

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年8月21日(21.08.2014)



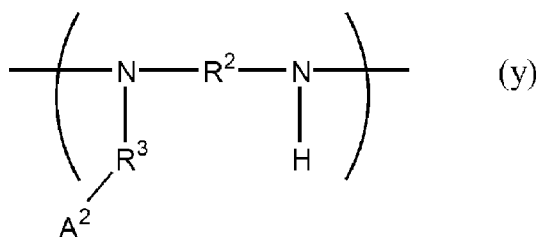
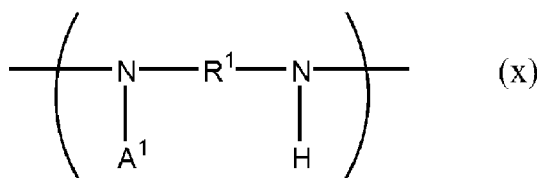
(10) 国際公開番号  
WO 2014/126184 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08C 19/26 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)  
C08F 4/54 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)  
C08K 3/04 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053419
- (22) 国際出願日: 2014年2月14日(14.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-026616 2013年2月14日(14.02.2013) JP
- (71) 出願人: JSR株式会社(JSR CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 野坂 直矢(NOSAKA, Naoya); 〒1058640  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式  
会社内 Tokyo (JP). 柴田 昌宏(SHIBATA,  
Masahiro); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9  
番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 豊田 暢  
之(Toyoda, Nobuyuki); 〒1058640 東京都港区東  
新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo  
(JP). 阿部 慈(abe, Shigeru); 〒1058640 東京都港  
区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内  
Tokyo (JP). 上田 二郎(Ueda, Jirou); 〒1058640 東  
京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会  
社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人SSINPAT (SSINPAT  
PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反  
田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階  
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): 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, KR, KZ, LA, LC, LR,  
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,  
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROGENATED CONJUGATED DIENE POLYMER

(54) 発明の名称: 水添共役ジエン重合体の製造方法



(57) Abstract: [Problem] To provide a method for producing a hydrogenated conjugated diene polymer that enables the improvement in dispersibility of a filler upon the compounding of the polymer with the filler, also enables the reduction in hysteresis loss of a compounded product of the polymer, and also enables the formation of a polymer alloy which has excellent processability upon the compounding with a thermoplastic resin or the like and of which a compounded product can have excellent properties. [Solution] A method for producing a hydrogenated conjugated diene polymer, which comprises the steps of: polymerizing a conjugated diene compound in the presence of a polymerization initiator that comprises an amine compound having a structure represented by formula (x) and/or a structure represented by formula (y) and a metal compound such as an alkali metal compound, thereby producing a conjugated diene polymer; and hydrogenating the conjugated diene polymer. [In formulae (x) and (y), R<sup>1</sup> represents a hydrocarbylene group, wherein the hydrocarbylene group in R<sup>1</sup> may contain a hetero atom as long as the hydrocarbylene group does not have an active hydrogen atom; A<sup>1</sup> represents a trihydrocarvylsilyl group; R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> independently represent a hydrocarbylene group, wherein the hydrocarbylene group in each of R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may contain a hetero atom as long as the hydrocarbylene group does not have an active hydrogen atom; and A<sup>2</sup> represents a functional group which has a trihydrocarvylsilyl group and does not have an active hydrogen atom and in which the atom that is bound to R<sup>3</sup> is N or the like.]

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/126184 A1



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, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

[課題] 充填剤とのコンパウンド時の分散性向上に優れ、コンパウンド後のヒステリシスロス低減に優れ、かつ、熱可塑性樹脂等とのコンパウンド時の加工性に優れ、コンパウンド後の物性が優れたポリマーアロイを形成可能な水添共役ジエン重合体の製造方法を提供する。 [解決手段] 式 (x) および (y) のうち少なくとも 1 種の構造を有するアミン化合物とアルカリ金属化合物等の金属化合物とからなる重合開始剤の存在下で、共役ジエン化合物を重合して、共役ジエン重合体を得る工程と、前記共役ジエン重合体を水素添加する工程とを有する、水添共役ジエン重合体の製造方法。 [式 (x)、(y) 中、R<sup>1</sup>はヒドロカルビレン基であり、R<sup>1</sup>におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく、A<sup>1</sup>はトリヒドロカルビルシリル基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はヒドロカルビレン基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく、A<sup>2</sup>はトリヒドロカルビルシリル基を有し、活性水素を有さず、R<sup>3</sup>と結合する原子がN等である官能基である。]

## 明 細 書

### 発明の名称：水添共役ジエン重合体の製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、水添共役ジエン重合体の製造方法に関する。より詳しくは、変性重合開始剤を用いた水添共役ジエン重合体の製造方法、前記製造方法によって得られる水添共役ジエン重合体、および前記重合体を含有する重合体組成物に関する。

#### 背景技術

[0002] 共役ジエン化合物および芳香族ビニル化合物から形成されたブロック共重合体の水素添加物である水添ブロック共重合体は、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂等の非極性樹脂や、エチレン・プロピレンゴム等の非極性ゴムとは比較的相容性が高いため、前記水添ブロック共重合体を含有する種々の組成物が製造され、広く利用されている。

[0003] 上記水添ブロック共重合体は、ポリエチレンテレフタレート（PET）やアクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合樹脂（ABS）、ナイロン等の極性樹脂とは相容性が低いことから、使用に耐え得る物性を確保するには、水添ブロック共重合体に極性基を付与する必要がある。例えば特許文献1には、アミノ基変性がされた水添共役ジエンブロック共重合体を示されている。

[0004] しかしながら、従来のアミノ基変性がされた水添共役ジエンブロック共重合体では、熱可塑性樹脂等とのコンパウンド時の加工性が悪い、コンパウンド後のポリマーアロイの物性が悪いという問題がある。

[0005] また、例えば特許文献2には、アルカリ金属触媒の存在下、炭化水素溶媒中で、共役ジエンモノマー、または共役ジエンモノマーと芳香族ビニルモノマーとを重合させ、アルカリ金属末端を有する活性重合体を得る工程1と、前記活性重合体と、特定の式で表される化合物とを反応させて、変性重合体ゴムを得る工程2から得られる、変性ジエン系重合体ゴムが提案されている

。

- [0006] また、例えば特許文献3には、シリカおよびカーボンブラックとの相互作用を高め、破壊特性、耐摩耗性および低発熱性を向上させることができる変性重合体を製造する方法も提案されている。
- [0007] しかしながら、上記活性重合体の活性重合末端を、変性剤を用いて変性する方法では、重合体の分子1つにつき変性剤が1つのため、変性量を増加させたい場合には限りがあるという問題がある。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2005-298797号公報  
特許文献2：特開2005-290355号公報  
特許文献3：国際公開第2003/048216号パンフレット

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

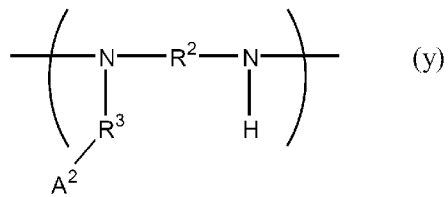
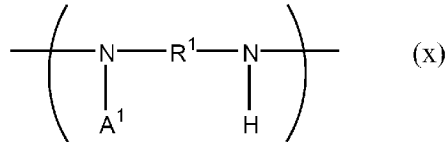
- [0009] 本発明の課題は、充填剤とのコンパウンド時の分散性向上に優れ、コンパウンド後のヒステリシスロス低減に優れ、かつ、熱可塑性樹脂等とのコンパウンド時の加工性に優れ、コンパウンド後の物性が優れたポリマーアロイを形成可能な水添共役ジエン重合体の製造方法を提供することにある。また、本発明の課題は、前記製造方法によって得られる水添共役ジエン重合体、前記重合体を含有する重合体組成物、および前記重合体組成物からなる成形体を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、下記構成の製造方法により上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、例えば以下の[1]～[7]に関する。
- [0011] [1] 式(x)および(y)のうち少なくとも1種の構造を有するアミン化合物と、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物から選ばれる

少なくとも1種の金属化合物とからなる重合開始剤の存在下で、少なくとも共役ジエン化合物を重合して、共役ジエン重合体を得る工程と、前記共役ジエン重合体を水素添加する工程とを有する、水添共役ジエン重合体の製造方法。

[0012] [化1]

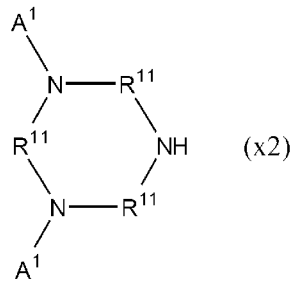
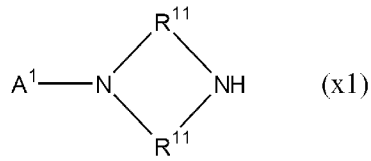


[式(x)中、R<sup>1</sup>は、ヒドロカルビレン基であり、R<sup>1</sup>におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく、A<sup>1</sup>は、トリヒドロカルビルシリル基であり；式(y)中、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立にヒドロカルビレン基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく、A<sup>2</sup>は、窒素原子N、リン原子Pおよび硫黄原子Sから選ばれる少なくとも1種の原子を有し、トリヒドロカルビルシリル基を有し、活性水素を有さず、R<sup>3</sup>と結合する原子がN、PまたはSである官能基であり；前記R<sup>1</sup>およびA<sup>1</sup>は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく、前記R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびA<sup>2</sup>の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[2] 式(x)で表される構造を有するアミン化合物が、式(x1)で表される化合物および式(x2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物である、前記[1]に記載の水添共役ジエン重合体の製造方法。

[0013]

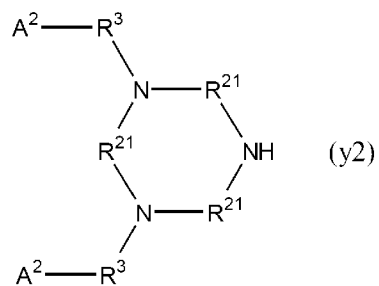
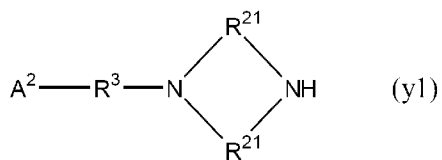
[化2]



[式 (x 1) および (x 2) 中、R<sup>11</sup>は、それぞれ独立にヒドロカルビレン基であり、R<sup>11</sup>におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく；A<sup>1</sup>は、それぞれ独立にトリヒドロカルビルシリル基であり；複数あるR<sup>11</sup>およびA<sup>1</sup>は、各々、同一であっても異なってもよく；前記R<sup>11</sup>およびA<sup>1</sup>は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[3] 式 (y) で表される構造を有するアミン化合物が、式 (y 1) で表される化合物および式 (y 2) で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物である、前記 [1] に記載の水添共役ジエン重合体の製造方法。

[0014] [化3]

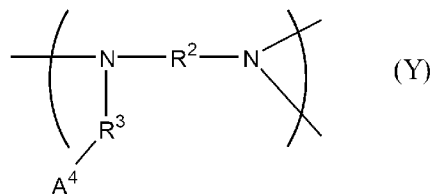
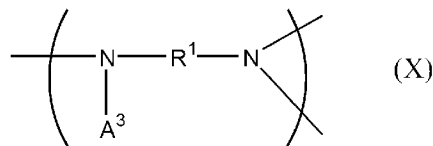


