

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7139532号
(P7139532)

(45)発行日 令和4年9月20日(2022.9.20)

(24)登録日 令和4年9月9日(2022.9.9)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 C	19/00 (2006.01)	C 0 8 C	19/00
C 0 8 F	36/04 (2006.01)	C 0 8 F	36/04
C 0 8 L	15/00 (2006.01)	C 0 8 L	15/00
C 0 8 K	3/04 (2006.01)	C 0 8 K	3/04
C 0 8 K	3/36 (2006.01)	C 0 8 K	3/36
請求項の数 10 (全27頁)			
(21)出願番号	特願2021-542154(P2021-542154)	(73)特許権者	500239823
(86)(22)出願日	令和2年9月2日(2020.9.2)		エルジー・ケム・リミテッド
(65)公表番号	特表2022-517679(P2022-517679 A)		大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンポグ, ヨイーデロ 1 2 8
(43)公表日	令和4年3月9日(2022.3.9)	(74)代理人	110000040
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/011779		特許業務法人池内アンドパートナーズ
(87)国際公開番号	WO2021/085829	(72)発明者	ムン、ミンシク
(87)国際公開日	令和3年5月6日(2021.5.6)		大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジーロ、1 8 8、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
審査請求日	令和3年7月20日(2021.7.20)	(72)発明者	イ、ローミ
(31)優先権主張番号	10-2019-0136536		大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジーロ、1 8 8、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(32)優先日	令和1年10月30日(2019.10.30)	(72)発明者	キム、ヒョンチュン
(33)優先権主張国・地域又は機関	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及びこれを含むゴム組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記 i) から v i i) の条件を満たす、変性共役ジエン系重合体。

i) A S T M D 1 6 4 6 条件及び 1 1 0 °C で測定したムーニー粘度：7 5 以上 1 0 0 未満、

i i) 1 1 0 °C で測定されるムーニー応力緩和率：0 . 4 以下、

i i i) 重量平均分子量：7 5 0 , 0 0 0 g / m o l 以上、

i v) 分子量分布 (P D I ; M W D) : 1 . 0 以上 2 . 0 以下

v) カップリング数が 3 . 2 以上 (カップリング数は、変性剤を投入する前の重合体のピーク分子量 (M p 1) および変性共役ジエン系重合体のピーク分子量 (M p 2) から、下記数式 2 により算出)

【数 2】

[数式 2]

$$\text{カップリング数 (C. N.)} = M p_2 / M p_1$$

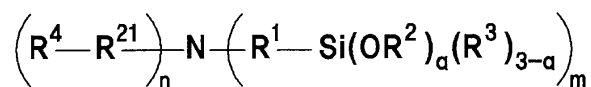
v i) 分子内に S i 原子及び N 原子を含み、

v i i) 前記変性共役ジエン系重合体は、下記化学式 1 で表される変性剤又は化学式 2 で

表される変性剤により変性されたものである。

【化 1】

[化学式 1]

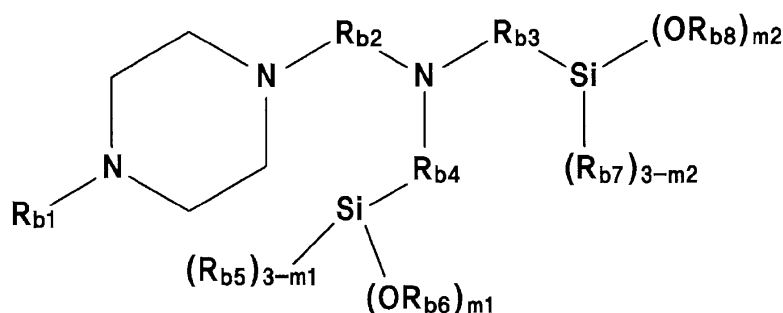


〔前記化学式 1 中、 R^1 は、単一結合、又は炭素数 1 から 10 のアルキレン基であり、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して炭素数 1 から 10 のアルキル基であり、 R^4 は、水素、炭素数 1 から 10 のアルキル基、炭素数 1 から 10 のアルキル基で置換された 2 価、3 価又は 4 価のアルキルシリル基又は炭素数 2 から 10 のヘテロ環基であり、 R^{21} は、単一結合、炭素数 1 から 10 のアルキレン基、又は $- [R^{42}O]_j -$ であり、 R^{42} は、炭素数 1 から 10 のアルキレン基であり、 a 及び m は、それぞれ独立して 2 又は 3 から選択された整数であり、 n は、0 又は 1 の整数であり、 j は、1 から 30 で選択された整数であり、

10

【化 2】

[化学式 2]



20

30

〔前記化学式 2 中、

R_{b1} は、炭素数 1 から 10 のアルキル基、 $-R_{b19}SiR_{b9}R_{b10}R_{b11}$ 又は $-R_{b12}A$ であり、ここで、前記 R_{b9} から R_{b11} は、互いに独立して炭素数 1 から 10 のアルキル基であり、前記 R_{b12} は、炭素数 1 から 10 のアルキレン基であり、 R_{b19} は、単一結合又は炭素数 1 から 10 のアルキレン基であり、

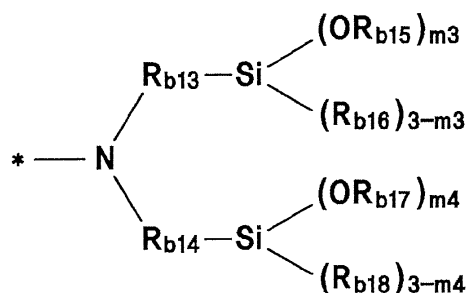
前記 A は、下記化学式 2 a で表される置換基であり、

R_{b2} から R_{b4} は、互いに独立して炭素数 1 から 10 のアルキレン基であり、 R_{b5} から R_{b8} は、互いに独立して炭素数 1 から 10 のアルキル基である。]

40

【化 3】

[化学式 2 a]



10

[前記化学式 2 a 中、

R_{b13} 及び R_{b14} は、互いに独立して炭素数 1 から 10 のアルキレン基であり、 R_{b15} から R_{b18} は、互いに独立して炭素数 1 から 10 のアルキル基であり、 m_1 及び m_2 は、互いに独立して 1 から 3 の整数であり、ただし、前記 A が $-\text{R}_{b19}\text{SiR}_{b9}\text{R}_{b10}\text{R}_{b11}$ の場合、 $m_1+m_2 \geq 4$ であり、 m_3 及び m_4 は、互いに独立して 1 から 3 の整数である。]

20

【請求項 2】

A S T M D 1 6 4 6 条件及び 1 1 0 °C で測定したムーニー粘度が 8 5 以上 1 0 0 未満である、請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 3】

分子量分布が 1 . 5 以上 2 . 0 以下である、請求項 1 または 2 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 4】

1 1 0 °C で測定されるムーニー応力緩和率が 0 . 3 5 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 5】

重合体内の 1 , 2 -ビニル結合含量が 5 重量% から 3 0 重量% である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。

30

【請求項 6】

前記 S i 原子及び N 原子の含有量がそれぞれ重合体の総重量に対して 5 0 p p m 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体及び充填剤を含むゴム組成物。

【請求項 8】

前記変性共役ジエン系重合体 1 0 0 重量部に対して、0 . 1 重量部から 2 0 0 重量部の充填剤を含む、請求項 7 に記載のゴム組成物。

40

【請求項 9】

未加硫状態で A S T M D 6 7 4 6 に準じて測定された M 1 0 値が 5 . 0 k g f / c m ² 以上であり、引張強度が 7 . 0 k g f / c m ² 以上である、請求項 7 または 8 に記載のゴム組成物。

【請求項 1 0】

前記充填剤は、シリカ系充填剤又はカーボン系充填剤である、請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

〔関連出願の相互参照〕

本出願は、2019年10月30日付韓国特許出願第10-2019-0136536号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に記載された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、変性共役ジエン系重合体及びこれを含むゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

最近、エネルギー節減及び環境問題に対する関心が高くなるにつれ、自動車の低燃費化が要求されており、よって、ゴム材料として走行抵抗が少なく、耐磨耗性、引張特性に優れてウェットスキッド抵抗で代表される調整安定性も兼備した素材が求められている。

【0004】

タイヤの走行抵抗を減少させるためには、加硫ゴムのヒステリシス損失を小さくする方案があり、かかる加硫ゴムの評価指標としては、50℃から80℃の反発弾性、 $\tan \delta$ 、グッドリッチ発熱などが用いられている。すなわち、前記温度での反発弾性が大きい、 $\tan \delta$ 、グッドリッチ発熱が小さいゴム材料が好ましい。

【0005】

これを実現するための方法中の1つとして、タイヤ形成用ゴム組成物内のシリカ又はカーボンブラックなどの無機充填剤を用いてタイヤの発熱性を下げる方法が提案されたが、これはゴム組成物内の前記無機充填剤の分散が容易でなく、むしろ耐磨耗性、耐クラック性又は加工性などをはじめとするゴム組成物の物性が全体的に低下するという問題がある。

【0006】

このような問題を解決するために、ゴム組成物内のシリカ又はカーボンブラックなどの無機充填剤の分散性を高めるための方法として、有機リチウムを用いたアニオン重合で得られる共役ジエン系重合体の重合活性部位を、無機充填剤と相互作用可能な官能基を含有する変性剤で変性する方法が提案されたが、依然として、低発熱性は改善されるが、引張特性、耐磨耗性、加工性は低下するという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】JP WO2013-077018 A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、前記従来の技術の問題点を解決するために案出されたものであって、変性共役ジエン系重合体のムーニー粘度、ムーニー応力緩和率分子量及び分子量分布を制御することにより、ゴム組成物の適用時にゴム組成物のモジュラスと引張強度を調節することができる変性共役ジエン系重合体を提供することを目的とする。

