

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-519841

(P2017-519841A)

(43) 公表日 平成29年7月20日(2017.7.20)

| (51) Int.Cl. | | F I | テーマコード (参考) | |
|--------------|-------------|------------------|-------------|---------|
| CO8F | 8/42 | (2006.01) | CO8F 8/42 | 3D131 |
| CO8F | 2/06 | (2006.01) | CO8F 2/06 | 4J011 |
| CO8F | 4/48 | (2006.01) | CO8F 4/48 | 4J015 |
| B60C | 1/00 | (2006.01) | B60C 1/00 | Z 4J100 |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2016-549164 (P2016-549164) | (71) 出願人 | 500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥンポ-グ, ヨイ-デロ 128 |
| (86) (22) 出願日 | 平成27年6月10日 (2015.6.10) | (74) 代理人 | 110000040 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成28年7月28日 (2016.7.28) | (72) 発明者 | チョン、ムン-ソク 大韓民国、テジョン、ユソ-グ、ムンジ-ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク |
| (86) 国際出願番号 | PCT/KR2015/005843 | (72) 発明者 | イ、ス-ヨン 大韓民国、テジョン、ユソ-グ、ムンジ-ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク |
| (87) 国際公開番号 | W02015/194786 | | |
| (87) 国際公開日 | 平成27年12月23日 (2015.12.23) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 10-2014-0072848 | | |
| (32) 優先日 | 平成26年6月16日 (2014.6.16) | | |
| (33) 優先権主張国 | 韓国 (KR) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性共役ジエン系重合体、これを含む変性ゴム組成物および変性共役ジエン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、(a) ビニル芳香族単量体および共役ジエン系単量体を、炭化水素溶媒下、多官能陰イオン重合開始剤を用いて、連続溶液重合方法で重合させて、反応性末端を有する活性重合体を形成するステップと、(b) 前記活性重合体の反応性末端をアミノシロキサン系化合物とカップリングまたは結合させるステップとを含む変性共役ジエン系重合体の製造方法、これにより製造された変性共役ジエン系重合体、これを含む変性共役ジエン系重合体ゴム組成物およびこれを含むタイヤに関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 共役ジエン系単量体、またはビニル芳香族単量体および共役ジエン系単量体を、炭化水素溶媒下、多官能陰イオン重合開始剤を用いて、連続溶液重合方法で重合させて、反応性末端を有する活性重合体を形成するステップと、

(b) 前記活性重合体の反応性末端をアミノシロキサン系化合物とカップリングまたは結合させるステップとを含む変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 2】

前記活性重合体は、共役ジエン系単量体およびビニル芳香族単量体を含むランダム共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。 10

【請求項 3】

前記活性重合体は、共役ジエン系単量体およびビニル芳香族単量体が陰イオン重合されたランダム共重合体であることを特徴とする請求項 2 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記活性重合体は、共役ジエン系単量体 / ビニル芳香族単量体の比率が 100 : 0 ~ 60 : 40 であることを特徴とする請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 5】

前記ランダム共重合体は、共役ジエン系単量体 / ビニル芳香族単量体の比率が 90 : 10 ~ 60 : 40 であることを特徴とする請求項 2 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。 20

【請求項 6】

前記多官能陰イオン重合開始剤は、Multi Lithium系化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 7】

前記 Multi Lithium系化合物は、ポリビニル芳香族化合物と有機リチウム化合物との結合によって製造されたことを特徴とする請求項 6 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 8】

前記 Multi Lithium系化合物は、1,1-diphenylethylene (DPE) dimer、1,3-Divinylbenzene (DVB)、1,3-bis(1-phenylethenyl)benzene (PEB)、1,3-diosopropenylbenzene (DIB)、2,6-Lutidine、および 1-bromo-4-(4'-bromophenoxy)-2-pentadecylbenzene からなる群より選択された 1 種以上であることを特徴とする請求項 6 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。 30

【請求項 9】

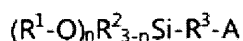
前記反応性末端は、リチウム金属末端であることを特徴とする請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 10】

前記アミノシロキサン系化合物は、下記化学式 1 ~ 3 のうちのいずれか 1 つであることを特徴とする請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。 40

【化 7】

[化学式 1]

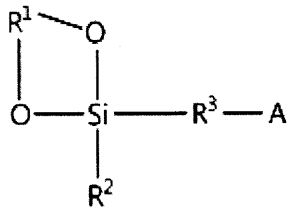


(R¹ は 1 個以上の酸素あるいは窒素を含有する炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であり、R² と R³ は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であり、A はアミンである。n は 1 ~ 3 の整数であり、n が 2 または 3 の時、2 個または 3 個の R¹ はそれぞれ同一でもよく、異なっても 50

よい。また、 n が 1 の時、2 個の R^2 は互いに同一でもよく、異なってもよい。)

【化 8】

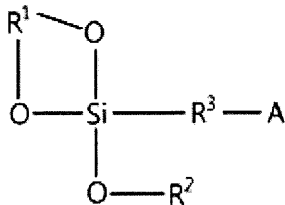
[化学式 2]



(R^1 、 R^2 および R^3 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であり、 A はアミンである。)

【化 9】

[化学式 3]



(R^1 、 R^2 および R^3 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であり、 A はアミンである。)

【請求項 1 1】

前記変性共役ジエン系重合体の変性率が 40 ~ 95 %であることを特徴とする請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 1 2】

前記変性共役ジエン系重合体は、GPC を用いて分析した時、分子量 10,000 ~ 10,000,000 g/mol の領域で単一ピークを有することを特徴とする請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 1 3】

前記変性共役ジエン系重合体の GPC を用いて測定した単一ピークの分子量分布が 1.5 以上であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 1 4】

共役ジエン系単量体およびビニル芳香族単量体を含むランダム共重合体の末端がアミノシロキサン系化合物によって変性した変性共役ジエン系重合体であって、前記変性共役ジエン系重合体の変性率が 40 ~ 95 %である変性共役ジエン系重合体。

【請求項 1 5】

前記変性共役ジエン系重合体は、GPC を用いて分析した時、分子量 10,000 ~ 10,000,000 g/mol の領域で単一ピークを有することを特徴とする請求項 1 4 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 1 6】

前記変性共役ジエン系重合体の GPC を用いて測定した単一ピークの分子量分布が 1.5 以上であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 1 7】

前記ランダム共重合体は、共役ジエン系単量体 / ビニル芳香族単量体の比率が 90 : 10 ~ 60 : 40 であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 1 8】

前記多官能陰イオン重合開始剤は、Multi Lithium 系化合物であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 1 9】

前記 Multi Lithium 系化合物は、ポリビニル芳香族化合物と有機リチウム化

10

20

30

40

50

合物との結合によって製造されたことを特徴とする請求項 18 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 20】

前記 Multi Lithium 系化合物は、1,1-diphenylethylene (DPE) dimer、1,3-Divinylbenzene (DVB)、1,3-bis(1-phenylethenyl)benzene (PEB)、1,3-disopropenylbenzene (DIB)、2,6-Lutidine、および 1-bromo-4-(4'-bromophenoxy)-2-pentadecylbenzene からなる群より選択された 1 種以上であることを特徴とする請求項 18 に記載の変性共役ジエン系重合体。

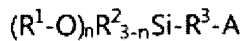
10

【請求項 21】

前記アミノシロキサン系化合物は、下記化学式 1 ~ 3 のうちのいずれか 1 つであることを特徴とする請求項 14 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【化 10】

[化学式 1]