[式 (y 1) および (y 2) 中、 $R^{21}$  および  $R^3$  は、それぞれ独立にヒドロカルビレン基であり、 $R^{21}$  および  $R^3$  におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく； $A^2$  は、窒素原子 N、リン原子 P および硫黄原子 S から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有し、トリヒドロカルビルシリル基を有し、活性水素を有さず、 $R^3$  と結合する原子が N、P または S である官能基であり；複数ある  $R^{21}$ 、 $R^3$  および  $A^2$  は、各々、同一であっても異なってもよく；前記  $R^{21}$ 、 $R^3$  および  $A^2$  の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[4] 前記 [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られる水添共役ジエン重合体。

[0015] [5] 重合体末端に、式 (X) および (Y) のうち少なくとも 1 種の構造を有する水添共役ジエン重合体。

[0016] [化4]



[式 (X) 中、 $R^1$  は、ヒドロカルビレン基であり、 $R^1$  におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく、 $A^3$  は、水素原子またはトリヒドロカルビルシリル基であり；式 (Y) 中、 $R^2$  および  $R^3$  は、それぞれ独立にヒドロカルビレン基であり、 $R^2$  および  $R^3$  におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく、 $A^4$  は、窒素原子 N、リン原子 P および硫黄原子 S から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有し、前記原子の全部または一部がトリヒドロカルビルシリル基で保護されていてもよく、 $R^3$  と結合する原子が N、P または S である官能基で

あり；前記R<sup>1</sup>およびA<sup>3</sup>は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく、前記R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびA<sup>4</sup>の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[6] 前記[4]または[5]に記載の水添共役ジエン重合体と、カーボンブラックおよびシリカから選ばれる少なくとも1種とを含有する重合体組成物。

[0017] [7] 前記[4]または[5]に記載の水添共役ジエン重合体と、非極性重合体および極性重合体から選ばれる少なくとも1種の重合体とを含有する重合体組成物。

### 発明の効果

[0018] 本発明によれば、充填剤とのコンパウンド時の分散性向上に優れ、コンパウンド後のヒステリシロス低減に優れ、かつ、熱可塑性樹脂等とのコンパウンド時の加工性に優れ、コンパウンド後の物性が優れたポリマーアロイを形成可能な水添共役ジエン重合体を提供することができる。

[0019] 例えば、上記水添共役ジエン重合体を含有する重合体組成物から形成された架橋体は、低ヒステリシロス特性（70℃tanδ）、ウェットスキッド抵抗性（0℃tanδ）、および耐摩耗性等に優れており、自動車のタイヤ（特にトレッド）等の材料として用いた場合に、優れた低燃費性能を与えることができる。

### 発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明で用いる用語について説明する。

[0021] 本明細書において式(i)で表される化合物(iは式番号である。)を「化合物(i)」ともいい、重合体において化合物xに由来する構成単位を「化合物x単位」ともいい、水素添加反応を「水添反応」、水素添加触媒を「水添触媒」、水素添加後の共役ジエン重合体を「水添共役ジエン重合体」、水素添加率を「水添率」ともいう。

[0022] 「ビニル結合含量」とは、水添前の共役ジエン重合体または重合体ブロック中に1, 2結合、3, 4結合および1, 4結合の結合様式で組み込まれて

いる共役ジエン化合物単位のうち、1, 2結合および3, 4結合で組み込まれている単位の合計割合（モル%基準）である。ビニル結合含量、1, 2結合含量および3, 4結合含量は、赤外吸収スペクトル法（モレロ法）によって求めることができる。

[0023] 「活性水素」とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいう。

[0024] 「重合」とは、単独重合および共重合を包含する意味で用いる。

[0025] 以下、本発明を実施するための形態を、好適態様も含めて説明する。

[0026] 〔水添共役ジエン重合体の製造方法〕

本発明の水添共役ジエン重合体の製造方法は、

(1) 式(x)および(y)のうち少なくとも1種の構造を有するアミン化合物と、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物から選ばれる少なくとも1種の金属化合物とからなる重合開始剤（以下「変性重合開始剤」ともいう。）の存在下で、少なくとも共役ジエン化合物を重合して、共役ジエン重合体を得る工程と、

(2) 前記共役ジエン重合体を水素添加する工程とを有する。

[0027] 〔工程(1)〕（水添前共役ジエン重合体の製造工程）

工程(1)の一実施態様は、重合反応を行う工程(1a)を含む。必要に応じて、重合反応等で得られた活性点を有する共役ジエン重合体に対して、カップリング反応を行う工程(1b)、重合反応等で得られた活性点を有する共役ジエン重合体と、当該活性点と反応しうる変性剤とを反応させて、当該重合体をさらに変性する工程(1c)、重合反応、カップリング反応または変性反応で得られた活性点を有する共役ジエン重合体に対して、重合停止反応を行う工程(1d)から選ばれる1または2以上の工程を含む。

[0028] 《工程(1a)》（重合反応）

工程(1a)では、変性重合開始剤の存在下で、共役ジエン化合物等のモノマーを重合して、共役ジエン重合体を得る。重合形態としては、アニオン重合（リビングアニオン重合）を採用することが好ましい。

- [0029] 「変性重合開始剤の存在下で、モノマーを重合する」とは、上記アミン化合物と上記金属化合物とを反応容器に各々供給し、または上記アミン化合物と上記金属化合物との反応物を反応容器に供給し、当該反応容器においてモノマーを重合する態様を包含する。
- [0030] 重合法としては、溶液重合法、バルク重合法、気相重合法のいずれも用いることができる。これらの中でも、溶液重合法が好ましい。また、重合形式としては、回分式と連続式のいずれも用いることができる。
- [0031] 溶液重合法における重合反応の液相温度は、好ましくは $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ である。重合反応は、モノマーを実質的に液相に保つのに十分な圧力の下で行われることが好ましい。このような圧力は、重合反応に対して不活性なガス（例：窒素ガス）によって、反応容器内を加圧する等の方法によって得ることができる。
- [0032] 溶液重合法を用いる場合の具体的な重合方法の例としては、重合反応に不活性な有機溶媒からなる溶媒中において、共役ジエン化合物等のモノマーを、重合開始剤および所望により用いられるビニル含量調整剤の存在下に、アニオン重合させる方法が挙げられる。
- [0033] 溶液重合法を用いる場合には、溶液中のモノマー濃度は、生産性および重合コントロールの容易性のバランスを維持する観点から、好ましくは $5\sim 50$ 質量%、より好ましくは $10\sim 30$ 質量%である。
- [0034] 重合反応で得られる共役ジエン重合体は、共役ジエン化合物からなる単体重合体であってもよく、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物等の他のモノマーとからなるランダム共重合体であってもよく、共役ジエン化合物、または共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物等の他のモノマーとからなるブロック共重合体であってもよい。
- [0035] 共役ジエンブロック共重合体は、共役ジエン化合物をブロック重合して、または共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物等の他のモノマーとをブロック重合して得ることができる。後述する重合体組成物の物性および成形加工

性の点から、共役ジエンブロック共重合体は、下記 (A) ~ (D) の重合体ブロックの中から選ばれた2種以上の重合体ブロックを含むブロック共重合体であることが好ましい。

(A) 芳香族ビニル化合物単位量が80質量%以上である芳香族ビニル重合体ブロック。

(B) 共役ジエン化合物単位量が80質量%以上であって、且つ  
ビニル結合含量が30モル%未満の共役ジエン重合体ブロック。

(C) 共役ジエン化合物単位量が80質量%以上であって、且つ  
ビニル結合含量が30~90モル%の共役ジエン重合体ブロック。

(D) 共役ジエン化合物単位量が20質量%を超えて80質量%未満である、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体ブロック。

[0036] 重合体ブロックが2種以上の化合物から形成された共重合体ブロックであるときは、重合体組成物の目的に応じて、ランダム型、または共役ジエン化合物単位もしくは芳香族ビニル化合物単位の含有量が重合体ブロック中で連続的に変化するいわゆるテーパー型にすることができる。

[0037] 上記「(A) ~ (D) の重合体ブロックの中から選ばれた2種以上の重合体ブロックを含むブロック共重合体」としては、例えば、(A) - (B)、(A) - (C)、(A) - (D)、(B) - (C)、(B) - (D)、[(A) - (B)]<sub>x</sub>-Y、[(A) - (C)]<sub>x</sub>-Y、[(A) - (D)]<sub>x</sub>-Y、[(B) - (C)]<sub>x</sub>-Y、[(B) - (D)]<sub>x</sub>-Y、[(B) - (A)]<sub>x</sub>-Y、[(C) - (A)]<sub>x</sub>-Y、[(D) - (A)]<sub>x</sub>-Y、(A) - (B) - (D)、(A) - (B) - (A)、(A) - (C) - (A)、(A) - (C) - (B)、(A) - (D) - (A)、(A) - (D) - (B)、(B) - (A) - (B)、[(A) - (B) - (D)]<sub>x</sub>-Y、[(A) - (B) - (A)]<sub>x</sub>-Y、[(A) - (C) - (A)]<sub>x</sub>-Y、[(A) - (C) - (B)]<sub>x</sub>-Y、[(A) - (D) - (A)]<sub>x</sub>-Y、[(B) - (A) - (B)]<sub>x</sub>-Y、(A) - (B) - (A) - (B)、(B) - (A) - (B) - (A)、[(A) - (B) - (A) - (B)]<sub>x</sub>-Y

、(A) - (B) - (A) - (B) - (A)、[(A) - (B) - (A) - (B) - (A)]<sub>x</sub>-Y、(B) - (A) - (B) - (D)、(B) - (A) - (B) - (A)、(B) - (A) - (C) - (A)、(B) - (A) - (C) - (B)、(B) - (A) - (D) - (A)、[(C) - (A) - (B) - (D)]<sub>x</sub>-Y、[(C) - (A) - (B) - (A)]<sub>x</sub>-Y、[(C) - (A) - (C) - (A)]<sub>x</sub>-Y、[(C) - (A) - (C) - (B)]<sub>x</sub>-Y、[(C) - (A) - (D) - (A)]<sub>x</sub>-Y、(C) - (A) - (B) - (A) - (B)、(C) - (B) - (A) - (B) - (A)、(C) - (A) - (B) - (A) - (C)、[(C) - (A) - (B) - (A) - (B)]<sub>x</sub>-Y、(C) - (A) - (B) - (A) - (B) - (A)、[(C) - (A) - (B) - (A) - (B) - (A)]<sub>x</sub>-Yが挙げられる(但し、 $x \geq 2$ であり、Yはカップリング剤の残基である。)。なお、ここでは後述するカップリング反応で得られる共重合体も例示している。ペレット形状にする場合は、共役ジエンブロック共重合体の外側のブロック成分として少なくとも1種の重合体ブロック(A)および/または少なくとも1種の重合体ブロック(B)を含むことが好ましい。

[0038] 以下、重合反応で用いられる各成分について説明する。

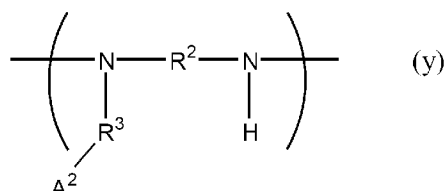
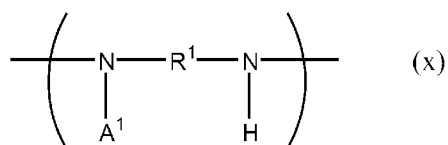
[0039] 〈変性重合開始剤〉

