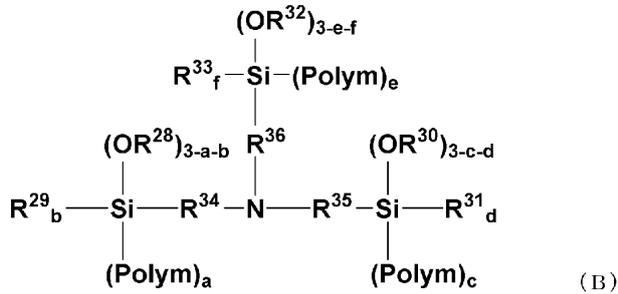
청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 일반식 (A) 또는 (B)로 표시되는, 변성 공액 디엔계 중합체.

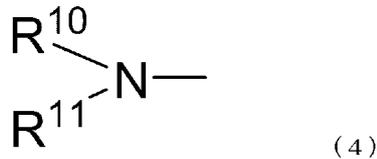


(식 (A) 중, R²¹ 내지 R²⁴는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R²⁵ 및 R²⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타내고, R²⁷은, 수소 원자, 탄화수소로 치환된 실릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타낸다. a 및 c는 각각 독립적으로, 1 또는 2의 정수를 나타내고, b 및 d는 각각 독립적으로, 0 또는 1의 정수를 나타내고, (a+b) 및 (c+

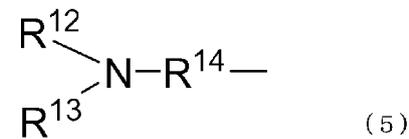
d)는 각각 독립적으로, 2 이하의 정수를 나타내고, (Polym)은, 공액 디엔 화합물, 또는 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물을 중합 또는 공중합함으로써 얻어지는 공액 디엔계 중합체를 나타내며, 적어도 그의 1개의 말단이, 하기 일반식 (4) 내지 (7) 중 어느 것으로 표시되는 관능기를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R²¹ 및 R²³, 및 복수 존재하는 (Polym)은 각각 독립적임)



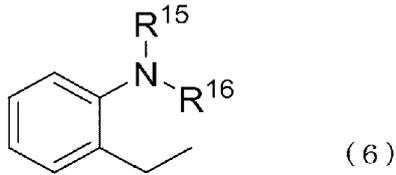
(식 (B) 중, R²⁸ 내지 R³³은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R³⁴ 내지 R³⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타낸다. a, c 및 e는 각각 독립적으로, 1 또는 2의 정수를 나타내고, b, d 및 f는 각각 독립적으로, 0 또는 1의 정수를 나타내고, (a+b), (c+d) 및 (e+f)는 각각 독립적으로, 2 이하의 정수를 나타내고, (Polym)은, 공액 디엔 화합물, 또는 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물을 중합 또는 공중합함으로써 얻어지는 공액 디엔계 중합체를 나타내며, 적어도 그의 1개의 말단이, 하기 일반식 (4) 내지 (7) 중 어느 것으로 표시되는 관능기를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R²⁸, R³⁰ 및 R³², 및 복수 존재하는 (Polym)은 각각 독립적임)



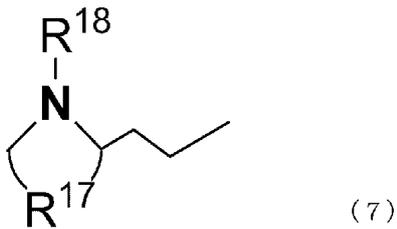
(식 (4) 중, R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R¹⁰ 및 R¹¹은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹⁰ 및 R¹¹은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 됨)



(식 (5) 중, R¹² 및 R¹³은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R¹² 및 R¹³은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹² 및 R¹³은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다. R¹⁴는, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 내지 20의 공액 디엔계 중합체를 나타냄)



(식 (6) 중, R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R¹⁵ 및 R¹⁶은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹⁵ 및 R¹⁶은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 됨)



(식 (7) 중, R¹⁷은, 탄소수가 2 내지 10인 탄화수소기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다. R¹⁸은, 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 됨)

청구항 9

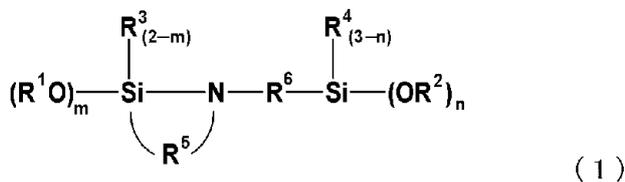
제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법이며,

분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물의 존재하에, 적어도 공액 디엔 화합물을 중합하여 공액 디엔계 중합체를 얻는 중합 공정과,

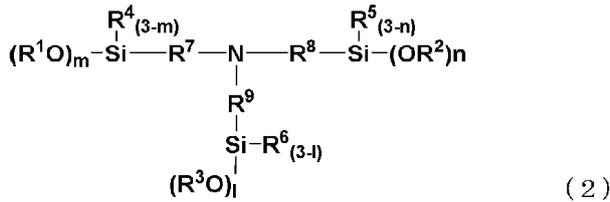
상기 공액 디엔계 중합체를, 1 분자 중에 실릴기에 결합한 알콕시기를 4개 이상과 3급 아미노기를 갖는 변성제에 의해 변성시키는 변성 공정을 갖는, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 10

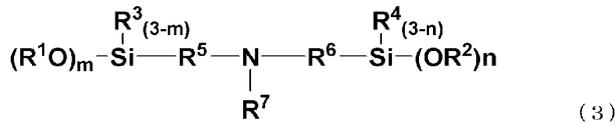
제9항에 있어서, 상기 변성제는, 하기 일반식 (1) 내지 (3) 중 어느 것으로 표시되는 변성제를 포함하는, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.



(식 (1) 중, R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R⁵는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기를 나타내고, R⁶은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타낸다. m은 1 또는 2의 정수를 나타내고, n은 2 또는 3의 정수를 나타내고, (m+n)은 4 이상의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적임)



(식 (2) 중, R¹ 내지 R⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R⁷ 내지 R⁹는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타낸다. m, n 및 l은 각각 독립적으로, 1 내지 3의 정수를 나타내고, (m+n+1)은 4 이상의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R¹ 내지 R⁶은 각각 독립적임)



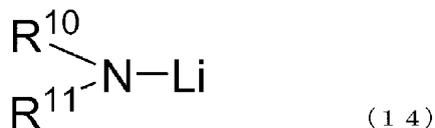
(식 (3) 중, R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R⁵ 및 R⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타낸다. m 및 n은 각각 독립적으로, 1 내지 3의 정수를 나타내고, (m+n)은 4 이상의 정수를 나타낸다. R⁷은, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄화수소기로 치환된 실릴기를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적임)

청구항 11

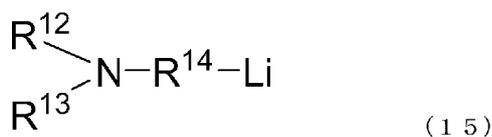
제10항에 있어서, 상기 변성제는, 상기 식 (1)로 표시되는 변성제를 포함하고, 또한 상기 식 (1)에 있어서의 m은 2를 나타내며 또한 n은 3을 나타내거나, 또는 상기 식 (2)로 표시되는 변성제를 포함하고, 또한 상기 식 (2)에 있어서의 m, n 및 l은 모두 3을 나타내는, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 리튬 화합물은, 하기 일반식 (14) 내지 (17) 중 어느 것으로 표시되는 유기 리튬 화합물을 포함하는, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

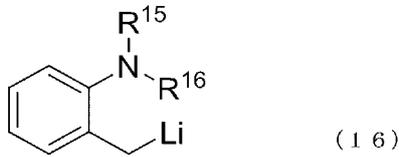


(식 (14) 중, R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R¹⁰ 및 R¹¹은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹⁰ 및 R¹¹은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 됨)

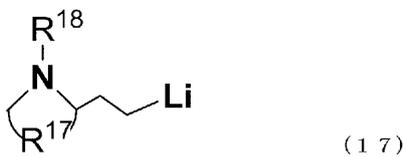


(식 (15) 중, R¹² 및 R¹³은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및

탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R¹² 및 R¹³은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹² 및 R¹³은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다. R¹⁴는, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 내지 20의 공액 디엔계 중합체를 나타냄)



(식 (16) 중, R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R¹⁵ 및 R¹⁶은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹⁵ 및 R¹⁶은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 됨)



(식 (17) 중, R¹⁷은, 탄소수가 2 내지 10인 탄화수소기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다. R¹⁸은, 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 됨)

청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합 공정에 있어서, 중합 방식이 연속식이며, 중합 온도가 45℃ 이상 80℃ 이하이고, 또한 솔리드 콘텐츠가 16질량% 이하인, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합 공정에 있어서, 중합 방식이 연속식이며, 또한 상기 유기 리튬 화합물의 농도가 탄화수소 용매의 용적에 대해서 0.010mol/L 이하인, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 15

제9항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 변성 공정에 있어서, 상기 공액 디엔 화합물의 함유량이, 단량체 및 중합체의 총량에 대해서, 100질량ppm 이상 50000질량ppm 이하인, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

청구항 16

제9항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 의해 얻어지는, 변성 공액 디엔계 중합체.

청구항 17

고무 성분과, 해당 고무 성분 100질량부에 대해서 0.5질량부 이상 300질량부 이하의 실리카계 무기 충전제를 포함하고,

상기 고무 성분은, 해당 고무 성분 100질량부에 대해서, 제1항 내지 제8항 및 제16항 중 어느 한 항에 기재된

변성 공액 디엔계 중합체를 20질량부 이상 포함하는, 변성 공액 디엔계 중합체 조성물.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 근년, 자동차에 대한 저연비화 요구의 증대에 수반하여, 구름 저항이 낮은 타이어가 요구되고 있다. 그 때문에, 지면과 직접 접촉하는 타이어 트레드에 사용되는 고무 재료로서, 저발열성의 고무 재료가 요구되고 있다. 한편으로, 타이어 트레드에 사용되는 고무 재료는, 안전성의 관점에서, 습윤 노면에서의 브레이크 성능(웨트 스키드 저항성)이 우수할 것과, 실용상 충분한 파괴 강도가 요구된다.

[0003] 이와 같은 요구에 부응하는 고무 재료로서, 고무 재료에 사용하는 보강성 충전제로서 실리카를 사용한 고무 조성물이 있다. 또한, 실리카의 표면과 상호 작용하는 관능기를 갖는 디엔계 고무를 사용한 고무 조성물도 있으며, 그 디엔계 고무는, 실리카의 표면과의 친화성이 높은 점에 기인하여 고무 조성물 중에서의 실리카의 분산성이 양호한 것과, 우수한 저발열성이 얻어진다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 글리시딜 아미노기를 갖는 변성제를 중합체 말단에 반응시켜 얻어지는 변성 디엔계 고무가 개시되어 있으며, 특허문헌 2에는, 글리시독시 알콕시실란을 중합체 말단에 반응시켜 얻어지는 변성 디엔계 고무가 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 3 및 4에는, 아미노기를 함유하는 알콕시실란류를 중합체 말단에 반응시켜 얻어지는 변성 디엔계 고무, 및 이들과 실리카와의 조성물에 대하여 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 5에는, 중합체 활성 말단과 다관능성 실란 화합물을 커플링 반응시켜 얻어지는 디엔계 고무가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제01/23467호 팸플릿
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 (평)07-233217호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 제2001-158834호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 제2003-171418호 공보
- (특허문헌 0005) 국제 공개 제07/114203호 팸플릿

발명의 내용

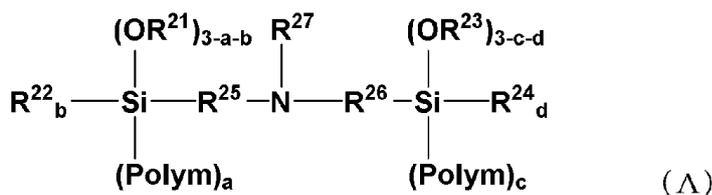
해결하려는 과제

[0006] 그러나, 소수성이 높은 디엔계 고무에 대해서, 친수성 표면을 갖는 실리카를 배합해서 얻어지는 고무 조성물은, 실리카 입자끼리가 응집하는 것에 기인하여 분산성이 좋지 않다. 또한, 상기 특허문헌 1 내지 5에 개시된 바와 같이, 실리카와의 반응성이 높은 관능기를 중합 말단에 도입한 변성 디엔계 고무를, 실리카와 배합해서 고무 조성물로 하는 경우, 혼련 공정 중에 실리카 입자와 변성 디엔계 고무의 관능기와의 반응이 진행된다. 그 결과, 고무 조성물은, 그 점도가 상승하는 것에 기인하여 혼련이 곤란해지거나, 혼련 후에 시트로 할 때의 표면 거칠음 또는 시트 파열이 발생하기 쉬워지는 등의 가공성이 악화되는 경향이 보인다. 또한, 이와 같은 고무 조성물을 가황물로 할 때는, 특히 무기 충전제를 포함하는 가황물로 할 때는, 강성 또는 동적 탄성률의 저하에 기인하여 조종 안정성이 악화된다. 또한, 이와 같은 가황물은, 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형이 충분하지 않다.

[0007] 그래서, 본 발명은, 가황물로 할 때의 가공성이 우수하고, 가황물로 했을 때의 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형과, 파괴 강도 및 내마모성이 우수한, 변성 공액 디엔계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

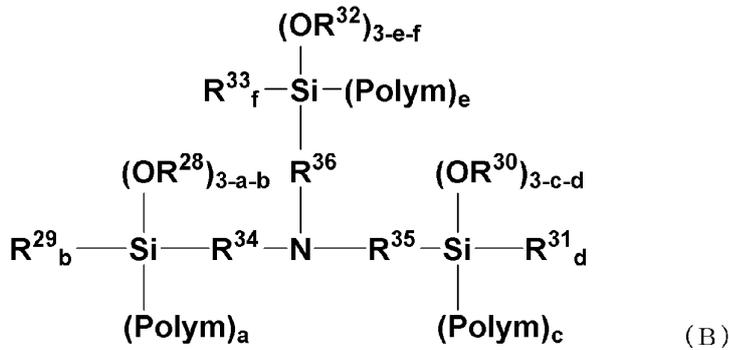
과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은, 상기 종래 기술의 과제를 해결하기 위해서 예의 연구 검토한 결과, 무니 완화율 및 변성률이 특정 범위인 변성 공액 디엔계 공중합체가, 가황물로 할 때의 가공성이 우수하고, 가황물로 했을 때의 저히스테리시스 손실성과 웨트 스킨 저항성의 균형과, 파괴 강도 및 내마모성이 우수한 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- [0009] 즉, 본 발명은 이하와 같다.
- [0010] [1]
- [0011] 110℃에 있어서 측정되는 무니 완화율이 0.45 이하이고,
- [0012] 변성률이 75질량% 이상인, 변성 공액 디엔계 중합체.
- [0013] [2]
- [0014] 질소 원자를 갖고,
- [0015] 상기 질소 원자의 함유량이, 상기 변성 공액 디엔계 중합체의 총량에 대해서, 25질량ppm 이상인, [1]에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.
- [0016] [3]
- [0017] 적어도 1개의 말단에 질소 원자를 갖고,
- [0018] 질소 원자 함유 알콕시실란 치환기를 중심으로 하는 성형(星形) 고분자 구조를 갖는, [1] 또는 [2]에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.
- [0019] [4]
- [0020] 점도 검출기 구비 GPC-광산란법 측정에 의해 구해지는 수축 인자(g')가 0.86 이하인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.
- [0021] [5]
- [0022] 겔 침투 크로마토그래피 측정에 의해 구해지는 제1 수 평균 분자량에 대한, GPC-광산란법 측정에 의해 구해지는 제2 수 평균 분자량이 1.00 이상인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.
- [0023] [6]
- [0024] 겔 침투 크로마토그래피 측정에 의해 구해지는 제1 중량 평균 분자량에 대한, GPC-광산란법 측정에 의해 구해지는 제2 중량 평균 분자량이 1.00 이상인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.
- [0025] [7]
- [0026] 상기 제1 수 평균 분자량이 200000 이상 2000000 이하이고,
- [0027] 상기 제1 수 평균 분자량에 대한 상기 제1 중량 평균 분자량은 1.50 이상 3.50 이하인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.
- [0028] [8]
- [0029] 하기 일반식 (A) 또는 (B)로 표시되는, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체.



- [0030]
- [0031] (식 (A) 중, R²¹ 내지 R²⁴는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나

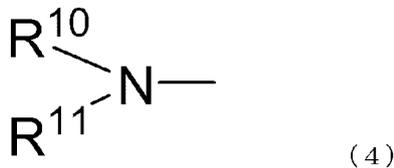
타내고, R²⁵ 및 R²⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타내고, R²⁷은, 수소 원자, 탄화수소로 치환된 실릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타낸다. a 및 c는 각각 독립적으로, 1 또는 2의 정수를 나타내고, b 및 d는 각각 독립적으로, 0 또는 1의 정수를 나타내고, (a+b) 및 (c+d)는 각각 독립적으로, 2 이하의 정수를 나타내고, (Polym)은, 공액 디엔 화합물, 또는 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물을 중합 또는 공중합함으로써 얻어지는 공액 디엔계 중합체를 나타내며, 적어도 그의 1개의 말단, 하기 일반식 (4) 내지 (7) 중 어느 것으로 표시되는 관능기를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R²¹ 및 R²³, 및 복수 존재하는 (Polym)은 각각 독립적임)



[0032]

[0033]

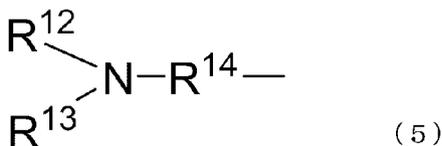
(식 (B) 중, R²⁸ 내지 R³³은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R³⁴ 내지 R³⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타낸다. a, c 및 e는 각각 독립적으로, 1 또는 2의 정수를 나타내고, b, d 및 f는 각각 독립적으로, 0 또는 1의 정수를 나타내고, (a+b), (c+d) 및 (e+f)는 각각 독립적으로, 2 이하의 정수를 나타내고, (Polym)은, 공액 디엔 화합물, 또는 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물을 중합 또는 공중합함으로써 얻어지는 공액 디엔계 중합체를 나타내며, 적어도 그의 1개의 말단, 하기 일반식 (4) 내지 (7) 중 어느 것으로 표시되는 관능기를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R²⁸, R³⁰ 및 R³², 및 복수 존재하는 (Polym)은 각각 독립적임)



[0034]

[0035]

(식 (4) 중, R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R¹⁰ 및 R¹¹은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹⁰ 및 R¹¹은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 됨)

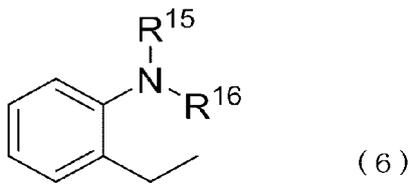


[0036]

[0037]

(식 (5) 중, R¹² 및 R¹³은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R¹² 및 R¹³은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹² 및 R¹³은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다. R¹⁴는, 탄소수 1 내지 20의 알

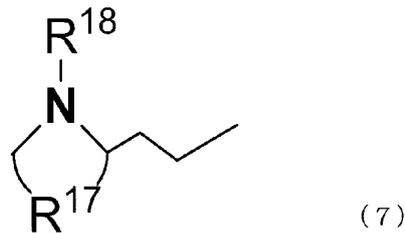
킬렌기, 또는 탄소수 1 내지 20의 공액 디엔계 중합체를 나타냄)



[0038]

[0039]

(식 (6) 중, R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R¹⁵ 및 R¹⁶은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹⁵ 및 R¹⁶은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 됨)



[0040]

[0041]

(식 (7) 중, R¹⁷은, 탄소수가 2 내지 10인 탄화수소기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다. R¹⁸은, 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 됨)

[0042]

[9]

[0043]

[1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법이며,

[0044]

분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물의 존재하에, 적어도 공액 디엔 화합물을 중합하여 공액 디엔계 중합체를 얻는 중합 공정과,

[0045]

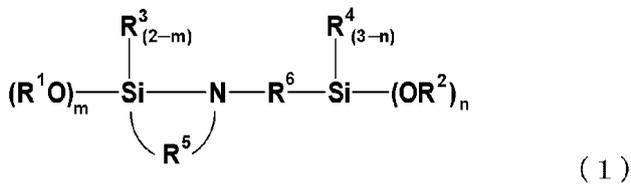
상기 공액 디엔계 중합체를, 1 분자 중에 실릴기에 결합한 알콕시기를 4개 이상과 3급 아미노기를 갖는 변성제에 의해 변성시키는 변성 공정을 갖는, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

[0046]

[10]

[0047]

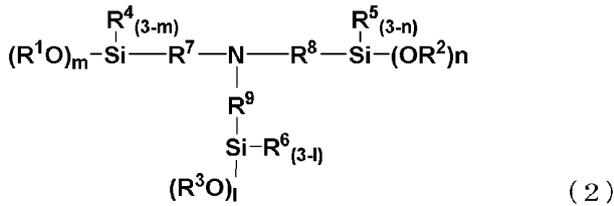
상기 변성제는, 하기 일반식 (1) 내지 (3) 중 어느 것으로 표시되는 변성제를 포함하는, [9]에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.