【0009】

また、本発明は、前記変性共役ジエン系重合体及び充填剤を含む、モジュラスと引張強度が特定範囲以上に調節された湿態強度に優れ、加工性に優れたゴム組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記課題を解決するための本発明の一実施形態によれば、本発明は、下記 i) から iv) の条件を満たす変性共役ジエン系重合体であって、i) ASTM D1646条件及び110℃で測定したムーニー粘度：75以上100未満、ii) 110℃で測定されるムーニー応力緩和率：0.4以下、iii) 重量平均分子量：750,000g/mol以上、そしてiv) 分子量分布(PDI; MWD)：1.0以上2.0以下の変性共役ジエ

10

20

30

40

50

ン系重合体を提供する。

【0011】

また、本発明は、前記変性共役ジエン系重合体及び充填剤を含むゴム組成物を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明による変性共役ジエン系重合体は、複合的に特定範囲に調節されたムーニー粘度、ムーニー応力緩和率、重量平均分子量及び分子量分布を有することにより、ゴム組成物に適用され、前記ゴム組成物の10%のモジュラスと引張強度を特定の数値範囲以上に調節することができる。

【0013】

また、本発明によるゴム組成物は、前記変性共役ジエン系重合体を含むことにより特定の数値範囲に調節された10%モジュラスと引張強度を有してよく、よって湿態強度が増加して加工性に優れ得る。

【図面の簡単な説明】

【0014】

本明細書の図は、本発明の好ましい実施形態を例示するものであって、前述の発明と本発明の技術思想をより理解させる役割を担うものであるため、本発明は、この図に記載された事項にのみ限定されて解釈されてはならない。

【図1】本発明の一実施形態による加工性の特性評価基準を示すものであって、(a) 枠が粗くなく破れがないゴム試片、(b) 枠が粗いが破れがないゴム試片、そして(c) 及び(d) は枠が粗く破れがあるゴム試片の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明に対する理解を助けるために本発明をさらに詳細に説明する。

【0016】

本発明の説明及び特許請求の範囲で用いられている用語や単語は、通常的小しくは辞書的な意味に限定して解釈してはならず、発明者は、自分の発明を最善の方法で説明するために、用語の概念を適宜定義することができるという原則に則って、本発明の技術的思想に適合する意味と概念に解釈すべきである。

【0017】

〔定義〕

本明細書で用いられる用語「重合体」は、同一あるいは異なる種類であろうとなかろうと、単量体を重合することにより製造された重合体化合物を指す。このように一般的な用語の重合体は、単に1種の単量体から製造された重合体を指すが、通常用いられる単独重合体との用語及び共重合体という用語を網羅する。

【0018】

本発明における用語「1, 2-ビニル結合含量」は、前記重合体中の共役ジエン単量体(ブタジエンなど)部分(重合されたブタジエンの総量)に基づいた、前記重合体鎖内の1, 2番目の位置に内包されるブタジエンの質量(あるいは重量)パーセントを称する。

【0019】

本発明における用語「1価の炭化水素基」は、1価のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、不飽和結合を1以上含むアリール基などの炭素と水素が結合された1価の原子団を意味することができ、1価の炭化水素で表される置換基の最小炭素原子数は、各置換基の種類により決定される。

【0020】

本発明における用語「2価の炭化水素基」は、2価のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、不飽和結合を1以上含むアリレン基などの炭素と水素が結合された2価の原子団を意味することができ、2価の炭化水素で表される置換基の最小炭素原子数は、各置換基の種類により決定される。

【0021】

10

20

30

40

50

本発明における用語「アルキル基 (alkyl group)」は、1 価の脂肪族飽和炭化水素を意味し、メチル、エチル、プロピル及びブチルなどの線形アルキル基及びイソプロピル (isopropyl)、sec-ブチル (sec-butyl)、tert-ブチル (tert-butyl) 及びネオペンチル (neopentyl) などの分岐状アルキル基をいずれも含む意味であってよい。

【0022】

本発明における用語「アルケニル基 (alkenyl group)」は、二重結合を1つ又は2つ以上含む1 価の脂肪族不飽和炭化水素を意味し得る。

【0023】

本発明における用語「アルキニル基 (alkynyl group)」は、三重結合を1つ又は2つ以上含む1 価の脂肪族不飽和炭化水素を意味し得る。

【0024】

本発明における用語「アルキレン基 (alkylene group)」は、メチレン、エチレン、プロピレン及びブチレンなどのような2 価の脂肪族飽和炭化水素を意味し得る。

【0025】

本発明における用語「アリール基 (aryl group)」は、芳香族炭化水素を意味し、また、1つの環が形成された単環芳香族炭化水素 (monocyclic aromatic hydrocarbon)、又は2つ以上の環が結合された多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbon) をいずれも含む意味であってよい。

【0026】

本発明における用語「ヘテロ環基 (heterocyclic group)」は、シクロアルキル基又はアリール基内の炭素原子が1 個以上のヘテロ原子で置換されたものであり、例えば、ヘテロシクロアルキル基又はヘテロアリール基をいずれも含む意味であり得る。

【0027】

本発明における用語「含む」、「有する」という用語及びこれらの派生語は、これらが具体的に開示されているか否かにかかわらず、任意の追加の成分、ステップあるいは手続の存在を排除するように意図されたものではない。如何なる不確実性も避けるために、「含む」という用語の使用を介して請求された全ての組成物は、反対に記述されない限り、重合体であろうと、あるいはその他のものでであろうと、任意の追加の添加剤、補助剤、あるいは化合物を含むことができる。これと対照的に、「で本質的に構成される」という用語は、操作性に必須ではないものを除き、任意のその他の成分、ステップあるいは手続を任意の連続する説明の範囲から排除する。「で構成される」という用語は、具体的に記述されるか列挙されていない任意の成分、ステップあるいは手続を排除する。

【0028】

本発明における用語「カップリング数 (Coupling Number、C.N.)」は、重合体内の重合体鎖同士のカップリング有無を示すものであって、重合体鎖同士のカップリングがなく、末端変性のみがなされた重合体鎖と1つの変性剤に多数の重合体鎖がカップリングされた重合体鎖の割合を示すものであってよく、重合体を変性させる変性剤に存在する重合体鎖の活性末端と結合可能な官能基の数に依存的なものであり得る。よって、カップリング数は、 $1 \leq C.N. \leq F$ の範囲を有することができ、ここで、Fは、変性剤において、活性重合体の末端と反応可能な官能基の数を意味するものであり、カップリング数が1である場合に重合体を構成する重合体鎖の全てがカップリングされていないことを、カップリング数がFである場合に重合体鎖の全てがカップリングされていることを意味するのである。

【0029】

[測定方法及び条件]

本明細書における「1, 2-ビニル結合含量」は、前記各重合体内のビニル (Vinyl)

10

20

30

40

50

l) 含量は、Varian VNMR S 500 MHz NMRを利用して測定及び分析し、NMR測定時の溶媒は、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンを用いて、溶媒ピーク (solvent peak) は6.0 ppmと計算し、7.2~6.9 ppmはランダムスチレン、6.9~6.2 ppmはブロックスチレン、5.8~5.1 ppmは1, 4-ビニル及び1, 2-ビニル、5.1~4.5 ppmは1, 2-ビニルのピークとして、全体重合体中の1, 2-ビニル結合含量を計算して測定したものである。

【0030】

本明細書における「重量平均分子量 (Mw)」、「数平均分子量 (Mn)」及び「分子量分布 (MWD)」は、GPC (Gel permeation chromatography) 分析を介して測定し、分子量分布の曲線を確認することで測定したものである。分子量分布 (PDI、MWD、Mw/Mn) は、測定された前記各分子量から計算する。具体的に、前記GPCは、PLgel Olexis (Polymer Laboratories社製) カラム2本とPLgel mixed-C (Polymer Laboratories社製) カラム1本を組み合わせて用い、分子量の計算時に、GPC基準物質 (Standard material) はPS (polystyrene) を用いて実施し、GPC測定溶媒はテトラヒドロフランに2 wt%のアミン化合物を交ぜて製造する。

【0031】

本明細書における「ムーニー粘度 (MV)」及び「ムーニー応力緩和率 (-S/R)」を測定するために、前記ムーニー粘度 (MV、(ML1+4、@110°C MU) は、MV-2000 (ALPHA Technologies社製) を用い、110°Cで、Rotor Speed 2±0.02 rpm、Large Rotorを用いて測定し、この際に用いられた試料は、室温 (23±3°C) で30分以上放置した後、27±3 gを採取しダイキャビティ内部に満たしておき、プラテン (Platen) を作動させて4分間測定する。ムーニー粘度の測定後、トルクが緩みながら現れるムーニー粘度変化の勾配値を測定し、その絶対値をムーニー応力緩和率とする。

【0032】

本明細書における「Si含量」は、ICP分析方法として、誘導結合プラズマ発光分析器 (ICP-OES; Optima 7300 DV) を用いて測定する。前記誘導結合プラズマ発光分析器を用いる場合、試料約0.7 gを白金るつぼ (Pt crucible) に入れ、濃硫酸 (98重量%、Electronic grade) 約1 mLを入れ、300°Cで3時間加熱し、試料を電気炉 (Thermo Scientific、Lindberg Blue M) にて、下記ステップ (step) 1から3のプログラムで灰化を進行した後、

1) ステップ1: initial temp 0°C、rate (temp/hr) 180°C/hr、temp (holdtime) 180°C (1 hr)

2) ステップ2: initial temp 180°C、rate (temp/hr) 85°C/hr、temp (holdtime) 370°C (2 hr)

3) ステップ3: initial temp 370°C、rate (temp/hr) 47°C/hr、temp (holdtime) 510°C (3 hr)