本発明では、重合開始剤として、式(x)および(y)のうち少なくとも1種の構造を有するアミン化合物と、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物から選ばれる少なくとも1種の金属化合物とからなる変性重合開始剤が用いられる。前記変性重合開始剤は、例えば、前記アミン化合物と前記金属化合物とを反応させて得ることができる。

[0040] 前記変性重合開始剤を用いることで、共役ジエン重合体の重合開始末端に、前記アミン化合物に由来する変性基を導入することができる。これにより、重合開始末端に、各種フィラーの分散性を高める相互作用点、あるいは各種重合体に対する相容化剤として働くための反応点となるN原子が導入される。一実施態様では、このN原子は、目的とする物性に依じて、加水分解に

より脱保護を行い、活性アミノ基に変換することが可能である。

[0041] [化5]



式(x)中、R<sup>1</sup>は、ヒドロカルビレン基であり、R<sup>1</sup>におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく；A<sup>1</sup>は、トリヒドロカルビルシリル基である。式(y)中、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立にヒドロカルビレン基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく；A<sup>2</sup>は、窒素原子N、リン原子Pおよび硫黄原子Sから選ばれる少なくとも1種の原子を有し、トリヒドロカルビルシリル基を有し、活性水素を有さず、R<sup>3</sup>と結合する原子がN、PまたはSである官能基である。

[0042] 前記R<sup>1</sup>およびA<sup>1</sup>は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。すなわち、R<sup>1</sup>中の原子とA<sup>1</sup>中の原子とが結合して環状構造を形成していてもよい。前記R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびA<sup>2</sup>の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。すなわち、R<sup>2</sup>中の原子とR<sup>3</sup>中の原子とが結合して環状構造を形成してもよく、R<sup>2</sup>中の原子とA<sup>2</sup>中の原子とが結合して環状構造を形成してもよく、R<sup>3</sup>中の原子とA<sup>2</sup>中の原子とが結合して環状構造を形成してもよい。

[0043] ヒドロカルビレン基としては、例えば、メチレン基、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基が挙げられる。ヒドロカルビレン基の炭素数は、通常1~10、好ましくは1~3である。

[0044] 本明細書において、活性水素を有さず、かつヘテロ原子を含むヒドロカルビレン基とは、上記ヒドロカルビレン基に含まれる1または2以上の原子ま

たは基をヘテロ原子に置換した基であって、かつ活性水素を有さない基を意味する。ただし、ヒドロカルビル基における、式 (x) および (y) 中に記載された窒素原子と結合する炭素原子や、 $A^2$ 中の末端のN、PまたはSと結合する炭素原子は、ヘテロ原子に置換されないことが好ましい。

[0045] 上記ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケイ素原子、ハロゲン原子が挙げられる。ただし、 $-A^1$ または $-R^3-A^2$ が結合した窒素原子は除かれる。前記式中の $A^1$ 、 $R^3$ および $A^2$ は、式 (x) および (y) 中の同一記号と同義である。窒素原子を含む置換基としては、例えば、イミノ基、アミノ基 ( $-NR-$ 、 $-NR_2$  (Rはそれぞれ独立に炭化水素基)) が挙げられる。

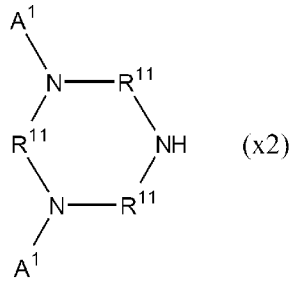
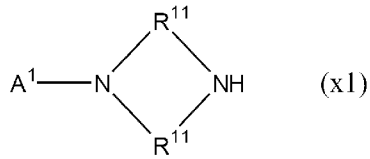
[0046] トリヒドロカルビルシリル基とは、 $-SiR_3$ で表される基 (式中、Rはそれぞれ独立に炭化水素基である。) を意味する。トリヒドロカルビルシリル基が有するヒドロカルビル基、すなわち炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基が挙げられる。ヒドロカルビル基の炭素数は、通常1~10、好ましくは1~4である。トリヒドロカルビルシリル基としては、トリアルキルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基が特に好ましい。

[0047]  $A^2$ 中のトリヒドロカルビルシリル基は、窒素原子N、リン原子Pおよび硫黄原子Sから選ばれる少なくとも1種の原子に結合していることが好ましい。 $A^2$ は、好ましくは、 $-XR_n$  (式中、XはN、PまたはSであり; Rはそれぞれ独立にトリヒドロカルビルシリル基であり; nは、XがNのとき2であり、XがPのとき2であり、XがSのとき1である。) で表される基である。

[0048] 式 (x) で表される構造を有するアミン化合物としては、例えば、式 (x1) で表される化合物および式 (x2) で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられ、具体的には、式 (x1-1)、式 (x1-2)、式 (x2-1) で表される化合物が挙げられる。

[0049]

[化6]



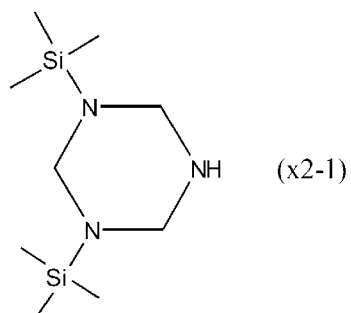
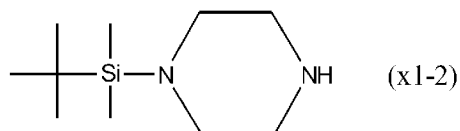
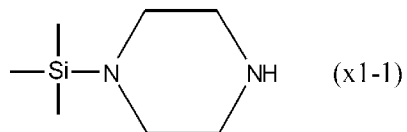
式 (x1) および (x2) 中、R<sup>11</sup>は、それぞれ独立にヒドロカルビレン基であり、R<sup>11</sup>におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく、好ましくはメチレン基、炭素数2～10のアルキレン基であり、より好ましくはメチレン基またはエチレン基であり；A<sup>1</sup>は、それぞれ独立にトリヒドロカルビルシリル基であり、好ましくはトリアルキルシリル基であり、より好ましくはトリメチルシリル基またはt-ブチルジメチルシリル基である。複数あるR<sup>11</sup>およびA<sup>1</sup>は、各々、同一であっても異なってもよい。

[0050] 前記R<sup>11</sup>およびA<sup>1</sup>は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。すなわち、R<sup>11</sup>中の原子とA<sup>1</sup>中の原子とが結合して環状構造を形成していてもよい。

。

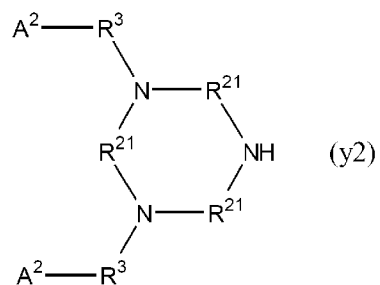
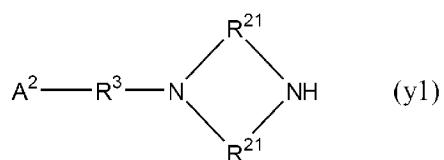
[0051]

[化7]



式 (y) で表される構造を有するアミン化合物としては、例えば、式 (y 1) で表される化合物および式 (y 2) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物が挙げられ、具体的には、式 (y 1-1)、式 (y 1-2)、式 (y 2-1) で表される化合物が挙げられる。

[0052] [化8]



式 (y 1) および (y 2) 中、R<sup>21</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立にヒドロカル

ビレン基であり、 $R^{21}$ および $R^3$ におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく、好ましくはメチレン基、炭素数2～10のアルキレン基であり、より好ましくはメチレン基またはエチレン基であり； $A^2$ は、窒素原子N、リン原子Pおよび硫黄原子Sから選ばれる少なくとも1種の原子を有し、トリヒドロカルビルシリル基を有し、活性水素を有さず、 $R^3$ と結合する原子がN、PまたはSである官能基である。

[0053]  $A^2$ は、好ましくは、 $-XR_n$ （式中、XはN、PまたはSであり；Rはそれぞれ独立にトリヒドロカルビルシリル基であり；nは、XがNのとき2であり、XがPのとき2であり、XがSのとき1である。）で表される基である。

。

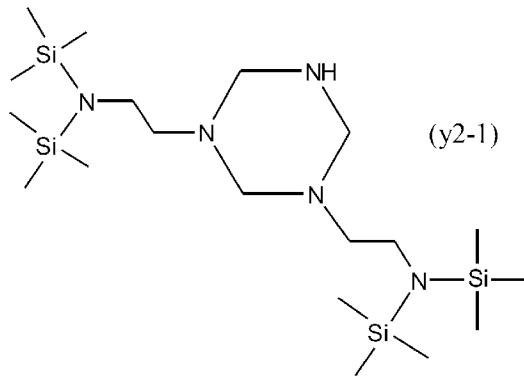
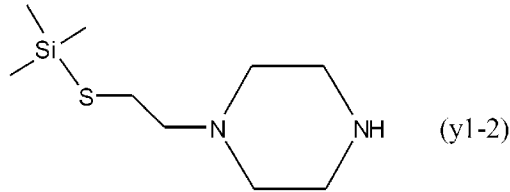
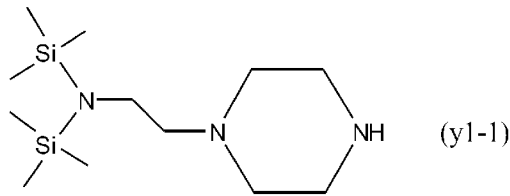
[0054] 複数ある $R^{21}$ 、 $R^3$ および $A^2$ は、各々、同一であっても異なってもよい。

。

[0055] また、前記 $R^{21}$ 、 $R^3$ および $A^2$ の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。すなわち、 $R^{21}$ 中の原子と $R^3$ 中の原子とが結合して環状構造を形成してもよく、 $R^{21}$ 中の原子と $A^2$ 中の原子とが結合して環状構造を形成してもよく、 $R^3$ 中の原子と $A^2$ 中の原子とが結合して環状構造を形成してもよい。

[0056]

[化9]



変性重合開始剤は、重合系中 (*in-situ*) で、上記アミン化合物と上記金属化合物とを添加して調製することができる。あるいは、変性重合開始剤は、上記アミン化合物と上記金属化合物とから予め調製して、重合系中に添加することもできる。

[0057] 例えば、変性重合開始剤は、上記アミン化合物と上記金属化合物とを、モノマーおよび溶媒等を含む重合溶液中に各々供給して、これら2種の化合物を混合・反応させることによって得ることができる。あるいは、変性重合開始剤は、上記アミン化合物と上記金属化合物とを、重合溶液中に供給する前に、予め混合・反応させることによって得することもできる。

[0058] アルカリ金属化合物におけるアルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられる。アルカリ土類金属化合物におけるアルカリ土類金属としては、例えば、カルシウム、マグネシウムが挙げられる。