[0048]

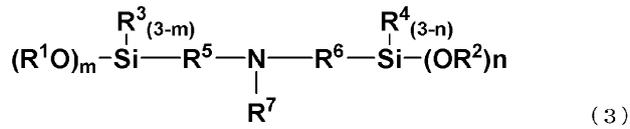
[0049]

(식 (1) 중, R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R⁵는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기를 나타내고, R⁶은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타낸다. m은 1 또는 2의 정수를 나타내고, n은 2 또는 3의 정수를 나타내며, (m+n)은 4 이상의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적임)



[0050]

[0051] (식 (2) 중, R¹ 내지 R⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R⁷ 내지 R⁹은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타낸다. m, n 및 l은 각각 독립적으로, 1 내지 3의 정수를 나타내고, (m+n+1)은 4 이상의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R¹ 내지 R⁶은 각각 독립적임)



[0052]

[0053] (식 (3) 중, R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R⁵ 및 R⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타낸다. m 및 n은 각각 독립적으로, 1 내지 3의 정수를 나타내고, (m+n)은 4 이상의 정수를 나타낸다. R⁷은, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄화수소기로 치환된 실릴기를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적임)

[0054] [11]

[0055] 상기 변성제는, 상기 식 (1)로 표시되는 변성제를 포함하고, 또한 상기 식 (1)에 있어서의 m은 2를 나타내며 또한 n은 3을 나타내거나, 또는 상기 식 (2)로 표시되는 변성제를 포함하고, 또한 상기 식 (2)에 있어서의 m, n 및 l은 모두 3을 나타내는, [10]에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

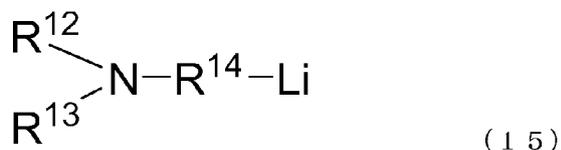
[0056] [12]

[0057] 상기 유기 리튬 화합물은, 하기 일반식 (14) 내지 (17) 중 어느 것으로 표시되는 유기 리튬 화합물을 포함하는, [9] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.



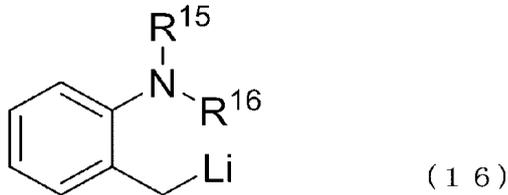
[0058]

[0059] (식 (14) 중, R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R¹⁰ 및 R¹¹은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹⁰ 및 R¹¹은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 됨)



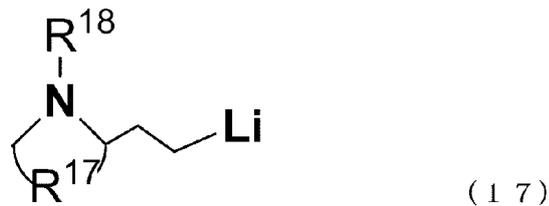
[0060]

[0061] (식 (15) 중, R^{12} 및 R^{13} 은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R^{12} 및 R^{13} 은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R^{12} 및 R^{13} 은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다. R^{14} 는, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 내지 20의 공액 디엔계 중합체를 나타냄)



[0062]

[0063] (식 (16) 중, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R^{15} 및 R^{16} 은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R^{15} 및 R^{16} 은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 됨)



[0064]

[0065] (식 (17) 중, R^{17} 은, 탄소수가 2 내지 10인 탄화수소기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다. R^{18} 은, 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 됨)

[0066] [13]

[0067] 상기 중합 공정에 있어서, 중합 방식이 연속식이며, 중합 온도가 45℃ 이상 80℃ 이하이고, 또한 솔리드 콘텐츠가 16질량% 이하인, [9] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

[0068] [14]

[0069] 상기 중합 공정에 있어서, 중합 방식이 연속식이며, 또한 상기 유기 리튬 화합물의 농도가 탄화수소 용매의 용적에 대해서 0.010mol/L 이하인, [9] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

[0070] [15]

[0071] 상기 변성 공정에 있어서, 상기 공액 디엔 화합물의 함유량이, 단량체 및 중합체의 총량에 대해서, 100질량ppm 이상 50000질량ppm 이하인, [9] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법.

[0072] [16]

[0073] [9] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 의해 얻어지는, 변성 공액 디엔계 중합체.

[0074] [17]

[0075] 고무 성분과, 해당 고무 성분 100질량부에 대해서 0.5질량부 이상 300질량부 이하의 실리카계 무기 충전제를 포함하고,

[0076] 상기 고무 성분은, 해당 고무 성분 100질량부에 대해서, [1] 내지 [8] 및 [16] 중 어느 하나에 기재된 변성 공

액 디엔계 중합체를 20질량부 이상 포함하는, 변성 공액 디엔계 중합체 조성물.

발명의 효과

[0077] 본 발명에 따른 변성 공액 디엔계 중합체에 의하면, 가황물로 할 때의 우수한 가공성과, 가황물로 했을 때의 우수한 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형과, 우수한 파괴 강도 및 내마모성을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0078] 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 한정하는 취지는 아니다. 본 발명은, 그 요지의 범위 내에서 적절하게 변형되어 실시할 수 있다.

[0079] [변성 공액 디엔계 중합체]

[0080] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 110℃에 있어서 측정되는 무니 완화율(이하, 단순히 「무니 완화율」 또는 「MSR」이라고도 함)이 0.45 이하이고, 변성률이 75질량% 이상이다.

[0081] 변성 공액 디엔계 중합체의 110℃에 있어서 측정되는 무니 완화율은, 해당 변성 공액 디엔계 공중합체의 분자 구조 및 분자량의 지표가 된다. 변성 공액 디엔계 중합체의 110℃에 있어서의 무니 완화율은 0.45 이하이고, 0.42 이하인 것이 바람직하고, 0.40 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.38 이하인 것이 더 바람직하며, 0.35 이하인 것이 보다 더 바람직하다. 또한, 무니 완화율의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 검출 한계값 이하여도 되지만, 0.05 이상인 것이 바람직하다. 무니 완화율이 0.45 이하임으로써, 본 실시 형태의 효과가 발현된다.

[0082] 변성 공액 디엔계 중합체의 110℃에 있어서 측정되는 MSR은, 그 변성 공액 디엔계 중합체의 분자량 및 분지수의 지표가 된다. 예를 들어, 상기 MSR이 감소함에 따라서, 변성 공액 디엔계 중합체의 분자량 및 분지수(예를 들어, 성형 고분자의 분지수(「성형 고분자의 팔의 수」라고도 함))가 증가하는 경향이 있다. 후술하는 무니 점도가 동등한 변성 공액 디엔계 중합체를 비교하는 경우에는, 변성 공액 디엔계 중합체의 분지가 많을수록 MSR이 작아지기 때문에, 이 경우의 MSR은, 분지도의 지표로서 사용할 수 있다.

[0083] MSR은, 무니 점도계를 사용하여, 다음과 같이 측정된다. 무니 완화율의 측정 온도는 110℃로 한다. 우선, 시료를 1분간 예열한 후, 2rpm으로 로터를 회전시키고, 그 4분 후의 토크를 측정하고, 측정된 값을 무니 점도(ML(1+4))로 한다. 그 후, 바로 로터의 회전을 정지시키고, 정지 후 1.6초간 내지 5초간의 0.1초마다의 토크를 무니 단위로 기록하고, 토크와 시간(초)을 양쪽 대수 플롯했을 때의 직선의 기울기를 구하고, 그의 절댓값을 무니 완화율(MSR)로 한다. 보다 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한다.

[0084] 무니 완화율을 0.45 이하로 하기 위해서는, 예를 들어 변성 공액 디엔계 중합체의 중량 평균 분자량을 700000 이상 또한 분지도를 3 이상으로 하거나, 또는 변성 공액 디엔계 중합체의 중량 평균 분자량을 650000 이상 또한 분지도를 4 이상으로 하면, 0.45 이하가 되는 경향이 있다. 또한, 무니 완화율을 0.40 이하로 하기 위해서는, 예를 들어 변성 공액 디엔계 중합체의 중량 평균 분자량을 750000 이상 또한 분지도를 3 이상으로 하거나, 또는 변성 공액 디엔계 중합체의 중량 평균 분자량을 700000 이상 또한 분지도를 4 이상으로 하면, 0.40 이하가 되는 경향이 있다. 또한, 분지도는, 예를 들어 변성제의 관능기수, 변성제의 첨가량, 또는 메탈레이션의 진행도에 의해 제어할 수 있다.

[0085] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 공중합체는, 가황물로 할 때의 가공성과 가황물로 했을 때의 내마모성의 관점에서, 110℃에서 측정되는 무니 점도가 100 이상 200 이하인 것이 바람직하고, 110 이상 180 이하인 것이 보다 바람직하며, 120 이상 160 이하인 것이 더 바람직하다. 무니 점도는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한다.

[0086] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체에 있어서, 무니 완화율은 0.45 이하이고, 또한 변성률이 75질량% 이상이다. 보다 바람직하게는, 무니 완화율이 0.45 이하이고, 또한 변성률이 78질량% 이상이며, 더 바람직하게는, 무니 완화율이 0.44 이하이고, 또한 변성률이 80질량% 이상이며, 보다 더 바람직하게는, 무니 완화율이 0.43 이하이고, 또한 변성률이 85질량% 이상이며, 보다 더더욱 바람직하게는, 무니 완화율이 0.42 이하이고, 또한 변성률이 88질량% 이상이며, 특히 바람직하게는, 무니 완화율이 0.40 이하이고, 또한 변성률이 90질량% 이상이다.

[0087] 무니 완화율이 0.45 이하이고, 또한 변성률이 75질량% 이상인 변성 공액 디엔계 중합체를 얻기 위해서는, 예를 들어 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물을 중합 개시제로서 사용하고, 중합 후에 또한

특정한 분지율을 부여하는 변성제를 사용해서 변성하는 방법을 들 수 있다. 그러나, 단순히, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물을 중합 개시제로서 사용해서 중합하면, 연쇄 이동 반응이 촉진되어, 중합 활성 말단의 실활한 저분자량체가 생성되어버리는 것에 기인하여 변성률이 작아진다. 따라서, 단순히, 중합 개시제와 특정한 분지율을 부여하는 변성제를 사용하는 것만으로는, 변성률이 75질량% 이상이며, MSR이 0.45 이하인 변성 공액 디엔계 중합체를 얻을 수 없는 경향이 있다. 따라서, 변성률이 75질량% 이상이며, MSR이 0.45 이하인 변성 공액 디엔계 중합체를 얻기 위해서는, 상기의 연쇄 이동 반응이 과잉으로 촉진되지 않도록, 각종 중합 조건을 제어할 수 있다. 이와 같은 중합 조건의 제어 수단은, 후술하는 실시예 중의 제조 방법에 기재한다.

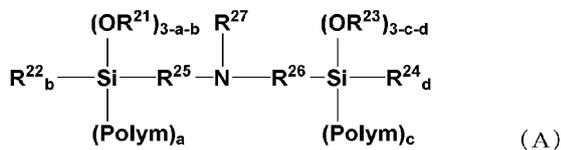
- [0088] 본 실시 형태의 효과를 보다 발휘하는 관점에서, 변성률(특정 관능기를 갖는 중합체(예를 들어, 중합 개시 말단에 질소 원자를 갖는 중합체 및/또는 후술하는 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 변성제에 의해 변성되어 있는 변성 공액 디엔계 중합체)의 양)은 75질량% 이상, 바람직하게는 78질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 85질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 88질량% 이상, 보다 더더욱 바람직하게는 90질량% 이상인 변성 공액 디엔계 중합체가 되도록, 제조하는 것이 바람직하다. 변성률은, 관능기 함유 변성 성분과 비변성 성분을 분리할 수 있는 크로마토그래피에 의해 측정할 수 있다. 이 크로마토그래피를 사용한 방법으로서, 특정 관능기를 흡착하는 실리카 등의 극성 물질을 충전제로 한 겔 침투 크로마토그래피용 칼럼을 사용하여, 비흡착 성분의 내부 표준을 비교에 사용해서 정량하는 방법을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 변성률은, 시료 및 저분자량 내부 표준 폴리스티렌을 포함하는 시료 용액을, 폴리스티렌계 겔 칼럼으로 측정된 크로마토그램과 실리카계 칼럼으로 측정된 크로마토그램과의 차분으로부터, 실리카 칼럼에 대한 흡착량을 측정한다. 더 구체적으로는, 변성률은 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한다.
- [0089] 변성률을 75질량% 이상으로 하기 위해서는, 변성제의 첨가량 및 반응에 의해 제어할 수 있는 경향이 있고, 예를 들어 중합 개시제에, 후술하는 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물을 사용해 두고 중합한다.
- [0090] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 질소 원자를 갖고, 산화 연소-화학 발광법(JIS-2609: 원유 및 원유 제품-질소분 시험 방법)으로부터 측정되는 질소 원자의 함유량(이하, 단순히 「질소 함유량」이라고도 함)이, 당해 변성 공액 디엔계 중합체의 총량에 대해서, 25질량ppm 이상인 것이 바람직하다.
- [0091] 변성 공액 디엔계 중합체의 질소 함유량은, 본 실시 형태의 효과를 더욱 우수한 것으로 하는 관점에서, 당해 변성 공액 디엔계 중합체의 총량에 대해서, 25질량ppm 이상인 것이 바람직하고, 40질량ppm 이상인 것이 보다 바람직하고, 50질량ppm 이상인 것이 더 바람직하고, 60질량ppm 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 또한 500질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 400질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 300질량ppm 이하인 것이 더 바람직하며, 250질량ppm 이하인 것이 보다 더 바람직하다. 질소 원자의 함유량은, 보다 구체적으로, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한다.
- [0092] 질소 함유량이 25질량ppm 이상인 변성 공액 디엔계 중합체를 얻기 위해서는, 예를 들어 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물을 중합 개시제로 하여 공액 디엔계 중합체를 연속 중합한 후, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 변성제를 반응시키는 방법을 들 수 있다. 또한, 질소 함유량이 500질량ppm 이하인 변성 공액 디엔계 중합체를 얻기 위해서는, 예를 들어 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물인 중합 개시제와, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 변성제를 조합하여, 수 평균 분자량 100000 이하의 공액 디엔계 중합체를 중합 및 변성시키는 방법을 들 수 있다.
- [0093] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 점도 검출기 구비 겔 침투 크로마토그래피(GPC)-광산란법 측정에 의해 구해지는 수축 인자(g')(이하, 간단히 「수축 인자(g')」 또는 「수축 인자」라고도 함)가 0.86 이하인 것이 바람직하다.
- [0094] 수축 인자(g')는, 해당 변성 공액 디엔계 공중합체의 분지 구조의 지표가 된다. 변성 공액 디엔계 중합체의 수축 인자(g')는 0.86 이하인 것이 바람직하고, 0.81 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.77 이하인 것이 더 바람직하다. 또한, 수축 인자(g')의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 검출 한계값 이하여도 되지만, 0.02 이상인 것이 바람직하다. 수축 인자(g')가 0.81 이하임으로써, 본 실시 형태의 효과가 보다 확실하게 발현된다.
- [0095] 수축 인자(g')가 0.86 이하인 변성 공액 디엔계 중합체를 얻기 위해서는, 예를 들어 리빙 활성 말단과의 반응점을 4개 이상 갖는 변성제를, 중합 개시제의 총 몰수에 대해서, 1/3 이하의 몰수로 첨가하는 방법, 즉 3분지 이상의 변성 공액 디엔계 공중합체를 얻는 것을 들 수 있다.

- [0096] 점도 검출기 구비 GPC-광산란법 측정(이하, 단순히 「점도 검출기 구비 GPC-광산란법 측정」 또는 「3D-GPC 측정」이라고도 함)에 의해 측정되는 수축 인자(g')는, 그 변성 공액 디엔계 중합체의 분지수의 지표가 된다. 예를 들어, 상기 수축 인자(g')가 감소함에 따라서, 변성 공액 디엔계 중합체의 분지수(예를 들어, 성형 고분자의 분지수(「성형 고분자의 팔의 수」라고도 함))가 증가하는 경향이 있다. 절대 분자량이 동등한 변성 공액 디엔계 중합체를 비교하는 경우에는, 변성 공액 디엔계 중합체의 분지가 많을수록 수축 인자(g')가 작아지기 때문에, 이 경우의 수축 인자(g')는, 분지도의 지표로서 사용할 수 있다.
- [0097] 수축 인자(g')는, 3D-GPC 측정을 사용하여 측정된다. 고유 점도와 분자량의 관계식($[\eta]=KM\alpha([\eta]_0)$: 고유 점도, M : 분자량)에 있어서의 상수(K , α)를, $\log K=-3.883$, $\alpha=0.771$ 로 하고, 분자량 M 의 범위를 1000 내지 20000000까지 입력하고, 표준 고유 점도 $[\eta]_0$ 과 분자량 M 의 관계를 작성하였다. 이 표준 고유 점도 $[\eta]_0$ 에 대해서, 3D-GPC 측정으로 얻어진 샘플의 각 분자량 M 에서의 고유 점도 $[\eta]$ 을 표준 고유 점도 $[\eta]_0$ 에 대한 고유 점도 $[\eta]$ 의 관계로서 $[\eta]/[\eta]_0$ 을 각 분자량 M 으로 산출하고, 그 평균값을 수축 인자(g')로 하였다. 보다 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한다.
- [0098] 변성 공액 디엔계 중합체는, 적어도 1개의 말단에 질소 원자를 갖고, 질소 함유 알콕시실란 치환기를 중심으로 하는 성형 고분자 구조를 갖는 것이 바람직하다. 적어도 1개의 말단에 질소 원자를 갖기 위해서는, 예를 들어 후술하는 제조 방법에 기재하는 중합 공정에 있어서, 중합 개시제에 질소를 함유하는 것을 사용함으로써, 달성할 수 있는 경향이 있다. 또한, 그 질소 함유 알콕시실란은, 변성제 유래의 구조인 것이 바람직하다. 본 명세서에서 말하는 「성형 고분자 구조」란, 1개의 분지점으로부터 선상 분자쇄(팔)가 복수 결합하고 있는 구조이다. 또한, 여기서 말하는 1개의 분지점은, 적어도 질소 원자를 포함하는 선상 분자쇄와, 알콕시실란기를 포함하는 선상 분자쇄와 결합하고 있다.
- [0099] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 구해지는 폴리스티렌 환산의 제1 수 평균 분자량(M_n)에 대한, GPC-광산란법 측정에 의해 구해지는 제2 수 평균 분자량(M_n-i)이 1.00 이상인 것이 바람직하고, 1.20 이상인 것이 보다 바람직하며, 1.30 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0100] 제1 수 평균 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 얻어지는 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이며, 상대 분자량이다. 상대 분자량은, 측정하는 고분자의 회전 반경에 영향을 받는다. 한편, 제2 수 평균 분자량은, GPC-광산란법 측정에 의해 측정되는 수 평균 분자량이며, 절대 분자량이다. 절대 분자량은, 고분자의 회전 반경에 영향을 받지 않는다. 따라서, 제1 수 평균 분자량에 대한 제2 수 평균 분자량(M_n-i/M_n)은, 고분자의 분지 구조와 분자량의 지표가 된다. 즉, (M_n-i/M_n)이 1.00 이상인 경우, 분자량이 높고, 분지 구조를 갖고 있는 구조이게 된다. (M_n-i/M_n)의 상한은 특별히 없지만, 3.00 이하인 것이 바람직하다.
- [0101] (M_n-i/M_n)이 1.00 이상임으로써, 얻어지는 변성 공액 디엔계 중합체의 성형 고분자 유래의 분지도가 향상되는 경향이 있다. (M_n-i/M_n)이 1.00 이상인 변성 공액 디엔계 중합체를 얻기 위해서는, 예를 들어 3 이상의 분지를 갖고, 또한 제1 수 평균 분자량이 300000 이상인 변성 공액 디엔계 중합체로 함으로써 얻어지는 경향이 있으며, 나아가, 4 이상의 분지를 갖고, 또한 제1 수 평균 분자량이 320000 이상인 변성 공액 디엔계 중합체로 하는 것이다.
- [0102] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 구해지는 폴리스티렌 환산의 제1 중량 평균 분자량(M_w)에 대한, GPC-광산란법 측정에 의해 구해지는 제2 중량 평균 분자량(M_w-i)이 1.00 이상인 것이 바람직하고, 1.02 이상인 것이 보다 바람직하며, 1.05 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0103] 제1 중량 평균 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 얻어지는 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이며, 상대 분자량이다. 상대 분자량은, 측정하는 고분자의 회전 반경에 영향을 받는다. 한편, 제2 중량 평균 분자량은, GPC-광산란법 측정에 의해 얻어지는 중량 평균 분자량은 절대 분자량이다. 절대 분자량은, 고분자의 회전 반경에 영향을 받지 않는다. 따라서, 제1 수 평균 분자량에 대한 제2 수 평균 분자량(M_w-i/M_w)은, 고분자의 분지 구조와 분자량의 지표가 된다. 즉, (M_w-i/M_w)이 1.00 이상인 경우는, 분자량이 높고, 분지 구조를 갖고 있는 구조이게 된다. (M_w-i/M_w)의 상한은 특별히 없지만, 2.00 이하인 것이 바람직하다.
- [0104] (M_w-i/M_w)가 1.00 이상임으로써, 얻어지는 변성 공액 디엔계 중합체의 변성률이 향상되는 경향이 있다. (M_w-i/M_w)가 1.00 이상인 변성 공액 디엔계 중합체를 얻기 위해서는, 예를 들어 3 이상의 분지를 갖고, 또한 제1 수 평균 분자량을 60만 이상인 변성 공액 디엔계 중합체로 함으로써 얻어지는 경향이 있다. 겔 침투 크로마토그래피 측정 및 GPC-광산란법 측정의 방법에 대해서는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한다.