残留物に、濃硝酸 (48重量%) 1 mL、濃フッ酸 (50重量%) 20 µLを加え、白金るつぼを密封して30分以上振った (shaking) 後、試料にホウ酸 (boric acid) 1 mLを入れて0°Cで2時間以上保管してから、超純水 (ultrapure water) 30 mLに希釈し、灰化を進行して測定する。

【0033】

本明細書における「N含量」は、NSX分析方法を介して測定されたものであってよく、前記NSX分析方法は、極微量窒素定量分析器 (NSX-2100H) を用いて測定される。例示的に、前記極微量窒素定量分析器を用いる場合、極微量窒素定量分析器 (Auto sampler、Horizontal furnace、PMT & Nitrogen detector) をオンにし、Arを250 mL/min、O₂を350 mL/min、オゾナイザ (ozonizer) 300 mL/minにキャリアガス流量を設定し

、ヒータ (heater) を 800℃ に設定した後、約 3 時間待機して分析器を安定化させる。分析器が安定化された後、Nitrogen standard (AccuStandard S-22750-01-5ml) を用いて、検量線範囲 5 ppm、10 ppm、50 ppm、100 ppm 及び 500 ppm の検量線を作成し、各濃度に該当する Area を得た後、濃度対 Area の比率を用いて直線を作成する。その後、試料 20 mg が入ったセラミックボートを前記分析器の Auto sampler に置いて測定し、area を得て、得られた試料の area と前記検量線を用いて N 含量を計算する。この際、試料はスチームで加熱された温水に入れて攪拌し、溶媒を除去した変性共役ジエン系重合体であって、残留単量体、残留変性剤及びオイルが除去されたものである。

【0034】

本明細書における「M10 (10%モジュラス) 及び引張強度」は、ASTM D6746 の引張試験法に準じて各試験片を製造し、前記試験片の切断時の引張強度及び 10% 伸び時の引張応力 (10%モジュラス) を測定した。具体的に、引張特性は、Universal Test machine 4204 (Instron 社製) 引張試験機を用いて室温で 50 cm/min の速度で測定した。

【0035】

本発明は、複合的に特定範囲の物性を有するものであって、ゴム組成物に適用され、ゴム組成物のモジュラスと引張強度を特定の数値範囲以上に調節可能な変性共役ジエン系重合体を提供する。

【0036】

本発明の一実施形態による前記変性共役ジエン系重合体は、下記 i) から iv) の条件を同時に全て満たすことを特徴とする：

i) ASTM D1646 条件及び 110℃ で測定したムーニー粘度：75 以上 100 未満、

ii) 110℃ で測定されるムーニー応力緩和率：0.4 以下、

iii) 重量平均分子量：750,000 g/mol 以上、そして

iv) 分子量分布 (PDI; MWD)：1.0 以上 2.0 以下。

【0037】

本発明の一実施形態によれば、前記変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン系単量体由来の繰り返し単位及び変性剤由来の官能基を含んでよく、ここで、前記共役ジエン系単量体由来の繰り返し単位は、共役ジエン系単量体が重合時に成す繰り返し単位を意味し、前記変性剤由来の官能基は、共役ジエン系単量体が重合して製造される活性重合体と変性剤間の反応又はカップリングを介して前記活性重合体の少なくとも一側末端に存在する変性剤に由来した官能基を意味し得る。

【0038】

本発明の一実施形態によれば、前記共役ジエン系単量体は、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、2-フェニル-1,3-ブタジエン及び 2-ハロ-1,3-ブタジエン (ハロは、ハロゲン原子を意味する。) よりなる群から選択された 1 種以上であってよい。

【0039】

また、前記変性共役ジエン系重合体は、芳香族ビニル単量体由来の繰り返し単位をさらに含む共重合体であってよく、この場合、芳香族ビニル単量体由来の繰り返し単位を 30 重量%以上、又は 30 重量%から 50 重量%で含んでよく、この範囲内で、回転抵抗性及び濡れた路面抵抗性間のバランスに優れるという効果がある。

【0040】

前記芳香族ビニル単量体は、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)スチレン及び 1-ビニル-5-ヘキシルナフタレンよりなる群から選択された 1 種以上であってよい。

【0041】

10

20

30

40

50

また他の例として、前記変性共役ジエン系重合体は、前記共役ジエン系単量体由来の繰り返し単位とともに、炭素数1から10のジエン系単量体由来の繰り返し単位をさらに含む共重合体であってよい。前記ジエン系単量体由来の繰り返し単位は、前記共役ジエン系単量体とは異なるジエン系単量体から由来された繰り返し単位であってよく、前記共役ジエン系単量体とは異なるジエン系単量体は、一例として、1,2-ブタジエンであってよい。前記変性共役ジエン系重合体がジエン系単量体をさらに含む共重合体である場合、前記変性共役ジエン系重合体は、ジエン系単量体由来の繰り返し単位を0超過重量%から1重量%、0超過重量%から0.1重量%、0超過重量%から0.01重量%、又は0超過重量%から0.001重量%で含んでよく、この範囲内でゲルの生成を防止するという効果がある。

10

【0042】

本発明の一実施形態によれば、前記共重合体はランダム共重合体であってよく、この場合、各物性間のバランスに優れるという効果がある。前記ランダム共重合体は、共重合体を成す繰り返し単位が無秩序に配列されたものを意味し得る。

【0043】

本発明の一実施形態による前記変性共役ジエン系重合体は、ASTM D1646条件及び110℃で測定したムーニー粘度(Mooney viscosity)が75以上100未満であることを満たし、具体的には、85以上100未満のものであってよい。この範囲内で加工性が非常に優れ得る。

【0044】

20

また、前記変性共役ジエン系重合体は、110℃で測定されるムーニー応力緩和率($-S/R$)が0.4以下を満たさなければならない。前記ムーニー応力緩和率は、当該変性共役ジエン系重合体の分岐化度と分子量の指標となり得、具体的には、前記ムーニー応力緩和率は0.35以下又は0.3以下のものであってよい。また、ムーニー応力緩和率は低いほど、分岐化度が高く分子量が大いことを意味し、よって、下限が特に限定されないが、0.05以上のものであってよい。

【0045】

前記110℃で測定されるムーニー応力緩和率は、前述のように、その変性共役ジエン系重合体の分岐化度と分子量の指標となり得、前記ムーニー応力緩和率が減少するにつれて、変性共役ジエン系重合体の分岐化度及び分子量が増加する傾向がある。ただ、一般的には、前記ムーニー応力緩和率は、前述のムーニー粘度に関連されたものであってよいところ、重合体の分岐化度によっては同等の水準のムーニー粘度を有していてもムーニー応力緩和率は全く異なることがあり、例えば、変性共役ジエン系重合体が分岐が多いほどムーニー応力緩和率が小くなるため、同等のムーニー粘度でも分岐の差によりムーニー応力緩和率は同じではないこともある。

30

【0046】

一方、本発明の一実施形態による前記変性共役ジエン系重合体は、前述のムーニー粘度で前述のムーニー応力緩和率を満たすことにより、加工性に優れながらも分岐化度が調節され、引張強度のような機械的物性に優れ得る。

【0047】

40

また、前記ムーニー応力緩和率を0.4以下に調節するためには、例えば、変性共役ジエン系重合体のムーニー粘度が75以上100未満である範囲で、重量平均分子量と製造される重合体の分岐化度を制御することで達成できるが、重量平均分子量が小さくなると分岐化度を高め、重量平均分子量が大きくなる場合には分岐化度を低める方向に制御することができ、変性剤の官能基の数、変性剤の添加量、又はメタレーションの進行度に応じて制御することができる。

【0048】

また、本発明の一実施形態による前記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、Gel permeation chromatography)により測定された重量平均分子量(Mw)が750,000g/mol以上であってよく、

50

具体的には750,000g/mol以上1,200,000g/mol以下、又は750,000g/mol以上1,000,000g/mol以下であってよく、この範囲内で回転抵抗性及び濡れた路面抵抗性に優れるという効果がある。

【0049】

また、前記変性共役ジエン系重合体は、分子量分布(PDI; MWD; Mw/Mn)が1.0以上2.0以下、具体的には1.5以上2.0以下であってよく、この範囲内で引張特性及び粘弾性特性に優れ、各物性間のバランスに優れるという効果がある。

【0050】

一方、前記変性共役ジエン系重合体は、数平均分子量(Mn)が1,000g/molから2,000,000g/mol、10,000g/molから1,000,000g/mol、又は100,000g/molから800,000g/molであってよい。

【0051】

また他の例として、前記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、Gel permeation chromatography)による分子量分布の曲線がユニモーダル(unimodal)形態を有することができ、前記ユニモーダルの曲線形態は、連続式重合の方法的な側面と、変性剤又はカップリング剤により行われる変性反応の側面とにより決定され得る。

【0052】

また、本発明の一実施形態による前記変性共役ジエン系重合体は、重合体の総重量に比べて1,2-ビニル結合含量が30.0重量%以下であることを満たす必要がある。前記ビニル含量は、ビニル基を有する単量体と芳香族ビニル系単量体からなる共役ジエン系共重合体に対して1,4-添加ではなく1,2-添加された共役ジエン系単量体の重量%を意味することがあり、重合時に重合反応が終わる時点と重合反応が終わる時点の反応環境などによって影響を受けることがある。

【0053】

具体的に、前記1,2-ビニル結合含量は5から30重量%であってよく、好ましくは5から15重量%であってよく、この1,2-ビニル結合含量によって、摩耗特性と回転抵抗特性に影響を与えることができ、1,2-ビニル結合含量が30重量%を超過する場合には、耐摩耗特性が極めて劣悪となる慮があるので、変性共役ジエン系重合体を製造するとき、1,2-ビニル結合含量が前記範囲を満たすように反応条件に留意する必要がある。