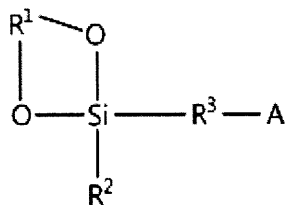


(R^1 は 1 個以上の酸素あるいは窒素を含有する炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であり、 R^2 と R^3 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であり、A はアミンである。 n は 1 ~ 3 の整数であり、 n が 2 または 3 の時、2 個または 3 個の R^1 はそれぞれ同一でもよく、異なってもよい。また、 n が 1 の時、2 個の R^2 は互いに同一でもよく、異なってもよい。)

20

【化 11】

[化学式 2]

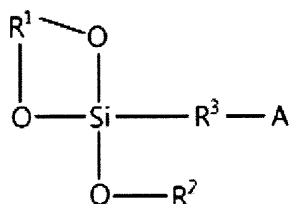


30

(R^1 、 R^2 および R^3 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であり、A はアミンである。)

【化 12】

[化学式 3]



40

(R^1 、 R^2 および R^3 は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素であり、A はアミンである。)

【請求項 22】

共役ジエン系単量体からなる活性重合体の末端がアミノシロキサン系化合物によって変性した変性共役ジエン系重合体であって、前記変性共役ジエン系重合体の変性率が 40 ~ 95 % である変性共役ジエン系重合体。

【請求項 23】

前記変性共役ジエン系重合体は、GPC を用いて分析した時、分子量 10,000 ~ 10,000,000 g/mol の領域で単一ピークを有することを特徴とする請求項 22 に記載の変性共役ジエン系重合体。

50

【請求項 24】

前記変性共役ジエン系重合体のGPCを用いて測定した単一ピークの分子量分布が1.5以上であることを特徴とする請求項22に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 25】

前記多官能陰イオン重合開始剤は、Multi Lithium系化合物であることを特徴とする請求項22に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 26】

前記Multi Lithium系化合物は、ポリビニル芳香族化合物と有機リチウム化合物との結合によって製造されたことを特徴とする請求項25に記載の変性共役ジエン系重合体。

10

【請求項 27】

前記Multi Lithium系化合物は、1,1-diphenylethylene (DPE) dimer、1,3-Divinylbenzene (DVB)、1,3-bis(1-phenylethenyl)benzene (PEB)、1,3-diisopropenylbenzene (DIB)、2,6-Lutidine、および1-bromo-4-(4'-bromophenoxy)-2-pentadecylbenzeneからなる群より選択された1種以上であることを特徴とする請求項25に記載の変性共役ジエン系重合体。

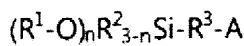
【請求項 28】

前記アミノシロキサン系化合物は、下記化学式1~3のうちのいずれか1つであることを特徴とする請求項22に記載の変性共役ジエン系重合体。

20

【化13】

[化学式1]

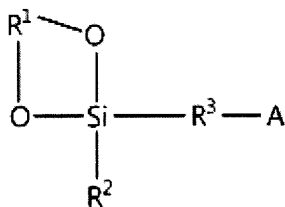


(R¹は1個以上の酸素あるいは窒素を含有する炭素数1~20の炭化水素であり、R²とR³は炭素数1~20の炭化水素であり、Aはアミンである。nは1~3の整数であり、nが2または3の時、2個または3個のR¹はそれぞれ同一でもよく、異なってもよい。また、nが1の時、2個のR²は互いに同一でもよく、異なってもよい。)

30

【化14】

[化学式2]

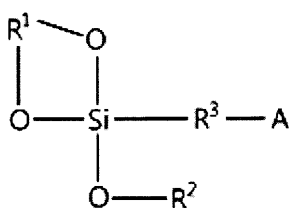


(R¹、R²およびR³は炭素数1~20の炭化水素であり、Aはアミンである。)

40

【化15】

[化学式3]



(R¹、R²およびR³は炭素数1~20の炭化水素であり、Aはアミンである。)

50

【請求項 29】

請求項 14 または請求項 22 に記載の変性共役ジエン系重合体を含む変性共役ジエン系重合体ゴム組成物。

【請求項 30】

前記変性ゴム組成物は、組成物の総重量対比、変性共役ジエン系重合体 20 重量% ~ 90 重量% を含む請求項 29 に記載の変性共役ジエン系重合体ゴム組成物。

【請求項 31】

前記変性ゴム組成物は、変性共役ジエン系重合体 100 重量部に、0.1 ~ 200 重量部の無機充填剤を含む請求項 29 に記載の変性共役ジエン系重合体ゴム組成物。

【請求項 32】

前記無機充填剤は、シリカ系充填剤であることを特徴とする請求項 31 に記載の変性共役ジエン系重合体ゴム組成物。

【請求項 33】

請求項 14 または請求項 22 に記載の変性共役ジエン系重合体を含むタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性共役ジエン系重合体、これを含む変性ゴム組成物および変性共役ジエン系重合体の製造方法に関し、より詳細には、補強剤としてシリカを配合する場合に、優れた発熱性を有すると共に、引張強度、耐磨耗性、ウェット路面抵抗性を有するジエン系ゴムを含むゴム成分と補強剤を含有する変性共役ジエン系重合体、これを含む変性ゴム組成物および変性共役ジエン系重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、エネルギー効率性の高いタイヤに対する需要が増加しており、このような要求特性によってタイヤメーカーは持続的に燃費性能に優れたタイヤに対する開発に多くの努力を傾けている。これに加えて、燃費性能と共に制動特性も大きく低下しないように努力している。このようなタイヤの要求特性を十分に発揮するためには、タイヤの材料である原料ゴムがタイヤの要求特性を満足させるように設計することが非常に重要な事項である。

【0003】

前記のようなタイヤの要求特性を満足させるために、変性共役ジエン系重合体の分子鎖末端を変性させた変性ゴム組成物（例えば、SSBR）などを使用しているが、その製造方法としては、従来のバッチ重合工程によって生産していて、生産量の限界があるだけでなく、変性ゴム組成物の充填剤として使用されるシリカとよく混ざらない問題がある。

【0004】

これに対し、合成ゴムの製造工程において、連続重合工程は、高い生産速度と広い分子量分布による加工性の優秀さおよび品質の均一性によって優秀さを持っている。しかし、高分子鎖の末端を変性させなければならない変性したゴムの場合、末端の変性率が非常に重要であるが、連続工程は高変性率を得にくい限界を持っている。それは、高分子鎖の成長末端が、連続的に流入する溶媒と単量体に含まれている不純物によってその活性を失ってしまうからである。

【0005】

したがって、このような問題を改善するために、日本国特開第 2011-219701 号公報などでは、多官能性開始剤を重合開始剤として用いて変性共役ジエン重合体を製造することを開示しているが、これは、連続工程では高変性率が得られないと記述している上に、実際の実施例においても回分式重合体だけを記述している。

【0006】

そこで、本発明では、多官能性開始剤を用いると、連続工程においても、回分式工程に次ぐ変性率を獲得することができ、優れた重合体の物性と優れたゴム配合物が得られる高変性率を有する変性ゴム組成物およびその製造方法に対する研究開発が必要である。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2011-219701号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記の従来技術の問題を解決すべく、本発明は、従来の連続重合工程に比べて変性率が高いだけでなく、優れた加工性を有する変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的を達成するために、

本発明は、(a)共役ジエン系単量体、またはビニル芳香族単量体および共役ジエン系単量体を、炭化水素溶媒下、多官能陰イオン重合開始剤を用いて、連続溶液重合方法で重合させて、反応性末端を有する活性重合体を形成するステップと、

(b)前記活性重合体の反応性末端をアミノシロキサン系化合物とカップリングまたは結合させるステップとを含む変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供する。