[0105] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 성능과 가공 특성의 균형의 관점에서, 제1 수 평균 분자량(Mn)이 200000 이상 2000000 이하인 것이 바람직하고, 250000 이상 1500000 이하인 것이 보다 바람직하며, 300000 이상 1000000 이하인 것이 더 바람직하다. 제1 수 평균 분자량이 이러한 하한값 이상임으로써, 가황물로 했을 때의 강도를 한층 향상시킬 수 있는 경향이 있으며, 이러한 상한값 이하임으로써, 가공성을 한층 향상시킬 수 있는 경향이 있다. 또한, 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 성능과 가공성의 균형의 관점에서, 제1 중량 평균 분자량이 400000 이상 4000000 이하인 것이 바람직하고, 500000 이상 3000000 이하인 것이 보다 바람직하며, 600000 이상 2000000 이하인 것이 더 바람직하다.

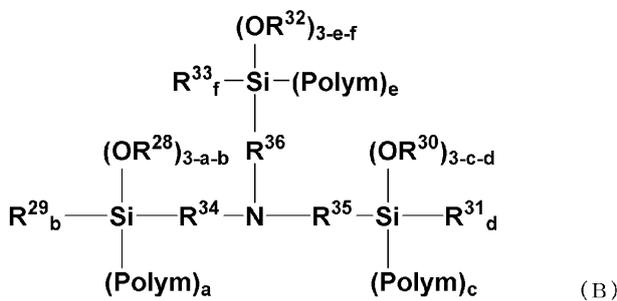
[0106] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체의, 제1 수 평균 분자량(Mn)에 대한 제1 중량 평균 분자량(Mw) (Mw/Mn)은, 가황물의 물성의 관점에서, 바람직하게는 1.00 이상 3.50 이하이고, 보다 바람직하게는 1.50 이상 3.40 이하이고, 더 바람직하게는 1.60 이상 2.70 이하이며, 보다 더 바람직하게는 1.70 이상 2.50 이하이다. 또한, 제1 수 평균 분자량(Mn)이 200000 이상 2,000000 이하이고, (Mw/Mn)이 1.50 이상 3.50 이하인 것이, 더 바람직하다.

[0107] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 하기 일반식 (A) 또는 (B)로 표시되는, 변성 공액 디엔계 중합체인 것이 바람직하다.



[0108]

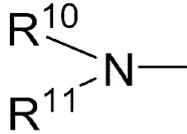
[0109] 식 (A) 중, R²¹ 내지 R²⁴는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R²⁵ 및 R²⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타내고, R²⁷은, 수소 원자, 탄화수소로 치환된 실릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타낸다. a 및 c는 각각 독립적으로, 1 또는 2의 정수를 나타내고, b 및 d는 각각 독립적으로, 0 또는 1의 정수를 나타내고, (a+b) 및 (c+d)는 각각 독립적으로, 2 이하의 정수를 나타내고, (Polym)은, 공액 디엔 화합물, 또는 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물을 중합 또는 공중합함으로써 얻어지는 공액 디엔계 중합체를 나타내며, 적어도 그의 1개의 말단이, 하기 일반식 (4) 내지 (7) 중 어느 것으로 표시되는 관능기를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R²¹ 및 R²³, 및 복수 존재하는 (Polym)은 각각 독립적이다. 변성 공액 디엔계 중합체가 가질 수 있는, 진술한 성형 고분자 구조로서는, 예를 들어 식 (A)로 표시되는 변성 공액 디엔계 중합체에 있어서, R²⁵와 결합하고 있는 Si 원자를 분지점으로 하고, 그 분지점은, 선상 분자쇄(팔)인, R²⁵, (OR²¹)_{3-a-b}, R²²_b 및 (Polym)_a와 결합하고 있는 구조를 들 수 있다.



[0110]

[0111] 식 (B) 중, R²⁸ 내지 R³³은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R³⁴ 내지 R³⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타낸다. a, c 및 e는 각각 독립적으로, 1 또는 2의 정수를 나타내고, b, d 및 f는 각각 독립적으로, 0 또는 1의 정수를 나타내고, (a+b), (c+d) 및 (e+f)는 각각 독립적으로, 2 이하의 정수를 나타내고, (Polym)은, 공액 디엔 화합물, 또는 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물을 중합 또는 공중합함으로써 얻어지는 공액 디엔계 중합체를 나타내고, 적어도 그의 1개의 말단이, 하기 일반식 (4) 내지 (7) 중 어느 것으로 표시되는 관능기를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R²⁸,

R³⁰ 및 R³², 및 복수 존재하는 (Polym)은 각각 독립적이다. 변성 공액 디엔계 중합체가 가질 수 있는, 전술한 성형 고분자 구조로서는, 예를 들어 식 (B)로 표시되는 변성 공액 디엔계 중합체에 있어서, R³⁴와 결합하고 있는 Si 원자를 분지점으로 하고, 그 분지점은, 선상 분자쇄(팔)인, R³⁴, (OR²⁸)_{3-a-b}, R²⁹_b 및 (Polym)_a와 결합하고 있는 구조를 들 수 있다.

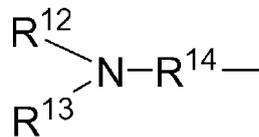


(4)

[0112]

[0113]

식 (4) 중, R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. R¹⁰ 및 R¹¹은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹⁰ 및 R¹¹은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다.

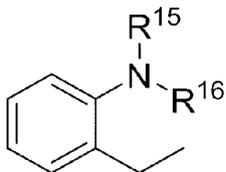


(5)

[0114]

[0115]

식 (5) 중, R¹² 및 R¹³은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. R¹² 및 R¹³은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹² 및 R¹³은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다. R¹⁴는, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 내지 20의 공액 디엔계 중합체를 나타낸다.

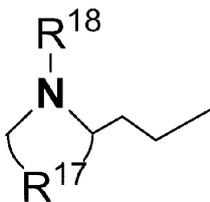


(6)

[0116]

[0117]

식 (6) 중, R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. R¹⁵ 및 R¹⁶은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹⁵ 및 R¹⁶은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.



(7)

[0118]

[0119]

식 (7) 중, R¹⁷은, 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고, 합계의 탄소수가 2 내지 12인 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다. R¹⁸은, 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.

- [0120] 식 (A)에 있어서, R^{21} 내지 R^{24} 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하고, 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내는 것이 보다 바람직하다. R^{25} 및 R^{26} 은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기를 나타내는 것이 바람직하고, 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기를 나타내는 것이 보다 바람직하다. R^{27} 은, 수소 원자, 또는 탄소수 0 내지 6의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하고, 수소 원자를 나타내는 것이 보다 바람직하다. 또한, R^{21} 내지 R^{24} 가 나타내는 것으로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 이소부틸기를 들 수 있으며, 바람직하게는 메틸기 및 에틸기이다. 또한, R^{25} 및 R^{26} 이 나타내는 것으로서는, 예를 들어 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 및 펜틸렌기를 들 수 있으며, 바람직하게는 에틸렌기, 프로필렌기 및 부틸렌기이다. R^{27} 이 나타내는 것으로서는, 예를 들어 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 이소부틸기를 들 수 있으며, 바람직하게는 수소 원자, 메틸기 및 에틸기이다.
- [0121] 식 (A)에 있어서, (Polym)의 수 평균 분자량은, 특별히 제한되지 않지만, 250000 이상 1500000 이하인 것이 바람직하고, 350000 이상 900000 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0122] 식 (B)에 있어서, R^{28} 내지 R^{33} 은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하고, 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내는 것이 보다 바람직하다. R^{34} 내지 R^{36} 은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기를 나타내는 것이 바람직하고, 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기를 나타내는 것이 보다 바람직하다. 또한, R^{28} 내지 R^{33} 이 나타내는 것으로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 이소부틸기를 들 수 있으며, 바람직하게는 메틸기 및 에틸기이다. 또한, R^{34} 내지 R^{36} 이 나타내는 것으로서는, 예를 들어 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 및 펜틸렌기를 들 수 있으며, 바람직하게는 에틸렌기, 프로필렌기 및 부틸렌기이다.
- [0123] 식 (B)에 있어서, (Polym)의 수 평균 분자량은, 특별히 제한되지 않지만, 250000 이상 1500000 이하인 것이 바람직하고, 350000 이상 900000 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0124] 식 (4)에 있어서, R^{10} 및 R^{11} 이 나타내는 것이 알킬기인 경우에는, R^{10} 및 R^{11} 은 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하다. R^{10} 및 R^{11} 이 나타내는 것이 시클로알킬기인 경우에는, R^{10} 및 R^{11} 은 탄소수 5 내지 7의 시클로알킬기를 나타내는 것이 바람직하다. R^{10} 및 R^{11} 이 나타내는 것이 아르알킬기인 경우에는, R^{10} 및 R^{11} 은 탄소수 6 내지 8의 아르알킬기를 나타내는 것이 바람직하다. R^{10} 및 R^{11} 이 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있는 경우에는, R^{10} 및 R^{11} 은 탄소수 5 내지 7의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하다. 또한, R^{10} 및 R^{11} 이 나타내는 것으로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 이소부틸기를 들 수 있으며, 바람직하게는 부틸기 및 이소부틸기이다. R^{10} 및 R^{11} 이 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있는 경우에는, R^{10} 및 R^{11} 이 나타내는 것으로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기 및 헥실렌기를 들 수 있으며, 바람직하게는 부틸렌기, 펜틸렌기 및 헥실렌기이다.
- [0125] 식 (5)에 있어서, R^{12} 및 R^{13} 이 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있는 경우에는, R^{12} 및 R^{13} 은, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하다. 또한, R^{12} 및 R^{13} 이 나타내는 것으로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 이소부틸기를 들 수 있으며, 바람직하게는 부틸기 및 이소부틸기이다. R^{12} 및 R^{13} 이 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있는 경우에는, R^{12} 및 R^{13} 이 나타내는 것으로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기 및 헥실렌기를 들 수 있으며, 바람직하게는 부틸렌기, 펜틸렌기 및 헥실렌기이다.
- [0126] 식 (5)에 있어서, R^{14} 는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기를 나타내는 것이 바람직하다. 또한, R^{14} 가 나타내는 것으로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기 및

헥실렌기를 들 수 있으며, 바람직하게는 에틸렌기, 프로필렌기 및 부틸렌기이다.

[0127] 식 (6)에 있어서, R¹⁵ 및 R¹⁶이 나타내는 것으로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 이소부틸기를 들 수 있으며, 바람직하게는 메틸기 및 에틸기이다.

[0128] 식 (7)에 있어서, R¹⁷은 합계 탄소수 4 내지 6의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하다. R¹⁸은 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하다. 또한, R¹⁷이 나타내는 것으로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 부틸렌기, 펜틸렌기 및 헥실렌기를 들 수 있으며, 바람직하게는 펜틸렌기 및 헥실렌기이다. R¹⁸이 나타내는 것으로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 이소부틸기를 들 수 있으며, 바람직하게는 메틸기 및 에틸기이다.

[0129] [변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법]

[0130] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물을 중합 개시제로서 사용하여, 적어도 공액 디엔 화합물을 중합하여 공액 디엔계 중합체를 얻는 중합 공정과, 해당 공액 디엔계 중합체를, 1 분자 중에 실릴기에 결합한 알콕시기를 4개 이상과 3급 아미노기를 갖는 변성제에 의해 변성시키는 변성 공정을 갖는, 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 의해 얻어진다. 변성 공액 디엔계 중합체를 구성하는 공액 디엔계 중합체는, 단일의 공액 디엔 화합물의 단독중합체, 서로 다른 종류의 공액 디엔 화합물의 중합체, 즉 공중합체, 또는 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물의 공중합체이다.

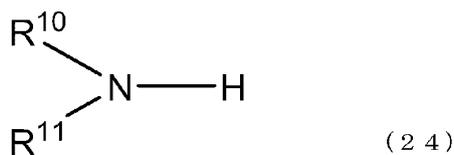
[0131] [중합 공정]

[0132] 본 실시 형태의 중합 공정은, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물의 존재하에, 적어도 공액 디엔 화합물을 중합하여 공액 디엔계 중합체를 얻는다.

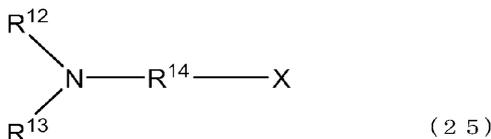
[0133] <중합 개시제>

[0134] 본 실시 형태의 중합 개시제는, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물, 또는 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 화합물 및 유기 리튬 화합물을 포함하는 중합 개시제계를 사용할 수 있다. 중합 개시제계는, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물을, 미리 소정의 반응기에서 조제해 두어도 되며, 후술하는 중합 또는 공중합을 행하기 위한 반응기 내에 공급하고, 중합 또는 공중합과 동시, 혹은 그 전에, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 화합물과 유기 리튬을 반응시켜도 된다.

[0135] 본 실시 형태의 중합 개시제계에 사용하는, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 화합물로서는, 하기 일반식 (24) 내지 (26) 중 어느 것으로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

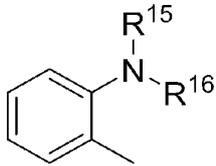


[0136] 식 (24) 중, R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. R¹⁰ 및 R¹¹은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹⁰ 및 R¹¹은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다.



[0138] 식 (25) 중, R¹² 및 R¹³은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. R¹² 및 R¹³은, 결합해서

인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹² 및 R¹³은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다. R¹⁴는, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 내지 20의 공액 디엔계 중합체를 나타낸다. X는, Cl 원자, Br 원자 또는 I 원자를 나타낸다.



(26)

[0140]

[0141]

식 (26) 중, R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. R¹⁵ 및 R¹⁶은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R¹⁵ 및 R¹⁶은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.

[0142]

식 (24)에 있어서, R¹⁰ 및 R¹¹이 나타내는 것으로서, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기, 시클로프로필기, 시클로헥실기, 3-페닐-1-프로필기, 이소부틸기, 데실기, 헵틸기 및 페닐기를 들 수 있다. 식 (24)로 표시되는 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 디메틸아민, 디에틸아민, 디부틸아민, 디프로필아민, 디헵틸아민, 디헥실아민, 디옥틸아민, 디-2-에틸헥실아민, 디데실아민, 에틸프로필아민, 에틸부틸아민, 에틸벤질아민 및 메틸페네틸아민을 들 수 있다. 식 (24)로 표시되는 화합물은, 이들로 한정되는 것이 아니며, 상기 조건을 만족시키면, 이들의 유사물을 포함한다. 식 (24)로 표시되는 화합물은, 후술하는 변성 공액 디엔계 중합체 조성물의 히스테리시스 손실 저감, 후술하는 변성 공액 디엔계 중합체의 불쾌취의 저감 관점, 및 후술하는 연쇄 이동 반응 제어의 관점에서, 디부틸아민 및 디헥실아민이 바람직하며, 보다 바람직하게는 디부틸아민이다.

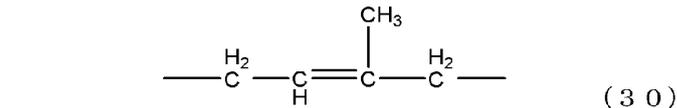
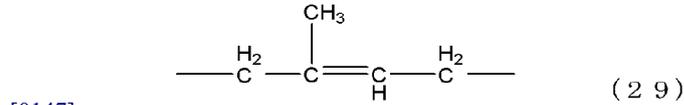
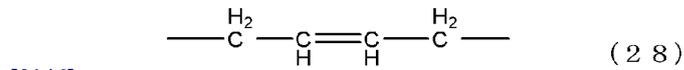
[0143]

R¹⁰ 및 R¹¹이 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있는 경우에, 식 (24)로 표시되는 화합물로서는, 피페리딘, 헥사메틸렌이민, 아자시클로옥탄, 1,3,3-트리메틸-6-아자비시클로[3.2.1]옥탄, 1,2,3,6-테트라히드로피리딘 및 3,5-디메틸피페리딘을 들 수 있다. 식 (24)로 표시되는 화합물은, 이들로 한정되는 것이 아니며, 상기 조건을 만족시키면, 이들의 유사물을 포함한다. 식 (24)로 표시되는 화합물은, 후술하는 변성 공액 디엔계 중합체 조성물의 히스테리시스 손실 저감, 후술하는 변성 공액 디엔계 중합체의 불쾌취의 저감 관점, 및 후술하는 연쇄 이동 반응 제어의 관점에서, 피페리딘, 헥사메틸렌이민, 아자시클로옥탄, 1,3,3-트리메틸-6-아자비시클로[3.2.1]옥탄 및 3,5-디메틸피페리딘이 바람직하고, 보다 바람직하게는 피페리딘, 헥사메틸렌이민 및 3,5-디메틸피페리딘이며, 더 바람직하게는 피페리딘이다.

[0144]

식 (25)에 있어서, 카본, 실리카 등의 무기 충전제와의 반응성 및 상호 작용성의 관점에서, R¹⁴는 탄소수 2 내지 16의 알킬기를 나타내는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 탄소수 3 내지 10의 알킬기를 나타내는 것이다. 식 (25)로 표시되는 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 3-클로로-디메틸프로판-1-아민, 3-클로로-디에틸프로판-1-아민, 3-클로로-디부틸프로판-1-아민, 3-클로로-디프로필프로판-1-아민, 3-클로로-디헵틸프로판-1-아민, 3-클로로-디헥실프로판-1-아민, 3-클로로프로필-에틸헥산-1-아민, 3-클로로-디데실프로판-1-아민, 3-클로로-에틸프로판-1-아민, 3-클로로-에틸부탄-1-아민, 3-클로로-에틸프로판-1-아민, 벤질-3-클로로-에틸프로판-1-아민, 3-클로로-에틸페네틸프로판-1-아민, 3-클로로-메틸페네틸프로판-1-아민, 1-(3-클로로프로필)피페리딘, 1-(3-클로로프로필)헥사메틸렌이민, 1-(3-클로로프로필)아자시클로옥탄, 6-(3-클로로프로필)-1,3,3-트리메틸-6-아자비시클로[3.2.1]옥탄, 1-(3-클로로프로필)-1,2,3,6-테트라히드로피리딘, 1-(3-브로모프로필)헥사메틸렌이민, 1-(3-요오도프로필)헥사메틸렌이민, 1-(3-클로로부틸)헥사메틸렌이민, 1-(3-클로로펜틸)헥사메틸렌이민, 1-(3-클로로헥실)헥사메틸렌이민 및 1-(3-클로로데실)헥사메틸렌이민을 들 수 있다. 식 (25)로 표시되는 화합물은, 이들로 한정되는 것이 아니며, 상기 조건을 만족시키면, 이들의 유사물을 포함한다. 식 (25)로 표시되는 화합물은, 카본, 실리카 등의 무기 충전제와의 반응성 및 상호 작용성의 관점에서, 3-클로로-디부틸프로판-1-아민 및 1-(3-클로로프로필)헥사메틸렌이민이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1-(3-클로로프로필)헥사메틸렌이민이다.

[0145] 식 (25)에 있어서, R¹⁴가 하기 식 (28) 내지 (30) 중 어느 것으로 표시되는 반복 단위를 갖는 공액 디엔계 중합체를 나타내는 경우는, X는 수소 원자를 나타낸다.

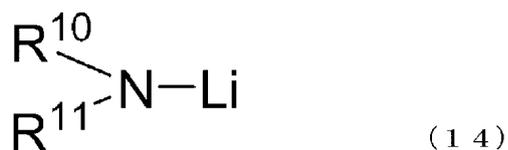


[0149] 상기의 X가 수소 원자를 나타내는 경우에, 식 (25)로 표시되는 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 N,N-디메틸-2-부테닐-1-아민, N,N-디에틸-2-부테닐-1-아민, N,N-디부틸-2-부테닐-1-아민, N,N-디프로필-2-부테닐-1-아민, N,N-디헵틸-2-부테닐-1-아민, N,N-디헥실-2-부테닐-1-아민, N,N-디옥틸-2-부테닐-1-아민, N,N-(디-2-에틸헥실)-2-부테닐-1-아민, N,N-디데실-2-부테닐-1-아민, N,N-에틸프로필-2-부테닐-1-아민, N,N-에틸부틸-2-부테닐-1-아민, N,N-에틸벤질-2-부테닐-1-아민, N,N-메틸페네틸-2-부테닐-1-아민, N,N-디메틸-2-메틸-2-부테닐-1-아민, N,N-디에틸-2-메틸-2-부테닐-1-아민, N,N-디부틸-2-메틸-2-부테닐-1-아민, N,N-디프로필-2-메틸-2-부테닐-1-아민, (N,N-디헵틸-2-메틸-2-부테닐-1-아민, N,N-디헥실-2-메틸-2-부테닐-1-아민, N,N-디메틸-3-메틸-2-부테닐-1-아민, N,N-디에틸-3-메틸-2-부테닐-1-아민, N,N-디부틸-3-메틸-2-부테닐-1-아민, N,N-디프로필-3-메틸-2-부테닐-1-아민, N,N-디헵틸-3-메틸-2-부테닐-1-아민, N,N-디헥실-3-메틸-2-부테닐-1-아민, 1-(2-부테닐)피페리딘, 1-(2-부테닐)헥사메틸렌이민, 1-(2-부테닐)아자시클로옥탄, 6-(2-부테닐)1,3,3-트리메틸-6-아자비시클로[3.2.1]옥탄, 1-(2-부테닐)-1,2,3,6-테트라히드로피리딘, (2-메틸-2-부테닐)헥사메틸렌이민 및 (3-메틸-2-부테닐)헥사메틸렌이민을 들 수 있다. 식 (25)로 표시되는 화합물은, 이들로 한정되는 것이 아니며, 상기 조건을 만족시키면, 이들의 유사물을 포함한다. 식 (25)로 표시되는 화합물은, 후술하는 변성 공액 디엔계 중합체 조성물의 히스테리시스 손실 저감의 관점에서, N,N-디부틸-2-부테닐-1-아민, 1-(2-부테닐)피페리딘 및 1-(2-부테닐)헥사메틸렌이민이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1-(2-부테닐)피페리딘 및 1-(2-부테닐)헥사메틸렌이민이며, 더 바람직하게는 1-(2-부테닐)피페리딘이다.