[0059] これらの中でも、アルカリ金属化合物が好ましく、アルカリ金属としてはリチウムが特に好ましい。本明細書中、以下、リチウムを例にして説明するが、リチウムに代えて、他のアルカリ金属またはアルカリ土類金属を用いた実施形態も可能である。

[0060] アルカリ金属化合物としては、アルキルリチウムが好ましく、例えば、炭素数1～4のアルキルリチウムが挙げられる。炭素数1～4であるアルキルリチウムとしては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*i*s*o*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムが挙げられる。

[0061] 上記アミン化合物の使用量は、モノマー100gあたり、好ましくは0.2～20mmolであり、より好ましくは0.3～10mmolであり、さらに好ましくは0.5～3mmolである。上記アミン化合物と上記金属化合物との反応物を重合系に添加する場合は、前記使用量は、前記反応物を形成するために用いられた上記アミン化合物の使用量である。ブロック重合の場合は、上記アミン化合物の使用量は、全てのモノマー100gあたりの量である。

[0062] 上記金属化合物の使用量は、上記アミン化合物の窒素原子上の活性水素1molに対して、好ましくは10～1molであり、より好ましくは5～1molであり、さらに好ましくは2～1molである。

[0063] 〈共役ジエン化合物〉

本発明で用いられる共役ジエン化合物（共役ジエンモノマー）としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエンが挙げられる。これらの中でも、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンが好ましい。

[0064] 共役ジエン化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい

。

[0065] 〈他のモノマー〉

本発明において、モノマーとして、共役ジエン化合物以外のモノマー（以下「他のモノマー」ともいう。）を用いることができ、芳香族ビニル化合物（芳香族ビニルモノマー）を好ましく用いることができる。

[0066] 芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、tert-ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、（4-ビニルベンジル）ジメチルアミノエチルエーテル、N,N-ジメチルアミノエチルスチレン、N,N-ジメチルアミノメチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-tert-ブチルスチレン、3-tert-ブチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ビニルトルエン、ビニルピリジン、ジフェニルエチレン、3級アミノ基含有ジフェニルエチレンが挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。

[0067] 芳香族ビニル化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0068] 共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを組み合わせると共重合を行う場合、1,3-ブタジエンとスチレンとを使用することが好ましい。これらの化合物は、入手が容易であるとともに、アニオン重合におけるリビング性が高いという点において優れている。

[0069] 共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを組み合わせると共重合を行う場合、得られる架橋重合体の低ヒステリシスロス特性とウェットスキッド抵抗性とのバランスの観点から、芳香族ビニル化合物／共役ジエン化合物の重量比で好ましくは0.5／99.5～55／45、より好ましくは5／95～

50 / 50である。

[0070] 芳香族ビニル化合物以外の他のモノマーとしては、官能基含有モノマーが挙げられる。官能基含有モノマーを重合して共重合体に官能基を導入することによって、共重合体中の官能基を重合開始剤によって活性化することができる。例えば、イソブチレン単位、パラメチルスチレン単位およびパラハロゲン化メチルスチレン単位を含む共重合体の官能基部分をリチオ化して活性部位とすることも有効である。他のモノマーとしては、例えば、1-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレンが挙げられる。

[0071] 〈溶媒〉

溶液重合法における溶媒としては、例えば、炭化水素溶媒等の重合反応に不活性な有機溶媒を用いることができる。炭化水素溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素溶媒、脂環族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒が挙げられ、炭素数3~8の炭化水素溶媒が好ましい。

[0072] 炭素数3~8の炭化水素溶媒としては、例えば、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキセンが挙げられる。

[0073] 溶媒は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0074] 〈ビニル含量調整剤〉

ビニル含量調整剤（以下「ランダマイザー」ともいう。）は、共役ジエン化合物由来のビニル結合含量の調整等のために用いることができる。例えば、共役ジエンブロック共重合体のマイクロ構造、すなわち1, 2結合含量および3, 4結合含量は、ランダマイザーを上記炭化水素溶媒と共に用いることにより制御することができる。

[0075] ランダマイザーとしては、エーテルおよびアミン等のルイス塩基が挙げられ、具体的には、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジエチルエー

テル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、高級エーテル、2, 2-ジ(テトラヒドロフリル)プロパン、テトラヒドロフルフリルメチルエーテル、テトラヒドロフルフリルエチルエーテル、ビス(テトラヒドロフルフリル)ホルマール、ジメトキシベンゼン、2-(2-エトキシエトキシ)-2-メチルプロパン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールエチルプロピルエーテル等のポリアルキレングリコールのエーテル誘導体などのエーテル；テトラメチルエチレンジアミン、ピリジン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリンなどの第3級アミンが挙げられる。

[0076] ランダマイザーは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0077] 《工程(1b)》(カップリング反応)

本発明の製造方法は、活性リチウム末端等の活性点を有する共役ジエン重合体と、当該活性点と反応しうるカップリング剤とを反応させる工程(1b)を有していてもよい。

[0078] 〈カップリング剤〉

カップリング反応により、共役ジエン重合体が活性リチウム末端等の活性点を有する場合、共役ジエン重合体のムーニー粘度の調整ができ、重合体に分岐構造を導入することもできる。

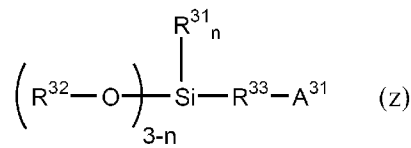
[0079] カップリング剤としては、例えば、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリクロロシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジクロロシラン、1-(3-トリクロロシリルプロピル)-2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-アザ-2, 5-ジシラシクロペンタン、1-(3-メチルジクロロシリルプロピル)-2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-アザ-2, 5-ジシラシクロペンタンが挙げられる。

[0080] また、カップリング剤としては、上記以外のハロゲン化合物、エポキシ化合物、カルボニル化合物、ポリビニル化合物も挙げられる。具体的には、メ

チルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、ジブロモエタン、エポキシ化大豆油、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ジビニルベンゼン、テトラクロロ錫、ブチルトリクロロ錫、テトラクロロゲルマニウム、ビス(トリクロロシリル)エタン、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、ジメチルテレフタル酸、ジエチルテレフタル酸、ポリイソシアネートが挙げられる。

- [0081] カップリング剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0082] カップリング剤の使用量は、重合末端の活性点1molに対して、カップリング剤の反応点として、通常0.1~1.2mol、好ましくは0.5~1.0molである。
- [0083] カップリング反応は、例えば、溶液反応として行うことができる。カップリング反応において、反応温度は、通常0~120℃、好ましくは50~100℃であり、反応時間は、通常1~30分、好ましくは5~20分である。
- [0084] 《工程(1c)》変性反応  
本発明の製造方法は、活性リチウム末端等の活性点を有する共役ジエン重合体と、当該活性点と反応しうる変性剤とを反応させて、重合体をさらに変性する工程(1c)を有していてもよい。
- [0085] 変性反応により、変性重合開始剤による共役ジエン重合体の重合開始末端への変性基の導入に加えて、共役ジエン重合体の重合体末端にさらに変性基を導入し、変性共役ジエン重合体を得ることができる。これにより、優れた低ヒステリシスロス特性を、前記重合体を含有する組成物から形成された架橋体に与えることができる。
- [0086] 変性剤としては、例えば、共役ジエン重合体の活性点と反応しうるシラン化合物が挙げられ、当該活性点を有する共役ジエン重合体との反応性の観点から、式(z)で表されるシラン化合物が好ましい。
- [0087]

[化10]



式(z)中、 $\text{R}^{31}$ および $\text{R}^{32}$ は、それぞれ独立にヒドロカルビル基であり、炭素数1~20のアルキル基または炭素数6~20のアリール基であることが好ましい。 $\text{R}^{33}$ はヒドロカルビレン基であり、メチレン基、炭素数2~20のアルキレン基または炭素数6~20のアリーレン基であることが好ましい。複数ある $\text{R}^{31}$ および $\text{R}^{32}$ は、各々、同一であっても異なってもよい。 $n$ は0~2の整数であり、活性点を有する共役ジエン重合体との反応性を高める観点から、 $n$ は0または1であることが好ましい。

[0088]  $\text{A}^{31}$ は、窒素原子N、リン原子Pおよび硫黄原子Sから選ばれる少なくとも1種の原子を有し、活性水素を有さず、 $\text{R}^{33}$ と結合する原子がN、PまたはSである官能基である。 $\text{A}^{31}$ は、N、PおよびSから選ばれる少なくとも1種の原子の一部または全部がトリヒドロカルビルシリル基で保護されていてもよい。

[0089]  $\text{A}^{31}$ は、好ましくは、 $-\text{X}\text{R}_n$  (式中、XはN、PまたはSであり；Rはそれぞれ独立にトリヒドロカルビルシリル基であり； $n$ は、XがNのとき2であり、XがPのとき2であり、XがSのとき1である。)で表される基である。

[0090] 化合物(z)において「活性水素」とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、好ましくはポリメチレンの炭素-水素結合よりも結合エネルギーが低い水素原子をいう。

[0091] また、共役ジエン重合体の活性リチウム末端等の活性点と反応しうるシラン化合物として、活性点と反応しうる基に加えて、オニウム生成剤によってオニウムになり得る基を有する化合物を用いることもできる。オニウム生成剤によってオニウムになり得る基を有することによって、架橋前の重合体に対して、優れた形状保持性を与えることができる。

[0092] 式 (z) 中の A<sup>31</sup>は、オニウム生成剤によってオニウムになり得る基である。活性点を有する共役ジエン重合体とこのようなシラン化合物 (z) とを反応させることによって、活性点と Si-O R<sup>32</sup>の部位とが反応して、オニウムになり得る基を有する変性共役ジエン重合体を得ることができる。

[0093] オニウム生成剤によってオニウムになり得る基としては、例えば、1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、3級アミノ基、イミノ基、ピリジル基、1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、チオールの1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基が挙げられる。

[0094] 1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、または3級アミノ基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、例えば、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N, N', N'-トリス(トリメチルシリル)-N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-アザ-2, 5-ジシラシクロペンタン、1-トリメチルシリル-2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、N-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-N, N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-エタン-1, 2-ジアミン、N-[3-(メチルジメトキシシリル)-プロピル]-N, N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-p-フェニレンジアミン、3-[3-(トリメチルシリルエチルアミノ)-1-ピロリジニル]-プロピル-メチルジエトキシシラン、N-[3-(ジエトキシメチルシリル)-プロピル]-N-エチル-N'-(2-エトキシエチル)-N'-

トリメチルシリル-エタン-1, 2-ジアミン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ)プロピルメチルジメトキシシラン、N-トリメチルシリル-N-メチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ)プロピルトリエトキシシラン、N-[2-(トリメトキシシリル)-エチル]-N, N', N'-トリメチルエタン-1, 2-ジアミン、1-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-4-メチルピペラジン、1-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-3-メチルイミダゾリジン、2-(3-トリメトキシシリル-プロピル)-1, 3-ジメチルイミダゾリジン、1-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-3-メチルヘキサヒドロピリミジン、3-[3-(トリブトキシシリル)-プロピル]-1-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロピリミジン、1-(2-エトキシエチル)-3-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-イミダゾリジン、2-{3-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-テトラヒドロピリミジン-1-イル}-エチルジメチルアミン、2-(トリメトキシシリル)-1, 3-ジメチルイミダゾリジン、2-(トリエトキシシリル)-1, 4-ジエチルピペラジン、5-(トリエトキシシリル)-1, 3-ジプロピルヘキサヒドロピリミジン、5-(ジエトキシエチルシリル)-1, 3-ジエチルヘキサヒドロピリミジン、2-[3-(2-ジメチルアミノエチル)-2-(3-エチルジメトキシシリル-プロピル)-イミダゾリジン-1-イル]-エチル-ジメチルアミン、5-(3-トリメトキシシリル-プロピル)-1, 3-ビス-(2-メトキシエチル)-ヘキサヒドロピリミジン、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-モルホリノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ピペリジノプロピルトリメトキシシラン、3-ピペリジノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]トリメチルシリルアミン、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]トリメチルシリルアミン、3-(4-メチル-1-ピペラジノ)プロピルトリ