【0010】

また、本共役ジエン系単量体、またはビニル芳香族単量体および共役ジエン系単量体を含む活性重合体の末端がアミノシロキサン系化合物によって変性した変性共役ジエン系重合体であって、前記変性共役ジエン系重合体の変性率が40~95%である変性共役ジエン系重合体を提供する。

20

【0011】

さらに、本発明は、前記変性共役ジエン系重合体を含む変性共役ジエン系重合体ゴム組成物を提供する。

【0012】

また、本発明は、変性共役ジエン系重合体ゴム組成物を含むタイヤを提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法によれば、従来の連続重合工程に比べて変性率が高いだけでなく、補強剤としてシリカを配合する場合に、優れた発熱性を有すると共に、引張強度、耐磨耗性、ウェット路面抵抗性を有する変性共役ジエン系重合体を提供することができるという利点がある。

30

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法、これにより製造された変性共役ジエン系重合体およびこれを含む変性ゴムについて詳細に説明する。

【0015】

本発明の発明者らは、変性共役ジエン系重合体を従来の連続重合工程で重合させる場合、従来のバッチ工程で重合させる場合に比べて、重合体末端の変性率が非常に低く、加工率および物性が良くないという問題が発生することを改善するために、1分子内に2個以上の活性末端を有する多官能性開始剤を用いることにより、開始剤の活性末端を一部失ってしまっても、依然として活性を有する分子数を多くして変性率を高められる点に着目して、連続重合工程に多官能基開始剤(multifunctional initiator)を用いて重合させて、重合体末端の変性率を高め、加工率および物性を改善する変性共役ジエン系重合体の製造方法を見出した。

40

【0016】

このために、本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法は、次のような特徴を有する。

50

【0017】

本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法は、(a)共役ジエン系単量体、またはビニル芳香族単量体および共役ジエン系単量体を、炭化水素溶媒下、多官能陰イオン重合開始剤を用いて、連続溶液重合方法で重合させて、反応性末端を有する活性重合体を形成するステップと、(b)前記活性重合体の反応性末端をアミノシロキサン系化合物とカップリングまたは結合させるステップとを含む。

【0018】

本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法の(a)ステップでは、共役ジエン系単量体、またはビニル芳香族単量体および共役ジエン系単量体を、炭化水素溶媒下、多官能陰イオン重合開始剤を用いて、連続溶液重合方法で重合させて、反応性末端を有する活性重合体を形成する。

10

【0019】

本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法では、共役ジエン系単量体のみを重合して単一重合体を形成するか、またはビニル芳香族単量体および共役ジエン系単量体を共重合して活性重合体を形成する。

【0020】

前記共役ジエン系単量体は、一例として、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ピペリレン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、イソプレン、および2-フェニル-1,3-ブタジエンからなる群より選択された1種以上であってもよい。前記共役ジエン系単量体は、共役ジエン系単量体と芳香族ビニル系単量体とを合わせた計100重量%を基準として、60~100重量%を含んでもよく、好ましくは60~85重量%を含んでもよく、最も好ましくは60~80重量%を含んでもよい。前記共役ジエン系単量体が共役ジエン系単量体と芳香族ビニル系単量体とを合わせた計100重量%を基準として100重量%を含む場合には、芳香族ビニル系単量体なしに共役ジエン系単量体だけで重合反応を行って活性重合体を形成することを表す。

20

【0021】

前記ビニル芳香族単量体は、一例として、スチレン、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、1-ビニルナフタレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-(p-メチルフェニル)スチレン、および1-ビニル-5-ヘキシルナフタレンからなる群より選択された1種以上であってもよく、他の例として、スチレンまたは α -メチルスチレンであってもよい。前記ビニル芳香族単量体は、共役ジエン系単量体と芳香族ビニル系単量体とを合わせた計100重量%を基準として、0~40重量%を含んでもよく、好ましくは15~40重量%を含んでもよく、最も好ましくは20~40重量%を含んでもよい。前記ビニル芳香族単量体が共役ジエン系単量体と芳香族ビニル系単量体とを合わせた計100重量%を基準として0重量%を含む場合には、芳香族ビニル系単量体なしに共役ジエン系単量体だけで重合反応を行って活性重合体を形成することを表す。

30

【0022】

前記炭化水素は、一例として、あるいはn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼン、およびキシレンからなる群より選択された1種以上であってもよい。

40

【0023】

本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法の(a)ステップで使用される多官能陰イオン重合開始剤は、炭化水素溶媒に溶けられる2以上の有機金属が結合された有機アルカリ金属化合物を使用すればよく、好ましくは、Multi Lithium系化合物が用いられる。このようなMulti Lithium系化合物は、ポリビニル芳香族化合物と有機リチウム化合物との結合によって製造可能であり、好ましい例としては、1,1-diphenylethylene (DPE) dimer、1,3-Divinylbenzene (DVB)、1,3-bis(1-phenylethenyl)benzene (PEB)、1,3-diisopropenylbenzene (DIB)、2,

50

6 - Lutidine、および 1 - bromo - 4 - (4 ' - bromophenoxy) - 2 - pentadecyl benzene からなる群より選択された 1 種以上が挙げられる。

【0024】

前記 Multi Lithium 系化合物の好ましい例のうち、diphenylethylenedimer (DPE) の製造方法は、ラジカル陰イオンのカップリングによる方法でもって、リチウム粉末をアニソールを含有する炭化水素溶媒から製造することができる。

【0025】

また、前記 Multi Lithium 系化合物の好ましい例のうち、1,3-Divinylbenzene (DVB)、1,3-bis(1-phenylethenyl)benzene (PEB)、1,3-diisopropenylbenzene (DIB)、2,6-Lutidine、および 1 - bromo - 4 - (4 ' - bromophenoxy) - 2 - pentadecyl benzene の製造方法は、1 分子内に 2 個以上の二重結合を有する化合物をブチルリチウムなどの金属開始剤で置換して得られるが、この時重要なのは、これら同士で重合が起こらないように、これらの ceiling temperature が低くなければならないことである。

【0026】

前記多官能基開始剤の使用量は特別な制限なく、使用者が製造しようとする変性共役ジエン系重合体の目標分子量に応じて多様な調節が可能である。

【0027】

前記多官能基開始剤と後述する変性剤とのモル比は、一例として、1 : 0.1 ~ 1 : 1.0、あるいは 1 : 0.5 ~ 1 : 2 である。

【0028】

また、本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法は、前記 (a) ステップの重合時、極性添加剤をさらに添加して重合させることができる。

【0029】

前記極性添加剤は、一例として、塩基であり、他の例として、エーテル、アミン、またはこれらの組み合わせであり、あるいはテトラヒドロフラン、ジテトラヒドロフリルプロパン、ジエチルエーテル、シクロアミルエーテル、ジプロピルエーテル、エチレンジメチルエーテル、エチレンジメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル、第 3 ブトキシエトキシエタンビス (2 - ジメチルアミノエチル) エーテル、(ジメチルアミノエチル) エチルエーテル、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、およびテトラメチルエチレンジアミンからなるグループより選択されたものであり、さらに他の例として、ジテトラヒドロプロピルプロパン、トリエチルアミン、またはテトラメチルエチレンジアミンである。

【0030】

前記極性添加剤は、一例として、投入される共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体との計 100 g を基準として、0.001 ~ 50 g、0.001 ~ 10 g、0.005 ~ 1 g、あるいは 0.005 ~ 0.1 g 使用できる。

【0031】

他の例として、前記極性添加剤は、投入される多官能陰イオン重合開始剤計 1 mmol を基準として、0.001 ~ 10 g、0.005 ~ 1 g、あるいは 0.005 ~ 0.1 g 使用できる。