[0150] 중합 개시제에 있어서, 식 (26)으로 표시되는 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 N,N-디메틸-*o*-톨루이딘, N,N-디메틸-*m*-톨루이딘, N,N-디메틸-*p*-톨루이딘, N,N-디에틸-*o*-톨루이딘, N,N-디에틸-*m*-톨루이딘, N,N-디에틸-*p*-톨루이딘, N,N-디프로필-*o*-톨루이딘, N,N-디프로필-*m*-톨루이딘, N,N-디프로필-*p*-톨루이딘, N,N-디부틸-*o*-톨루이딘, N,N-디부틸-*m*-톨루이딘, N,N-디부틸-*p*-톨루이딘, *o*-피페리디노톨루엔, *p*-피페리디노톨루엔, *o*-피롤리디노톨루엔, *p*-피롤리디노톨루엔, N,N,N',N'-테트라메틸톨루일렌디아민, N,N,N',N'-테트라에틸톨루일렌디아민, N,N,N',N'-테트라프로필톨루일렌디아민, N,N-디메틸크실리딘, N,N-디에틸크실리딘, N,N-디프로필크실리딘, N,N-디메틸메시딘, N,N-디에틸메시딘, (N,N-디메틸아미노)톨루일페닐메틸아민, 1-(N,N-디메틸아미노)-2-메틸나프탈렌 및 1-(N,N-디메틸아미노)-2-메틸안트라센을 들 수 있다. 식 (26)으로 표시되는 화합물은, 이들로 한정되는 것이 아니며, 상기 조건을 만족시키면, 이들의 유사물을 포함한다. 식 (26)으로 표시되는 화합물은, 후술하는 변성 공액 디엔계 중합체 조성물의 히스테리시스 손실 저감의 관점에서, N,N-디메틸-*o*-톨루이딘이 바람직하다.

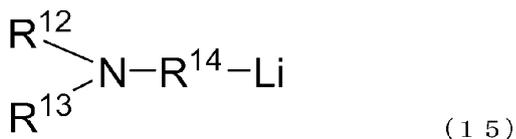
[0151] 유기 리튬 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 *n*-부틸리튬, *sec*-부틸리튬, *tert*-부틸리튬, *n*-프로필리튬 및 *iso*-프로필리튬을 들 수 있다.

[0152] 본 실시 형태의 유기 리튬 화합물은, 변성률 향상과 연비 절약 성능 향상의 관점에서, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖고, 음이온 중합의 중합 개시제로서 사용하는 것이 가능한 것이며, 하기 일반식 (14) 내지 (17) 중 어느 것으로 표시되는 유기 리튬 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.



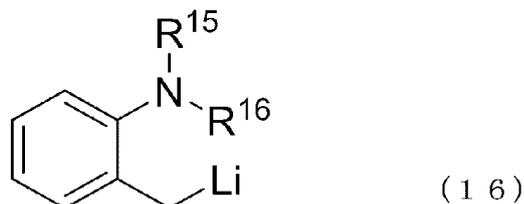
[0153]

[0154] 식 (14) 중, R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. R^{10} 및 R^{11} 은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R^{10} 및 R^{11} 은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다.



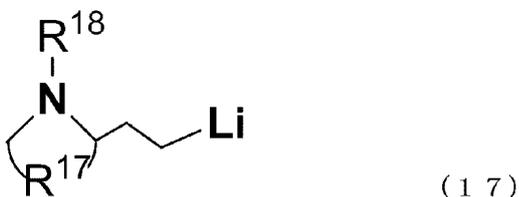
[0155]

[0156] 식 (15) 중, R^{12} 및 R^{13} 은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. R^{12} 및 R^{13} 은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R^{12} 및 R^{13} 은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다. R^{14} 는, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 내지 20의 공액 디엔계 중합체를 나타낸다.



[0157]

[0158] 식 (16) 중, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. R^{15} 및 R^{16} 은, 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있어도 되며, 그 경우의 R^{15} 및 R^{16} 은, 탄소수 5 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.



[0159]

[0160] 식 (17) 중, R^{17} 은, 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고, 합계의 탄소수가 2 내지 12인 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 불포화 결합 또는 분지 구조를 갖고 있어도 된다. R^{18} 은, 탄소수 1 내지 12의 알킬기를 나타내고, 그의 일부분에 분지 구조를 갖고 있어도 된다.

[0161]

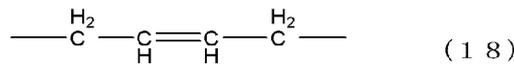
식 (14)에 있어서, R^{10} 및 R^{11} 이 나타내는 것으로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기, 벤질기, 시클로프로필기, 시클로헥실기, 3-페닐-1-프로필기, 이소부틸기, 데실기, 헵틸기 및 페닐기를 들 수 있다. R^{10} 및 R^{11} 은, 이들로 한정되는 것이 아니며, 상기 조건을 만족시키면, 이들의 유사물을 포함한다. 용매에

대한 가용성, 후술하는 변성 공액 디엔계 중합체 조성물의 히스테리시스 손실 저감의 관점, 및 후술하는 연쇄 이동 반응 제어의 관점에서, 부틸기 및 헥실기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 부틸기이다.

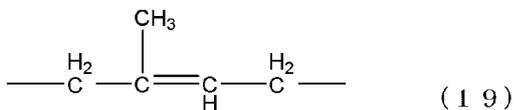
[0162] 식 (14)로 표시되는 유기 리튬 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 에틸프로필아미노리튬, 에틸부틸아미노리튬, 에틸벤질아미노리튬, 디부틸아미노리튬 및 디헥실아미노리튬을 들 수 있으며, 이들 중에서는, 디부틸아미노리튬 및 디헥실아미노리튬이 바람직하고, 디부틸아미노리튬이 보다 바람직하다.

[0163] 식 (14)에 있어서, R¹⁰ 및 R¹¹이 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있는 경우에, 식 (14)로 표시되는 유기 리튬 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 피페리디노리튬, 헥사메틸렌이미노리튬, 리튬아자시클로옥탄, 리튬-1,3,3-트리메틸-6-아자비시클로[3.2.1]옥탄, 1,2,3,6-테트라히드로피리디노리튬 및 3,5-디메틸피페리디노리튬을 들 수 있다. 유기 리튬 화합물은, 이들로 한정되는 것이 아니며, 상기 조건을 만족시키면, 이들의 유사물을 포함한다. 중합 개시제의 용매에 대한 가용성, 후술하는 변성 공액 디엔계 중합체의 불쾌취의 저감 관점, 및 연쇄 이동 반응의 억제 관점에서, 피페리디노리튬, 헥사메틸렌이미노리튬, 리튬아자시클로옥탄 및 리튬-1,3,3-트리메틸-6-아자비시클로[3.2.1]옥탄이 바람직하고, 보다 바람직하게는 피페리디노리튬, 헥사메틸렌이미노리튬 및 3,5-디메틸피페리디노리튬이며, 더 바람직하게는 피페리디노리튬이다.

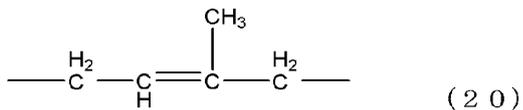
[0164] 식 (15)에 있어서, R¹⁴는, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 탄소수 1 내지 20의 공액 디엔계 중합체를 나타낸다. 해당 공액 디엔계 중합체는, 하기 식 (18) 내지 (20) 중 어느 것으로 표시되는 반복 단위를 갖는 공액 디엔계 중합체를 나타내는 것이 바람직하다.



[0165]



[0166]



[0167]

[0168] 식 (15)에 있어서, R¹⁴가 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타내는 경우, 카본, 실리카 등의 무기 충전제와의 반응성 및 상호 작용성의 관점에서, R¹⁴는 탄소수 2 내지 16의 알킬렌기를 나타내는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 3 내지 10의 알킬렌기를 나타내는 것이다. 또한, R¹⁴가 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타내는 경우, 식 (15)로 표시되는 유기 리튬 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 (3-(디메틸아미노)-프로필)리튬, (3-(디에틸아미노)-프로필)리튬, (3-(디프로필아미노)-프로필)리튬, (3-(디부틸아미노)-프로필)리튬, (3-(디펜틸아미노)-프로필)리튬, (3-(디헥실아미노)-프로필)리튬, (3-(디옥틸아미노)-프로필)리튬, (3-(에틸헥실아미노)-프로필)리튬, (3-(디데실아미노)-프로필)리튬, (3-(에틸프로필아미노)-프로필)리튬, (3-(에틸부틸아미노)-프로필)리튬, (3-(에틸벤질아미노)-프로필)리튬, (3-(메틸페네틸아미노)-프로필)리튬, (4-(디부틸아미노)-부틸)리튬, (5-(디부틸아미노)-펜틸)리튬, (6-(디부틸아미노)-헥실)리튬, (10-(디부틸아미노)-데실)리튬을 들 수 있다. 유기 리튬 화합물은, 이들로 한정되는 것이 아니며, 상기 조건을 만족시키면, 이들의 유사물을 포함한다. 카본, 실리카 등의 무기 충전제와의 반응성 및 상호 작용성의 관점에서, (3-(디부틸아미노)-프로필)리튬이 보다 바람직하다.

[0169] 식 (15)에 있어서, R¹⁴가 식 (18) 내지 (20) 중 어느 것으로 표시되는 반복 단위를 갖는 공액 디엔계 중합체를 나타내는 경우, 식 (15)로 표시되는 유기 리튬 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 (4-(디메틸아미노)-2-부테닐)리튬, (4-(디에틸아미노)-2-부테닐)리튬, (4-(디부틸아미노)-2-부테닐)리튬, (4-(디프로필아미노)-2-부테닐)리튬, (4-(디헥틸아미노)-2-부테닐)리튬, (4-(디헥실아미노)-2-부테닐)리튬, (4-(디옥틸

아미노)-2-부테닐)리튬, (4-(디-2-에틸헥실아미노)-2-부테닐)리튬, (4-(디데실아미노)-2-부테닐)리튬, (4-(에틸프로필아미노)-2-부테닐)리튬, (4-(에틸부틸아미노)-2-부테닐)리튬, (4-(에틸벤질아미노)-2-부테닐)리튬, (4-(메틸페네틸아미노)-2-부테닐)리튬, (4-(디메틸아미노)-2-메틸-2-부테닐)리튬, (4-(디에틸아미노)-2-메틸-2-부테닐)리튬, (4-(디부틸아미노)-2-메틸-2-부테닐)리튬, (4-(디프로필아미노)-2-메틸-2-부테닐)리튬, (4-(디헥틸아미노)-2-메틸-2-부테닐)리튬, (4-(디헥실아미노)-2-메틸-2-부테닐)리튬, (4-(디메틸아미노)-3-메틸-2-부테닐)리튬, (4-(디에틸아미노)-3-메틸-2-부테닐)리튬, (4-(디부틸아미노)-3-메틸-2-부테닐)리튬, (4-(디프로필아미노)-3-메틸-2-부테닐)리튬, (4-(디헥틸아미노)-3-메틸-2-부테닐)리튬 및 (4-(디헥실아미노)-3-메틸-2-부테닐)리튬을 들 수 있다. 유기 리튬 화합물은, 이들로 한정되는 것이 아니며, 상기 조건을 만족시키면, 이들의 유사물을 포함한다. 개시제로서의 반응성의 관점, 및 후술하는 연쇄 이동 반응 제어의 관점에서, 4-(디메틸아미노)-2-부테닐)리튬, (4-(디에틸아미노)-2-부테닐)리튬 및 (4-(디부틸아미노)-2-부테닐)리튬이 바람직하고, 보다 바람직하게는 (4-(디부틸아미노)-2-부테닐)리튬이다.

[0170] 식 (15)에 있어서, R^{12} 및 R^{13} 이 결합해서 인접한 질소 원자와 함께 환상 구조를 형성하고 있는 경우에, 식 (15)로 표시되는 유기 리튬 화합물로서는, (3-(피페리디닐)프로필)리튬, (3-(헥사메틸렌이미닐)프로필)리튬, (3-(헵타메틸렌이미닐)프로필)리튬, (3-(옥타메틸렌이미닐)프로필)리튬, (3-(1,3,3-트리메틸-6-아자비시클로[3.2.1]옥타닐)프로필)리튬, (3-(1,2,3,6-테트라히드로피리디닐)프로필)리튬, (2-(헥사메틸렌이미닐)에틸)리튬, (4-(헥사메틸렌이미닐)부틸)리튬, (5-(헥사메틸렌이미닐)펜틸)리튬, (6-(헥사메틸렌이미닐)헥실)리튬, (10-(헥사메틸렌이미닐)데실)리튬, (4-(피페리디닐)-2-부테닐)리튬, (4-(헥사메틸렌이미닐)-2-부테닐)리튬, (4-(헵타메틸렌이미닐)-2-부테닐)리튬, (4-(옥타메틸렌이미닐)-2-부테닐)리튬, (4-(1,3,3-트리메틸-6-아자비시클로[3.2.1]옥타닐)-2-부테닐)리튬, (4-(1,2,3,6-테트라히드로피리디닐)-2-부테닐)리튬, (4-(헥사메틸렌이미닐)-2-메틸-2-부테닐)리튬 및 (4-(헥사메틸렌이미닐)-3-메틸-2-부테닐)리튬을 들 수 있다. 유기 리튬 화합물은, 이들로 한정되는 것이 아니며, 상기 조건을 만족시키면, 이들의 유사물을 포함한다. 카본, 실리카 등의 무기 충전제와의 반응성 및 상호 작용성의 관점, 및 후술하는 연쇄 이동 반응 제어의 관점에서, (3-(피페리디닐)프로필)리튬, (3-(헥사메틸렌이미닐)프로필)리튬, (3-(1,2,3,6-테트라히드로피리디닐)프로필)리튬, (4-(피페리디닐)-2-부테닐)리튬, (4-(헥사메틸렌이미닐)-2-부테닐)리튬이 바람직하고, 보다 바람직하게는 (3-(헥사메틸렌이미닐)프로필)리튬, (4-(피페리디닐)-2-부테닐)리튬 및 (4-(헥사메틸렌이미닐)-2-부테닐)리튬이 바람직하며, 보다 바람직하게는 (4-(피페리디닐)-2-부테닐)리튬이다.

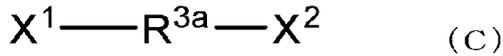
[0171] 식 (16)으로 표시되는 유기 리튬 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 N,N-디메틸-o-톨루이디노리튬, N,N-디메틸-m-톨루이디노리튬, N,N-디메틸-p-톨루이디노리튬, N,N-디에틸-o-톨루이디노리튬, N,N-디에틸-m-톨루이디노리튬, N,N-디에틸-p-톨루이디노리튬, N,N-디프로필-o-톨루이디노리튬, N,N-디프로필-m-톨루이디노리튬, N,N-디프로필-p-톨루이디노리튬, N,N-디부틸-o-톨루이디노리튬, N,N-디부틸-m-톨루이디노리튬, N,N-디부틸-p-톨루이디노리튬, o-피페리디노톨루에노리튬, p-피페리디노톨루에노리튬, o-피롤리디노톨루에노리튬, p-피롤리디노톨루엔, N,N,N',N'-테트라메틸톨루일렌디아미노리튬, N,N,N',N'-테트라에틸톨루일렌디아미노리튬, N,N,N',N'-테트라프로필톨루일렌디아미노리튬, N,N-디메틸크실리디노리튬, N,N-디에틸크실리디노리튬, N,N-디프로필크실리디노리튬, N,N-디메틸메시디노리튬, N,N-디에틸메시디노리튬, (N,N-디메틸아미노)톨루일페닐메틸아미노리튬, 1-(N,N-디메틸아미노)-2-메틸나프탈레노리튬 및 1-(N,N-디메틸아미노)-2-메틸안트라세노리튬을 들 수 있다. 유기 리튬 화합물은, 이들로 한정되는 것이 아니며, 상기 조건을 만족시키면, 이들의 유사물을 포함한다. 중합 활성의 관점에서, N,N-디메틸-o-톨루이디노리튬이 보다 바람직하다.

[0172] 식 (17)로 표시되는 유기 리튬 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 2-(2-메틸피페리디닐)-1-에틸리튬(예를 들어, FMC사 제조의 상품명 「AI-250」)을 들 수 있다. 유기 리튬 화합물은, 이들로 한정되는 것이 아니며, 상기 조건을 만족시키면, 이들의 유사물을 포함한다.

[0173] 중합 공정 전에, 미리 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물을 조제해 두어도 되며, 그 방법은 기지의 모든 방법에 의해 조제된다. 식 (14)로 표시되는, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물은, 예를 들어 식 (24)로 표시되는 화합물과 유기 리튬 화합물을, 탄화수소 용매 중에서 반응시킴으로써 얻어진다. 상기의 탄화수소 용매로서는, 헥산, 시클로헥산, 벤젠 등의 적절한 용매를 선택하면 된다. 반응 온도는 0°C 이상 80°C 이하가 바람직하고, 생산성의 관점에서 5.0°C 이상 70°C 이하가 바람직하며, 7.0°C 이상 50°C 이하가 더 바람직하다.

[0174] 식 (15)로 표시되는, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물은, R^{14} 가 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타내는 경우, 예를 들어 식 (25)로 표시되는 화합물과 유기 리튬 화합물을 탄화수소 용매 중에서

반응시켜 리튬 아마이드 화합물을 조제하고, 이것에 하기 식 (C)로 표시되는, 디할로젠화 알킬을 반응시키고, 또한 유기 리튬 화합물을 반응시킴으로써 얻어진다.



- [0175]
- [0176] 식 (C) 중, X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로, I 원자, Br 원자 또는 Cl 원자를 나타내고, R^{3a} 는, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를, 바람직하게는 탄소수 2 내지 16의 알킬렌기, 보다 바람직하게는 탄소수 3 내지 10의 알킬렌기를 나타낸다.
- [0177] 식 (C)로 표시되는 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 1-브로모-3-클로로프로판, 1-브로모-4-클로로부탄, 1-브로모-5-클로로펜탄, 1-브로모-6-클로로헥산, 1-브로모-10-클로로데칸, 1-브로모-3-요오도프로판, 1-브로모-4-요오도부탄, 1-브로모-5-요오도펜탄, 1-브로모-6-요오도헥산, 1-브로모-10-요오도데칸, 1-클로로-3-요오도프로판, 1-클로로-4-요오도부탄, 1-클로로-5-요오도펜탄, 1-클로로-6-요오도헥산 및 1-클로로-10-요오도데칸을 들 수 있다. 식 (C)로 표시되는 화합물은, 반응성 및 안전성의 관점에서, 1-브로모-3-클로로프로판, 1-브로모-4-클로로부탄, 1-브로모-5-클로로펜탄, 1-브로모-6-클로로헥산, 및 1-브로모-10-클로로데칸이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1-브로모-3-클로로프로판, 1-브로모-4-클로로부탄 및 1-브로모-6-클로로헥산이다.
- [0178] 식 (25)로 표시되는 화합물, 유기 리튬 화합물 및 탄화수소 용매를 사용하여, 리튬 아마이드 화합물을 제조할 때의 반응 온도는 전술한 바와 같다. 리튬 아마이드 화합물에 식 (C)로 표시되는 화합물을 반응시킬 때의 반응 온도는 -78℃ 이상 70℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -50℃ 이상 50℃ 이하이다. 그 후, 얻어진 화합물에 유기 리튬 화합물을 반응시킬 때의 반응 온도는 -78℃ 이상 70℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -50℃ 이상 50℃ 이하이다.
- [0179] 식 (26)으로 표시되는 화합물, 유기 리튬 화합물 및 탄화수소 용매를 사용하여, 리튬 아마이드 화합물을 제조할 때의 반응 온도는 전술한 바와 같다. 리튬 아마이드 화합물에 식 (C)로 표시되는 화합물을 반응시킬 때의 반응 온도는 -78℃ 이상 70℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -50℃ 이상 50℃ 이하이다. 그 후, 얻어진 화합물에 유기 리튬 화합물을 반응시킬 때의 반응 온도는 -78℃ 이상 70℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -50℃ 이상 50℃ 이하이다.
- [0180] 식 (15)로 표시되는, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물은, R^{14} 가 식 (18) 내지 (20) 중 어느 것으로 표시되는 반복 단위를 갖는 공액 디엔계 중합체를 나타내는 경우, 이하의 스텝 (I) 내지 (IV)로 합성된다.
- [0181] (I) 식 (25)로 표시되는 화합물과 유기 리튬 화합물을 탄화수소 용매 중에서 반응시켜, 리튬 아마이드 화합물을 합성한다.
- [0182] (II) 탄화수소 용매 중, 얻어진 리튬 아마이드 화합물과, 부타디엔 또는 이소프렌을 반응시킨다.
- [0183] (III) 알코올을 첨가해서 리튬을 실활시키고, 얻어진 생성물을 감압 증류한다.
- [0184] (IV) 증류하여 얻어진 생성물과 유기 리튬 화합물을 탄화수소 용매 중에서 반응시킨다.
- [0185] 식 (25)로 표시되는 화합물, 유기 리튬 화합물 및 탄화수소 용매를 사용해서 리튬 아마이드를 조제하는, 스텝 (I)의 반응 온도는 전술한 바와 같다. 상기의 알코올은 일반적인 것을 사용할 수 있지만, 저분자량의 것이 바람직하고, 예를 들어 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올이 바람직하며, 보다 바람직하게는 에탄올이다. 스텝 (IV)의 반응 온도는, 바람직하게는 0℃ 이상 80℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 10℃ 이상 70℃ 이하이다.
- [0186] <극성 화합물>
- [0187] 상기 유기 리튬 화합물의 조제 시에는, 계 내에 극성 화합물을 첨가해도 된다. 생성의 촉진 및 탄화수소 용매로의 가용화가 도모되는 경향이 있다. 극성 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 3급 모노아민, 3급 디아민, 쇠상 에테르 및 환상 에테르를 들 수 있다.
- [0188] 3급 모노아민으로서, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 트리메틸아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 1,1-디메톡시트리메틸아민, 1,1-디에톡시트리메틸아민, 1,1-디에톡시트리메틸아민, N,N-디메틸포름아미드디

이소프로필아세탈 및 N,N-디메틸포름아미드디시클로헥실아세탈을 들 수 있다.