【0054】

また、前記変性共役ジエン系重合体は、カップリング数が3.2以上、具体的には3.2から5.0のものであってよく、この範囲内で前述のムーニー粘度及び重量平均分子量内でムーニー応力緩和率をより容易に前述のとおりの範囲に調節されてよい。

【0055】

本発明の一実施形態による前記変性共役ジエン系重合体は、分子内のSi原子及びN原子を含み、前記Si原子及びN原子の含有量は、それぞれ重合体の総重量に対して50ppm以上、70ppmから10,000ppm、又は100ppmから5,000ppmであってよく、この範囲内で変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物の引張特性及び粘弾性特性などの機械的物性に優れるという効果がある。前記N含量とSi含量は、前記変性共役ジエン系重合体内に存在するSi原子の含量のそれぞれを意味し得る。一方、前記N原子とSi原子は変性剤から由来されたものであってよい。

【0056】

前記のように、本発明による変性共役ジエン系重合体が前述の条件をいずれも同時に満たす場合には、ゴム組成物に適用され、前記ゴム組成物のモジュラス及び引張強度が特定の数値範囲以上に調節されることができ、結果的に、ゴム組成物の湿態強度が増加し、加工時に破れる現象が抑制されるので、加工性が向上するという効果がある。

【0057】

一方、本発明で前記変性共役ジエン系重合体を変性させる変性剤は、例えば、シリカ親

10

20

30

40

50

和性変性剤であってよく、前述のとおりムーニー応力緩和率及びカップリング数は変性剤の官能基の数に依存的であってよく、したがって、前記変性共役ジエン系重合体のムーニー応力緩和率及び／又はカップリング数が前述の範囲を満たすためには、前記変性剤は活性重合体鎖と反応することができる官能基の数が少なくとも4つ以上のものであってよい。

【0058】

具体的に、前記変性剤は、変性剤に用いられる化合物内にシリカ親和性官能基を含む変性剤であってよく、前記シリカ親和性官能基は、充填剤、特に、シリカ系充填剤との親和性に優れ、シリカ系充填剤と変性剤由来の官能基との間の相互作用が可能な官能基を意味するものであってよい。

【0059】

前記変性剤は、一例として、アルコキシシラン系変性剤であってよく、具体的な例として、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子などのヘテロ原子を1個以上含むアルコキシシラン系変性剤であってよい。前記アルコキシシラン系変性剤を用いる場合、活性重合体の一側末端に位置したアニオン活性部位と、アルコキシシラン系変性剤のアルコキシ基との間の置換反応を介して、活性重合体の一側末端がシリル基と結合した形態に変性又はカップリングが実施され得る。

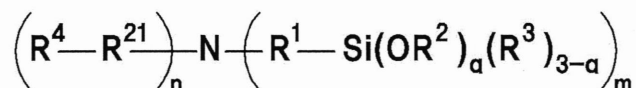
【0060】

本発明の一実施形態によれば、前記変性剤は、下記化学式1で表される化合物を含むものであってよい。

【0061】

【化1】

[化学式1]



【0062】

前記化学式1中、 R^1 は、単一結合、又は炭素数1から10のアルキレン基であってよく、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して炭素数1から10のアルキル基であってよく、 R^4 は、水素、炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から10のアルキル基で置換された2価、3価又は4価のアルキルシリル基、又は炭素数2から10のヘテロ環基であってよく、 R^{21} は、単一結合、炭素数1から10のアルキレン基、又は $-[R^{42}O]_j-$ であってよく、 R^{42} は、炭素数1から10のアルキレン基であってよく、 a 及び m は、それぞれ独立して2又は3から選択された整数であってよく、 n は、0又は1の整数であってよく、 j は、1から30で選択された整数であってよい。

【0063】

具体的な例として、前記化学式1中、 R^1 は、単一結合、又は炭素数1から5のアルキレン基であってよく、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して水素、炭素数1から5のアルキル基であってよく、 R^4 は、水素、炭素数1から5のアルキル基、炭素数1から5のアルキル基で置換された4価のアルキルシリル基、又は炭素数2から5のヘテロ環基であってよく、 R^{21} は、単一結合、又は炭素数1から5のアルキレン基、又は $-[R^{42}O]_j-$ であってよく、 R^{42} は、炭素数1から5のアルキレン基であってよく、 a 及び m は、2又は3の整数であってよく、 n は、0又は1の整数であってよく、この際、 $m+n=3$ であってよく、 j は1から10より選択された整数であってよい。

【0064】

前記化学式1中、 R^4 がヘテロ環基である場合、前記ヘテロ環基は、3置換アルコキシシリル基で置換又は非置換されたものであってよく、前記ヘテロ環基が3置換アルコキシシリル基で置換された場合、前記3置換アルコキシシリル基は、炭素数1から10のアルキ

レン基により前記ヘテロ環基に連結されて置換されたものであってよく、前記3置換アルコキシシリル基は、炭素数1から10のアルコキシ基で置換されたアルコキシシリル基を意味し得る。

【0065】

より具体的な例として、前記化学式1で表される化合物は、N,N-ビス(3-(ジメトキシ(メチル)シリル)プロピル)-メチル-1-アミン(N,N-bis(3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyl)-methyl-1-amine)、N,N-ビス(3-(ジエトキシ(メチル)シリル)プロピル)-メチル-1-アミン(N,N-bis(3-(diethoxy(methyl)silyl)propyl)-methyl-1-amine)、N,N-ビス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)-メチル-1-アミン(N,N-bis(3-(trimethoxysilyl)propyl)-methyl-1-amine)、N,N-ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)-メチル-1-アミン(N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)-methyl-1-amine)、トリ(トリメトキシシリル)アミン(tri(trimethoxysilyl)amine)、トリ(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アミン(tri-(3-(trimethoxysilyl)propyl)amine)、N,N-ビス(3-(ジエトキシ(メチル)シリル)プロピル)-1,1,1-トリメチルシランアミン(N,N-bis(3-(diethoxy(methyl)silyl)propyl)-1,1,1-trimethylsilanamine)、N-(3-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)プロピル)-3-(トリメトキシシリル)-N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)プロパン-1-アミン(N-(3-(1H-1,2,4-triazole-1-yl)propyl)-3-(trimethoxysilyl)-N-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1-amine)、3-(トリメトキシシリル)-N-(3-トリメトキシシリル)プロピル)-N-(3-(1-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)-1H-1,2,4-トリアゾール-3-イル)プロピル)プロパン-1-アミン(3-(trimethoxysilyl)-N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)-N-(3-(1-(3-(trimethoxysilyl)propyl)-1H-1,2,4-triazole-3-yl)propyl)propan-1-amine)、及びN,N-ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)-2,5,8,11,14-ペンタオキサヘキサデカン-16-アミン(N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)-2,5,8,11,14-pentaoxahexadecan-16-amine)からなる群から選択される1種であってもよい。

【0066】

また他の例として、前記変性剤は、下記化学式2で表される化合物を含むものであってよい。

【0067】

10

20

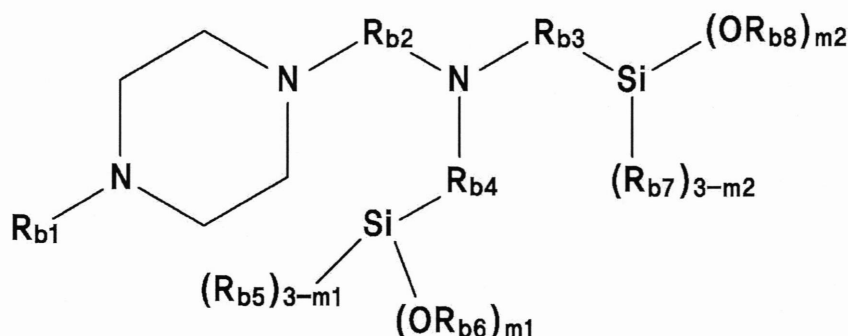
30

40

50

【化 2】

[化学式 2]



10

【0068】

前記化学式 2 中、

R_{b1} は、炭素数 1 から 10 のアルキル基、 $-R_{b19}SiR_{b9}R_{b10}R_{b11}$ 又は $-R_{b12}A$ であり、ここで、前記 R_{b9} から R_{b11} は、互いに独立して炭素数 1 から 10 のアルキル基であり、前記 R_{b12} は、炭素数 1 から 10 のアルキレン基であり、 R_{b19} は、単一結合又は炭素数 1 から 10 のアルキレン基であり、前記 A は、下記化学式 2 a で表される置換基であり、

20

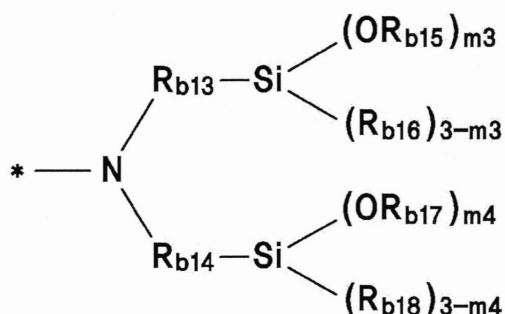
R_{b2} から R_{b4} は、互いに独立して炭素数 1 から 10 のアルキレン基であり、

R_{b5} から R_{b8} は、互いに独立して炭素数 1 から 10 のアルキル基であり、

【0069】

【化 3】

[化学式 2 a]



30

【0070】

前記化学式 2 a 中、 R_{b13} 及び R_{b14} は、互いに独立して炭素数 1 から 10 のアルキレン基であり、 R_{b15} から R_{b18} は、互いに独立して炭素数 1 から 10 のアルキル基であり、