【0032】

共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体とを共重合させる場合、これらの反応速度の差によって、大体ブロック共重合体が製造されやすいが、前記極性添加剤を添加する場合、反応速度が遅いビニル芳香族化合物の反応速度を増加させて、これに相応する共重合体の微細構造、例えば、ランダム共重合体を誘導する効果がある。

【0033】

10

20

30

40

50

本発明の(a)ステップで形成される活性重合体は、共役ジエン系単量体だけで形成された単一重合体であるか、または共役ジエン系単量体およびビニル芳香族単量体を含むランダム共重合体であってもよく、共役ジエン系単量体およびビニル芳香族単量体が陰イオン重合されたランダム共重合体であってもよい。前記活性重合体は、共役ジエン系単量体/ビニル芳香族単量体の比率が100:0~60:40であってもよく、前記ランダム共重合体は、共役ジエン系単量体/ビニル芳香族単量体の比率が90:10~60:40であることが好ましい。

【0034】

前記(a)ステップの重合は、昇温重合または定温重合であってもよく、前記昇温重合は、多官能基開始剤を投入した後、任意に熱を加えて反応温度を高めるステップを含む重合方法を意味し、前記定温重合は、多官能基開始剤を投入した後、任意に熱を加えない重合方法を意味する。

10

【0035】

前記(a)ステップの重合温度は、60~120、好ましくは65~100、より好ましくは70~90であってもよい。

【0036】

本発明の反応性末端を有する活性重合体は、重合体陰イオンと金属陽イオンとが結合された重合体を意味し、前記反応性末端は、リチウム金属末端であってもよい。

【0037】

本発明の(b)ステップでは、前記(a)ステップで形成された前記活性重合体の反応性末端をアミノシロキサン系化合物とカップリングまたは結合させて変性させる。

20

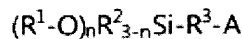
【0038】

本発明において、前記アミノシロキサン系化合物は、下記化学式1~3のうちのいずれか1つを使用することができる。

【0039】

【化1】

[化学式1]



30

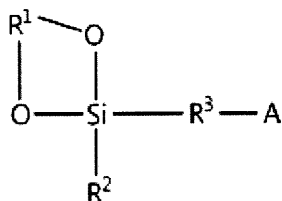
【0040】

(R¹は1個以上の酸素あるいは窒素を含有する炭素数1~20の炭化水素であり、R²とR³は炭素数1~20の炭化水素であり、Aはアミンである。nは1~3の整数であり、nが2または3の時、2個または3個のR¹はそれぞれ同一でもよく、異なってもよい。また、nが1の時、2個のR²は互いに同一でもよく、異なってもよい。)

【0041】

【化2】

[化学式2]



40

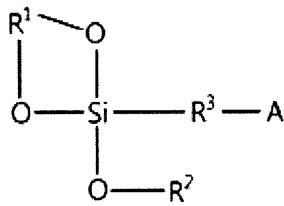
【0042】

(R¹、R²およびR³は炭素数1~20の炭化水素であり、Aはアミンである。)

【0043】

【化 3】

[化学式 3]



【0044】

10

(R¹、R²およびR³は炭素数1～20の炭化水素であり、Aはアミンである。)

また、前記(b)ステップの反応温度は、60～120、好ましくは65～100、より好ましくは70～90であってもよい。

【0045】

前記変性共役ジエン系重合体の製造方法によれば、変性率が40～95%の変性共役ジエン系重合体を製造することができる。ここで、変性率とは、変性共役ジエン系重合体中において官能基成分を有する集合体の含有量を意味する。

【0046】

また、前記変性共役ジエン系重合体の製造方法により製造された変性共役ジエン系重合体は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を用いて分析した時、分子量10,000～10,000,000g/molの領域で単一ピークを有し、この時、単一ピークの分子量分布が1.5以上である。

20

【0047】

本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法は、連続溶液重合工程によって製造されるが、このような連続溶液重合工程は、一般的に使用される方法であれば特別な制限はないが、好ましくは、1個以上の反応器で構成された工程によって製造できる。

【0048】

また、本発明は、変性共役ジエン系重合体を提供する。

【0049】

前記変性共役ジエン系重合体は、好ましくは、本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法により製造できる。

30

【0050】

変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン系単量体からなる重合体の末端がアミノシロキサン系化合物によって変性した変性共役ジエン系重合体であるか、または共役ジエン系単量体およびビニル芳香族単量体を含むランダム共重合体の末端がアミノシロキサン系化合物によって変性した変性共役ジエン系重合体であって、前記変性共役ジエン系重合体の変性率が40～95%であってもよい。本発明の変性共役ジエン系重合体は、連続重合工程に多官能基開始剤(multifunctional initiator)を用いて重合させて、既存のノルマルブチルリチウムなどを用いる連続重合工程によって製造した変性共役ジエン系重合体に比べて高い40～95%の変性率を有することができる。

40

【0051】

また、本発明の変性共役ジエン系重合体は、GPCを用いて分析した時、分子量10,000～10,000,000g/molの領域で単一ピークを有し、この時測定した単一ピークの分子量分布が1.5以上であることを特徴とする。GPC分析において、多数のピークが集合して分子量分布が1.5以上であることは、バッチ式重合方法で重合したものであり、単一ピークの場合、分子量分布が1.5未満であるので、GPCを用いて測定した単一ピークの分子量分布が1.5以上であることによって、本発明の変性共役ジエン系重合体が連続溶液重合方法によって重合されたことが分かる。

【0052】

前記変性共役ジエン系重合体において、前記共役ジエン系単量体は、一例として、1、

50

3 - ブタジエン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、ピペリレン、3 - ブチル - 1, 3 - オクタジエン、イソプレン、および2 - フェニル - 1, 3 - ブタジエンからなる群より選択された1種以上であってもよい。前記共役ジエン系単量体は、共役ジエン系単量体と芳香族ビニル系単量体とを合わせた計100重量%を基準として、60 ~ 100重量%を含んでもよく、好ましくは60 ~ 85重量%を含んでもよく、最も好ましくは60 ~ 80重量%を含んでもよい。前記共役ジエン系単量体が共役ジエン系単量体と芳香族ビニル系単量体とを合わせた計100重量%を基準として100重量%を含むことは、芳香族ビニル系単量体なしに共役ジエン系単量体だけで重合反応を行って形成された単一重合体を表す。

【0053】

前記変性共役ジエン系重合体において、前記ビニル芳香族単量体は、一例として、スチレン、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、1-ビニルナフタレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-(*p*-メチルフェニル)スチレン、および1-ビニル-5-ヘキシルナフタレンからなる群より選択された1種以上であってもよく、他の例として、スチレンまたは α -メチルスチレンであってもよい。前記ビニル芳香族単量体は、共役ジエン系単量体と芳香族ビニル系単量体とを合わせた計100重量%を基準として、0 ~ 40重量%を含んでもよく、好ましくは15 ~ 40重量%を含んでもよく、最も好ましくは20 ~ 40重量%を含んでもよい。前記ビニル芳香族単量体が共役ジエン系単量体と芳香族ビニル系単量体とを合わせた計100重量%を基準として0重量%を含む場合には、芳香族ビニル系単量体なしに共役ジエン系単量体だけで重合反応を行って形成された単一重合体の場合を表す。

【0054】

また、本発明の変性共役ジエン系重合体において、共役ジエン系単量体およびビニル芳香族単量体を含むランダム共重合体は、共役ジエン系単量体/ビニル芳香族単量体の比率が90 : 10 ~ 60 : 40であってもよい。

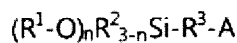
【0055】

本発明の変性共役ジエン系重合体において、前記アミノシロキサン系化合物は、下記化学式1 ~ 3のうちのいずれか1つを使用することができる。

【0056】

【化4】

[化学式1]