- [0189] 3급 디아민으로서, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 N,N,N',N'-테트라메틸디아미노메탄, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸프로판디아민, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노부탄, N,N,N',N'-테트라메틸디아미노펜탄, N,N,N',N'-테트라메틸헥산디아민, 디피페리디노펜탄 및 디피페리디노에탄을 들 수 있다.
- [0190] 쇠상 에테르로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 디메틸에테르, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌디메틸에테르를 들 수 있다.
- [0191] 환상 에테르로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 테트라히드로푸란, 비스(2-옥솔라닐)에탄, 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판, 1,1-비스(2-옥솔라닐)에탄, 2,2-비스(2-옥솔라닐)부탄, 2,2-비스(5-메틸-2-옥솔라닐)프로판 및 2,2-비스(3,4,5-트리메틸-2-옥솔라닐)프로판을 들 수 있다.
- [0192] 극성 화합물 중에서도, 3급 모노아민인 트리메틸아민, 트리에틸아민; 3급 디아민인 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민; 환상 에테르인 테트라히드로푸란 및 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판이 바람직하다. 극성 화합물은, 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0193] 본 실시 형태의 유기 리튬 화합물을 조제할 때 극성 화합물을 첨가하는 경우에는, 조제할 때 사용되는 용매에 대해서 30질량ppm 이상 50000질량ppm의 범위 내에서 첨가하는 것이 바람직하고, 200질량ppm 이상 20000질량ppm 이하의 범위 내에서 첨가하는 것이 보다 바람직하다. 반응 촉진 및 용매로의 가용화의 효과를 충분히 발현하기 위해서는, 30질량ppm 이상의 첨가가 바람직하고, 후의 중합 공정에서의 마이크로 구조 조정의 자유도를 확보하는 것, 및 중합 후의 용매를 회수하고, 정제하는 공정에서의 중합 용매와의 분리를 고려하면, 50000질량ppm 이하로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0194] 변성 전의 공액 디엔계 중합체는, 전술한 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물, 또는 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 화합물 및 유기 리튬 화합물을 포함하는 중합 개시체계를 사용하여, 공액 디엔 화합물을 사용하여 중합하거나, 또는 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물을 공중합함으로써 얻어진다.
- [0195] 중합 공정에 있어서, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물을, 미리 소정의 반응기에서 조제해 두고, 공액 디엔 화합물의 중합, 또는 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물과의 공중합을 행하는 반응기에 공급해서 중합 반응을 행해도 되고, 전술한 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 화합물과 유기 리튬 화합물을 스테틱 믹서 또는 인라인 믹서를 사용해서 혼합해서 조제해도 된다. 중합 개시체계는, 전술한 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물을 사용하는 경우에는, 1종뿐만 아니라 2종 이상의 혼합물이어도 된다.
- [0196] 변성 전의 공액 디엔계 중합체는, 전술한 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 화합물 및 유기 리튬 화합물을 포함하는 중합 개시체계를 사용하여, 공액 디엔 화합물을 사용해서 중합하거나, 또는 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물을 공중합하는 중합 공정에 의해 얻어진다.
- [0197] 본 실시 형태의 중합 공정은, 배치식, 연속식의 어느 중합 방식으로 중합해도 되지만, 고변성률, 고분자량, 및 고분자의 공액 디엔계 중합체를 안정적으로 생산하는 관점에서, 연속식으로 중합하는 것이 바람직하고, 1개의 반응기 또는 2개 이상의 연결된 반응기에서 연속식으로 중합하는 것이 보다 바람직하다. 이때, 변성률을 75질량% 이상, MSR을 0.45 이하로 하기 위해서는, 중합 온도를 45℃ 이상 80℃ 이하, 또한 솔리드 콘텐츠를 16.0질량% 이하로 하고, 또한 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물의 농도를, 탄화수소 용매의 용적에 대해서, 0.010mol/L 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 변성률을 78질량% 이상, MSR을 0.45 이하로 하기 위해서는, 중합 온도를 50℃ 이상 80℃ 이하의 범위로 제어하고, 또한 솔리드 콘텐츠를 16.0질량% 이하로 하고, 또한 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물의 농도를, 탄화수소 용매의 용적에 대해서, 0.010mol/L 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 변성률을 80질량% 이상, MSR을 0.44 이하로 하기 위해서는, 중합 온도를 50℃ 이상 80℃ 이하의 범위로 제어하고, 또한 솔리드 콘텐츠를 16.0질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물의 농도를, 탄화수소 용매의 용적에 대해서, 0.0010mol/L 이하로 하는 것도 바람직하다. 또한, 변성률을 85질량% 이상, MSR을 0.43 이하로 하기 위해서는, 중합 온도를 50℃ 이상 78℃ 이하의 범위로 제어하고, 또한 솔리드 콘텐츠를 16.0질량% 이하, 또한 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물의 농도를 탄화수소 용매의 용적에 대해서, 0.0010mol/L 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 변성률을 88질량% 이상, MSR을 0.42 이하로 하기 위해서는, 중합 온도를 55℃ 이상 76℃ 이하, 또한 솔리드 콘텐츠를 15.0질량% 이하, 또한 분자 내에 적어도 1개의

질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물의 농도를 탄화수소 용매에 대해서 0.0008mol/L 이하로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 후술하는 연쇄 이동 반응을 적절하게 제어하고, 변성률을 90질량% 이상, MSR을 0.40 이하, 즉 고변성률, 고분자량, 및 고분자를 달성하는 관점에서, 연속식의 중합이며, 중합 온도가 60℃ 이상 72℃ 이하이고, 솔리드 콘텐트가 14.0질량% 이하이며, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물이 연속적으로 첨가되고, 유기 리튬 화합물의 농도를 탄화수소 용매에 대해서 0.00070mol/L 이하로 하는 것이다.

[0198] 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물의 중합 프로세스는, 연속식이어도 배치식이어도 되지만, 생산 효율의 관점에서는, 공액 디엔 화합물을 포함하는 단량체와, 개시제를 중합조에 연속적으로 공급하고, 연속적으로 중합하는 연속식이 바람직하다. 연속식의 경우, 중합에 사용되는 단량체, 용매, 개시제는 각각 다른 중합조에 피드해도 되고, 교반기를 구비한 혼합조를 사용하는 방법, 배관 내에서 스태틱 믹서나 라인 믹서를 사용해서 연속적으로 혼합하는 방법이어도 된다.

[0199] 유기 리튬 화합물의 안정성의 관점에서, 중합에 사용되는 단량체 및 개시제는, 탄화수소 용매로 희석되어 있는 것이 바람직하다. 단량체에 대해서는, 후술하는 솔리드 콘텐트가 16질량% 이하인 것이 바람직하다. 개시제가 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물의 경우에는, 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물의 농도를 탄화수소 용매에 대해서 0.010mol/L 이하인 것이 바람직하고, 0.0010mol/L 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.0008mol/L 이하인 것이 보다 더 바람직하며, 하한은 특별히 제한되지 않지만, 0.000001mol/L 이상인 것이 바람직하다.

[0200] 중합 공정에 있어서, 고분자량 중합체의 안정 생산의 관점에서, 중합 방식이 연속식이며, 또한 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물의 농도가 탄화수소 용매의 용적에 대해서 0.010mol/L 이하인 것이 바람직하고, 0.0010mol/L 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.0008mol/L 이하인 것이 보다 더 바람직하며, 하한은 특별히 제한되지 않지만 0.000001mol/L 이상인 것이 바람직하다.

[0201] 본 실시 형태의 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자를 갖는 화합물 및 유기 리튬 화합물을 포함하는 중합 개시체계를 사용하여, 공액 디엔계 중합체가 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물의 공중합체가 되는 중합을 행하는 경우에는, Makromol. chem 186. 1335-1350(1985)에 기재되어 있는 바와 같이, 중합 개시체계의 분자 내에 적어도 1개의 질소 원자의 영향에 의해, 연쇄 이동 반응이 촉진되는 점에서, 리빙 말단 활성 말단이 실행하는 경향이 있으며, 변성률을 높이기 위해서는, 특정한 제조 조건이 필요해지는 경향이 있다. 전술한 바와 같이, 예를 들어 중합 온도가 높아지면, 연쇄 이동 속도 또는 연쇄 이동률이 높아지고, 얻어지는 중합체의 수 평균 분자량은 감소하고, 분자도는 증가하며, 분자량 분포는 넓어지게 되어, 방향족 비닐 단위가 30 이상 연쇄하고 있는 블록 부분이 저하 또는 없어지는 경향이 있기 때문에, MSR이 감소되는 경향이 있다. 그러나, 리빙 활성 말단의 실행이 촉진된다고 추정되어, 제조 조건을 제어하지 않는 경우에는, 변성률은 저하되어 버리는 경향이 있다. 또한, 배치식과 연속식 각각의 중합법에서는, 연속식의 중합법이 보다 연쇄 이동 반응을 진행시키는 경향이 있다.

[0202] 중합 온도는, 음이온 중합이 진행되며, 연쇄 이동 반응이 제어되고, 방향족 비닐 화합물 단위가 30 이상 연쇄하고 있는 블록의 수가 적거나 또는 없는 범위이면, 특별히 한정되지 않지만, 생산성의 관점에서, 45℃ 이상인 것이 바람직하며, 연쇄 이동 반응을 제어하고, 중합 종료 후의 활성 말단에 대한 변성제의 반응량을 충분히 확보하는 관점에서, 80℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 방향족 비닐 단위가 30 이상 연쇄하고 있는 블록의 수가 적다고 하는 관점에서, 50℃ 이상 78℃ 이하가 더 바람직하며, 60℃ 이상 75℃ 이하가 보다 더 바람직하다.

[0203] 중합 공정에 있어서, 전술한 연쇄 이동 반응 제어의 관점에서, 공액 디엔계 화합물 및 방향족 비닐 화합물, 및 용제의 총 질량에 대해서, 공액 디엔계 화합물 및 방향족 비닐 화합물류 등의 함유량인 솔리드 콘텐트(「단량체 농도」라고도 함)가, 16질량% 이하인 쪽이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15질량% 이하이며, 더 바람직하게는 14% 질량 이하이다. 또한, 솔리드 콘텐트의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 5.0질량% 이상인 것이 바람직하다.

[0204] 중합 공정에 있어서, 연쇄 이동 반응 제어 및 활성 말단 실행 억제에의 관점에서, 중합 방식이 연속식이며, 중합 온도가 45℃ 이상 80℃ 이하이고, 또한 솔리드 콘텐트가 16질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0205] <공액 디엔계 중합체>

[0206] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체는, 탄화수소 용매 중에서, 적어도 공액 디엔 화합물을 중합해서 얻어지고, 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물을 공중합해서 얻어도 된다. 공액 디엔계 중합체는, 분자 내에 적어도

1개의 질소 원자를 갖는 유기 리튬 화합물을 중합 개시제로 하고, 연속 중합법을 이용한 음이온 중합 반응에 의해 성장시켜 얻어지는 것이 바람직하다. 특히, 공액 디엔계 중합체는, 리빙 음이온 중합에 의한 성장 반응에 의해 얻어지는 활성 말단을 갖는 중합체인 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 고변성물의 변성 공액 디엔계 중합체를 얻을 수 있다.

[0207] <공액 디엔 화합물>

[0208] 공액 디엔 화합물로서는, 중합 가능한 단량체인 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-헵타디엔 및 1,3-헥사디엔을 들 수 있다. 이들 중에서도, 공업적 입수의 용이성 관점에서, 1,3-부타디엔 및 이소프렌이 바람직하다. 이들은 1종 뿐만 아니라 2종 이상을 병용해도 된다.

[0209] <방향족 비닐 화합물>

[0210] 방향족 비닐 화합물로서는, 공액 디엔 화합물과 공중합 가능한 단량체인 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 1종뿐만 아니라 2종 이상을 병용해도 된다.

[0211] <용매>

[0212] 중합 공정은, 용매 중에서 중합하는 것이 바람직하다. 용매로서는, 예를 들어 포화 탄화수소, 방향족 탄화수소 등의 탄화수소계 용매를 들 수 있다. 구체적인 탄화수소계 용매로서, 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.

[0213] 공액 디엔 화합물, 방향족 비닐 화합물 및 중합 용매는, 각각 단독으로, 또는 이들의 혼합액을, 미리 중합 반응에 제공하기 전에, 불순물인 알렌류 및 아세틸렌류를, 유기 금속 화합물을 반응시켜 처리해 둘 수도 있다. 이에 의해, 불순물에 의한 중합의 저해를 방지할 수 있어, 중합체의 활성 말단량이 고농도가 되어, 보다 날카로운 분자량 분포(Mw/Mn)를 달성할 수 있고, 나아가 높은 변성률이 달성되는 경향이 있기 때문에, 바람직하다.

[0214] 공액 디엔계 중합체의 중합 반응에 있어서는, 극성 화합물을 첨가해도 된다. 방향족 비닐 화합물을 공액 디엔 화합물과 랜덤하게 공중합시킬 수 있어, 공액 디엔부의 마이크로 구조를 제어하기 위한 비닐화제로서도 사용할 수 있는 경향이 있다. 또한, 중합 속도의 개선 등에도 효과가 있다.

[0215] 극성 화합물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디메톡시벤젠, 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판 등의 에테르류; 테트라메틸에틸렌디아민, 디피페리디노에탄, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 피리딘, 퀴놀리딘 등의 제3급 아민 화합물; 칼륨-t-아밀레이트, 칼륨-t-부틸레이트, 나트륨-t-부틸레이트, 나트륨아밀레이트 등의 알칼리 금속 알콕사이드 화합물; 트리페닐포스핀 등의 포스핀 화합물을 들 수 있다. 이들 극성 화합물은, 각각 단독으로 사용해도 되며 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0216] 극성 화합물의 사용량은, 특별히 한정되지 않으며, 목적 등에 따라서 선택할 수 있지만, 중합 개시제 1몰에 대해서, 0.01몰 이상 100몰 이하인 것이 바람직하다. 이와 같은 극성 화합물(비닐화제)은 중합체 공액 디엔 부분의 마이크로 구조의 조절제로서, 원하는 비닐 결합량에 따라서, 적량 사용할 수 있다. 대부분의 극성 화합물은, 동시에 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물과의 공중합에 있어서 유효한 랜덤화 효과를 갖고, 방향족 비닐 화합물의 분포 조정이나 스티렌 블록량의 조절제로서 사용할 수 있는 경향이 있다. 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물을 랜덤화하는 방법으로서, 예를 들어, 일본 특허공개 (소)59-140211호 공보에 기재되어 있는 바와 같은, 공중합 도중에 1,3-부타디엔의 일부를 단독적으로 첨가하는 방법을 이용해도 된다.

[0217] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체 중의 결합 공액 디엔량은, 특별히 한정되지 않지만, 50질량% 이상 100질량% 이하인 것이 바람직하고, 60질량% 이상 80질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체 중의 결합 방향족 비닐량은, 특별히 한정되지 않지만, 0질량% 이상 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 20질량% 이상 40질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 결합 공액 디엔량 및 결합 방향족 비닐량이 상기 범위이면, 저히스테리시스 손실성과 웨트 스킴 저항성의 균형이 더 우수하고, 내마모성 및 파괴 강도도 보다 만족스러운 가황물을 얻을 수 있는 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 준해서 측정한다.

- [0218] 공액 디엔 결합 단위 중의 비닐 결합량은, 특별히 한정되지 않지만, 10몰% 이상 75몰% 이하인 것이 바람직하고, 25몰% 이상 65몰% 이하인 것이 보다 바람직하다. 비닐 결합량이 상기 범위이면, 저히스테리시스 손실성과 웨트 스킴 저항성의 균형이 더 우수하고, 내마모성 및 파괴 강도도 보다 만족스러운 가황물을 얻을 수 있는 경향이 있다. 여기서, 변성 공액 디엔계 중합체가 부타디엔과 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.
- [0219] 공액 디엔계 중합체는, 랜덤 공중합체여도, 블록 공중합체여도 된다. 랜덤 공중합체로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 부타디엔-이소프렌 랜덤 공중합체, 부타디엔-스티렌 랜덤 공중합체, 이소프렌-스티렌 랜덤 공중합체, 부타디엔-이소프렌-스티렌 랜덤 공중합체를 들 수 있다. 공중합체 쇄 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, 균일해도 되고, 분포가 있어도 된다.
- [0220] 블록 공중합체로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 블록이 2개로 이루어지는 2형 블록 공중합체, 3개로 이루어지는 3형 블록 공중합체, 4개로 이루어지는 4형 블록 공중합체를 들 수 있다. 예를 들어, 스티렌 등의 방향족 비닐 화합물을 포함하는 블록을 S로 나타내고, 부타디엔이나 이소프렌 등의 공액 디엔 화합물을 포함하는 블록 및/또는 방향족 비닐 화합물과 공액 디엔 화합물의 공중합체를 포함하는 블록을 B로 나타내면, S-B2형 블록 공중합체, S-B-S3형 블록 공중합체, S-B-S-B4형 블록 공중합체 등으로 표시된다.
- [0221] 상기 식에서, 각 블록의 경계는 반드시 명료하게 구별될 필요는 없다. 예를 들어, 블록 B가 방향족 비닐 화합물과 공액 디엔 화합물의 공중합체의 경우, 블록 B 중의 방향족 비닐 화합물은 균일하게 분포하고 있어도, 또는 테이퍼상으로 분포하고 있어도 된다. 또한, 블록 B에, 방향족 비닐 화합물이 균일하게 분포하고 있는 부분 및/또는 테이퍼상으로 분포하고 있는 부분이 각각 복수 개 공존하고 있어도 된다. 나아가, 블록 B에, 방향족 비닐 화합물 함유량이 다른 세그먼트가 복수 개 공존하고 있어도 된다. 공중합체 중에 블록 S, 블록 B가 각각 복수 존재하는 경우, 그들의 분자량이나 조성 등의 구조는, 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0222] 본 실시 형태에 있어서는, 전술한 제조 방법에 의해 얻어진 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 있는 경향이 있다. 그 결과, 자동차 용도 등 다양한 용도에서 한층 우수한 성능을 발휘한다.
- [0223] 공액 디엔 화합물에 기초하는 불포화 이중 결합의 수소화율(간단히, 「수소 첨가율」이라고도 함)은, 목적에 따라 임의로 선택할 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다. 가황 고무로서 사용하는 경우에는, 공액 디엔부의 이중 결합이 부분적으로 잔존하고 있는 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 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. 또한, 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물의 공중합체 중의 방향족 비닐 화합물에 기초하는 방향족 이중 결합의 수소 첨가율에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 50% 이하인 것이 바람직하고, 30% 이하인 것이 보다 바람직하며, 20% 이하인 것이 더 바람직하다. 수소화율은, 핵자기 공명 장치(NMR)에 의해 구할 수 있다.
- [0224] 수소화의 방법으로서, 특별히 한정되지 않으며, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 적합한 수소화의 방법으로서, 촉매의 존재하에, 중합체 용액에 기체 상태 수소를 붙여넣는 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, 특히 마일드한 수소화 조건을 선택할 수 있는 관점에서, 티타노센 촉매가 바람직하다. 또한, 방향족기의 수소화는, 귀금속의 담지 촉매를 사용함으로써 행할 수 있다.
- [0225] 수소화 촉매의 구체예로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 (1) Ni, Pt, Pd, Ru 등의 금속을 카본, 실리카, 알루미늄, 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 착체를 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 수소화 촉매도 들 수 있다. 바람직한 수소화 촉매로서는, 티타노센 화합물과 환원성 유기 금속 화합물과의 반응 혼합물을 들 수 있다.

[0226] 공액 디엔 화합물 중에, 알렌류, 아세틸렌류 등이 불순물로서 함유되어 있으면, 후술하는 변성 반응을 저해할 우려가 있다. 그로 인해, 이들 불순물의 함유량 농도(질량)의 합계는, 공액 디엔 화합물의 총량에 대해서, 200 질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 100질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하며, 50질량ppm 이하인 것이 더 바람직하다. 알렌류로서는, 예를 들어 프로파디엔, 1,2-부타디엔을 들 수 있다. 아세틸렌류로서는, 예를 들어 에틸 아세틸렌, 비닐아세틸렌을 들 수 있다.

[0227] 마이크로 구조(상기 변성 공액 디엔계 공중합체 중의 각 결합량)가 상기 범위에 있고, 또한 공중합체의 유리 전이 온도가 -45℃ 이상 -15℃ 이하의 범위에 있을 때, 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형이 보다 한층 우수한 가황물을 얻을 수 있다.

[0228] 유리 전이 온도에 대해서는, ISO22768:2006에 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.

[0229] 본 실시 형태의 공액 디엔계 중합체가 공액 디엔 화합물과 방향족 비닐 화합물의 공중합체인 경우, 방향족 비닐 단위가 30 이상 연속하고 있는 블록의 수가 적거나 또는 없는 것이 바람직하다. 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 중합체를 분해하여, 메탄올에 불용인 폴리스티렌량을 분석하는 공지된 방법이 있어서, 방향족 비닐 단위가 30 이상 연속하고 있는 블록이, 중합체의 총량에 대해서 바람직하게는 5.0질량% 이하, 보다 바람직하게는 3.0질량% 이하이다.