エトキシシラン、および上記化合物中のアルキル基、アルキレン基を、炭素数1～6のアルキル基、アルキレン基に置き換えた化合物が挙げられる

これらの中でも、好ましい化合物の例として、N, N-ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン、1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-アザ-2, 5-ジシラシクロペンタン、N, N', N'-トリス(トリメチルシリル)-N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、1-トリメチルシリル-2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、N-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-N, N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-エタン-1, 2-ジアミン、N-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-N, N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-エタン-1, 2-ジアミン、N-トリメチルシリル-N-メチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ)プロピルトリエトキシシラン、N-[2-(トリメトキシシリル)-エチル]-N, N', N'-トリメチルエタン-1, 2-ジアミン、1-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-4-メチルピペラジン、2-(トリメトキシシリル)-1, 3-ジメチルイミダゾリジン、2-(3-トリメトキシシリル-プロピル)-1, 3-ジメチルイミダゾリジン、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]トリメチルシリルアミン、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]トリメチルシリルアミン、3-(4-メチル-1-ピペラジノ)プロピルトリエトキシシランが挙げられる。

[0095] イミノ基、ピリジル基またはイミダゾール基と、アルコキシシリル基とを

有する化合物としては、例えば、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、およびこれらのトリエトキシシリル化合物に対応する、トリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4,5-イミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-イミダゾール、3-ヘキサメチレンイミノプロピルトリメトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルメチルジメトキシシラン、ならびに上記化合物中のアルキル基、アルキレン基を、炭素数1~6のアルキル基、アルキレン基に置き換えた化合物が挙げられる。

[0096] これらの中でも、好ましい化合物の例として、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4,5-イミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-イミダゾールが挙げられる。

[0097] 1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、またはチオールの1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、例えば、P,P-ビス(トリメチルシリ

ル) ホスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、P, P-ビス(トリメチルシリル)ホスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルホスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルホスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ジフェニルホスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジフェニルホスフィノプロピルトリエトキシシラン、3-ジフェニルホスフィノプロピルメリルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリエトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、および上記化合物中のアルキル基、アルキレン基を、炭素数1~6のアルキル基、アルキレン基に置き換えた化合物が挙げられる。

[0098] これらの中でも、好ましい化合物の例として、3-ジフェニルホスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジフェニルホスフィノプロピルトリエトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリエトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジエトキシシランが挙げられる。

[0099] 変性反応は、例えば、溶液反応として行うことができる。溶液反応は、重合反応等の終了後の未反応モノマーを含む溶液を用いて行ってもよい。また、変性反応は、重合反応等の終了後、脱溶媒処理、水処理、熱処理および重合体の単離に必要な諸操作などを行う前に実施することが好ましい。また、変性反応は、バッチ式反応容器を用いたバッチ式で行ってもよく、多段連続式反応容器等の装置を用いた連続式で行ってもよい。

[0100] 変性反応において、反応温度は、上述の重合温度と同程度で行うことができ、好ましくは-20~150℃、より好ましくは0~120℃、特に好ましくは20~100℃である。反応温度が低いと、変性共役ジエン重合体の粘度が上昇する傾向がある。反応温度が高いと、変性共役ジエン重合体の活性点が失活し易くなる。変性反応の反応時間は、好ましくは1分間~5時間

、より好ましくは2分間～1時間である。

[0101] 変性反応における変性剤の使用量は、共役ジエン重合体の活性点に対し、好ましくは0.1mol当量以上、より好ましくは0.3mol当量以上である。使用量が前記値以上であると、変性反応が充分進行し、カーボンブラック、シリカ等の補強剤の分散性が改良され、架橋体の耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性および低ヒステリシスロス特性が向上する、また、極性樹脂との相容性が向上する傾向にある。

[0102] 変性剤の添加方法は、特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法が挙げられる。これらの中でも、一括して添加する方法が好ましい。

[0103] 《工程(1d)》(重合停止反応)

本発明の製造方法は、活性リチウム末端等の活性点を有する共役ジエン重合体と、当該活性点と反応しうる重合停止剤とを反応させる工程(1d)を有していてもよい。

[0104] 〈重合停止剤〉

上述の重合反応、カップリング反応または変性反応において、得られる共役ジエン重合体が活性リチウム末端等の活性点を有する場合、重合停止剤を用いることにより、その活性点を失活させることができる。

[0105] 重合停止剤としては、例えば、水素；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール等のアルコール類；塩化メチル、塩化エチル、塩化プロピル、塩化ブチル、塩化ベンジル、臭化メチル、臭化エチル、臭化プロピル、臭化ブチル、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化ブチル等のハロゲン化アルキルが挙げられる。これらの中でも、水素が好ましい。

[0106] 重合停止剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0107] [工程(2)](水素添加工程)

工程(2)では、工程(1)で得られた共役ジエン重合体を水素添加する

。水素添加の方法・反応条件については特に限定はなく、例えば、20～150℃、0.1～10MPaの水素加圧下、水添触媒の存在下で行われる。

[0108] 得られた水添共役ジエン重合体の水添率は、水添触媒の量、水添反応時の水素圧力または反応時間等を変更することにより、任意に選定することができる。水添率は、耐候性を向上させる観点から、共役ジエン化合物由来の脂肪族二重結合の通常10%以上、好ましくは50%以上、更に好ましくは80%以上、特に好ましくは95%以上である。なお、水添率の測定条件の詳細は、実施例に記載したとおりである。

[0109] 上記のように、変性重合開始剤を用いて得られた共役ジエン重合体に水添反応を行うことで、耐熱性や耐候性に優れた重合体を得ることができる。

[0110] 水添触媒としては、通常、元素周期表4、5、6、7、8、9、10族元素のいずれかを含む化合物、例えば、Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt元素を含む化合物を用いることができる。

[0111] 水添触媒としては、例えば、Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re等を含むメタロセン化合物；Pd、Ni、Pt、Rh、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一触媒；Ni、Co等の有機塩またはアセチルアセトン塩と有機アルミニウム等の還元剤とを組み合わせた均一チーグラール型触媒；Ru、Rh等の有機金属化合物または錯体；および水素を吸蔵させたフラーレンやカーボンナノチューブが挙げられる。

[0112] これらの中でも、Ti、Zr、Hf、Co、Niのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応をできる点で好ましい。さらに、Ti、Zr、Hfのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。特にチタノセン化合物とアルキルリチウムとを反応させた水添触媒は、安価で工業的に特に有用な触媒であるので好ましい。

[0113] 具体的な例として、例えば、特開平1-275605号公報、特開平5-271326号公報、特開平5-271325号公報、特開平5-222115号公報、特開平11-292924号公報、特開2000-37632

号公報、特開昭59-133203号公報、特開昭63-5401号公報、特開昭62-218403号公報、特開平7-90017号公報、特公昭43-19960号公報、特公昭47-40473号公報に記載の水添触媒が挙げられる。

[0114] 水添触媒は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0115] [工程(3)] (オニウム化工程)

本発明の製造方法は、上述のオニウムになり得る基を有する水添変性共役ジエン重合体とオニウム生成剤とを混合して反応させる工程(3)を有していてもよい。この工程によって、水添変性共役ジエン重合体にオニウム構造を導入し、その形状保持性を高めることができる。オニウム生成剤によってオニウムになり得る基は、式(z)中のA<sup>31</sup>に相当する基である。

[0116] オニウム生成剤としては、例えば、ハロゲン化ケイ素化合物、ハロゲン化スズ化合物、ハロゲン化アルミニウム化合物、ハロゲン化チタン化合物、ハロゲン化ジルコニウム化合物、ハロゲン化ゲルマニウム化合物、ハロゲン化ガリウム化合物、ハロゲン化亜鉛化合物等のハロゲン化金属；硫酸エステル、リン酸エステル、炭酸エステル、硝酸エステル等の無機酸のエステル；弗酸、塩酸、臭酸、沃酸、硫酸、硝酸、炭酸、燐酸等の無機酸；フッ化カリウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラ-n-ブチルアンモニウム等の無機酸塩；カルボン酸(例：マレイン酸)、スルホン酸(例：ベンゼンスルホン酸)等の有機酸が挙げられる。

[0117] これらの中でも、化合物の入手し易さおよび取り扱いのし易さから、ハロゲン化ケイ素化合物、ハロゲン化スズ化合物、ハロゲン化アルミニウム化合物、ハロゲン化チタン化合物、ハロゲン化ジルコニウム化合物、ハロゲン化ゲルマニウム化合物、ハロゲン化ガリウム化合物、ハロゲン化亜鉛化合物、硫酸エステル、リン酸エステル、カルボン酸、スルホン酸が好ましい。

[0118] オニウム生成剤の具体例としては、四塩化ケイ素、四塩化スズ、トリメチルシリルクロライド、ジメチルジクロロシラン、ジエチルアルミニウムクロ

ライド、塩化亜鉛、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ゲルマニウム、三塩化ガリウム、硫酸ジエチル、リン酸トリメチル、炭酸ジメチル、マレイン酸、ベンゼンスルホン酸が挙げられる。

[0119] 水添変性共役ジエン重合体とオニウム生成剤との混合は、例えば、溶液の形態で行うことができる。混合は、バッチ式混合器を用いたバッチ式として行ってもよく、多段連続式混合器やインラインミキサなどの装置を用いた連続式として行ってもよい。

[0120] オニウム生成剤の添加量は、水添変性共役ジエン重合体のオニウムになり得る基に対し、好ましくは0.5 mol当量以上、より好ましくは1.0 mol当量以上である。添加量が前記値以上であると、オニウム化が充分進行し、水添変性共役ジエン重合体の形状保持性が向上する傾向にある。

[0121] オニウム生成剤の添加方法は、特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法が挙げられる。これらの中でも、一括して添加する方法が好ましい。

[0122] 水添変性共役ジエン重合体とオニウム生成剤との混合温度は、上述の重合反応における重合温度と同程度であり、好ましくは $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ である。前記温度が低いと、水添変性共役ジエン重合体の粘度が上昇する傾向がある。前記温度が高いと、活性リチウム末端等の活性点に変質し易くなる。

[0123] 水添変性共役ジエン重合体におけるオニウム構造の形成は、水の存在下で行なわれる。オニウム構造の形成方法としては、例えば、(i) 水添変性共役ジエン重合体溶液中に水を直接添加して混合する方法、(ii) 水および有機溶媒の両方に溶解可能なアルコール等の有機溶媒に水を溶解させてなるものを、水添変性共役ジエン重合体溶液中に添加して混合する方法、(iii) 回収工程におけるスチームストリッピングで脱溶媒と同時に、水添変性共役ジエン重合体溶液と水とを混合する方法が挙げられる。