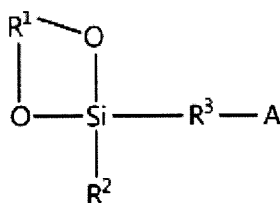
【0057】

(R^1 は1個以上の酸素あるいは窒素を含有する炭素数1 ~ 20の炭化水素であり、 R^2 と R^3 は炭素数1 ~ 20の炭化水素であり、Aはアミンである。 n は1 ~ 3の整数であり、 n が2または3の時、2個または3個の R^1 はそれぞれ同一でもよく、異なってもよい。また、 n が1の時、2個の R^2 は互いに同一でもよく、異なってもよい。)

【0058】

【化5】

[化学式2]



【0059】

10

20

30

40

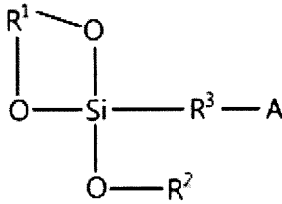
50

(R^1 、 R^2 および R^3 は炭素数1～20の炭化水素であり、Aはアミンである。)

【0060】

【化6】

[化学式3]



10

【0061】

(R^1 、 R^2 および R^3 は炭素数1～20の炭化水素であり、Aはアミンである。)

また、本発明は、前記変性共役ジエン系重合体を含む変性共役ジエン系重合体ゴム組成物を提供する。

【0062】

前記変性共役ジエン系重合体ゴム組成物は、一例として、他の共役ジエン系重合体をさらに含むことができる。

【0063】

前記他の共役ジエン系重合体は、一例として、SBR(styrene-butadiene rubber)、BR(butadiene rubber)、天然ゴム、またはこれらの組み合わせであってもよい。

20

【0064】

前記SBRは、一例として、SSBR(solution styrene-butadiene rubber)であってもよい。

【0065】

前記変性共役ジエン系重合体ゴム組成物は、組成物の総重量対比、変性共役ジエン系重合体20重量%～90重量%を含むことが好ましい。

【0066】

本発明の変性共役ジエン系重合体ゴム組成物は、前記変性共役ジエン系重合体100重量部に対して、無機充填剤0.1～200重量部を含んでなることを特徴とする。前記無機充填剤は、カーボンブラック、シリカ系充填剤、またはこれらの混合物を使用すればよく、好ましくは、シリカが用いられる。シリカを用いる場合、変性共役ジエン系重合体と混合することにより、分散性が大きく改善され、シリカ粒子が本発明の変性共役ジエン系重合体の末端と結合(密封)することにより、ヒステリシス損失が大きく減少する効果がある。

30

【0067】

前記変性共役ジエン系重合体ゴム組成物は、オイルをさらに含むことができる。前記オイルとしては、鉱物油や軟化油などを使用することができる。前記オイルは、変性共役ジエン系重合体100重量部に対して、1～100重量部使用可能であり、この範囲内で物性の発現が良くなり、また、ゴム組成物を適当に軟化させて、加工性に優れた効果がある。

40

【0068】

前記変性共役ジエン系重合体ゴム組成物は、一例として、タイヤあるいはタイヤトレッドの材料に利用可能である。

【0069】

本発明のタイヤは、本発明の変性共役ジエン系重合体ゴム組成物を含んで製造されることを特徴とする。

【0070】

以下、本発明の理解のために好ましい実施例を提示するが、下記の実施例は本発明を例

50

示するものに過ぎず、本発明の範疇および技術思想の範囲内で多様な変更および修正が可能であることは当業者にとって明らかであり、このような変更および修正が添付した特許請求の範囲に属することも当然である。

【実施例】

【0071】

実施例

合成例：多官能陰イオン重合開始剤 (t - BuLi / 1, 3 - diisopropenyl benzene adduct) の製造

攪拌機およびジャケットを備える1リットルの反応器を予め窒素で乾燥した後、Triethylamine (47.5 g、99.5%、0.467 mol)、t - BuLi (332.5 g、18%、0.934 mol)、cyclohexane (466.6 g) を、-5 に温度を下げた反応器に順次に注入後攪拌した。この混合物に1, 3 - diisopropenyl benzene (76.2 g、97%、0.467 mol) を添加した。添加が終わった後、常温で2時間攪拌して、多官能性開始剤 (922.8 g、14.5%) を製造した。

【0072】

変性共役ジエン系重合体の製造

[実施例1]

攪拌機およびジャケットを備える3つの10リットルの反応器を直列に連結して予め窒素で乾燥した後、予め不純物を除去したブタジエンを時間あたり318 g / hr、スチレン183 g / hr、ヘキサン2500 g / hr、極性物質としてTMEDA 0.76 g / hrを第1反応器に投入した。前記合成例で製造された多官能陰イオン重合開始剤を、リチウム添加量として0.947 g / hrとなるように反応器に供給した。この時、反応器内の温度は80 に維持した。反応開始後、重合による発熱で、反応器内の温度は上昇を始めて、最終的な反応器内の温度は80 に達した。第2反応器を経て単量体が99%以上消費したことを確認し、第3反応器に、変性剤として3 - (2 - ethoxy - 5, 5 - dimethyl - 1, 3, 2 - dioxasilinan - 2 - yl) - N, N - dimethylpropan - 1 - amine (化合物A) を2.5 g / hr添加し、80 の温度条件で変性反応を実施した。第3反応器を通過して出る重合体溶液に、酸化防止剤 (2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール: BHT) を6.3 g / hrの速度で添加した後、スチームストリッピングによって溶媒を除去し、乾燥機によって乾燥処理をした後、変性成分を有するスチレン - ブタジエン共重合体を得た。

【0073】

Varian VNMRs 500 Mhz NMRを用いて、前記製造された共重合体の結合されたスチレンモノマーおよびビニル含有量を分析した結果、結合スチレン量は36質量%、結合ブタジエン量は64質量%であった。また、赤外線分光光度計を用いた測定結果より計算したブタジエン部分の微細構造の1, 2 - ビニル結合量は、全体ブタジエンチェーン中で26%であった。

【0074】

[実施例2]

前記実施例1において、化合物Aの代わりに3 - (7 - (2 - ethoxyethoxy) - 3, 6, 8, 11 - tetraoxa - 7 - silatridecan - 7 - yl) - N, N - diethylpropan - 1 - amine (化合物B) を変性剤として用いたことを除いては、実施例1と同様の方法でスチレン - ブタジエン共重合体を得た。

【0075】

Varian VNMRs 500 Mhz NMRを用いて、前記製造された共重合体の結合されたスチレンモノマーおよびビニル含有量を分析した結果、結合スチレン量は36質量%、結合ブタジエン量は64質量%であった。また、赤外線分光光度計を用いた測定結果より計算したブタジエン部分の微細構造の1, 2 - ビニル結合量は、全体ブタジエンチェーン中で26%であった。

【0076】

[実施例3]

攪拌機およびジャケットを備える3つの10リットルの反応器を直列に連結して予め窒素で乾燥した後、予め不純物を除去したブタジエンを時間あたり318g/hr、スチレン183g/hr、ヘキサン2500g/hr、極性物質としてTMEDA1.63g/hrを第1目反応器に投入した。前記合成例で製造された多官能陰イオン重合開始剤を、リチウム添加量として1.353g/hrとなるように反応器に供給した。この時、反応器内の温度を80℃に維持した。反応開始後、重合による発熱で、反応器内の温度は上昇を始めて、最終的な反応器内の温度は80℃に達した。第2反応器を経て単量体が99%以上消尽したことを確認し、第3反応器に、変性剤として化合物Aを3.5g/hr添加し、80℃の温度条件で変性反応を実施した。