[0230] [변성 공정]

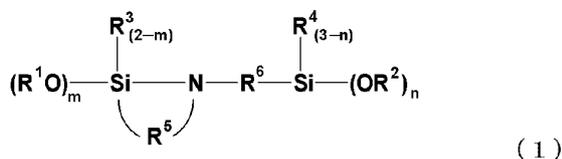
[0231] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합의 제조 방법은, 공액 디엔계 중합체를, 1 분자 중에 실릴기에 결합한 알콕시기를 4개 이상과 3급 아미노기를 갖는 변성제에 의해 변성시키는 변성 공정을 갖는다.

[0232] <변성제>

[0233] 본 실시 형태의 변성제로서는, MSR이 0.45 이하이고, 변성률이 75질량% 이상인 변성 공액 디엔계 중합체를 얻기 위해서, 중합 개시제 유래의 공액 디엔계 중합체에 있어서의 활성 말단과 반응함으로써, 3분지 이상의 다분지 구조, 및 해당 변성 공정에 의해 규소 원자에 결합한 알콕시기, 할로젠기 및 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 관능기를, 공액 디엔계 중합체에 도입할 수 있는 변성제가 바람직하다. 중합 개시제 유래의 공액 디엔계 중합체에 있어서의 활성 말단과 반응하는, 상기 변성제가 갖는 관능기로서는, 예를 들어 알콕실릴기, 실라잔기 및 할로실릴기를 들 수 있다. 상기 다분지 구조의 분지수는, 변성제가 갖는 상기 관능기의 수와 변성제의 첨가율로 조정할 수 있으며, 3분지 이상의 분지수가 바람직하고, 4분지 이상의 분지수가 보다 바람직하다. 변성 공정에 의해, 공액 디엔계 중합체에 도입할 수 있는 관능기로서는, 규소 원자에 결합한 알콕시기 및 아미노기가 보다 바람직하다.

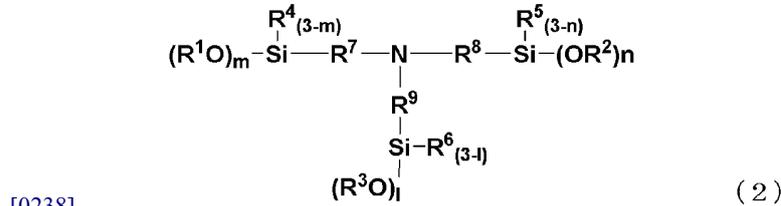
[0234] 변성제의 구체예로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디에톡시-1-(3-트리에톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-1-(4-트리메톡시실릴부틸)-1-아자-2-실라시클로헥산, 2,2-디메톡시-1-(5-트리메톡시실릴펜틸)-1-아자-2-실라시클로펜탄(3-트리메톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-메틸디에톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)아민 및 트리스(3-메틸디에톡시실릴프로필)아민을 들 수 있다.

[0235] 연비 절약 성능의 관점에서, 변성제는, 하기 일반식 (1) 내지 (3) 중 어느 것으로 표시되는 변성제를 포함하는 것이 바람직하다.

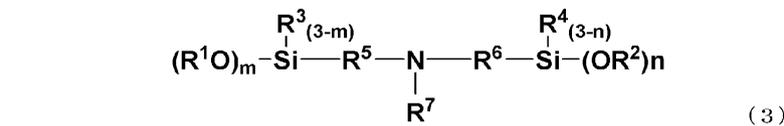


[0236]

[0237] 식 (1) 중, R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R⁵는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기를 나타내며, R⁶은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타낸다. m은 1 또는 2의 정수를 나타내고, n은 2 또는 3의 정수를 나타내며, (m+n)은 4 이상의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적이다.



[0239] 식 (2) 중, R¹ 내지 R⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R⁷ 내지 R⁹는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타낸다. m, n 및 l은 각각 독립적으로, 1 내지 3의 정수를 나타내고, (m+n+1)은 4 이상의 정수를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R¹ 내지 R⁶은 각각 독립적이다.



[0241] 식 (3) 중, R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고, R⁵ 및 R⁶은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기를 나타내고, m 및 n은 각각 독립적으로, 1 내지 3의 정수를 나타내고, (m+n)은 4 이상의 정수를 나타내며, R⁷은, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄화수소기로 치환된 실릴기를 나타낸다. 복수 존재하는 경우의 R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적이다.

[0242] 식 (1)로 표시되는 변성제로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디에톡시-1-(3-트리에톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디메톡시-1-(4-트리메톡시실릴부틸)-1-아자-2-실라시클로헥산, 2,2-디메톡시-1-(5-트리메톡시실릴펜틸)-1-아자-2-실라시클로헥탄, 2,2-디메톡시-1-(3-디메톡시메틸실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2,2-디에톡시-1-(3-디에톡시에틸실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2-메톡시,2-메틸-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2-에톡시,2-에틸-1-(3-트리에톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 2-메톡시,2-메틸-1-(3-디메톡시메틸실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 및 2-에톡시,2-에틸-1-(3-디에톡시에틸실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄을 들 수 있다. 이들 중에서도, 변성제의 관능기와 실리카 등의 무기 충전제와의 반응성 및 상호 작용성의 관점, 및 가공성의 관점에서, m이 2, n이 3을 나타내는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄, 및 2,2-디에톡시-1-(3-트리에톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄이 바람직하다.

[0243] 식 (1)로 표시되는 변성제를, 중합 활성 말단에 반응시킬 때의, 반응 온도, 반응 시간 등에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 0℃ 이상 120℃ 이하에서, 30초 이상 반응시키는 것이 바람직하다. 식 (1)로 표시되는 변성제의 화합물 중의 실릴기에 결합한 알콕시기의 합계 몰수가, 중합 개시제의 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토금속 화합물의 첨가 몰수의 0.6배 이상 3.0배 이하가 되는 범위인 것이 바람직하고, 0.8배 이상 2.5배 이하가 되는 범위인 것이 보다 바람직하며, 0.8 이상 2.0배 이하가 되는 범위인 것이 더 바람직하다. 얻어지는 변성 공액 디엔계 중합체가 충분한 변성을 및 분자량과 분지 구조를 얻는 관점에서, 0.6배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 가공성 개량을 위해서 중합체 말단끼리를 커플링시켜 분지상 중합체 성분을 얻는 것이 바람직한 것에 더해, 변성제 비용의 관점에서, 3.0배 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0244] 식 (2)로 표시되는 변성제로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)

아민, 트리스(3-메틸디메톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)아민, 트리스(3-메틸디에톡시실릴프로필)아민, 트리스(트리메톡시실릴메틸)아민, 트리스(2-트리메톡시실릴에틸)아민 및 트리스(4-트리메톡시실릴부틸)아민을 들 수 있다. 이들 중에서도, 변성제의 관능기와 실리카 등의 무기 충전제와의 반응성 및 상호 작용성의 관점, 및 가공성의 관점에서, n, m 및 l이 모두 3을 나타내는 것이 바람직하다. 바람직한 구체예로서는, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민 및 트리스(3-트리에톡시실릴프로필)아민을 들 수 있다.

[0245] 식 (2)로 표시되는 변성제를, 중합 활성 말단에 반응시킬 때의, 반응 온도, 반응 시간 등에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 0℃ 이상 120℃ 이하에서, 30초 이상 반응시키는 것이 바람직하다. 식 (2)로 표시되는 변성제의 화합물 중의 실릴기에 결합한 알콕시기의 합계 몰수가, 전술한 중합 개시체계를 구성하는 리튬의 몰수 0.6 배 이상 3.0배 이하가 되는 범위인 것이 바람직하고, 0.8배 이상 2.5배 이하가 되는 범위인 것이 보다 바람직하며, 0.8배 이상 2.0배 이하가 되는 범위인 것이 더 바람직하다. 변성 공액 디엔계 중합체에 있어서 충분한 변성률 및 분자량과 분지 구조를 얻는 관점에서, 0.6배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 가공성 개량을 위해서 중합체 말단끼리를 커플링시켜 분지상 중합체 성분을 얻는 것이 바람직한 것 외에도, 변성제 비용의 관점에서, 3.0배 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0246] 식 (3)으로 표시되는 변성제로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 비스(3-(메틸아미노)프로필)트리메톡시실란, 비스(3-(에틸아미노)프로필)트리메톡시실란, 비스(3-(프로필아미노)프로필)트리메톡시실란 및 비스(3-(부틸아미노)프로필)트리메톡시실란을 들 수 있다. 이들 중에서도, 변성제의 관능기와 실리카 등의 무기 충전제와의 반응성 및 상호 작용성의 관점, 및 가공성의 관점에서, n, m 및 l이 모두 3을 나타내는 것이 바람직하다. 바람직한 구체예로서는, 비스(3-(메틸아미노)프로필)트리메톡시실란 및 비스(3-(에틸아미노)프로필)트리메톡시실란을 들 수 있다.

[0247] 식 (3)으로 표시되는 변성제를, 중합 활성 말단에 반응시킬 때의, 반응 온도, 반응 시간 등에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 0℃ 이상 120℃ 이하에서, 30초 이상 반응시키는 것이 바람직하다.

[0248] 변성제는, 고변성률, 고분자량 및 고분지와, 가황물로 했을 때의 연비 절약 성능, 가공성 및 내마모성의 우수한 균형을 갖는 변성 공액 디엔계 중합체를 얻는 관점에서, 식 (1)로 표시되는 변성제를 포함하고, 또한 식 (1)에 있어서의 m은 2를 나타내며 또한 n은 3을 나타내거나, 또는 식 (2)로 표시되는 변성제를 포함하고, 또한 식 (2)에 있어서의 m, n 및 l은 모두 3을 나타내는, 변성제인 것이 바람직하다.

[0249] 식 (3)으로 표시되는 변성제의 화합물 중의 실릴기에 결합한 알콕시기의 합계 몰수가, 중합 개시제의 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토금속 화합물의 첨가 몰수의 0.6배 이상 3.0배 이하가 되는 범위인 것이 바람직하고, 0.8배 이상 2.5배 이하가 되는 범위인 것이 보다 바람직하며, 0.8배 이상 2.0배 이하가 되는 범위인 것이 더 바람직하다. 얻어지는 변성 공액 디엔계 중합체가 충분한 변성률 및 분자량과 분지 구조를 얻는 관점에서, 0.6배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 가공성 개량을 위해서 중합체 말단끼리를 커플링시켜 분지상 중합체 성분을 얻는 것이 바람직한 것에 더해, 변성제 비용의 관점에서, 3.0배 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0250] 변성률 향상의 관점에서, 변성 공정에 있어서는, 공액 디엔 화합물의 함유량은, 단량체 및 중합체의 총량에 대해서, 100질량ppm 이상 50000질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 200질량ppm 이상 10000질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하며, 300질량ppm 이상 5000ppm 이하인 것이 더 바람직하다. 용액 중의 공액 디엔 화합물을 포함하는 단량체의 함유량은 후술하는 실시예에 기재된 방법에 있어서 측정할 수 있다.

[0251] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법에 있어서는, 변성 반응을 행한 후, 공중합체 용액에, 필요에 따라서, 실활제, 중화제 등을 첨가해도 된다. 실활제로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 물; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올을 들 수 있다. 중화제로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 스테아르산, 올레산, 버사트산 등의 카르복실산; 무기산의 수용액, 탄산 가스를 들 수 있다.

[0252] 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 않고, 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.

[0253] 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 방법으로서, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 신전유를 중합체 용액에 첨가하고, 혼합하여, 유전(油展) 공중합체 용액으로 한 것을

탈용매하는 방법이 바람직하다. 신전유로서는, 예를 들어 아로마유, 나프텐유, 파라핀유를 들 수 있다. 이들 중에서도, 환경 안전상의 관점, 및 오일 블리드 방지 및 웨트 그립 특성의 관점에서, IP346법에 의한 다환 방향족(PCA) 성분이 3질량% 이하인 아로마 대체유가 바람직하다. 아로마 대체유로서는, 예를 들어 Kautschuk Gummi Kunststoffe 52(12) 799(1999)에 개시된 TDAE(Treated Distillate Aromatic Extracts), MES(Mild Extraction Solvate) 외에, RAE(Residual Aromatic Extracts)를 들 수 있다. 신전유의 첨가량은, 특별히 한정되지 않지만, 변성 공액 디엔계 중합체 100질량부에 대해서, 10질량부 이상 60질량부가 바람직하고, 15질량부 이상 37.5질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0254] [탈용매 공정]

[0255] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체의 제조 방법은, 또한 탈용매 공정을 가질 수 있다. 탈용매 공정은, 변성 공액 디엔계 중합체를 중합체 용액으로부터 취득하는 공정이며, 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.

[0256] [변성 공액 디엔계 중합체 조성물]

[0257] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체는, 가황물로서 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, 왁스, 가황제, 가황 촉진제, 가황 보조제 등과 혼합하여, 변성 공액 디엔계 중합체 조성물로 한 후, 가열하여 가황하는 것에 의해 얻을 수 있다. 이들 변성 공액 디엔계 중합체 조성물 중에서도, 고무 성분과, 해당 고무 성분 100질량부에 대해서 0.5질량부 이상 300질량부 이하의 실리카계 무기 충전제를 포함하는, 변성 공액 디엔계 중합체 조성물이 바람직하다. 또한, 상기 고무 성분이, 해당 고무 성분 100질량부에 대해서, 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체를 20질량부 이상 포함하는, 변성 공액 디엔계 중합체 조성물로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0258] <고무 성분>

[0259] 공액 디엔계 중합체 조성물을 포함하는 고무 성분은, 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체 이외의 고무상 중합체를, 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체와 조합하여 사용할 수 있다. 이러한 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, 및 천연 고무를 들 수 있다. 보다 구체적인 고무상 중합체로서는, 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, 및 스티렌-이소프렌 블록 공중합체 또는 그의 수소 첨가물 등의 스티렌계 엘라스토머, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 또는 그의 수소 첨가물을 들 수 있다.

[0260] 비디엔계 중합체의 고무상 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-아크릴산에스테르-공액 디엔 공중합 고무, 우레탄 고무, 및 다황화 고무를 들 수 있다.

[0261] 전술한 각종 고무상 중합체는, 수산기, 아미노기 등의 극성을 갖는 관능기를 부여한 변성 고무여도 된다. 또한, 그의 중량 평균 분자량은, 성능과 가공 특성과의 균형의 관점에서, 2000 이상 2000000 이하인 것이 바람직하고, 5000 이상 1500000 이하인 것이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량은, 실시예에 기재하는 변성 공액 디엔계 중합체의 측정 방법과 마찬가지로 측정할 수 있다. 또한, 저분자량의 소위 액상 고무도 고무상 중합체로서 사용할 수도 있다. 이들 고무상 중합체는, 단독으로 사용해도 되며 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0262] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체와, 전술한 고무상 중합체를 포함하는 변성 공액 디엔계 중합체 조성물로 하는 경우, 이들의 배합 비율(질량비)은, (변성 공액 디엔계 중합체/고무상 중합체)로서, 20/80 이상 100/0 이하가 바람직하고, 30/70 이상 90/10 이하가 보다 바람직하고, 50/50 이상 80/20 이하가 더 바람직하다. (변성 공액 디엔계 중합체/고무상 중합체)가 상기 범위이면, 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형

이 더욱 우수하고, 내마모성 및 파괴 강도도 보다 한층 만족스러운 가황물을 얻을 수 있는 경향이 있다.

- [0263] 변성 공액 디엔계 중합체 조성물은, 전술한 변성 공액 디엔계 중합체를 20질량부 이상 포함하는 고무 성분 100질량부와, 실리카계 무기 충전제 0.5질량부 이상 300질량부 이하를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체에, 실리카계 무기 충전제를 분산시킴으로써, 가황물로 했을 때, 저히스테리시스 손실성과 웨트 스키드 저항성의 균형이 우수하고, 또한 실용상 충분한 내마모성 및 파괴 강도를 갖고, 가황물로 할 때의 우수한 가공성을 부여할 수 있는 경향이 있다. 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체 조성물이, 타이어, 방진 고무 등의 자동차 부품, 구두 등의 가황 고무 용도에 사용되는 경우에도, 실리카계 무기 충전제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0264] 실리카계 무기 충전제로서는, 특별히 한정되지 않으며, 공지된 것을 사용할 수 있지만, SiO₂ 또는 Si₃Al을 구성 단위로서 포함하는 고체 입자가 바람직하고, SiO₂ 또는 Si₃Al을 구성 단위의 주성분으로 하는 것이 보다 바람직하다. 여기서, 주성분이란, 실리카계 무기 충전제 중에 50질량% 이상, 바람직하게는 70질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상 함유되는 성분을 의미한다.
- [0265] 실리카계 무기 충전제로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 실리카, 클레이, 탈크, 마이카, 규조토, 윌라스토나이트, 몬모틸로나이트, 제올라이트, 유리 섬유 등의 무기 섬유상 물질을 들 수 있다. 실리카의 시판품으로서, 예를 들어 예보닉 대구사사 제조의 상품명 「Ultrasil 7000GR」을 들 수 있다. 또한, 표면을 소수화한 실리카계 무기 충전제, 실리카계 무기 충전제와 실리카계 이외의 무기 충전제의 혼합물도 들 수 있다. 이들 중에서도, 강도 및 내마모성의 관점에서, 실리카 및 유리 섬유가 바람직하고, 실리카가 보다 바람직하다. 실리카로서는, 예를 들어 건식 실리카, 습식 실리카, 및 합성 규산염 실리카를 들 수 있다. 이들 중에서도, 파괴 특성의 개량 효과 및 웨트 스키드 저항성의 균형이 우수한 관점에서, 습식 실리카가 더 바람직하다. 변성 공액 디엔계 중합체 조성물에 있어서, 실용상 양호한 내마모성이나 파괴 특성을 얻는 관점에서, 실리카계 무기 충전제의 BET 흡착법으로 구해지는 질소 흡착 비표면적은, 100m²/g 이상 300m²/g 이하인 것이 바람직하고, 170 m²/g 이상 250m²/g 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한 필요에 따라서, 비교적 비표면적이 작은 (예를 들어, 비표면적이 200m²/g 이하인 실리카계 무기 충전제)와, 비교적 비표면적이 큰 (예를 들어, 200m²/g 이상인 실리카계 무기 충전제)를 조합해서 사용할 수 있다. 이에 의해, 양호한 내마모성 및 파괴 특성과, 저히스테리시스 손실성을 고도로 균형잡히게 할 수 있다.
- [0266] 상기한 바와 같이 변성 공액 디엔계 중합체 조성물에 있어서의 실리카계 무기 충전제의 배합량은, 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 성분 100질량부에 대해서, 0.5질량부 이상 300질량부 이하인 것이 바람직하고, 5.0질량부 이상 200질량부 이하가 보다 바람직하고, 20질량부 이상 100질량부 이하가 더 바람직하다. 실리카계 무기 충전제의 배합량은, 무기 충전제의 첨가 효과가 발현하는 관점에서, 0.5질량부 이상으로 하는 것이 바람직하고, 한편, 무기 충전제를 충분히 분산시켜, 조성물의 가공성이나 기계 강도를 실용적으로 충분한 것으로 하는 관점에서, 300질량부 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0267] 변성 공액 디엔계 중합체 조성물에는, 카본 블랙을 더 함유시켜도 된다. 카본 블랙으로서, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 SRF, FEF, HAF, ISAF, SAF 등의 각 클래스의 카본 블랙을 들 수 있다. 시판품으로서, 예를 들어 도카이 카본사 제조의 상품명 「시스트 KH(N339)」를 들 수 있다. 이들 중에서도, 질소 흡착 비표면적이 50m²/g 이상, 디부틸프탈레이트(DBP) 흡유량이 80mL/100g 이하인 카본 블랙이 바람직하다.
- [0268] 카본 블랙의 배합량은, 본 실시 형태의 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 배합량은, 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.
- [0269] 변성 공액 디엔계 중합체 조성물에는, 실리카계 무기 충전제 또는 카본 블랙 이외에, 금속 산화물 또는 금속 수산화물을 더 함유시켜도 된다. 금속 산화물이란, 화학식 M_xO_y(M은 금속 원자를 나타내고, x 및 y는, 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수를 나타냄)를 구성 단위의 주성분으로 하는 고체 입자를 의미하며, 예를 들어 알루미늄, 산화티타늄, 산화마그네슘 및 산화아연을 사용할 수 있다. 또한, 금속 산화물과 금속 산화물 이외의 무기 충전제의 혼합물도 사용할 수 있다. 금속 수산화물로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 및 수산화지르코늄을 들 수 있다.
- [0270] 변성 공액 디엔계 중합체 조성물에는, 실란 커플링제를 더 함유시켜도 된다. 실란 커플링제는, 고무 성분과 실

리카계 무기 충전제의 상호 작용을 긴밀하게 하는 기능을 갖고 있으며, 고무 성분 및 실리카계 무기 충전제의 각각에 대한 친화성 또는 결합성의 기를 갖고 있으며, 일반적으로는, 황 결합 부분과 알콕시실릴기, 실라놀기 부분을 1 분자 중에 갖는 화합물이 사용된다. 예를 들어, 비스-[3-(트리에톡시실릴)-프로필]-테트라술퍼드, 비스-[3-(트리에톡시실릴)-프로필]-디술퍼드 및 비스-[2-(트리에톡시실릴)-에틸]-테트라술퍼드를 들 수 있으며, 시판품으로서는, 예를 들어 에보닉 대구사사 제조의 상품명 「Si75」를 들 수 있다.

[0271] 실란 커플링제의 배합량은, 전술한 실리카계 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 배합량이 상기 범위이면, 실란 커플링제에 의한 상기 첨가 효과를 한층 현저한 것으로 할 수 있는 경향이 있다.