[0124] この場合、水添変性共役ジエン重合体を調製する際に得られた重合体溶液を、脱溶媒しないまま重合体溶液の状態でもよいし、上記重合体溶液

を、スチームストリッピング等により脱溶媒を行い、さらに乾燥して得られた水添変性共役ジエン重合体を、シクロヘキサン等の有機溶媒に再度溶解させて用いてもよい。

[0125] [工程(4)] (回収工程)

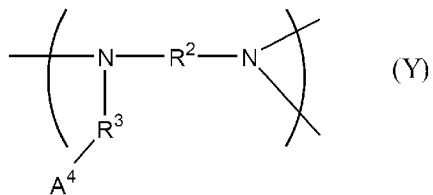
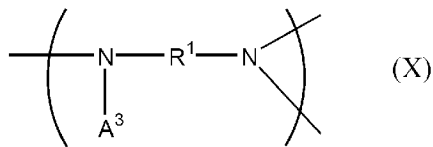
以上のようにして得られた水添共役ジエン重合体を含有する溶液から、例えば、共役ジエン重合体の製造における公知の脱溶媒方法および乾燥の操作によって、前記共役ジエン重合体を回収することができる。公知の脱溶媒方法としては、スチームストリッピング法、ドラムドライヤ法、瞬間蒸発（フラッシュ）脱溶媒法等が挙げられる。

[0126] 上記水添共役ジエン重合体には、必要に応じて伸展油を加えるなどによって、ムーニー粘度を調整し、加工性を良好にすることができる。伸展油としては、例えば、アロマ油、ナフテン油、パラフィン油が挙げられる。伸展油の量は、例えば、上記水添共役ジエン重合体100質量部に対して、通常10～50質量部である。

[0127] [水添共役ジエン重合体]

本発明の水添共役ジエン重合体は、重合体末端に、式(X)および(Y)のうち少なくとも1種の構造を有する。また、本発明の水添共役ジエン重合体は、式(Z)で表される構造を有していてもよい。

[0128] [化11]

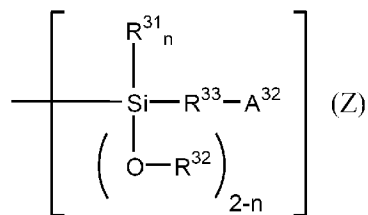


式(X)中、R<sup>1</sup>は、ヒドロカルビレン基であり、R<sup>1</sup>におけるヒドロカルビ

レン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく；A<sup>3</sup>は、水素原子またはトリヒドロカルビルシリル基である。式（Y）中、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立にヒドロカルビレン基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく；A<sup>4</sup>は、窒素原子N、リン原子Pおよび硫黄原子Sから選ばれる少なくとも1種の原子を有し、前記原子の全部または一部がトリヒドロカルビルシリル基で保護されていてもよく、R<sup>3</sup>と結合する原子がN、PまたはSである官能基である。

[0129] 前記R<sup>1</sup>およびA<sup>3</sup>は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。すなわち、R<sup>1</sup>中の原子とA<sup>3</sup>中の原子とが結合して環状構造を形成していてもよい。前記R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびA<sup>4</sup>の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。すなわち、R<sup>2</sup>中の原子とR<sup>3</sup>中の原子とが結合して環状構造を形成してもよく、R<sup>2</sup>中の原子とA<sup>4</sup>中の原子とが結合して環状構造を形成してもよく、R<sup>3</sup>中の原子とA<sup>4</sup>中の原子とが結合して環状構造を形成してもよい。

[0130] [化12]



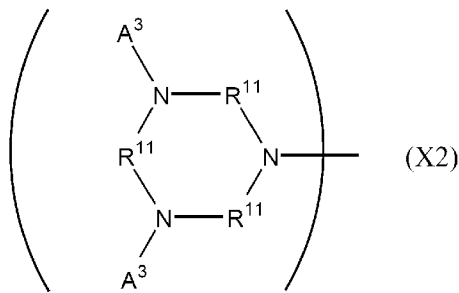
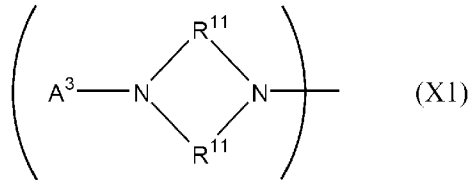
式（Z）中、R<sup>31</sup>は、それぞれ独立にヒドロカルビル基である。R<sup>32</sup>は、それぞれ独立に水素原子またはヒドロカルビル基である。R<sup>33</sup>はヒドロカルビレン基である。A<sup>32</sup>は、窒素原子N、リン原子Pおよび硫黄原子Sから選ばれる少なくとも1種の原子を有し、前記原子の一部または全部がトリヒドロカルビルシリル基で保護されていてもよく、R<sup>33</sup>と結合する原子がN、PまたはSである官能基である。A<sup>32</sup>は、式（z）中のA<sup>31</sup>がオニウム化した基であってもよい。nは0～2の整数である。複数あるR<sup>31</sup>およびR<sup>32</sup>は、各々、同一であっても異なってもよい。

[0131] 式（X）で表される構造を有する水添共役ジエン重合体としては、例えば

、重合体末端に、式 (X1) で表される基および式 (X2) で表される基から選ばれる少なくとも1種の基を有する水添共役ジエン重合体が挙げられる。

。

[0132] [化13]



式 (X1) および (X2) 中、R<sup>11</sup>は、それぞれ独立にヒドロカルビレン基であり、R<sup>11</sup>におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく；A<sup>3</sup>は、それぞれ独立に水素原子またはトリヒドロカルビルシリル基である。複数あるR<sup>11</sup>およびA<sup>3</sup>は、各々、同一であっても異なってもよい。

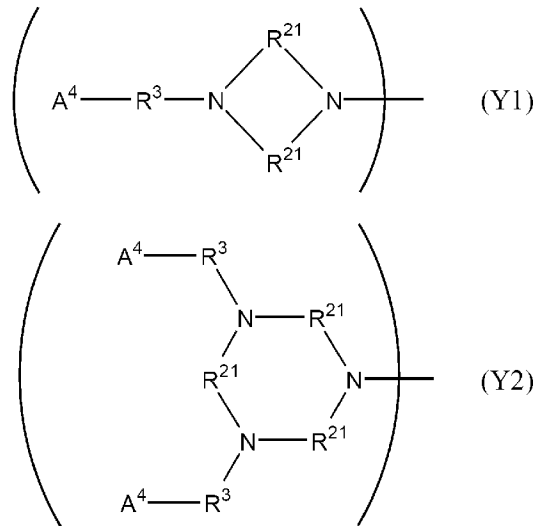
[0133] 前記R<sup>11</sup>およびA<sup>3</sup>は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。すなわち、R<sup>11</sup>中の原子とA<sup>3</sup>中の原子とが結合して環状構造を形成していてもよい。

。

[0134] 式 (Y) で表される構造を有する水添共役ジエン重合体としては、例えば、重合体末端に、式 (Y1) で表される基および式 (Y2) で表される基から選ばれる少なくとも1種の基を有する水添変性共役ジエン重合体が挙げられる。

[0135]

[化14]



式 (Y1) および (Y2) 中、R<sup>21</sup> および R<sup>3</sup> は、それぞれ独立にヒドロカルビレン基であり、R<sup>21</sup> および R<sup>3</sup> におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく；A<sup>4</sup> は、窒素原子 N、リン原子 P および硫黄原子 S から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有し、前記原子の全部または一部がトリヒドロカルビルシリル基で保護されていてもよく、R<sup>3</sup> と結合する原子が N、P または S である官能基である。複数ある R<sup>21</sup>、R<sup>3</sup> および A<sup>4</sup> は、各々、同一であっても異なってもよい。

[0136] 前記 R<sup>21</sup>、R<sup>3</sup> および A<sup>4</sup> の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。すなわち、R<sup>21</sup> 中の原子と R<sup>3</sup> 中の原子とが結合して環状構造を形成してもよく、R<sup>21</sup> 中の原子と A<sup>4</sup> 中の原子とが結合して環状構造を形成してもよく、R<sup>3</sup> 中の原子と A<sup>4</sup> 中の原子とが結合して環状構造を形成してもよい。

[0137] 本発明の水添共役ジエン重合体は、共役ジエン化合物からなる単独重合体であってもよく、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物等の他のモノマーとからなるランダム共重合体であってもよく、共役ジエン化合物、または共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物等の他のモノマーとからなるブロック共重合体であってもよい。

[0138] 上記構成を有する水添共役ジエン重合体は、例えば、上述した本発明の製造方法により合成することができる。上記式中の各基の具体例および好適例

は、本発明の製造方法の欄に記載したものと同様である。

[0139] 本発明の水添共役ジエン重合体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法におけるポリスチレン換算による重量平均分子量で、通常3万～200万、好ましくは4万～100万、更に好ましくは5万～50万である。なお、重量平均分子量の測定条件の詳細は、実施例に記載したとおりである。

[0140] 本発明の水添共役ジエン重合体の水添率は、耐候性が向上することから、共役ジエン化合物由来の脂肪族二重結合の通常10%以上、好ましくは50%以上、更に好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上、最も好ましくは95%以上である。なお、水添率の測定条件の詳細は、実施例に記載したとおりである。

[0141] 以下では、上述の本発明の水添共役ジエン重合体、および本発明の製造方法により得られる水添共役ジエン重合体を総称して、「本発明の水添共役ジエン重合体」ともいう。

[0142] 本発明の水添共役ジエン重合体は、重合開始末端に、カーボンブラックおよびシリカ等のフィラーの分散性を高める相互作用点、あるいは各種重合体に対する相容化剤として働くための反応点となるN原子を有している。このため、前記重合体は、カーボンブラックおよびシリカ等のフィラーの分散性を高めることができ、かつ、熱可塑性樹脂等とのコンパウンド時の加工性に優れ、コンパウンド後の物性が優れたポリマーアロイを形成可能である。

[0143] 一実施態様では、上記N原子は、トリヒドロカルビルシリル基で保護されていてもよく、目的とする物性に応じて、加水分解により脱保護を行い、活性アミノ基に変換することが可能である。

[0144] 〔第1の重合体組成物およびその架橋体〕

本発明の第1の重合体組成物は、本発明の水添共役ジエン重合体を含有し、さらに当該重合体以外の重合体成分（以下「他の重合体成分」ともいう。）を含有することができる。また、本発明の第1の重合体組成物は、カーボンブラックおよびシリカから選ばれる少なくとも1種を含有することができる。

る。

[0145] 〈水添共役ジエン重合体〉

本発明の第1の重合体組成物においては、本発明の水添共役ジエン重合体を特に制限なく含有することができるが、ウェットスキッド抵抗性、低ヒステリシスロス特性、および耐摩耗性のバランスの観点から、上述の共役ジエン単独重合体およびランダム共重合体が好ましい。

[0146] 本発明の第1の重合体組成物において、本発明の水添共役ジエン重合体の含有量は、重合体成分全量に対して、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50~100質量%、特に好ましくは70~100質量%である。含有量が前記範囲であると、架橋体の引張強さ、引張伸び等の機械的特性、耐亀裂成長性、および耐摩耗性をより良好なものとすることができる。