10

【0077】

第3反応器を通過して出る重合体溶液に、酸化防止剤(2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール:BHT)を6.3g/hrの速度で添加した後、スチームストリッピングによって溶媒を除去し、乾燥機によって乾燥処理を施し、変性成分を有するスチレン-ブタジエン共重合体を得た。

【0078】

Varian VNMR5 500MHz NMRを用いて、前記製造された共重合体の結合されたスチレンモノマーおよびビニル含有量を分析した結果、結合スチレン量は28質量%、結合ブタジエン量は72質量%であった。また、赤外線分光光度計を用いた測定結果より計算したブタジエン部分の微細構造の1,2-ビニル結合量は、全体ブタジエンチェーン中で38%であった。

20

【0079】

[実施例4]

前記実施例1において、化合物Aの代わりに3-(2-ethyl-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxasilinan-2-yl)-N,N-dimethylpropan-1-amine(化合物C)を変性剤として用いたことを除いては、実施例1と同様の方法でスチレン-ブタジエン共重合体を得た。

【0080】

Varian VNMR5 500MHz NMRを用いて、前記製造された共重合体の結合されたスチレンモノマーおよびビニル含有量を分析した結果、結合スチレン量は36質量%、結合ブタジエン量は64質量%であった。また、赤外線分光光度計を用いた測定結果より計算したブタジエン部分の微細構造の1,2-ビニル結合量は、全体ブタジエンチェーン中で26%であった。

30

【0081】

[比較例1]

攪拌機およびジャケットを備える10リットルのバッチ反応器を予め窒素で乾燥した後、予め不純物を除去したブタジエン777g、スチレン273g、ヘキサン4800g、極性物質としてTMEDA0.85gを反応器に入れて、反応器内の温度を50℃に維持した。n-butyllithiumを重合開始剤として固体基準で0.5g反応器に供給した。反応開始後、重合による発熱で、反応器内の温度は上昇を始めて、最終的な反応器内の温度は80℃に達した。重合反応終了後、反応器に、変性剤として化合物Aを5.25mmol添加し、80℃の温度条件で5分間の変性反応を実施した。この重合体溶液に、酸化防止剤(2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール:BHT)2.1gを添加した後、スチームストリッピングによって溶媒を除去し、乾燥機によって乾燥処理を施し、変性成分を有するスチレン-ブタジエン共重合体を得た。

40

【0082】

Varian VNMR5 500MHz NMRを用いて、前記製造された共重合体の結合されたスチレンモノマーおよびビニル含有量を分析した結果、結合スチレン量は36質量%、結合ブタジエン量は64質量%であった。また、赤外線分光光度計を用いた測

50

定結果より計算したブタジエン部分の微細構造の1, 2-ビニル結合量は、全体ブタジエンチェーン中で26%であった。

【0083】

[比較例2]

実施例2において、開始剤としてn-butyllithiumを0.21g/hrとなるように反応器に供給したことを除いては、同様の方法でスチレン-ブタジエン共重合体を製造した。

【0084】

Varian VNMRs 500MHz NMRを用いて、前記製造された共重合体の結合されたスチレンモノマーおよびビニル含有量を分析した結果、結合スチレン量は36質量%、結合ブタジエン量は64質量%であった。また、赤外線分光光度計を用いた測定結果より計算したブタジエン部分の微細構造の1, 2-ビニル結合量は、全体ブタジエンチェーン中で26%であった。

10

【0085】

[比較例3]

比較例1において、変性剤として化合物Bを5.25mmol添加したことを除いては、同様の方法で変性成分を有するスチレン-ブタジエン共重合体を製造した。

【0086】

Varian VNMRs 500MHz NMRを用いて、前記製造された共重合体の結合されたスチレンモノマーおよびビニル含有量を分析した結果、結合スチレン量は36質量%、結合ブタジエン量は64質量%であった。また、赤外線分光光度計を用いた測定結果より計算したブタジエン部分の微細構造の1, 2-ビニル結合量は、全体ブタジエンチェーン中で26%であった。

20

【0087】

[比較例4]

比較例2において、変性剤として化合物Bを用いた以外は、同様の方法で変性成分を有するスチレン-ブタジエン共重合体を製造した。

【0088】

Varian VNMRs 500MHz NMRを用いて、前記製造された共重合体の結合されたスチレンモノマーおよびビニル含有量を分析した結果、結合スチレン量は36質量%、結合ブタジエン量は64質量%であった。また、赤外線分光光度計を用いた測定結果より計算したブタジエン部分の微細構造の1, 2-ビニル結合量は、全体ブタジエンチェーン中で26%であった。

30

【0089】

[比較例5]

比較例1において、開始剤を1.892g添加した以外は、同様の方法で変性成分を有するスチレン-ブタジエン共重合体を製造した。

【0090】

Varian VNMRs 500MHz NMRを用いて、前記製造された共重合体の結合されたスチレンモノマーおよびビニル含有量を分析した結果、結合スチレン量は36質量%、結合ブタジエン量は64質量%であった。また、赤外線分光光度計を用いた測定結果より計算したブタジエン部分の微細構造の1, 2-ビニル結合量は、全体ブタジエンチェーン中で26%であった。

40

【0091】

[比較例6]

比較例5において、変性剤として化合物Bを用いた以外は、同様の方法で変性成分を有するスチレン-ブタジエン共重合体を製造した。

【0092】

Varian VNMRs 500MHz NMRを用いて、前記製造された共重合体の結合されたスチレンモノマーおよびビニル含有量を分析した結果、結合スチレン量は3

50

6 質量%、結合ブタジエン量は64質量%であった。また、赤外線分光光度計を用いた測定結果より計算したブタジエン部分の微細構造の1,2-ビニル結合量は、全体ブタジエンチェーン中で26%であった。

【0093】

実験例

前記実施例および比較例で製造した変性共役ジエン系重合体について、次のように、ムーニー粘度、変性率、GPCによる分子量分布、RR、wetおよび加工性特性を測定して表1に示した。

【0094】

1. ムーニー粘度 (Mooney viscosity) 測定法

10

ゴムの粘度は、ムーニー粘度計 (ALPHA Technologies, Mooney MV2000) を用いて測定した。測定のために、ゴム試料は25~30g使用され、100で大きなローターを用いて、予熱1分からローター始動後4分後の値を測定、読み取ってムーニー値が決定される [ML₁₊₄(100)]。

【0095】

2. 変性率測定法

変性率は、下記のようにパウンドラバー (Bound Rubber) 測定法を利用して測定した。第二次混練工程の終了後の配合物約0.2グラムを約1mmの角状に切って、100メッシュの金網に入れて重量を測定した後、トルエン中に24時間浸漬した後、乾燥処理後、重量を測定した。

20

【0096】

溶解せずに残っている成分の量から、充填剤と結合したゴムの量を計算して、最初の配合物中のゴムの量に対する、充填剤と結合したゴムの比率を求めた。この値を変性率として用いた。

【0097】

より詳細な方法は、以下の通りである。

【0098】

1) 100 mesh Stainless Steel網で1cm³体積 (1cm x 1cm x 1cm) の六角立方体の箱を作る。そして、小数点3桁まで正確に重量を測定する (W₀)。

30

【0099】

2) Cured Rubber試料約1gを1mm x 1mm x 1mmの大きさに均一に細断した後、小数点3桁まで重量を正確に測定する (W₁)。

【0100】

3) 作製されたCubic Mesh箱に細断されたゴム試料を注意して入れて、蓋をして試料が失われないようにする。

【0101】

4) 2L程度の大きさのGlass Bottle (直方体状のBottleを使用) にToluene 1000ccを満たした後、試料の入っているMesh箱をトルエンBottleに浸漬する。この時、試料箱が溶液の中間位置に置かれるようにする。