40

m_1 及び m_2 は、互いに独立して 1 から 3 の整数であり、ただし、前記 A が $-R_{b19}SiR_{b9}R_{b10}R_{b11}$ の場合、 $m_1 + m_2 \geq 4$ であり、

m_3 及び m_4 は、互いに独立して 1 から 3 の整数である。

【0071】

具体的な例として、前記化学式 2 中、 R_{b1} は炭素数 1 から 6 のアルキル基、 $-R_{b19}SiR_{b9}R_{b10}R_{b11}$ 又は $-R_{b12}A$ であり、ここで、前記 R_{b9} から R_{b11} は、互いに独立して炭素数 1 から 6 のアルキル基であり、前記 R_{b12} は、炭素数 1 から 6 のアルキレン基であり、 R_{b19} は、単一結合又は炭素数 1 から 6 のアルキレン基であり、前記 A は、化学式 2 a で表される置換基であり、 R_{b2} から R_{b4} は、互いに独立して炭素数 1 から 6 のアルキ

50

レン基であり、 R_{b5} から R_{b8} は、互いに独立して炭素数1から6のアルキル基であり、化学式2 a 中、 R_{b13} 及び R_{b14} は、互いに独立して炭素数1から6のアルキレン基であり、 R_{b15} から R_{b18} は、互いに独立して炭素数1から6のアルキル基であり、 m_1 及び m_2 は、互いに独立して1から3の整数であり、ただし、前記Aが $-R_{b19}SiR_{b9}R_{b10}R_{b11}$ の場合、 $m_1+m_2 \geq 4$ であり、 m_3 及び m_4 は、互いに独立して1から3の整数であるものであってよい。

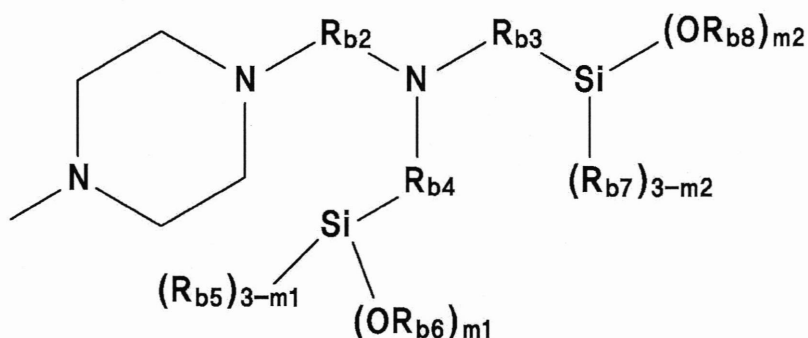
【0072】

より具体的に、前記化学式3で表される化合物は、下記化学式2-1から化学式2-3で表される化合物のうちから選択された1種以上のものであってよい。

【0073】

【化4】

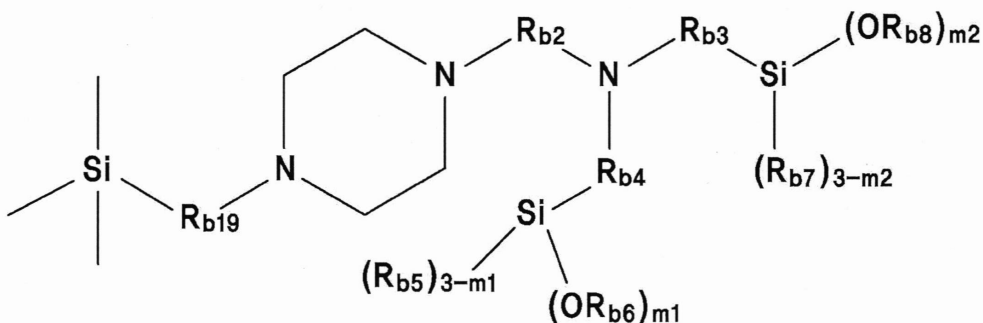
[化学式2-1]



【0074】

【化5】

[化学式2-2]



【0075】

10

20

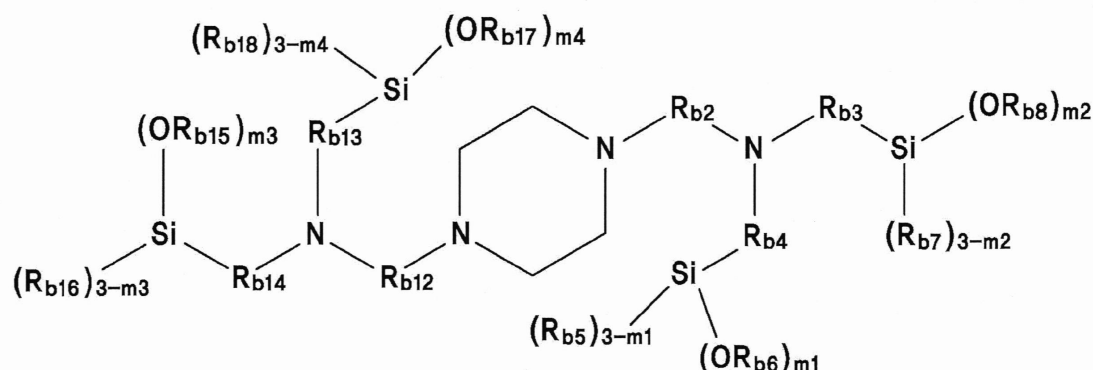
30

40

50

【化 6】

[化学式 2 - 3]



【0076】

前記化学式 2 - 1 から化学式 2 - 3 中、 R_{b2} から R_{b8} 、及び R_{b12} から R_{b19} は、前述で定義したとおりであり、 m_1 から m_4 は、互いに独立して 1 から 3 の整数であり、ただし、 $m_1 + m_2 \geq 4$ である。

【0077】

一方、本発明の一実施形態による前記変性共役ジエン系重合体は、前述のムーニー粘度、ムーニー応力緩和率、重量平均分子量及び分子量分布、そして追加でカップリング数を満たすように重合温度、重合時間、反応物の使用量などを調節した製造方法を介して製造するものであってよい。

【0078】

例えば、前記変性共役ジエン系重合体の製造方法は、炭化水素溶媒中で、有機金属化合物の存在下で、共役ジエン系単量体を重合して有機金属が結合された活性重合体を製造するステップ (S1)；及び前記 (S1) ステップで製造された活性重合体と変性剤を反応させるステップ (S2) を含み、重合反応 (S1) 及び変性反応 (S2) は連続式で実施され、前記 (S1) ステップは 2 器以上の重合反応器で実施され、前記重合反応器中で第 1 重合反応器での重合転換率は 50 % 以下であり、前記 (S2) ステップの変性反応は、変性剤を少なくとも 2 回分割投入して行うものである製造方法により製造されるものであってよい。

【0079】

以下、製造された変性共役ジエン系重合体と反応に用いられる変性剤に関する特徴は、前述のものと重複されるため、その記載を省略する。

【0080】

前記炭化水素溶媒は、特に制限されるものではないが、例えば、*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、ベンゼン及びキシレンよりなる群から選択された 1 種以上のものであってよい。

【0081】

本発明の一実施形態によれば、前記有機金属化合物は、単量体の総 100 g を基準として、0.01 mmol から 10 mmol、0.05 mmol から 5 mmol、0.1 mmol から 2 mmol、0.1 mmol から 1 mmol、又は 0.15 から 0.8 mmol で用いてよい。前記有機金属化合物は、一例として、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、*n*-デシルリチウム、*t*-オクチルリチウム、フェニルリチウム、1-ナフチルリチウム、*n*-エイコシルリチウム、4-ブチルフェニルリチウム、4-トリルリチウム、シクロヘキシルリチウム、3,5-ジ-*n*-ヘプチルシクロヘキシルリチウム、4-シクロペンチルリチウム、ナフチルナトリウム、ナフチル

カリウム、リチウムアルコキシド、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、リチウムスルホネート、ナトリウムスルホネート、カリウムスルホネート、リチウムアミド、ナトリウムアミド、カリウムアミド及びリチウムイソプロピルアミドよりなる群から選択された１種以上であってよい。

【００８２】

前記（Ｓ１）ステップの重合は、一例として、アニオン重合であってよく、具体的な例として、アニオンによる成長重合反応によって重合末端にアニオン活性部位を有するリビングアニオン重合であってよい。また、前記（Ｓ１）ステップの重合は、昇温重合、等温重合又は定温重合（断熱重合）であってよく、前記定温重合は、有機金属化合物を投入した後に任意に熱を加えず、その自体の反応熱で重合させるステップを含む重合方法を意味し、前記昇温重合は、前記有機金属化合物を投入した後に任意に熱を加えて温度を増加させる重合方法を意味し、前記等温重合は、前記有機金属化合物を投入した後に熱を加えて熱を増加させたり、熱を奪って重合物の温度を一定に維持する重合方法を意味し得る。

10

【００８３】

また、本発明の一実施形態によれば、前記（Ｓ１）ステップの重合は、前記共役ジエン系単量体以外に、炭素数１から１０のジエン系化合物をさらに含んで実施されてもよく、この場合、長期間運転時に反応器の壁面にゲルが形成されることを防止するという効果がある。前記ジエン系化合物は、一例として、１，２－ブタジエンであってよい。

【００８４】

前記（Ｓ１）ステップの重合は、一例として、１００℃以下、５０℃から１００℃又は５０℃から８０℃の温度範囲で実施されてよく、この範囲内で重合反応の転換率を高めることができ、重合体の分子量分布を調節しつつ、前述の範囲のムーニー粘度、ムーニー応力緩和率及び重量平均分子量を満たすことができ、物性の改善に優れるという効果がある。