[0272] 변성 공액 디엔계 중합체 조성물에는, 가공성의 개량을 도모하기 위해서, 고무용 연화제를 더 함유시켜도 된다. 고무용 연화제로서는, 광물유, 또는 액상 혹은 저분자량의 합성 연화제가 바람직하다. 고무의 연화, 증용, 가공성의 향상을 도모하기 위해서 사용되고 있는 프로세스 오일 또는 익스텐더 오일이라고 불리는 광물유계 고무용 연화제는, 방향족환, 나프텐환 및 파라핀쇄의 혼합물이며, 파라핀쇄의 탄소수가 전체 탄소 중 50% 이상을 차지하는 것이 파라핀계라고 불리며, 나프텐환 탄소수가 30% 이상 45% 이하의 것이 나프텐계, 방향족 탄소수가 30%를 초과하는 것이 방향족계라고 불리고 있다. 시판품으로서, 예를 들어 S-RAE 오일인 제펜 에너지사 제조의 상품명 「JOMO 프로세스 NC140」을 들 수 있다. 본 실시 형태의 변성 공액 디엔-방향족 비닐 공중합체와 함께 사용하는 고무용 연화제로서는, 적당한 방향족 함량을 갖는 것이 공중합체와의 친화가 좋은 경향이 있기 때문에 바람직하다.

[0273] 고무용 연화제의 배합량은, 본 실시 형태의 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 배합량이, 고무 성분 100질량부에 대해서, 100질량부 이하임으로써, 블리드 아웃과 조성물 표면의 끈적임을 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0274] 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체와 그 밖의 고무상 중합체, 실리카계 무기 충전제, 카본 블랙 및 그 밖의 충전제, 실란 커플링제, 고무용 연화제 등의 첨가제를 혼합하는 방법에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니다. 그 방법으로서, 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 혼련법, 생산성, 양혼련성의 관점에서 바람직하다. 또한, 변성 공액 디엔계 중합체와 각종 배합제를 한 번에 혼련하는 방법, 복수의 횡수로 나누어 혼합하는 방법 모두 적용 가능하다.

[0275] 변성 공액 디엔계 중합체 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, 폴리امين 화합물, 황, 및 황 화합물을 들 수 있다. 황 화합물에는, 일염화황, 이염화황, 디술퍼드 화합물, 고분자 다황 화합물 등이 포함된다. 가황제의 사용량은, 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 성분 100질량부에 대해서, 0.01질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 0.1질량부 이상 15질량부 이하가 보다 바람직하다. 가황 방법으로는, 종래 공지된 방법을 적용할 수 있으며, 가황 온도는 120℃ 이상 200℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 140℃ 이상 180℃ 이하이다.

[0276] 상기 가황 시에는, 필요에 따라 가황 촉진제, 가황 보조제를 사용해도 된다. 가황 촉진제로서는, 종래 공지된 재료를 사용할 수 있으며, 예를 들어 술펜아미드계, 구아니딘계, 티우람계, 알데히드-아민계, 알데히드-암모니아계, 티아졸계, 티오요소계, 디티오카르바메이트계 등의 가황 촉진제를 들 수 있다. 구체적인 화합물로서는, 예를 들어 N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드, 디페닐구아니딘을 들 수 있다. 또한, 가황 보조제로서는, 이하의 것으로 한정되지 않지만, 예를 들어 산화아연, 스테아르산을 들 수 있다. 가황 촉진제의 사용량은, 본 실시 형태의 변성 공액 디엔계 중합체를 함유하는 고무 성분 100질량부에 대해서, 0.01질량부 이상 20질량부 이하가 바람직하고, 0.1질량부 이상 15질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0277] 변성 공액 디엔계 중합체 조성물에는, 본 실시 형태의 목적을 손상시키지 않는 범위 내에서, 전술한 것 이외의 그 밖의 연화제 및 충전제, 추가로, 오우치신코 가가쿠사 제조의 상품명 「선녹 N」 등의 왁스, 내열 안정제, 대전 방지제, 내후 안정제, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민 등의 노화 방지제, 착색제, 활제 등의 각종 첨가제를 사용해도 된다. 그 밖의 연화제로서는, 공지된 연화제를 사용할 수 있다. 그 밖의 충전제로서는, 예를 들어 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산알루미늄, 황산바륨을 들 수 있다. 상기의 내열 안정제, 대전 방지제,

내후 안정제, 노화 방지제, 착색제, 윤활제로서는, 각각 공지된 재료를 사용할 수 있다.

- [0278] 실시예
- [0279] 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 있어서의 각종 물성은 하기에 나타내는 방법에 의해 측정하였다.
- [0280] (물성 1) 결합 스티렌량
- [0281] 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, 시료 100mg을 클로로포름으로 100mL 용액으로 해서, 용해시켜 측정 샘플로 하였다. 스티렌의 페닐기에 의한 자외선 흡수 파장(254nm 부근)의 흡수량에 의해, 시료인 중합체 100질량%에 대한 결합 스티렌량(질량%)을 측정하였다(시마즈 세이사쿠쇼사 제조의 상품명 「UV-2450」).
- [0282] (물성 2) 부타디엔 부분의 마이크로 구조(1,2-비닐 결합량)
- [0283] 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, 시료 50mg을 10mL의 이황화탄소에 용해해서 측정 샘플로 하였다. 용액 셀을 사용하여, 적외선 스펙트럼을 600 내지 1000cm⁻¹의 범위에서 측정하고, 소정의 파수에 있어서의 흡광도에 의해 햄프턴 방법의 계산식에 따라 부타디엔 부분의 마이크로 구조, 즉, 1,2-비닐 결합량(mol%)을 구하였다(니혼 분코사 제조의 상품명 「FT-IR230」).
- [0284] (물성 3) 중합체의 무니 점도 및 무니 완화율
- [0285] 변성제 첨가 전의 공중합체, 또는 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, 무니 점도계(우에시마 세이사쿠쇼사 제조의 상품명 「VR1132」)를 사용하고, JIS K6300(ISO289-1) 및 ISO289-4에 준거하여, 무니 점도 및 무니 완화율을 측정하였다. 측정 온도는 110℃로 하였다. 또한, 신전유를 사용해서 신전한 시료의 경우에는 100℃에서 측정하였다. 우선, 시료를 1분간 예열한 후, 2rpm으로 로터를 회전시키고, 4분 후의 토크를 측정하여 무니 점도(ML(1+4))로 하였다. 그 후, 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 한 경우에 대해서는, 바로 로터의 회전을 정지시키고, 정지 후 1.6 내지 5초간의 0.1초마다의 토크를 무니 단위로 기록하고, 토크와 시간(초)을 양쪽 대수 플롯했을 때의 직선의 기울기를 구하고, 그의 절댓값을 무니 완화율(MSR)로 하였다.
- [0286] (물성 4) 변성률
- [0287] 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, 실리카계 겔을 충전제로 한 GPC 칼럼으로 변성한 성분이 흡착하는 특성을 응용함으로써 측정하였다. 시료 및 저분자량 내부 표준 폴리스티렌을 포함하는 시료 용액을, 폴리스티렌계 겔 칼럼으로 측정된 크로마토그램과, 실리카계 칼럼으로 측정된 크로마토그램과의 차분으로부터 실리카 칼럼에 대한 흡착량을 측정하고, 변성률을 구하였다. 구체적으로는, 이하에 나타내는 바와 같다.
- [0288] 시료 조제: 시료 10mg 및 표준 폴리스티렌 5mg을 20mL의 테트라히드로푸란(THF)에 용해시켰다.
- [0289] 폴리스티렌계 칼럼 GPC 측정 조건: THF를 용리액으로서 사용하고, 시료 200μL를 장치에 주입해서 측정하였다. 칼럼은, 가드 칼럼: 도소사 제조의 상품명 「TSKguardcolumn HHR-H」와, 칼럼: 도소사 제조의 상품명 「TSKgel SuperMultipore HZ-H」 3개를 접속하여 사용하였다. 칼럼 오븐 온도: 40℃, THF in TEA 용액을 유량 1.0mL/분의 조건에서, RI 검출기(도소사 제조의 상품명 「HLC8020」)를 사용해서 측정하여 크로마토그램을 얻었다.
- [0290] 실리카계 칼럼 GPC 측정 조건: THF를 용리액으로서 사용하고, 시료 200μL를 장치에 주입해서 측정하였다. 칼럼은, 상품명 「Zorbax PSM-1000S」, 「PSM-300S」 및 「PSM-60S」를 접속해서 사용하고, 그의 전단에 가드 칼럼으로서 상품명 「DIOL 4.6×12.5mm 5micron」을 접속해서 사용하였다. 칼럼 오븐 온도 40℃, THF 유량 0.5mL/분의 조건에서, RI 검출기(도소사 제조의 상품명 「HLC8020」)를 사용해서 측정하여 크로마토그램을 얻었다.
- [0291] 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 면적을 P3, 표준 폴리스티렌의 피크 면적을 P4로 하여, 하기 식으로부터 변성률(%)을 구하였다.
- [0292] 변성률(%)=[1-(P2×P3)/(P1×P4)]×100
- [0293] (단, P1+P2=P3+P4=100)

- [0294] (물성 5) 중량 평균 분자량, 수 평균 분자량
- [0295] 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, 폴리스티렌계 겔을 충전제로 한 칼럼을 3개 연결한 GPC 측정 장치를 사용하여, 크로마토그램을 측정하고, 표준 폴리스티렌을 사용해서 얻어지는 검량선에 기초하여 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)을 구하였다. 용리액은 테트라히드로푸란(THF)을 사용하였다. 칼럼은, 가드 칼럼: 도소사 제조의 상품명 「TSKguardcolumn HHR-H」, 칼럼: 도소사 제조의 상품명 「TSKgel SuperMultipore HZ-H」 3개를 접속해서 사용하였다. 오븐 온도 40℃, THF in TEA 유량 1.0mL/분의 조건에서, RI 검출기(도소사 제조의 상품명 「HLC8020」)를 사용하였다. 측정용의 시료 10mg을 20mL의 THF에 용해해서 측정 용액으로 하고, 측정 용액 200 μL를 GPC 측정 장치에 주입해서 측정하였다.
- [0296] (물성 6) GPC-광산란법 측정에 의한 분자량(절대 분자량)
- [0297] 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, 폴리스티렌계 겔을 충전제로 한 칼럼을 3개 연결한 GPC-광산란 측정 장치를 사용하여, 크로마토그램을 측정하고, 용액 점도 및 광산란법에 기초하여 중량 평균 분자량(Mw-i)과 수 평균 분자량(Mn-i)을 구하였다(「절대 분자량」이라고도 함). 용리액은 테트라히드로푸란과 트리에틸아민의 혼합 용액(THF in TEA: 트리에틸아민 5mL를 테트라히드로푸란 1L에 혼합시켜 조정함)을 사용하였다. 칼럼은, 가드 칼럼: 도소사 제조의 상품명 「TSKguardcolumn HHR-H」와, 칼럼: 도소사 제조의 상품명 「TSKgel G6000HHR」, 「TSKgel G5000HHR」, 「TSKgel G4000HHR」을 접속해서 사용하였다. 오븐 온도 40℃, THF 유량 1.0mL/분의 조건에서, GPC-광산란 측정 장치(말번사 제조의 상품명 「Viscotek TDAmx」)를 사용하였다. 측정용의 시료 10mg을 20mL의 THF에 용해해서 측정 용액으로 하고, 측정 용액 200 μL를 GPC 측정 장치에 주입해서 측정하였다.
- [0298] (물성 7) 수축 인자(g')
- [0299] 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, 폴리스티렌계 겔을 충전제로 한 칼럼을 3개 연결한 점도 검출기 구비, GPC-광산란 측정 장치를 사용하고, 크로마토그램을 측정하고, 용액 점도 및 광산란법에 기초하여 분자량을 구하였다. 용리액은 테트라히드로푸란과 트리에틸아민의 혼합 용액(THF in TEA: 트리에틸아민 5mL를 테트라히드로푸란 1L에 혼합시켜 조정함)을 사용하였다. 칼럼은, 가드 칼럼: 도소사 제조의 상품명 「TSKguardcolumn HHR-H」와, 칼럼: 도소사 제조의 상품명 「TSKgel G6000HHR」, 「TSKgel G5000HHR」, 「TSKgel G4000HHR」을 접속해서 사용하였다. 오븐 온도 40℃, THF 유량 1.0mL/분의 조건에서 점도 검출기 구비, GPC-광산란 측정 장치(말번사 제조의 상품명 「Viscotek TDAmx」)를 사용하였다. 측정용의 시료 10mg을 20mL의 THF에 용해해서 측정 용액으로 하고, 측정 용액 200 μL를 GPC 측정 장치에 주입해서 측정하였다. 얻어진 측정 샘플의 고유 점도와 분자량을, 고유 점도와 분자량의 관계식 ($[\eta][\eta]_0 = KM\alpha([\eta]: \text{고유 점도}, M: \text{분자량})$ 에 있어서의 상수(K, α)를, $\log K = -3.883$, $\alpha = 0.771$ 로 하고, 분자량 M의 범위를 1000 내지 20000000까지 입력해서 작성한 표준 고유 점도 $[\eta]_0$ 과 분자량 M의 관계에 대하여, 각 분자량 M에서의 고유 점도 $[\eta]$ 을 표준 고유 점도 $[\eta]_0$ 에 대한 고유 점도 $[\eta]$ 의 관계로서 $[\eta]/[\eta]_0$ 을 각 분자량 M으로 산출하고, 그 평균값을 수축 인자(g')로 하였다.
- [0300] (물성 8) 질소 함유량(질량ppm)
- [0301] 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, JIS-2609: 원유 및 석유 제품-질소분 시험 방법, 화학 발광법에 준거하여, 미량 전질소 분석 장치(미즈비시가가쿠 아날리텍사 제조 「TN-2100H」)를 사용하여, 아르곤 가스의 유통하에, 시료 중을 열분해한 후에 산소 가스에 의해 연소 산화시켜 생성되는 일산화질소를 탈수분 조건하에서 오존 가스와 산화 반응시켜서 검출되는 590 내지 2500nm에 있어서의 발광 강도를 측정하고, 그 발광 강도의 면적값으로부터 질소 함유량을 구하였다.
- [0302] (물성 9) 유리 전이 온도(Tg)
- [0303] 변성 공액 디엔계 중합체를 시료로 하고, ISO 22768:2006에 준거하여, 시차 주사 열량계(맥사이언스사 제조의 상품명 「DSC3200S」)를 사용하고, 헬륨 50mL/분의 유통하에, -100℃에서부터 20℃/분으로 승온시키면서 DSC 곡선을 기록하여, DSC 미분 곡선의 피크 톱(Inflection point)을 유리 전이 온도로 하였다.
- [0304] (실시에 1) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 A)
- [0305] 내용적이 10L이고, 내부의 높이(L)와 직경(D)의 비(L/D)가 4.0이며, 저부에 입구를 갖고, 정상부에 출구를 가지며, 교반기 및 온도 조정용의 재킷을 갖는 오토클레이브를 2기 연결하였다. 또한, 2기제의 반응기 출구 하류에 스태틱 믹서를 1기 연결한 미리 수분 등의 불순물을 제거한 1,3-부타디엔을, 18.9g/분, 스티렌을 10.6g/분, n-헥산을 180.2g/분으로 혼합하였다. 이 혼합 용액을 1기제의 반응기에 넣기 직전에, 불순물 불활성화 처리용 n-

부틸리튬을 0.087mmol/분으로 공급하고 스테틱 믹서로 혼합한 후, 1기째의 반응기의 저부에 연속적으로 공급하였다. 또한, 극성 물질로서 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판올을 0.018g/분의 속도로, 중합 개시제로서, 미리 조정할 리튬 아미드로서 피페리디노리튬(「1-리티오페피리딘」이라고도 한다. 표 중, 「LA-1」이라고 약칭함)과 n-부틸리튬의 혼합 용액(피페리디노리튬과 n-부틸리튬의 몰비는 0.75:0.25로 함)을, 0.180mmol/분의 속도로, 1기째 반응기의 저부로 공급하고, 반응기 내온을 67℃로 유지하였다. 1기째 반응기 정상부로부터 중합체 용액을 연속적으로 발출하여, 2기째 반응기의 저부에 연속적으로 공급하여 72℃에서 반응을 계속하고, 또한 2기째의 정상부로부터 스테틱 믹서에 공급하였다. 2기째 반응기 출구로부터, 변성제 첨가 전의 공중합체 용액을 소량 발출하고, 산화 방지제(BHT)를 중합체 100g당, 0.2g이 되도록 첨가한 후에 용매를 제거하고, 110℃의 무니 점도를 측정한 결과, 62였다.

- [0306] 다음으로, 스테틱 믹서 중에 연속적으로 흐르는 공중합체 용액에 표 1에 나타내는 변성제 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄(표 중, 「AS-1」이라고 약칭함)를 0.047mmol/분의 속도로 첨가하고, 변성 반응을 실시하였다. 스테틱 믹서로부터 유출된 중합체 용액에 산화 방지제(BHT)를 중합체 100g당, 0.2g이 되도록 연속적으로 첨가하고, 변성 반응을 종료시키고, 그 후 용매를 제거하여, 변성 공액 디엔계 중합체(시료 A)를 얻었다.
- [0307] 시료 A를 분석한 결과, 110℃의 무니 점도는 128, 결합 스티렌량은 35질량%, 부타디엔 결합 단위 중의 비닐 결합량(1,2-결합량)은 40몰%, 변성물은 92.1%였다. 시료 A의 기타 물성도 함께 표 1에 나타낸다.
- [0308] (실시에 2) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 B)
- [0309] 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄을 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민(표 중, 「AS-2」라고 약칭함)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.032mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시료 B를 얻었다. 시료 B의 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0310] (실시에 3) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 C)
- [0311] 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄을 비스(3-(메틸아미노)프로필)트리메톡시실란(표 중, 「AS-3」이라고 약칭함)으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.048mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시료 C를 얻었다. 시료 C의 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0312] (실시에 4) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 D)
- [0313] 실시예 1의 1,3-부타디엔을 20.2g/분, 스티렌을 11.3g/분, n-헥산을 177.4g/분으로 바꾸고, 1기째의 반응기 내온을 70℃로 유지하였다. 1기째 반응기 정상부로부터 중합체 용액을 연속적으로 발출하고, 2기째 반응기의 저부에 연속적으로 공급하여 76℃에서 반응을 계속하고, 불순물 불활성화 처리용 n-부틸리튬의 첨가량을 0.093mmol/분으로 바꾸고, 극성 물질의 첨가량을 0.022g/분으로 바꾸고, 피페리디노리튬과 n-부틸리튬의 혼합 용액의 첨가량을 0.192mmol로 바꾸고, 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄의 첨가량을 0.050mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시료 D를 얻었다. 시료 D의 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0314] (실시에 5) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 E)
- [0315] 피페리디노리튬을 (4-(피페리디닐)-2-부테닐)리튬(표 중, 「LA-2」라고 약칭함)으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시료 E를 얻었다. 시료 E의 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0316] (실시에 6) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 F)
- [0317] 피페리디노리튬을 헥사메틸렌이미노리튬(표 중, 「LA-3」이라고 약칭함)으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시료 F를 얻었다. 시료 F의 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0318] (실시에 7) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 G)
- [0319] 피페리디노리튬을 N,N-디메틸-o-톨루이디노리튬(표 중, 「LA-4」라고 약칭함)으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시료 G를 얻었다. 시료 G의 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0320] (실시에 8) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 H)
- [0321] 피페리디노리튬을, 2-(2-메틸피페리디닐)-1-에틸리튬(표 중, 「LA-5」라고 약칭함)으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시료 H를 얻었다. 시료 H의 물성을 표 1에 나

타낸다.