40

【0102】

5) 溶液中に試料を浸漬した後、14日間静置する。この時、Bottleの移動や揺らす行為で溶液が攪拌されないように注意する。

【0103】

6) 14日経過後、試料の入ったMesh箱を溶液から取り出した後、140のVacuum Ovenにて35分間乾燥させる。

【0104】

7) 乾燥した試料 (Mesh箱 + 試料) の重量を測定する (W₂)。

【0105】

8) (W₂ - W₀) を計算して抽出後、残った試料の量を確認する (W₃)。

50

【0106】

9) W1中に含まれているRubberの量および無機物の量を計算する。(配合Recipeを用いてCompound 1g中に含まれているRubberの量および無機Fillerの量を計算する。)

(理論ゴムの量 = W4、理論無機物の量 = W5)

10) B-rubberの計算

$$B-rubber\% = [(W3 - W5) / (W4)] * 100$$

3. 分子量(Mw、Mn)と分子量分布(PDI)

分子量(Mw: 重量平均分子量、Mn: 数平均分子量)と分子量分布(PDI: Mw/Mn)は、GPC(Gel Permeation chromatography)を用いて測定した。GPCは、Waters 2707 autosampler、Waters 2414 Refractive index detector、Waters 1515 Isocratic HPLC pumpで構成された装置を用いた。GPC用展開溶媒は、tetrahydrofuran(THF、Fisher T425-4)にTMEDA(Tetramethylethylenediamine)2重量%を添加して用意した。試料(4mgのポリマーを4mlのTHFに溶かして用意)は、攪拌機を用いて完全に溶解させて用意した。このように用意された試料は、自動サンプラーを用いて注入し、流速は1ml/minである。この時のカラムの温度は内部および外部とも40℃にした。1サンプルあたりの総分析時間は45分とし、取られたデータはWaters専用分析プログラムを通してMn、Mw、PDIなどの情報を収集した。

10

20

【0107】

4. 転がり抵抗性(RR)、制動性(wet grip)

ゴムの転がり抵抗性(RR)と制動性(wet grip)は、DMTS(Dynamic mechanical thermal spectrometry; GABO、EPLEXOR500N)を用いて測定した。測定時の試験条件は、Frequency: 10Hz、Strain(Static strain: 3%、Dynamic strain: 0.25%)、Temperature: -60~70℃とした。この時、転がり抵抗性は、60℃で測定されたtan δ値とし、制動性は、0℃で測定されたTan δ値とした。

30

【0108】

5. 加工特性

ゴムの加工特性は、加硫作業時のゴムと配合物の攪拌機(Banbury RMixer)での攪拌性と攪拌後のロールミル(roll mill)時に見られる現象を定性的に分析した。攪拌機での攪拌性は、攪拌作業後に出たゴムの状態から把握し、粉に落ちてきたゴムが多いほど攪拌性が良くないものと分析した。ロールミルでの作業性は、一般的に粉に落ちてきたゴムが多いほど低下し、粘着性不足によるバグging(bagging)現象(ないほど良い)、ロールミル後に出た加硫ゴムの形状(ゴムの側面が一直線に均一に出ると良いものと分析)から加工特性を分析した。

【0109】

6. 開始剤のDL含有量の測定方法

DL含有量は、開始剤をGPC(Gel Permeation chromatography)を用いて測定した。GPCは、Waters 2707 autosampler、Waters 2414 Refractive index detector、Waters 1515 Isocratic HPLC pumpで構成された装置を用いた。GPC用展開溶媒は、tetrahydrofuran(THF、Fisher T425-4)を用いた。

40

【0110】

【表 1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 |
|------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|----------------------|----------------------|
| 開始剤 | 多官能 開始剤 0.947 g/Hr | 多官能 開始剤 0.947 g/Hr | 多官能 開始剤 1.35 g/Hr | 多官能 開始剤 1.35 g/Hr | NBL0.5 g | NBL0.2 1g/Hr | NBL0.5 g | NBL0.2 1g/Hr | 多官能 開始剤 1.892g | 多官能 開始剤 1.892g |
| 変性剤 | A | B | A | C | A | A | B | B | A | B |
| 重合 工程 | 連続 | 連続 | 連続/1 ow MW | 連続 | バッチ | 連続 | バッチ | 連続 | バッチ | バッチ |
| ムーニ ー粘度 | 88 | 85 | 69 | 69 | 87 | 86 | 88 | 90 | 85 | 87 |
| 変性率 | 90 | 90 | 92 | 92 | 90 | 20 | 85 | 15 | 90 | 90 |
| 分子量 分布 | 2.5 | 2.3 | 2.2 | 2.2 | 1.5 | 2.1 | 1.4 | 2.1 | 1.5 | 1.5 |
| RR | 110 | 110 | 105 | 105 | 100 | 80 | 100 | 80 | - | - |
| Wet | 110 | 110 | 105 | 105 | 100 | 90 | 100 | 85 | - | - |
| 加工性 | 110 | 110 | 110 | 110 | 100 | 100 | 100 | 100 | 50 | 50 |

10

20

【0111】

* 比較例 5、6 では、加工性が不良で、RR および Wet Grip の物性について再現性ある値を得ることができなかった。

【0112】

前記表 1 の実施例 1 ~ 4 のように、連続工程においても、DL 開始剤を用いると、比較例 1 または 3 のように、バッチ工程で NBL 開始剤を用いるのと同様の高い変性率を得ることができる。さらに、連続工程で製造された実施例 1 ~ 4 は、バッチ工程で製造された比較例 5 および 6 より広い分子量分布によって加工性に優れ、RR と wet grip 特性を有する。しかし、比較例 2 と 4 のように、NBL 開始剤を連続工程で用いる場合には、低い変性率を得た。

30

【0113】

また、比較例 5 および 6 のように、多官能開始剤をバッチ工程で用いると、加工性がむしろ不良になり、これによって正常な配合を通しては RR や wet grip のような物性を再現性あるように測定することができないくらいであった。

【0114】

前記表 1 に示しているように、実施例 1 ~ 4 の変性共役ジエン系重合体組成物は、比較例 1 ~ 6 の組成物と比較した場合、シリカ配合組成物に対してバウドラバーの量が増加し、シリカの分散性に優れ、60 度の tan 値からみた転がり抵抗が大幅に低減されたことから、ヒステリシス損失が少なく、低燃費性に優れていることが分かった。また、低温の tan 値が高いことから、ウェットスキッド抵抗が良好で、低燃費性とウェットスキッド抵抗性のバランスが良好であることが分かった。さらに、耐磨耗性も大きく改良され、引張強度も良好であった。


40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/005843

| | | |
|--|--|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 236/10(2006.01)i, C08F 2/04(2006.01)i, C08C 19/25(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F 236/10; C08F 36/04; C08F 8/32; C08L 15/00; C08F 212/00; C08F 8/00; C08F 8/30; C08C 19/25; B60C 1/00; C08L 9/00; C08F 2/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: modified conjugated diene, multifunctional anion polymerization initiator, reactive terminal, amino siloxane, coupling, denaturation | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | KR 10-2011-0070871 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 24 June 2011 See claims 1-2, 4, 9, 12; paragraphs [0056], [0105]-[0110], [0125], [0150], [0153]-[0154], [0172], [0263]-[0267]. | 1-33 |
| A | KR 10-2011-0018333 A (BRIDGESTONE CORPORATION et al.) 23 February 2011 See claims 1, 3, 9-10. | 1-33 |
| A | WO 2011-125698 A1 (JSR CORPORATION) 13 October 2011 See claim 1. | 1-33 |
| A | KR 10-2005-0091988 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 16 September 2005 See claim 1. | 1-33 |
| A | JP 2010-111753 A (SUMITOMO RUBBER IND. LTD.) 20 May 2010 See claim 1. | 1-33 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 21 SEPTEMBER 2015 (21.09.2015) | | Date of mailing of the international search report 22 SEPTEMBER 2015 (22.09.2015) |
| Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140 | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/005843