20

【００８５】

前記（Ｓ１）ステップにより製造された活性重合体は、重合体アニオンと有機金属カチオンが結合された重合体を意味し得る。

【００８６】

本発明の一実施形態によれば、前記（Ｓ１）ステップの重合により製造される活性重合体は、ランダム共重合体であってよく、この場合、各物性間のバランスに優れるという効果がある。前記ランダム共重合体は、共重合体を成す繰り返し単位が無秩序に配列されたものを意味し得る。

30

【００８７】

また、本発明の一実施形態によれば、前記変性共役ジエン系重合体の製造方法は、２器以上の重合反応器及び変性反応器を含む複数の反応器で連続式重合方法によって実施されてよい。具体的な例として、前記（Ｓ１）ステップは、第１反応器を含む２器以上の重合反応器で連続的に実施されてよく、前記重合反応器の数は、反応条件及び環境に応じて弾力的に決定され得る。前記連続式重合方法は、反応器に反応物を連続的に供給し、生成された反応生成物を連続的に排出する反応工程を意味し得る。前記連続式重合方法による場合、生産性及び加工性に優れ、製造される重合体の均一性に優れるという効果がある。

【００８８】

また、本発明の一実施形態によれば、前記重合反応器で連続的に活性重合体を製造する際に、第１反応器での重合転換率は５０％以下、１０％から５０％、又は２０％から５０％であってよく、この範囲内で重合反応が開始された後、重合体が形成されながら発生する副反応を抑制して重合する際に分岐状構造の重合体を誘導することができ、これにより、前述の範囲のムーニー粘度、ムーニー応力緩和率、分子量分布を満たすことができ、物性の改善に優れるという効果がある。

40

【００８９】

この際、前記重合転換率は、反応温度、反応器滞留時間などによって調節されてよい。

【００９０】

前記重合転換率は、一例として、重合体の重合時、重合体を含む重合体溶液上の固体濃

50

度を測定して決定されてよく、具体的な例として、前記重合体溶液を確保するために、各重合反応器の出口にシリンダ型容器を取り付けて一定量の重合体溶液をシリンダ型容器に満たし、前記シリンダ型容器を反応器から取り外し、重合体溶液が充填されているシリンダの重量（A）を測定した後、シリンダ型容器に充填されている重合体溶液を、アルミニウム容器、一例として、アルミニウム皿に移し、重合体溶液が除去されたシリンダ型容器の重量（B）を測定し、重合体溶液が入ったアルミニウム容器を140℃のオーブンで30分間乾燥させ、乾燥された重合体の重量（C）を測定した後、下記数式1により計算したものであってよい。

【0091】

【数1】

[数式1]

$$\text{重合転換率 (\%)} = \frac{\text{重量 (C)}}{[(\text{重量 (A)} - \text{重量 (B)}) \times \text{各反応器の総固形分の含量 (重量\%, TSC)}]} \times 100$$

【0092】

一方、前記第1反応器で重合された重合物は、変性反応器の前の重合反応器まで順に移送され、最終的に重合転換率が95%以上となるまで重合が進められてよく、第1反応器で重合された後、第2反応器、又は第2反応器から変性反応器の前の重合反応器までの各反応器の重合転換率は、分子量分布の調節のために各反応器毎に適宜調節して実施されてよい。

【0093】

一方、前記（S1）ステップにおいて、活性重合体の製造時、第1反応器での重合物の滞留時間は1分から40分、1分から30分、又は5分から30分であってよく、この範囲内で、重合転換率の調節が容易であるため、これにより、前述の範囲のガラス転移温度、ムーニー粘度、ムーニー応力緩和率及び位相差の指数を満たすことができ、物性の改善に優れるという効果がある。

【0094】

本発明における用語「重合物」は、（S1）ステップ又は（S2）ステップが完了されて活性重合体、又は変性共役ジエン系重合体を取得するのに先立ち、（S1）ステップの実施中、各反応器内で重合が実施されている重合体形態の中間体を意味し得、反応器内で重合が実施されている重合転換率90%未満の重合体を意味し得る。

【0095】

一方、前記（S1）ステップの重合は、極性添加剤を含んで実施されてよく、前記極性添加剤は、単量体の総100gを基準として、0.001gから50g、又は0.002gから0.1gの比率で添加してよい。さらに他の例として、前記極性添加剤は、有機金属化合物の総100gを基準として、0g超過から1g、0.01gから1g又は0.1gから0.9gの比率で添加してよい。前記のような範囲で極性添加剤を投与する場合には、前述の範囲のガラス転移温度、ムーニー粘度及び1,2-ビニル結合含量を満たすことができる。

【0096】

前記極性添加剤は、一例として、テトラヒドロフラン、2,2-ジ（テトラヒドロフリル）プロパン、ジエチルエーテル、シクロペンチルエーテル、ジプロピルエーテル、エチレンメチルエーテル、エチレンジメチルエーテル、ジエチルグリコール、ジメチルエーテル、ターシャリー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及びテトラメチルエチレンジアミンよりなる群から選択された1種以上であってよく、好ましくは、トリエチルアミン又はテトラメチルエチレンジアミンであっ

10

20

30

40

50

てよく、前記極性添加剤を含む場合、共役ジエン系単量体、又は共役ジエン系単量体及び芳香族ビニル系単量体を共重合させる場合、これらの反応速度の差を補完することにより、ランダム共重合体を容易に形成するように誘導するという効果がある。

【0097】

本発明の一実施形態によれば、前記（S2）ステップの反応において、前記変性剤は、単量体の総100gを基準として、0.01mmolから10mmolの量で用いてよい。さらに他の例として、前記変性剤は、前記（S1）ステップの有機金属化合物1モルを基準として、1:0.1から10、1:0.1から5、又は1:0.1から1:3のモル比で用いてよい。前記変性剤と有機金属化合物のモル比率、単量体に対する変性剤の投入量は、実質的に製造される重合体のガラス転移温度、ムーニー粘度及びムーニー応力緩和率に影響があり得るため、できるかぎり前記範囲内で適切な比率を選択して適用することが好ましい。

10

【0098】

また、本発明の一実施形態によれば、前記変性剤は、変性反応器に投入されてよく、前記（S2）ステップは、変性反応器で実施されてよい。さらに他の例として、前記変性剤は、前記（S1）ステップで製造された活性重合体を、（S2）ステップを実施するための変性反応器に移送するための移送部に投入してよく、前記移送部内で、活性重合体と変性剤の混合により反応が進められてよく、この際、前記反応は、変性剤が活性重合体に単純結合される変性反応であるか、変性剤を基準として活性重合体が連結されるカップリング反応であってよく、前述のように、変性反応とカップリング反応の比率は制御する必要があり、これはムーニー粘度とムーニー応力緩和率、そしてガラス転移温度に影響を及ぼし得る。

20

【0099】

また、本発明の一実施形態において、前記（S2）ステップの変性反応は、変性剤を一括で投入せず、少なくとも2回分割投入して行われるものであってよく、これを介して製造された変性共役ジエン系重合体が前述の物性を同時に満たすことができる。具体的に、変性剤を分割投入する場合、1回目に投入された変性剤が活性重合体と一時的に反応してカップリング数が高い高分子の重合体鎖を形成し、その後投入される2回目の変性剤が残っていた未変性活性重合体と二次的に反応し、さらにカップリング数が高い高分子の重合体鎖を形成することにより、カップリング数が3.2以上かつムーニー応力緩和率が0.4以下の変性共役ジエン系重合体を製造することができる。この際、分割された変性剤は、移送部及び変性反応器に順に投入されるか、全て移送部に順に投入されるか、全て変性反応器に順に投入され得る。

30

【0100】

本発明によれば、前記変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物が提供される。

【0101】

本発明による前記ゴム組成物は、前記変性共役ジエン系重合体及び充填剤を含むことを特徴とし、未加硫状態でASTM D6746に準じて測定されたM10値が5.0kgf/cm²以上であり、引張強度が7.0kgf/cm²以上のものであってよく、この範囲内である場合、湿態強度が上昇してロール加工のような加工時の破断現象が抑制されるので加工性に優れ得る。

40

【0102】

前記ゴム組成物は、前記変性共役ジエン系重合体を10重量%以上、10重量%から100重量%、又は20重量%から90重量%の量で含んでよく、この範囲内で、引張強度、耐磨耗性などの機械的物性に優れ、各物性間のバランスに優れるという効果がある。

【0103】

また、前記ゴム組成物は、前記変性共役ジエン系重合体以外に、必要に応じて、他のゴム成分をさらに含んでよく、この際、前記ゴム成分は、ゴム組成物の総重量に対して90重量%以下の含量で含まれてよい。具体的な例として、前記他のゴム成分は、前記変性共役ジエン系重合体100重量部に対して、1重量部から900重量部で含まれるものであ

50

ってよい。

【0104】

前記ゴム成分は、一例として、天然ゴム又は合成ゴムであってよく、具体的な例として、シス-1, 4-ポリイソプレンを含む天然ゴム（NR）；前記一般的な天然ゴムを変性又は精製した、エポキシ化天然ゴム（ENR）、脱蛋白天然ゴム（DPNR）、水素化天然ゴムなどの変性天然ゴム；スチレン-ブタジエン共重合体（SBR）、ポリブタジエン（BR）、ポリイソプレン（IR）、ブチルゴム（IIR）、エチレン-プロピレン共重合体、ポリイソブチレン-コ-イソプレン、ネオプレン、ポリ（エチレン-コ-プロピレン）、ポリ（スチレン-コ-ブタジエン）、ポリ（スチレン-コ-イソプレン）、ポリ（スチレン-コ-イソブチレン-コ-ブタジエン）、ポリ（イソブチレン-コ-ブタジエン）、ポリ（エチレン-コ-プロピレン-コ-ジエン）、ポリスルフィドゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、エピクロロヒドリンゴム、ハロゲン化ブチルゴムなどのような合成ゴムであってよく、これらのうち何れか1つ又は2つ以上の混合物が用いられてよい。