- [0322] (실시예 9) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 I)
- [0323] 실시예 1의 1,3-부타디엔을 21.7g/분, 스티렌을 12.2g/분, n-헥산을 176.4g/분으로 바꾸고, 1기째의 반응기 내온을 72℃로 유지하였다. 1기째 반응기 정상부로부터 중합체 용액을 연속적으로 발출하고, 2기째 반응기의 저부에 연속적으로 공급해 78℃에서 반응을 계속하고, 불순물 불활성화 처리용 n-부틸리튬의 첨가량을 0.099mmol/분으로 바꾸고, 극성 물질의 첨가량을 0.026g/분으로 바꾸고, 피페리디노리튬과 n-부틸리튬의 혼합 용액의 첨가량을 0.213mmol로 바꾸고, 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄의 첨가량을 0.056mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시료 D를 얻었다. 시료 I의 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0324] (실시예 10) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 J)
- [0325] 극성 물질 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판의 첨가량을 0.028g/분으로 바꾸고, 1기째의 반응기 내온을 73℃로 유지하고, 2기째의 반응기 내온을 80℃에서 반응을 계속한 것 이외에는, 실시예 9와 마찬가지로 하여, 시료 J를 얻었다. 시료 J의 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0326] (비교예 1) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 K)
- [0327] 피페리디노리튬을 노르말부틸리튬으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시료 K를 얻었다. 시료 K의 물성을 표 2에 나타낸다.
- [0328] (비교예 2) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 L)
- [0329] 극성 물질 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판의 첨가량을 0.027g/분으로 바꾸고, 1기째의 반응기 내온을 81℃로 유지하고, 2기째의 반응기 내온을 86℃에서 반응을 계속한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시료 L을 얻었다. 시료 L의 물성을 표 2에 나타낸다.
- [0330] (비교예 3) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 M)
- [0331] 실시예 1의 1,3-부타디엔을 21.7g/분, 스티렌을 12.2g/분, n-헥산을 176.4g/분으로 바꾸고, 불순물 불활성화 처리용 n-부틸리튬의 첨가량을 0.079mmol/분으로 바꾸고, 극성 물질의 첨가량을 0.022g/분으로 바꾸고, 피페리디노리튬과 n-부틸리튬의 혼합 용액의 첨가량을 0.354mmol로 바꾸고, 1기째의 반응기 내온을 70℃로 유지하였다. 1기째 반응기 정상부로부터 중합체 용액을 연속적으로 발출하고, 2기째 반응기의 저부에 연속적으로 공급하여 76℃에서 반응을 계속하고, 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄의 첨가량을 0.093mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시료 M을 얻었다. 시료 M의 물성을 표 2에 나타낸다.
- [0332] (비교예 4) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 N)
- [0333] 1,3-부타디엔을 22.9g/분, 스티렌을 12.9g/분, n-헥산을 173.7g/분으로 바꾸고, 불순물 불활성화 처리용 n-부틸리튬의 첨가량을 0.095mmol/분으로 바꾸고, 극성 물질 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판의 첨가량을 0.027g/분으로 바꾸고, 피페리디노리튬과 n-부틸리튬의 혼합 용액의 첨가량을 0.229mmol/분으로 바꾸고, 1기째의 반응기 내온을 71℃로 유지하였다. 1기째 반응기 정상부로부터 중합체 용액을 연속적으로 발출하고, 2기째 반응기의 저부에 연속적으로 공급하여 77℃에서 반응을 계속하고, 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄의 첨가량을 0.057mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시료 N을 얻었다. 시료 N의 물성을 표 2에 나타낸다.
- [0334] (비교예 5) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 O)
- [0335] 극성 물질 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판의 첨가량을 0.016g/분으로 바꾸고, 피페리디노리튬을 노르말부틸리튬으로 바꾸고, 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄을 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.032mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시료 O를 얻었다. 시료 O의 물성을 표 2에 나타낸다.
- [0336] (비교예 6) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 P)
- [0337] 극성 물질 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판의 첨가량을 0.032g/분으로 바꾸고, 1기째의 반응기 내온을 76℃로 유지하고, 2기째의 반응기 내온을 85℃에서 반응을 계속하고, 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-

2-실라시클로펜탄을 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.048mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시료 P를 얻었다. 시료 P의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0338] (비교예 7) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 Q)

[0339] 극성 물질 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판의 첨가량을 0.035g/분으로 바꾸고, 1기째의 반응기 내온을 76℃로 유지하고, 2기째의 반응기 내온을 88℃에서 반응을 계속하고, 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄을 비스(3-(메틸아미노)프로필)트리메톡시실란으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.072mmol/분으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 시료 Q를 얻었다. 시료 Q의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0340] (비교예 8) 변성 공액 디엔계 중합체(시료 R)

[0341] 1,3-부타디엔을 22.9g/분, 스티렌을 12.9g/분, n-헥산을 173.7g/분으로 바꾸고, 불순물 불활성화 처리용 n-부틸리튬의 첨가량을 0.096mmol/분으로 바꾸고, 극성 물질 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판의 첨가량을 0.020g/분으로 바꾸고, 피페리도리튬과 n-부틸리튬의 혼합 용액의 첨가량을 0.229mmol/분으로 바꾸고, 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄을 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민으로 바꾸고, 그 첨가량을 0.057mmol/분으로 바꾼 중합을 행하는 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 시료 R을 얻었다. 시료 R의 물성을 표 2에 나타낸다.

표 1

변성 공액 디엘계 중합체(시료 No.)		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
부타디엔		18.9	18.9	18.9	20.2	18.9	18.9	18.9	18.9	21.7	21.7
스티렌		10.6	10.6	10.6	11.3	10.6	10.6	10.6	10.6	12.2	12.2
n-헥산		180.2	180.2	180.2	177.4	180.2	180.2	180.2	180.2	176.4	176.4
중합 온도		72	72	72	76	72	72	72	72	78	80
솔리드 콘텐트		14	14	14	15	14	14	14	14	16	16
치리 n-부틸리튬		0.087	0.087	0.087	0.093	0.087	0.087	0.087	0.087	0.099	0.099
극성 물질 첨가량		0.018	0.018	0.018	0.022	0.018	0.018	0.018	0.018	0.026	0.028
리튬아미드/ n-부틸리튬		LA-1	LA-1	LA-1	LA-1	LA-2	LA-3	LA-4	LA-5	LA-1	LA-1
첨가량		0.180	0.180	0.180	0.192	0.180	0.180	0.180	0.180	0.213	0.213
n-부틸리튬		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
리튬아미드의 용매 중 농도		0.00050	0.00050	0.00050	0.00054	0.00055	0.00055	0.00055	0.00055	0.00081	0.00081
중류		AS-1	AS-2	AS-3	AS-1						
첨가량		0.047	0.032	0.048	0.050	0.047	0.047	0.047	0.047	0.056	0.056
변성 반응 시의 단량체 농도		1178	1174	1198	1279	1179	1177	1182	1190	1380	1292
(물성 1) 결합 스티렌량		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
(물성 2) 1,2-비닐 결합량		40	39	40	40	40	39	40	40	40	40
(물성 3) 부니 첨도		62	61	60	64	61	61	60	59	55	57
변성 전		128	155	128	147	126	127	124	128	118	111
변성 후		0.35	0.28	0.37	0.32	0.35	0.37	0.39	0.37	0.42	0.44
(물성 3) 부니 완화율		92.1	93.6	91.2	88.0	91.9	90.2	91.1	90.2	86.2	84.8
(물성 4) 변성률											
(물성 5) 중량 평균 분자량 (Mw)		754000	883000	792000	801000	753000	782000	748000	752000	712000	703000
(물성 5) 수 평균 분자량 (Mn)		363000	442000	349000	356000	362000	342000	353000	367000	327000	319000
(Mw/Mn)		2.08	2.00	2.10	2.26	2.08	2.11	2.05	2.05	2.18	2.20
(물성 6) GPC-광산란법 측정에 의한 중량 평균 분자량 (Mw-1)		808000	998000	784000	853000	807000	821000	791000	805000	728000	717000
(물성 6) GPC-광산란법 측정에 의한 수 평균 분자량 (Mn-1)		510000	707000	485000	480000	509000	451000	473000	489000	405000	399000
(Mn-1/Mw)		1.40	1.80	1.39	1.07	1.40	1.32	1.34	1.33	1.25	1.24
(물성 7) 수축 인자 α		1.07	1.13	1.07	1.07	1.07	1.08	1.06	1.07	1.02	1.02
(물성 8) 질소 원자 함유량		0.75	0.68	0.76	0.78	0.75	0.75	0.75	0.75	0.79	0.81
(물성 9) 유리 전이 온도		82	76	82	82	82	82	82	82	84	84
(°C)		-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25

표 2

변성 공액 디엔계 중합체(시료 No.)	비교예 1								비교예 2								비교예 3								비교예 4								비교예 5								비교예 6								비교예 7								비교예 8																															
	K	L	M	N	O	P	Q	R	K	L	M	N	O	P	Q	R	K	L	M	N	O	P	Q	R	K	L	M	N	O	P	Q	R	K	L	M	N	O	P	Q	R	K	L	M	N	O	P	Q	R	K	L	M	N	O	P	Q	R																																
부타디엔	18.9	18.9	21.7	22.9	18.9	18.9	18.9	22.9	10.6	10.6	12.2	12.9	10.6	10.6	10.6	12.9	180.2	180.2	176.4	173.7	180.2	180.2	180.2	173.7	72	86	76	77	72	85	88	72	14	14	16	17	14	14	14	17	0.087	0.087	0.079	0.095	0.087	0.087	0.087	0.096	0.018	0.027	0.022	0.027	0.016	0.032	0.035	0.020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
스티렌	10.6	10.6	12.2	12.9	10.6	10.6	12.9	180.2	180.2	176.4	173.7	180.2	180.2	180.2	173.7	72	86	76	77	72	85	88	72	14	14	16	17	14	14	14	17	0.087	0.087	0.079	0.095	0.087	0.087	0.087	0.096	0.018	0.027	0.022	0.027	0.016	0.032	0.035	0.020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—									
n-헥산(용제)	180.2	180.2	176.4	173.7	180.2	180.2	173.7	72	86	76	77	72	85	88	72	14	14	16	17	14	14	14	17	0.087	0.087	0.079	0.095	0.087	0.087	0.087	0.096	0.018	0.027	0.022	0.027	0.016	0.032	0.035	0.020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—																	
중합 온도	72	86	76	77	72	85	88	72	14	14	16	17	14	14	14	17	0.087	0.087	0.079	0.095	0.087	0.087	0.087	0.096	0.018	0.027	0.022	0.027	0.016	0.032	0.035	0.020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—																								
솔리드 콘텐츠	14	14	16	17	14	14	17	0.087	0.087	0.079	0.095	0.087	0.087	0.087	0.096	0.018	0.027	0.022	0.027	0.016	0.032	0.035	0.020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—																									
적리 n-부틸리튬	0.087	0.087	0.079	0.095	0.087	0.087	0.096	0.018	0.027	0.022	0.027	0.016	0.032	0.035	0.020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—																									
구정 물질 첨가량	0.018	0.027	0.022	0.027	0.016	0.032	0.035	0.020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—																																
리튬아미드/ n-부틸리튬	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—																																	
n-부틸리튬	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—																																	
리튬아미드의 용매 중 농도	0.180	—	—	—	0.180	—	—	0.180	—	—	—	0.180	—	—	0.180	—	—	—	0.180	—	—	—	0.180	—	—	—	0.180	—	—	—	0.180	—	—	—	—	—	—	—	0.180	—	—	—	—	—	—	—	0.180	—	—	—	—	—	—	—																																		
변성제	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-2	AS-2	AS-2	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-2	AS-2	AS-2	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-2	AS-2	AS-2	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-2	AS-2	AS-2	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-2	AS-2	AS-2	AS-2	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-2	AS-2	AS-2	AS-2																																												
첨가량	0.047	0.047	0.093	0.057	0.032	0.048	0.072	0.047	0.047	0.093	0.057	0.032	0.048	0.072	0.047	0.047	0.093	0.057	0.032	0.048	0.072	0.047	0.047	0.093	0.057	0.032	0.048	0.072	0.047	0.047	0.093	0.057	0.032	0.048	0.072	0.057	0.047	0.047	0.093	0.057	0.032	0.048	0.072	0.057																																												
변성 반응 시의 단량체 농도	2096	1771	980	1771	1770	1771	1768	2096	1771	980	1771	1770	1771	1768	2096	1771	980	1771	1770	1771	1768	2096	1771	980	1771	1770	1771	1768	2096	1771	980	1771	1770	1771	1768	1771	2096	1771	980	1771	1770	1771	1768	1771																																												
변성 반응 시의 단량체 농도	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35																																												
(몰성 1) 결합 스티렌량	40	39	40	40	40	40	40	58	64	74	55	57	62	64	128	100	74	104	112	108	100	109	0.36	0.49	0.58	0.48	0.32	0.49	0.47	0.49	72.0	85.6	83.2	84.6	73.6	87.6	83.2	87.0	708000	649000	414000	647000	711000	649000	645000	652000																																										
(몰성 2) 1,2-비닐 결합량	40	39	40	40	40	40	40	58	64	74	55	57	62	64	128	100	74	104	112	108	100	109	0.36	0.49	0.58	0.48	0.32	0.49	0.47	0.49	72.0	85.6	83.2	84.6	73.6	87.6	83.2	87.0	708000	649000	414000	647000	711000	649000	645000	652000																																										
(몰성 3) 무니 완화율	0.36	0.49	0.58	0.48	0.32	0.49	0.47	72.0	85.6	83.2	84.6	73.6	87.6	83.2	87.0	708000	649000	414000	647000	711000	649000	645000	652000	2.27	2.42	1.94	2.44	2.20	2.68	2.44	2.41	773000	590000	406000	596000	753000	610000	595000	598000																																																	
(몰성 4) 변성률	773000	590000	406000	596000	753000	610000	595000	773000	590000	406000	596000	753000	610000	595000	773000	590000	406000	596000	753000	610000	595000	773000	590000	406000	596000	753000	610000	595000	773000	590000	406000	596000	753000	610000	595000	773000	590000	406000	596000	753000	610000	595000																																														
(몰성 5) 수 평균 분자량 (Mw)	440000	240000	212000	244000	440000	314000	243000	440000	240000	212000	244000	440000	314000	243000	440000	240000	212000	244000	440000	314000	243000	440000	240000	212000	244000	440000	314000	243000	440000	240000	212000	244000	440000	314000	243000	440000	240000	212000	244000	440000	314000	243000																																														
(몰성 5) 수 평균 분자량 (Mn)	1.41	0.99	0.98	0.92	1.36	1.06	0.92	1.09	0.91	0.98	0.92	1.06	1.17	0.92	0.91	0.78	0.85	0.86	0.87	0.68	0.89	0.89	0.90	16	69	117	72	11	71	74	74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—																																									
(몰성 6) GPC-광산란법 측정의 의한 중량 평균 분자량 (Mw-i)	1.41	0.99	0.98	0.92	1.36	1.06	0.92	1.09	0.91	0.98	0.92	1.06	1.17	0.92	0.91	0.78	0.85	0.86	0.87	0.68	0.89	0.89	0.90	16	69	117	72	11	71	74	74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—																																									
(몰성 6) GPC-광산란법 측정의 의한 수 평균 분자량 (Mn-i)	1.09	0.91	0.98	0.92	1.06	1.17	0.92	0.78	0.85	0.86	0.87	0.68	0.89	0.89	0.90	16	69	117	72	11	71	74	74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—																																									
(몰성 7) 수축 인자 β	0.78	0.85	0.86	0.87	0.68	0.89	0.89	16	69	117	72	11	71	74	74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—																																									
(몰성 8) 질소 원자 함유량	16	69	117	72	11	71	74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—																																									
(몰성 9) 유리 전이 온도	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—																																										

[0343]

[0344]

표 1 및 표 2 중, 「솔리드 콘텐츠」란, 단량체인 부타디엔 및 스티렌과 용제와의 피드량으로 결정되는 값이며, 전체 단량체와 용제의 총량(100질량%)에 대한, 전체 단량체의 질량 비율(질량%)로서 구하였다. 또한, 「리튬아미드의 용매 중 농도」란, 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 8에서 사용한 리튬아미드의 농도이며, 용매에 대한 각종 리튬아미드의 비율(mol/L)로서 구하였다. 또한, 「변성 반응 시의 단량체 농도」란, 단량체 및 중합체의 총량에 대한, 공액 디엔 화합물의 질량의 비율(질량ppm)이며, 가스 크로마토그래피(GC)에 의해, 각종 시료 중에 잔존하는 공액 디엔 화합물(스티렌 및 부타디엔)의 양을 측정함으로써 구하였다.

[0345]

(실시예 11 내지 20, 비교예 9 내지 16) 고무 조성물

[0346]

표 1 및 표 2에 나타내는 시료(시료 A 내지 R)를 원료 고무로 하여, 이하에 나타내는 배합에 따라서, 각각 원료 고무를 함유하는 고무 조성물을 얻었다.

[0347]

원료 고무(변성 공액 디엔계 중합체(시료 A 내지 R)): 100.0질량부

[0348]

충전제 1(실리카(에보닉 테구사사 제조의 상품명 「Ultrasil 7000GR」)): 75.0질량부

[0349]

충전제 2(카본 블랙(도카이 카본사 제조의 상품명 「시스트 KH(N339)」)): 5.0질량부

- [0350] 실란 커플링제(에보닉 테구사사 제조의 상품명 「Si75」): 6.0질량부
- [0351] 프로세스 오일(S-RAE 오일(재팬 에너지사 제조의 상품명 「JOMO 프로세스NC140」)): 30.0질량부
- [0352] 왁스(오우치신코가가쿠사 제조의 상품명 「선녹 N」): 1.5질량부
- [0353] 산화아연: 2.5질량부
- [0354] 스테아르산: 2.0질량부
- [0355] 노화 방지제(N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민): 2.0질량부
- [0356] 황: 1.8질량부
- [0357] 가황 촉진제 1(N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드): 1.7질량부
- [0358] 가황 촉진제 2(디페닐구아니딘): 2.0질량부
- [0359] 합계: 229.5질량부
- [0360] 상기한 재료를 다음의 방법에 의해 혼련하여 고무 조성물을 얻었다. 온도 제어 장치를 구비하는 밀폐 혼련기(내용량 0.3L)를 사용하여, 제1단의 혼련으로서, 충진율 65%, 로터 회전수 50/57rpm의 조건에서, 원료 고무(시료 A 내지 R), 충전제 1, 2(실리카, 카본 블랙), 실란 커플링제, 프로세스 오일, 왁스, 산화아연 및 스테아르산을 혼련하였다. 이때, 밀폐 혼합기의 온도를 제어하여, 배출 온도(배합물)는 155 내지 160℃에서 각 고무 조성물을 얻었다.
- [0361] 다음으로, 제2단의 혼련으로서, 상기에서 얻은 배합물을 실온까지 냉각 후, 노화 방지제를 첨가하고, 실리카의 분산을 향상시키기 위해서 다시 혼련하였다. 이 경우에도, 혼합기의 온도 제어에 의해 배출 온도(배합물)를 155 내지 160℃로 조정하였다. 냉각 후, 제3단의 혼련으로서, 70℃로 설정한 오픈 룰에 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 및 표 4에 나타낸다.
- [0362] (평가 1) 배합물 무니 점도
- [0363] 상기에서 얻은 제2단의 혼련 후, 또한 제3단의 혼련 전의 배합물을 시료로 하고, 무니 점도계를 사용하고, JIS K6300-1에 준해서, 130℃, 1분간의 예열을 행한 후에, 로터를 매분 2회전으로 4분간 회전시킨 후의 점도를 측정하고, 비교예 9의 결과를 100으로 하여 지수화하였다. 값이 작을수록 가공성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0364] (평가 2) 점탄성 파라미터
- [0365] TA 인스트루먼트 재팬사 제조의 점탄성 시험기(ARES-G2)를 사용하여, 비틀림 모드로 점탄성 파라미터를 측정하였다. 각각의 측정값은, 비교예 9의 결과를 100으로 하여 지수화하였다. 0℃에 있어서 주파수 10Hz, 왜곡 1%로 측정된 $\tan \delta$ 를 웨트 그립 성능의 지표로 하였다. 값이 클수록 웨트 그립 성능이 양호한 것을 나타낸다. 또한, 50℃에 있어서 주파수 10Hz, 왜곡 3%로 측정된 $\tan \delta$ 를 연비 절약 특성의 지표로 하였다. 값이 작을수록 연비 절약 성능이 양호한 것을 나타낸다.
- [0366] (평가 3) 파단 강도 및 인장 신도
- [0367] JIS K6251의 인장 시험법에 준해서 도요세이키 세이사쿠쇼 제조의 전자동 인장 시험기 스트로그래프 AE를 사용하고, 파단 강도 및 인장 신도를 측정하였다. 모두 비교예 9의 결과를 100으로 하여 지수화하였다. 수치가 클수록 내과피성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0368] (평가 4) 내마모성
- [0369] 아크론 마모 시험기(야스다세이키 세이사쿠쇼 제조)를 사용하여, JIS K6264-2에 준해서, 하중 44.1N, 1000회전의 마모량을 측정하고, 비교예 9의 결과를 100으로 하여 지수화하였다. 지수가 클수록 내마모성이 우수한 것을 나타낸다.

표 3

반성 공액 디엔계 중합체(시료 No.)		실시예									
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
(평가 1) 배합물 무니 점도 (120°C)		96	93	99	100	97	95	99	100	100	100
(평가 2) 점탄성 파라미터	50°C $\tan \delta$ (왜곡 3%)	79	75	90	85	87	88	90	82	86	88
	0°C $\tan \delta$ (왜곡 1%)	115	114	109	107	115	112	109	109	105	104
(평가 3) 파단 강도, 인장 신도	파단 강도	118	121	106	111	116	117	116	128	105	105
	인장 신도	102	105	103	105	106	103	105	116	102	102
(평가 4) 내마모성		125	130	108	109	123	122	118	126	108	105

[0370]

표 4

면성 공액 디엔계 중합체(시표 No.)		비교예 9																
(평가 1) 배합물 무니 점도 (130°C)		K	L	M	N	O	P	Q	R									
기 종 류	(평가 2) 점탄성 파라미터	50°C tan δ (웨트 3%)	100	112	93	98	95	97	118	102	101							
	0°C tan δ (웨트 1%)	100	98	108	106	101	95	98	100									
	(평가 3) 파단 강도, 인장 신도	파단 강도	100	125	75	93	106	95	92	96	95							
	인장 신도	인장 신도	100	80	60	95	90	96	94	95								
	(평가 4) 내마모성	지수	100	110	75	95	108	98	92	99								
		지수	100	112	115	98	95	95	111	102	101							
		지수	100	112	93	95	97	118	113	95	95							
		지수	100	98	108	106	101	95	98	100								
		지수	100	125	75	93	106	95	92	96	95							
		지수	100	80	60	95	90	96	94	95								
		지수	100	110	75	95	108	98	92	99								

[0371]

[0372]

표 3 및 표 4에 나타낸 바와 같이, 실시예 11 내지 20의 변성 공액 디엔계 중합체 조성물은, 비교예 9 내지 16의 조성물과 비교하여, 50°C의 tan δ가 낮고 히스테리시스 손실이 적으며, 타이어의 저구름 저항이 실현되어 있음과 함께, 0°C의 tan δ도 높고, 웨트 스키드 저항성이 우수한 것이 적어도 확인되었다. 또한, 실시예 11 내지 20의 변성 공액 디엔계 중합체 조성물은, 실용 충분한 가공성(배합물 무니 점도), 내마모성 및 인장 특성을 갖고 있는 것이 적어도 확인되었다. 특히, 피페리디노리튬과 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)아민의 조합 및 피페리디노리튬과 2,2-디메톡시-1-(3-트리메톡시실릴프로필)-1-아자-2-실라시클로펜탄을 사용한 중합체를 사용한 실시예 11 및 12는, 특히 연비 절약 성능이 양호하였다.

[0373]

본 출원은, 2015년 2월 19일에 일본 특허청에 출원된 일본 특허출원 (특원 제2015-031082호)에 기초하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

산업상 이용가능성

[0374]

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.