[0147] 〈他の重合体成分〉

他の重合体成分としては、例えば、天然ゴム、合成イソプレングム、ブタジエンゴム、変性ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、変性スチレン-ブタジエンゴム、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合ゴム、エチレン- $\alpha$ -オレフィン-ジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、クロロプレングム、ハロゲン化ブチルゴム、スチレン-イソプレン共重合ゴム、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム、ランダムスチレン-ブタジエン-イソプレン共重合ゴム、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体が挙げられる。

[0148] 他の重合体成分は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0149] 〈カーボンブラック、シリカ〉

カーボンブラックとしては、例えば、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、ISAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF-HS、HAF-LSに代表されるファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイト、さらに、グラファイト繊維、フラーレン等の各グレードのカーボンブラックが挙げ

られる。また、ヨウ素吸着量（I A）が60mg/g以上であり、ジブチルフタレート吸油量（DBP）が80ml/100g以上のカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックを用いることにより、架橋体のグリップ性能および耐破壊特性の改良効果が大きくなる。架橋体の耐摩耗性を向上させる観点から、SRF、HAF、ISAF、SAFが特に好ましい。

[0150] カーボンブラックは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0151] シリカとしては、例えば、湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、コロイダルシリカ、沈降シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムが挙げられる。これらの中でも、耐破壊特性の改良効果、ウェットグリップ性、および低転がり抵抗性の両立効果が最も顕著である湿式シリカが好ましい。また、高分散型（High Dispersible Type）のシリカを使用することも、重合体組成物への分散性を良好にし、物性および加工性が向上する観点から好ましい。

[0152] シリカは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0153] 本発明の第1の重合体組成物において、カーボンブラックおよび／またはシリカの含有量（両方を含有する場合はこれらの合計量）は、重合体成分（水添共役ジエン重合体および他の重合体成分の合計）100質量部に対して、補強性およびそれによる諸物性の改良効果の観点から、好ましくは20～130質量部、より好ましくは25～110質量部である。カーボンブラックおよび／またはシリカの含有量は、耐破壊特性等の向上効果を得る観点からは上記下限値以上が好ましく、重合体組成物の加工性を維持する観点からは上記上限値以下が好ましい。

[0154] また、本発明の第1の重合体組成物中にカーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラー（Dual Phase Filler）を配合することにより、カーボンブラックとシリカとを併用したときと同様の優れた利点を得ることができる。カーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラーは、カーボンブラックの表面にシリカを化学結合させた、いわゆるシリカ・コー

ティング・カーボンブラックであり、キャボット社から商品名CRX2000、CRX2002、CRX2006として販売されている。カーボン・シリカ デュアル・フェイズ・フィラーの含有量は、重合体成分（水添共役ジエン重合体および他の重合体成分の合計）100質量部に対して、好ましくは1～100質量部、より好ましくは5～95質量部である。

[0155] 〈シランカップリング剤〉

本発明の第1の重合体組成物に補強剤としてシリカを配合する場合、補強効果をさらに向上させるために、シランカップリング剤を配合することが好ましい。シランカップリング剤としては、例えば、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、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、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、特開2006-249069号公報に例示さ

れているメルカプトシラン化合物が挙げられる。

[0156] 市販品としては、例えば、モメンティブ パフォーマンス マテリアルズ社製の商品名「NXT シラン」、「NXT Z シラン」、「NXT-Low-V シラン」、「NXT Ultra Low-V シラン」、デグザ社製の商品名「VP Si363」、gelest社製の商品名「11-MERCAPTOUNDECYLTRIMETHOXYSIANE」、エボニックデグサジャパン社製の商品名「Si75」、GE東芝シリコン社製の商品名「TSL8370」、が挙げられる。

[0157] シランカップリング剤の中でも、補強性の改善効果等の点から、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトラスルフィド、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、特開2006-249069号公報に例示されているメルカプトシラン化合物が好適である。

[0158] シランカップリング剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0159] 本発明の第1の重合体組成物において、シランカップリング剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、好ましくは1~20質量部、より好ましくは3~15質量部である。含有量が前記値未満であると、カップリング剤としての効果が十分に発揮され難くなる傾向にある。含有量が前記値を超えると、重合体成分がゲル化し易くなる傾向にある。

[0160] 〈相容化剤〉

本発明の第1の重合体組成物の調製に際し、混練り時の加工性の改良、あるいはウェットスキッド抵抗性、低ヒステリシロス特性、および耐摩耗性のバランスをさらに向上させる目的で、相容化剤を混練り時に添加することができる。

[0161] 相容化剤の好ましい例としては、エポキシ基含有化合物、カルボン酸化合物、カルボン酸エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、アルデヒド化合物、水酸基含有化合物およびアミノ基含有化合物から選択される有機

化合物；アルコキシシラン化合物、シロキサン化合物およびアミノシラン化合物から選択されるシリコン化合物が挙げられる。

[0162] 相容化剤である有機化合物の例として、下記の化合物が挙げられる。

・エポキシ基含有化合物：エチレングリシジルメタクリレート、ブチルグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、酸化プロピレン、ネオペンチルグリコールシグリシジルエーテル、エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸エステルなど。

・カルボン酸化合物：アジピン酸、オクチル酸、メタクリル酸など。

・カルボン酸エステル化合物：アクリル酸エステル、アクリル酸ジエチレン、メタクリル酸エチル、オルト酢酸エステル、アセト酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、ジメチルカーボネート、p-ヒドロキシフェニル酢酸、ポリエステル系可塑剤、ステアリン酸系可塑剤など。

・ケトン化合物：メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトンなど。

・エーテル化合物：イソプロピルエーテル、ジブチルエーテルなど。

・アルデヒド化合物：ウンデシレンアルデヒド、デシルアルデヒド、バニリン、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド、クミンアルデヒドなど。

・アミノ基含有化合物：イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン、イソプロパノールアミン、N-エチルエチレンジアミン、エチレンイミン、ヘキサメチレンジアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、アミノフェノール、アニリン、3-イソプロポキシアニリン、フェニレンジアミン、アミノピリジン、N-メチルジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、塩酸エチルアミン、塩酸-n-ブチルアミンなど。

・水酸基含有化合物：イソプロピルアルコール、ブタノール、オクタノール、オクタンジオール、エチレングリコール、メチルシクロヘキサノール、2-メルカプトエタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1-オクタデカノール、ジエチレン

グリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、トリエチレングリコールなど。

[0163] 相容化剤であるシリコン化合物の例としては、下記の化合物が挙げられる。

・アルコキシシラン化合物：トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなど。

・シロキサン化合物：ジメチルシロキサンオリゴマー、シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコンオイル、高級アルコキシ変性シリコンオイル、高級脂肪酸含有シリコンオイルなど。

・アミノシラン化合物：ヘキサメチルジシラザン、ノナメチルトリシラザン、アニルトリメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジエチルアミノ）ジメチルシラン、トリエチルアミノシランなど。

[0164] 有機化合物の中でも、エポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、水酸基含有化合物が好ましく；シリコン化合物の中でも、シラザン化合物、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシランが好ましい。

[0165] 本発明の第1の重合体組成物において、相容化剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.5～10質量部である。含有量が前記範囲にあると、ウェットスキッド抵抗性、低ヒステリシスロス特性、および耐摩耗性のバランスが向上する傾向にある。

[0166] 〈各種添加剤〉

本発明の第1の重合体組成物は、所望により、ゴム工業界で通常用いられている各種の薬品や添加剤等を含有することができる。薬品または添加剤としては、例えば、架橋剤（例：加硫剤）、架橋助剤（例：加硫助剤）、加工

助剤、架橋促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華が挙げられる。

[0167] 架橋剤としては、例えば、硫黄、ハロゲン化硫黄、有機過酸化物、キノンジオキシム類、有機多価アミン化合物、メチロール基を有するアルキルフェノール樹脂が挙げられる。これらの中でも、硫黄が好ましい。硫黄の量は、重合体成分（水添共役ジエン重合体と他の重合体成分との合計）100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.2～3質量部である。

[0168] 加硫助剤および加工助剤としては、ステアリン酸が好ましい。加硫助剤および加工助剤の含有量は、重合体成分（水添共役ジエン重合体と他の重合体成分との合計）100質量部に対して、通常0.5～5質量部である。

[0169] 架橋促進剤としては、例えば、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、チオウレア系、チアゾール系、ジチオカルバミン酸系、キサントゲン酸系の化合物が挙げられ、好ましくは2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジリジサルファイド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジリルスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビスグアニジンが挙げられる。架橋促進剤の量は、重合体成分（水添共役ジエン重合体と他の重合体成分との合計）100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.4～4質量部である。

[0170] 〈重合体組成物の調製方法〉

本発明の第1の重合体組成物は、開放式混練機（例：ロール）、密閉式混練機（例：バンバリーミキサー）等の混練機を用いて、各成分を混練することによって製造することができる。

[0171] 〈第1の重合体組成物から形成された架橋体〉

本発明の第1の重合体組成物は、成形加工後に架橋（加硫）することによって、架橋体として、各種ゴム製品に適用可能である。架橋体の用途としては、例えば、タイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ用途；防振ゴム、防舷材、ベルト、ホース、その他の工業品等の用途が挙げられる。本発明の架橋体は、低燃費性能を与える観点から、特に、タイヤトレッド用ゴムとして好適に使用される。

[0172] 〔第2の重合体組成物およびその成形体〕

本発明の第2の重合体組成物は、本発明の水添共役ジエン重合体（以下「成分（I）」ともいう。）と、成分（I）以外の、非極性重合体（以下「成分（II-1）」ともいう。）および極性重合体（以下「成分（II-2）」ともいう。）から選ばれる少なくとも1種の重合体とを含有する。

[0173] 本発明の水添共役ジエン重合体は、極性重合体改質効果に優れ、また、従来の異種重合体混合物の相容化効果にも優れている。このため、前記重合体を、他の重合体等を含む重合体組成物の含有成分として用いることにより、加工性、耐熱性、剛性、耐衝撃性、面衝撃性、引張破断伸び、鏡面性および層間剥離性等のバランスに優れた成形体を与えることができる。

[0174] 非極性重合体および極性重合体は、樹脂でもゴムでもよい。

[0175] 〈成分（I）〉

本発明の第2の重合体組成物においては、本発明の水添共役ジエン重合体を特に制限なく含有することができるが、極性樹脂との相容性の向上の観点から、上述の共役ジエンブロック共重合体が好ましい。

[0176] 〈成分（II-1）〉

成分（II-1）としては、オレフィン重合体および芳香族ビニル重合体が好ましい。

[0177] オレフィン重合体としては、例えば、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）等のポリエチレン樹脂；ランダムタイプ、ブロックタイプまたはホモタイプ

等のポリプロピレン樹脂（PP）；エチレン・プロピレン共重合体（EPM）、エチレン・1-ブテン共重合体（EBM）、エチレン・ヘキセン共重合体（EHM）、エチレン・オクテン共重合体（EOM）等のエチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体；プロピレン・1-ブテン共重合体（PBM）等のプロピレンと炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体；エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体（EPBM）、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体（EPDM）、エチレン・1-ブテン・ジエン共重合体（EBDM）等のエチレン系三元共重合体；ポリ1-ブテン（PB）、ポリメチルペンテン（PMP）、ポリブタジエン（PBD）が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0178] 芳香族ビニル重合体としては、例えば、一般ポリスチレン（GPPS）、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、アイソタクチックポリスチレン（iPS）、シンジオタクチックポリスチレン（sPS）、ポリ $\alpha$ -メチルスチレン（P $\alpha$ MS）等のポリスチレン系樹脂が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0179] 〈成分（II-2）〉