10

【0105】

前記ゴム組成物は、一例として、本発明の変性共役ジエン系重合体100重量部に対して、0.1重量部から200重量部、又は10重量部から120重量部の充填剤を含むものであってよい。前記充填剤は、一例として、シリカ系充填剤であってよく、具体的な例として、湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム又はコロイドシリカなどであってよく、好ましくは、破壊特性の改良効果及びウェットグリップ性（wet grip）の両立効果に最も優れた湿式シリカであってよい。また、前記ゴム組成物は、必要に応じて、カーボン系充填剤をさらに含んでよい。

20

【0106】

また他の例として、前記充填剤としてシリカが用いられる場合、補強性及び低発熱性を改善するためのシランカップリング剤がともに用いられてよく、具体的な例として、前記シランカップリング剤は、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（2-トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス（3-ジエトキシメチルシリルプロピル）テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、又はジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィドなどであってもよく、これらのうち何れか1つ又は2つ以上の混合物が使用可能である。好ましくは、補強性改善効果を考慮すると、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィド又は3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィドであってよい。

30

40

【0107】

また、本発明の一実施形態による前記ゴム組成物は、ゴム成分として、活性部位にシリカとの親和性が高い官能基が導入された変性共役ジエン系重合体が用いられているため、シランカップリング剤の配合量が通常の場合より低減されることがあり、これにより、前記シランカップリング剤は、シリカ100重量部に対して、1重量部から20重量部、又

50

は5重量部から15重量部で用いられてよく、この範囲内でカップリング剤としての効果が十分に発揮されながらも、ゴム成分のゲル化を防止という効果がある。

【0108】

本発明の一実施形態による前記ゴム組成物は、硫黄架橋性であってよく、加硫剤をさらに含んでよい。前記加硫剤は、具体的に、硫黄粉末であってよく、ゴム成分100重量部に対して、0.1重量部から10重量部で含まれてよく、この範囲内で加硫ゴム組成物が必要な弾性率及び強度を確保すると同時に低燃費性に優れるという効果がある。

【0109】

本発明の一実施形態による前記ゴム組成物は、前記成分の他に、通常、ゴム工業界で用いられる各種添加剤、具体的には、加硫促進剤、プロセス油、可塑剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華（zinc white）、ステアリン酸、熱硬化性樹脂、又は熱可塑性樹脂などをさらに含んでよい。

【0110】

前記加硫促進剤としては、一例として、M（2-メルカプトベンゾチアゾール）、DM（ジベンゾチアジルスルフィド）、CZ（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド）などのチアゾール系化合物、あるいはDPG（ジフェニルグアニジン）などのグアニジン系化合物が用いられてよく、ゴム成分100重量部に対して0.1重量部～5重量部で含まれてよい。

【0111】

前記プロセス油は、ゴム組成物内で軟化剤として作用するものであって、一例として、パラフィン系、ナフテン系、又は芳香族系化合物であってよく、引張強度及び耐磨耗性を考慮すると芳香族系プロセス油が、ヒステリシス損失及び低温特性を考慮すると、ナフテン系又はパラフィン系プロセス油が用いられてよい。前記プロセス油は、一例として、ゴム成分100重量部に対して、100重量部以下の含量で含まれてよく、この範囲内で加硫ゴムの引張強度、低発熱性（低燃費性）の低下を防止するという効果がある。

【0112】

前記老化防止剤は、一例として、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-（1,3-ジメチルブチル）-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、又はジフェニルアミンとアセトンの高温縮合物などであってよく、ゴム成分100重量部に対して、0.1重量部から6重量部で用いられてよい。

【0113】

本発明の一実施形態による前記ゴム組成物は、前記配合処方に応じてバンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサーなどの混練機を用いて混練することで収得され、成形加工後、加硫工程により、低発熱性かつ耐磨耗性に優れたゴム組成物が収得され得る。

【0114】

これにより、前記ゴム組成物は、タイヤトレッド、アンダトレッド、サイドウォール、カーカスコーティングゴム、ベルトコーティングゴム、ビードフィラー、チェーフアー、又はビードコーティングゴムなどのタイヤの各部材や、防塵ゴム、ベルトコンベア、ホースなどの各種工業用ゴム製品の製造に有用である。

【0115】

また、本発明は、前記ゴム組成物を用いて製造されたタイヤを提供する。

【0116】

前記タイヤは、タイヤ又はタイヤトレッドを含むものであってよい。

【0117】

【実施例】

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明に係る実施例は、種々の形態に変形可能であり、本発明の範囲が、以下で詳述する実施例に限定されると解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で平均的な知識を有する者に、本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

10

20

30

40

50

【0118】

〔実施例1〕

3 器の反応器が直列に連結された連続反応器のうち第1 反応器に、*n*-ヘキサンにスチレンが60 重量%で溶解されたスチレン溶液を1.80 kg/h、*n*-ヘキサンに1, 3-ブタジエンが60 重量%で溶解された1, 3-ブタジエン溶液を14.2 kg/h、*n*-ヘキサン49.11 kg/h、*n*-ヘキサンに1, 2-ブタジエンが2.0 重量%で溶解された1, 2-ブタジエン溶液を40 g/h、極性添加剤として*n*-ヘキサンに2, 2-(ジ-2 (テトラヒドロフリル) プロパンが10 重量%で溶解された溶液を51.0 g/h、*n*-ヘキサンに*n*-ブチルリチウムが10 重量%で溶解された開始剤溶液を59.0 g/hの速度で注入した。この際、第1 器反応器の温度は50℃になるように維持し、重合転換率が45%となったとき、移送配管を介して第1 反応器から第2 反応器へ重合物を移送した。

10

【0119】

次いで、第2 反応器に*n*-ヘキサンに1, 3-ブタジエンが60 重量%で溶解された1, 3-ブタジエン溶液を0.74 kg/hの速度で注入して、第2 器反応器の温度は65℃になるように維持し、重合を進め続けて重合転換率が95%以上となったとき、移送配管を介して第2 反応器から第3 反応器へ重合物を移送した。

【0120】

前記第2 反応器から第3 反応器へ重合物を移送するとき、移送部に変性剤として、*n*-ヘキサン溶液に3, 3'-(ピペラジン-1, 4-ジイル)ビス(N, N-ビス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)プロパン-1-アミン)(3, 3'-(piperazine-1, 4-diyl)bis(N, N-bis(3-(trimethoxysilyl)propyl)propane-1-amine)) (韓国出願第10-2016-0172835号の記載内容を参照して製造し、使用)が20 重量%で溶解された溶液を20.0 g/hの速度で投入し、その後、第3 反応器に60 g/hを追加で投入した。第3 反応器の温度は、65℃となるように維持した。

20

【0121】

その後、第3 反応器から排出された重合溶液に、酸化防止剤として、30 重量%で溶解されたIR1520 (BASF社製)溶液を167 g/hの速度で注入して攪拌した。その結果得られた重合物をスチームで加熱された温水に入れて攪拌し、溶媒を除去することで、変性共役ジエン系重合体を製造した。

30

【0122】

〔実施例2〕

実施例1において、変性剤として、*n*-ヘキサンにトリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アミン(tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)amine) (CAS No. 82984-64-3)が20 重量%で溶解された変性剤溶液を第2 反応器から第3 反応器へ移送する移送部に23.0 g/hの速度で投入し、第3 反応器に47.2 g/hの速度で追加投入して変性反応を行ったことを除いては、前記実施例1と同一に実施して変性共役ジエン系重合体を製造した。

【0123】

〔実施例3〕

実施例1において、変性剤を移送部に40.0 g/hの速度で投入し、第3 反応器に40 g/hの速度で投入して変性反応を行ったことを除いては、前記実施例1と同一に実施して変性共役ジエン系重合体を製造した。

【0124】

〔比較例1〕

実施例1において、変性剤を移送部に投入せず、第3 反応器にのみ80.0 g/hの速度で投入して変性反応を行ったことを除いては、前記実施例1と同一に実施して変性共役ジエン系重合体を製造した。

【0125】

40

50

〔比較例 2〕

実施例 2 において、変性剤を移送部に投入せず、第 3 反応器にのみ 80.0 g/h の速度で投入して変性反応を行ったことを除いては、前記実施例 2 と同一に実施して変性共役ジエン系重合体を製造した。

【0126】

〔比較例 3〕

実施例 2 において、第 1 反応器の温度を 70°C となるように維持し、重合転換率が 80% となったとき移送配管を介して第 1 反応器から第 2 反応器へ重合物を移送し、第 2 反応器の温度を 80°C となるように維持し、重合転換率が 95% 以上となったとき、移送配管を介して、第 2 反応器から第 3 反応器へ重合物を移送したことを除いては、実施例 2 と同一に実施して変性共役ジエン系重合体を製造した。

10

【0127】

＜実験例 1＞

前記実施例及び比較例で製造された各変性共役ジエン系重合体に対して 1, 2-ビニル結合含量、重量平均分子量 (M_w 、 $\times 10^3 \text{ g/mol}$)、分子量分布 (PDI、MWD)、ムーニー粘度 (MV)、ムーニー緩和率 ($-S/R$) 及びカップリング数をそれぞれ測定し、これを下記表 1 に示した。