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|----------------------|------------------|
| KR 10-2011-0070871 A | 24/06/2011 | CN 102177185 A | 07/09/2011 |
| | | EP 2338919 A1 | 29/06/2011 |
| | | JP 05520829 B2 | 11/06/2014 |
| | | JP 2014-122359 A | 03/07/2014 |
| | | TW 201026730 A | 16/07/2010 |
| | | TW 1394763 B | 01/05/2013 |
| | | US 2011-0172344 A1 | 14/07/2011 |
| | | US 8946339 B2 | 03/02/2015 |
| | | WO 2010-044252 A1 | 22/04/2010 |
| KR 10-2011-0018333 A | 23/02/2011 | CN 102083889 A | 01/06/2011 |
| | | CN 102083889 B | 13/08/2014 |
| | | EP 2277940 A1 | 26/01/2011 |
| | | US 2011-0160388 A1 | 30/06/2011 |
| | | WO 2009-133888 A1 | 05/11/2009 |
| WO 2011-125698 A1 | 13/10/2011 | CA 2794701 A1 | 13/10/2011 |
| | | CN 102781968 A | 14/11/2012 |
| | | EP 2554553 A1 | 06/02/2013 |
| | | JP 05196070 B2 | 15/05/2013 |
| | | KR 10-2013-0018729 A | 25/02/2013 |
| | | SG 184296 A1 | 29/11/2012 |
| | | TW 201144328 A | 16/12/2011 |
| | | US 2013-0023623 A1 | 24/01/2013 |
| | | WO 2011-125698 A1 | 13/10/2011 |
| | | KR 10-2005-0091988 A | 16/09/2005 |
| CN 1667006 B | 16/06/2010 | | |
| CN 1667006 C | 14/09/2005 | | |
| JP 2005-290355 A | 20/10/2005 | | |
| US 2005-0203251 A1 | 15/09/2005 | | |
| US 2009-0036567 A1 | 05/02/2009 | | |
| JP 2010-111753 A | 20/05/2010 | | |
| | | CN 101735498 A | 16/06/2010 |
| | | CN 101735498 B | 13/03/2013 |
| | | EP 2184317 A1 | 12/05/2010 |
| | | EP 2184317 B1 | 18/04/2012 |
| | | JP 04881362 B2 | 22/02/2012 |
| | | US 2010-0108213 A1 | 06/05/2010 |
| | | US 8800621 B2 | 12/08/2014 |

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/005843

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08F 236/10(2006.01)i, C08F 2/04(2006.01)i, C08C 19/25(2006.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 C08F 236/10; C08F 36/04; C08F 8/32; C08L 15/00; C08F 212/00; C08F 8/00; C08F 8/30; C08C 19/25; B60C 1/00; C08L 9/00; C08F 2/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 변성 공액 디엔, 다관능 음이온 중합 개시제, 반응성 말단, 아미노 실록산, 커플링, 변성

C. 관련 문헌

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|-------|--|--------|
| X | KR 10-2011-0070871 A (아사히 가세이 케미칼즈 가부시키키가이사) 2011.06.24 청구항 1-2, 4, 9, 12; 단락 [0056], [0105]-[0110], [0125], [0150], [0153]-[0154], [0172], [0263]-[0267] 참조. | 1-33 |
| A | KR 10-2011-0018333 A (가부시키키가이사 브리지스톤 등) 2011.02.23 청구항 1, 3, 9-10 참조. | 1-33 |
| A | WO 2011-125698 A1 (JSR CORPORATION) 2011.10.13 청구항 1 참조. | 1-33 |
| A | KR 10-2005-0091988 A (스미토모 가가쿠 가부시키키가이사) 2005.09.16 청구항 1 참조. | 1-33 |
| A | JP 2010-111753 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD.) 2010.05.20 청구항 1 참조. | 1-33 |

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

| | |
|--|---|
| 국제조사의 실제 완료일 2015년 09월 21일 (21.09.2015) | 국제조사보고서 발송일 2015년 09월 22일 (22.09.2015) |
|--|---|

| | |
|---|------------------------------------|
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140 | 심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405 |
|---|------------------------------------|

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)



| 국제조사보고서 대응특허에 관한 정보 | | 국제출원번호 PCT/KR2015/005843 | |
|------------------------|------------|------------------------------------|------------|
| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
| KR 10-2011-0070871 A | 2011/06/24 | CN 102177185 A | 2011/09/07 |
| | | EP 2338919 A1 | 2011/06/29 |
| | | JP 05520829 B2 | 2014/06/11 |
| | | JP 2014-122359 A | 2014/07/03 |
| | | TW 201026730 A | 2010/07/16 |
| | | TW I394763 B | 2013/05/01 |
| | | US 2011-0172344 A1 | 2011/07/14 |
| | | US 8946339 B2 | 2015/02/03 |
| | | WO 2010-044252 A1 | 2010/04/22 |
| | | KR 10-2011-0018333 A | 2011/02/23 |
| CN 102083889 B | 2014/08/13 | | |
| EP 2277940 A1 | 2011/01/26 | | |
| US 2011-0160388 A1 | 2011/06/30 | | |
| WO 2009-133888 A1 | 2009/11/05 | | |
| WO 2011-125698 A1 | 2011/10/13 | CA 2794701 A1 | 2011/10/13 |
| | | CN 102781968 A | 2012/11/14 |
| | | EP 2554553 A1 | 2013/02/06 |
| | | JP 05196070 B2 | 2013/05/15 |
| | | KR 10-2013-0018729 A | 2013/02/25 |
| | | SG 184296 A1 | 2012/11/29 |
| | | TW 201144328 A | 2011/12/16 |
| | | US 2013-0023623 A1 | 2013/01/24 |
| | | WO 2011-125698 A1 | 2011/10/13 |
| | | KR 10-2005-0091988 A | 2005/09/16 |
| CN 1667006 B | 2010/06/16 | | |
| CN 1667006 C | 2005/09/14 | | |
| JP 2005-290355 A | 2005/10/20 | | |
| US 2005-0203251 A1 | 2005/09/15 | | |
| US 2009-0036567 A1 | 2009/02/05 | | |
| JP 2010-111753 A | 2010/05/20 | AT 554136 T | 2012/05/15 |
| | | CN 101735498 A | 2010/06/16 |
| | | CN 101735498 B | 2013/03/13 |
| | | EP 2184317 A1 | 2010/05/12 |
| | | EP 2184317 B1 | 2012/04/18 |
| | | JP 04881362 B2 | 2012/02/22 |
| | | US 2010-0108213 A1 | 2010/05/06 |
| | | US 8800621 B2 | 2014/08/12 |

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72)発明者 イ、ソン - トゥ

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

Fターム(参考) 3D131 AA03 BA05 BC02 BC19

4J011 AA04 AA05 AB02 BA01 BA03 BB01 BB02 BB04 DA04 DB13

HA03 HB02 HB12 HB22 NA29

4J015 DA02

4J100 AB02Q AS02P CA04 DA04 DA09 FA02 FA03 FA08 FA19 FA28

FA30 HA55 HC77 HE05 HE14 HG00 JA29