【0128】

1) 1, 2-ビニル結合含量

前記各重合体内のビニル (Vinyl) 含量は、Varian VNMR S 500 MHz NMR を用いて測定及び分析した。

20

【0129】

NMR 測定時、溶媒は 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンを用い、solvent peak は 5.97 ppm で計算し、 $7.2 \sim 6.9 \text{ ppm}$ はランダムスチレン、 $6.9 \sim 6.2 \text{ ppm}$ はブロックスチレン、 $5.8 \sim 5.1 \text{ ppm}$ は 1, 4-ビニル、 $5.1 \sim 4.5 \text{ ppm}$ は 1, 2-ビニルのピークとして 1, 2-ビニル結合の含量 (重量%) を計算した。

【0130】

2) 重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (MWD) 及びカップリング数

30

前記重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) は、GPC (Gel permeation chromatography) 分析を介して測定し、分子量分布 (PDI、MWD、 M_w/M_n) は、測定された前記各分子量から計算して得た。具体的に、前記 GPC は、PLgel Olexis (Polymer Laboratories 社製) カラム 2 本と PLgel mixed-C (Polymer Laboratories 社製) カラム 1 本を組み合わせて用い、分子量の計算時、GPC 基準物質 (Standard material) は PS (polystyrene) を用いて実施した。GPC 測定溶媒は、テトラヒドロフランに $2 \text{ wt}\%$ のアミン化合物を交ぜて製造した。

【0131】

また、カップリング数は、各実施例及び比較例で変性剤を投入する前に一部重合物を採取して重合体のピーク分子量 (M_{p1}) を得て、その後、各変性共役ジエン系重合体のピーク分子量 (M_{p2}) を得て、下記数式 2 で計算した。

40

【0132】

〔数 2〕

〔数式 2〕

$$\text{カップリング数 (C. N.)} = M_{p2} / M_{p1}$$

【0133】

50

3) ムーニー粘度 (MV) 及びムーニー応力緩和率 ($-S/R$)

前記ムーニー粘度 (MV、(ML1+4、@110°C MU)) は、MV-2000 (ALPHA Technologies社製) を用い、110°Cで、Rotor Speed 2 ± 0.02 rpm、Large Rotorを用いて測定し、この際に用いられた試料は、室温 ($23 \pm 3^\circ\text{C}$) で30分以上放置した後、 27 ± 3 gを採取してダイキャビティの内部に満たしておき、プラトン (Platen) を作動させて4分間測定した。ムーニー粘度の測定後、トルクが緩みながら現れるムーニー粘度変化の勾配値を測定し、ムーニー応力緩和率を得た。

【0134】

【表1】

区分	GPC			MV	$-S/R$
	Mw ($\times 10^3 \text{g/mol}$)	MWD	C. N.		
実施例1	1018	1.83	4.3	99.7	0.262
実施例2	848	1.72	3.7	87.0	0.345
実施例3	861	1.89	3.4	94.8	0.281
比較例1	755	1.82	3.1	92.0	0.455
比較例2	691	1.81	2.8	73.0	0.491
比較例3	1011	2.24	3.6	104.5	0.258

【0135】

前記表1に示されているとおり、実施例1から実施例3の変性共役ジエン系重合体は、110°Cで測定したムーニー粘度が75以上100未満であり、ムーニー応力緩和率が0.4以下であり、重量平均分子量が750,000 g/mol以上であり、分子量分布が1.0以上2.0以下であるという物性を示した。

【0136】

一方、比較例1の変性共役ジエン系重合体は、ムーニー応力緩和率が0.4を超過し、比較例2の変性共役ジエン系重合体は、重量平均分子量が750,000 g/mol未満であり、ムーニー粘度が75未満、そしてムーニー応力緩和率が0.4を超過し、比較例3は分子量分布が2.0以上であり、ムーニー粘度が100以上であって、本発明で提示する条件を同時に満たすことができなかった。

【0137】

【実施例4】

前記実施例1で製造された変性共役ジエン系重合体100重量部、シリカ70重量部、有機シランカップリング剤 (X50S、Evonik) 11.2重量部、プロセス油 (TDAE oil) 37.5重量部、亜鉛華剤 (ZnO) 3重量部、ステアリン酸2重量部、酸化防止剤 (TMQ (RD) (2,2,4-トリメチル-1,2-ジ-ヒドロキノリンポリマー) 2重量部、老化防止剤 (6PPD ((ジメチルブチル)-N-フェニルフェニレンジアミン) 2重量部及びワックス (Microcrystalline Wax) 1重量部を混練した。この際、初期温度を70°Cに制御し、配合完了後145°Cから155°Cの排出温度で1次配合物を得た。その後、前記1次配合物を室温まで冷却した後、硫黄粉末1.5重量部、ゴム促進剤 (DPG (ジフェニルグアニジン)) 1.75重量部及び加硫促進剤 (CZ (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)) 2重量部を加え、100°C以下の温度でミキシングして2次配合物を得た。その後、160°Cで20分間キュアリング工程を経てローラー加工を介してゴム試片を製造した。

【0138】

【実施例5】

実施例 4 において、実施例 1 で製造された変性共役ジエン系重合体の代わりに、実施例 2 で製造された変性共役ジエン系重合体を用いたことを除いては、前記実施例 4 と同一の方法で 1 次及び 2 次配合物を得て、ゴム試片を製造した。

【0139】

〔実施例 6〕

実施例 4 において、実施例 1 で製造された変性共役ジエン系重合体の代わりに、実施例 3 で製造された変性共役ジエン系重合体を用いたことを除いては、前記実施例 4 と同一の方法で 1 次及び 2 次配合物を得て、ゴム試片を製造した。

【0140】

〔比較例 4〕

実施例 4 において、実施例 1 で製造された変性共役ジエン系重合体の代わりに、比較例 1 で製造された変性共役ジエン系重合体を用いたことを除いては、前記実施例 4 と同一の方法で 1 次及び 2 次配合物を得て、ゴム試片を製造した。

【0141】

〔比較例 5〕

実施例 4 において、実施例 1 で製造された変性共役ジエン系重合体の代わりに、比較例 2 で製造された変性共役ジエン系重合体を用いたことを除いては、前記実施例 4 と同一の方法で 1 次及び 2 次配合物を得て、ゴム試片を製造した。

【0142】

〔比較例 6〕

実施例 4 において、実施例 1 で製造された変性共役ジエン系重合体の代わりに、比較例 3 で製造された変性共役ジエン系重合体を用いたことを除いては、前記実施例 4 と同一の方法で 1 次及び 2 次配合物を得て、ゴム試片を製造した。

【0143】

＜実験例 2＞

前記実施例及び比較例で製造された各ゴム組成物の物性を比較分析するために、各ゴム組成物の製造時に得られた 1 次配合物を採取して M10 及び引張強度を測定し、ゴム試片を用いて加工性特性を測定し、その結果を下記表 2 に示した。

【0144】

1) M10 及び引張強度

A S T M D 6 7 4 6 の試験法に準じて各試験片を製造し、前記試験片の切断時の引張強度及び 10 % 伸び時の引張応力 (10 % モジュラス、M10) を測定した。具体的に、引張特性は、U n i v e r s a l T e s t M a c h i n 4 2 0 4 (I n s t r o n 社製) 引張試験機器を用いて室温で 5 0 c m / m i n の速度で測定した。

【0145】

2) 加工性特性

各 2 次配合物からローラー加工を介してゴム試片を製造するとき、ローラーで破れるゴム試片の程度と枠の粗さの程度を目視で観察して加工性特性を評価し、図 1 の (a) のように枠が粗くなく破れがない場合は○、図 1 の (b) のように枠が粗いが破れがない場合は△、図 1 の (c) 及び (d) のように枠が粗く破れがある場合は×で示した。

【0146】

10

20

30

40

50

【表 2】

区分	引張特性		加工性 特性
	引張強度 (kgf/cm ²)	10% モジュラス (M10, kgf/cm ²)	
実施例4	8	5.7	○
実施例5	7.6	5.4	○
実施例6	10	5.9	○
比較例4	4.8	4.8	△
比較例5	4.1	4.1	×
比較例6	6.5	4.6	△

10

【0147】

前記表 2 に示されているとおり、本発明の一実施形態による実施例 4 から 6 は、加硫前の 10% モジュラスが 5.0 kgf/cm^2 以上であり、引張強度が 7.0 kgf/cm^2 以上であり、結果的にローラー加工時に破れる現象が発生されなかった。

【0148】

一方、比較例 4 から比較例 6 の場合には、加硫前の 10% モジュラスが 5.0 kgf/cm^2 未満であり、引張強度が 7.0 kgf/cm^2 未満であり、ローラー加工時にも破断現象が酷く発生した。

20

【0149】

この際、実施例 4 から 6 は、ムーニー粘度、ムーニー応力緩和率、重量平均分子量、分子量分布がいずれも同時に、本発明で提示する特定範囲に調節された実施例 1 から 3 の変性共役ジエン重合体を含むものであり、比較例 4 から比較例 6 は、前記ムーニー粘度、ムーニー応力緩和率、重量平均分子量、分子量分布のうち少なくとも 1 つ以上が提示する特定範囲に調節されていない比較例 1 から 3 の変性共役ジエン重合体を含むものであった。

【0150】

前記結果は、本発明の変性共役ジエン系重合体は、特定範囲に調節されたムーニー粘度、ムーニー応力緩和率、重量平均分子量、分子量分布を有することにより、ゴム組成物に適用され、ゴム組成物のモジュラス及び引張強度を特定範囲に調節し、よって、ゴム組成物の湿態強度を改善させ、加工性を向上させる効果があることを意味するものである。

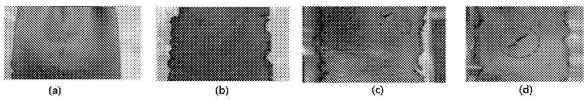
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 キム、ノーマ

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

審査官 小森 勇

(56)参考文献 国際公開第2018/034217 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08C 19/00

C08F 36/04

C08L 15/00

C08K 3/04

C08K 3/36