成分（II-2）としては、例えば、カルボキシル基（酸無水物または金属塩となっているカルボキシル基も含む。）、ヒドロキシル基、ハロゲン基、エポキシ基、オキサゾリン基、スルホン酸基、イソシアネート基、チオール基、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合および尿素結合から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する重合体が好ましい。

[0180] 上記官能基を有する重合体としては、例えば、

エチレン・アクリル酸共重合体（EAA）、エチレン・メタクリル酸共重合体（EMA）、エチレン・無水マレイン酸・（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸エチル・無水マレイン酸共重合体、（メタ）アクリル酸由来の構造単位の含有量が7～15mol%である、エチレンと（メタ）アクリル酸との共重合体で、且つNa、Zn、Mg等の金属イオ

ンによる中和度が20%以上であるアイオノマー（IO）等のカルボキシル基含有重合体；

ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリ乳酸（PLA）、ポリヒドロキシアルカン酸（PHA）、ポリラクトン、ポリカプロラクトン、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンサクシネートアジペート等のポリエステル樹脂；

ナイロン4，6（PA46）、ナイロン6（PA6）、ナイロン6，6（PA66）、ナイロン6，10（PA610）、ナイロン6，12（PA612）、ナイロン12（PA12）、ナイロン6，T（PA6T）、ナイロン9，T（PA9T）、強化ポリアミド、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸とから形成された変性ポリアミド等のポリアミド樹脂（PA）；

エチレン・アクリル酸メチル共重合体（EMA）、エチレン・アクリル酸エチル共重合体（EEA）、エチレン・アクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレン・メタクリル酸エチル共重合体、エチレン・メタクリル酸イソブチル共重合体、エチレン・メタクリル酸ブチル共重合体、エチレン・メタクリル酸ヒドロキシエチル共重合体（HEMA）、エチレン・メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル共重合体、エチレン・メタクリル酸アミノアルキル共重合体、エチレン・メタクリル酸グリシジル共重合体（EGMA）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリメタクリル酸エチル（PEMA）、メタクリルースチレン共重合体（MS Resin）等のアクリル重合体；

ポリ-2，2-ビス（ヒドロキシフェニル）プロパンカーボネート等のポリカーボネート（PC）；ポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチル-6-エチル-1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチル-6-フェニル-1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2，6-ジクロロ-1，4-フェニレンエーテル）、変性ポリフェニレン

エーテル（変性PPE）等のポリフェニレンエーテル（PPE）； ポリ酢酸ビニル（PVAc）、液晶性ポリエステル（LCP）、ポリアセタール（POM）、ABS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、EVA樹脂、エチレン・プロピオン酸ビニル共重合体、ジアリルフタレート樹脂（DAP）、フェノール樹脂（PF）、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリアリレート（PAR）、ノルボルネン樹脂、ポリエチレンオキサイド、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリスルホン（PSU）、ポリエーテルスルホン（PES）；

熱可塑性ポリエステルエラストマー、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、熱可塑性ポリアミドエラストマー、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリルーアクリル酸エステルー不飽和ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリルゴム、エチレン・アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、エピクロルヒドリン・エチレンオキシドゴム、クロロプレングム；

クロロスルフォン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、オキサゾリン変性ポリスチレン、オキサゾリン変性スチレン・アクリロニトリル共重合体

が挙げられる。

[0181] これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0182] 成分（II-1）および成分（II-2）として例示した重合体のうち、成分（I）の分子鎖構造に起因して、エチレン由来の構造単位を有するポリエチレン樹脂、プロピレン由来の構造単位を有するポリプロピレン樹脂、芳香族ビニル化合物由来の構造単位を有するポリスチレン系樹脂、ポリ乳酸およびポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル重合体、エチレンービニルアルコール共重合体が物性改良効果に優れ、使用用途を広範なものとすることができるので特に好ましい。

[0183] 成分（II-1）および成分（II-2）として例示した重合体は、バイオマス由来のモノマーを用いた合成樹脂であってもよい。

[0184] 本発明の第2の重合体組成物が、成分(Ⅰ)および成分(Ⅱ-1)を含有する場合、または成分(Ⅰ)および成分(Ⅱ-2)を含有する場合、いずれも以下のような含有割合とすることができる。すなわち、成分(Ⅱ-1)および成分(Ⅱ-2)を「成分(Ⅱ)」として表すと、成分(Ⅰ)／成分(Ⅱ)(質量比)は、好ましくは1～99／99～1、より好ましくは5～95／95～5、さらに好ましくは10～90／90～10である。

[0185] 本発明の第2の重合体組成物が、成分(Ⅰ)、成分(Ⅱ-1)および成分(Ⅱ-2)を含有する場合、以下のような含有割合とすることができる。すなわち、成分(Ⅱ-1)／成分(Ⅱ-2)(質量比)は、好ましくは1～99／99～1、より好ましくは5～95／95～5、さらに好ましくは10～90／90～10であり、成分(Ⅰ)の含有量は、成分(Ⅱ-1)および成分(Ⅱ-2)の含有量の合計を100質量部として、好ましくは1～100質量部、より好ましくは5～50質量部、さらに好ましくは10～40質量部である。

[0186] 〈成分(Ⅲ)〉

本発明の第2の重合体組成物は、充填剤(以下「成分(Ⅲ)」ともいう。)を含有していてもよい。成分(Ⅲ)としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、亜硫酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸塩化合物、カーボン、ガラスビーズ、ガラスパウダー、アスベスト、マイカ、タルク、シリカ、ゼオライト、カオリン、ケイ砂、ケイ石、石英粉、シラス、炭素繊維、金属繊維等の無機繊維、チタン酸カリウムウィスカー等の無機ウィスカーが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0187] 成分(Ⅲ)は、無処理のまま用いてもよいが、各種重合体との親和性や界面結合力を高める等の目的で、脂肪酸(例：ステアリン酸、オレイン酸、パ

ルミチン酸) またはその金属塩、パラフィン、ワックス、ポリエチレンワックスまたはこれらの変性物、有機ボラン、有機チタネート、シランカップリング剤、アルミカップリング剤等で表面処理を施したものをを用いることもできる。

[0188] これらの中でも、難燃剤として用いられるものは、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、酸化錫が挙げられる。これらの中でも、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムが、有用であると共に工業的に入手し易く好ましい。水酸化マグネシウムは、難燃効果が高く特に好ましい。

[0189] また、難燃剤を用いる場合、難燃効果を高めるために、赤リン系難燃剤、ポリリン酸アンモニウム系難燃剤やリン酸エステル等のリン系難燃剤、シリコン化合物、石英硝子等や、難燃助剤として水ガラス、フリット、ドリッパ防止のための窒化珪素短繊維等を併用することもできる。

[0190] 成分 (III) の含有量は、成分 (I) および成分 (II) 等の重合体成分の合計を 100 質量部とした場合、好ましくは 1~90 質量部、より好ましくは 2~80 質量部である。成分 (III) の含有量が前記範囲にあると、成分 (I)、成分 (II-1) および成分 (II-2) による効果を阻害することなく、難燃性や強度等の性質を付与することができる。

[0191] 〈その他の成分〉

本発明の第 2 の重合体組成物には、上記成分以外に、その他の添加剤として、老化防止剤、耐候剤、金属不活性剤、光安定剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等の安定剤、防菌・防黴剤、分散剤、軟化剤、可塑剤、架橋剤、共架橋剤、加硫剤、加硫助剤、発泡剤、発泡助剤、着色剤、フェライト等の金属粉末、アラミド繊維等の有機繊維、複合繊維等を配合することができる。また、グラファイト、軽石、エボ粉、コットンフロック、コルク粉、フッ素樹脂、ポリマービーズ、ポリオレフィンワックス、セルロースパウダー、ゴム粉、低分子量ポリマー等を配合してもよい。架橋させる場合には、その方法は特

に限定されず、硫黄架橋、過酸化物架橋、電子線架橋、紫外線架橋、放射線架橋、金属イオン架橋、シラン架橋、樹脂架橋等が挙げられる。なお、発泡剤については、発泡成形を説明する際にあわせて説明する。

[0192] 〈第2の重合体組成物の調製〉

本発明の第2の重合体組成物の調製には、押出機、加圧ニーダー、開放式混練機（例：ロール）、密閉式混練機（例：バンバリーミキサー）等の等の従来公知の混練り機、およびそれらを組み合わせた混練り機を使用することができる。混練りするにあたり、各成分を一括混練りしてもよく、また任意の成分を混練りした後、残りの成分を添加して混練りする多段分割混練り法を採用することができる。

[0193] また、本発明の第2の重合体組成物の調製には二軸押出機が特に好ましく、同方向回転形式、異方向回転形式のどちらでも好適に用いることができる。L/D（押出機のスクリュウの有効長（L）とスクリュウの直径（D）との比）は30～80が好ましく、混練用セグメントとしては、汎用のニーディングディスク、ローター、VCMT（商標：神戸製鋼所）、ツイストニーディング（商標：日本製鋼所）、BMS（商標：日本製鋼所）スクリュウ等が使用できる。混練条件は特に限定されるものではなく、例えば、混練温度は150～290℃、せん断速度は100/s～10000/s、単位時間当たりの混練機の電動機消費電力量を単位時間当たりの混練量で割った比エネルギーは0.1～6kW・H/kgである。また、二軸と二軸の連結、二軸と単軸の連結、連続混練機と二軸の連結をして用いてもよい。なお、上記の押出機メーカーとしては、日本製鋼所、神戸製鋼所、ウェルナー、池貝、東芝機械等が挙げられる。

[0194] このようにして得られた重合体組成物は、射出成形、二色射出成形、押出成形、回転成形、プレス成形、中空成形、サンドイッチ成形、圧縮成形、真空成形、パウダースラッシュ成形、積層成形、カレンダー成形、ブロー成形等の公知の方法で成形することが可能である。必要に応じて、発泡、延伸、接着、印刷、塗装、メッキ等の加工をしてもよい。

- [0195] 本発明の第2の重合体組成物は上記構成を備えているので、これを用いることにより、耐熱性、剛性、耐衝撃性、面衝撃性、引張破断伸び、鏡面性、層間剥離性等のバランスに優れた成形体を与えることができる。
- [0196] 第2の重合体組成物からなる成形体としては、例えば、食品包装容器、各種トレー、シート、チューブ、フィルム、繊維、積層物、コーティングやプリント基板の電気・電子部品、コンピュータ等のOA機器、家電の筐体、自動車内外装材、外板部品、精密部品、建材等の各種工業部品が挙げられる。また、これらの利用分野では、以下に述べるように、本発明の第2の重合体組成物を発泡しても好ましく使用できる。
- [0197] 本発明の第2の重合体組成物は、発泡剤を用いて発泡成形してもよい。発泡方法は特に限定されず、バッチ法または連続法のいずれの方法であってもよい。具体的には、押出成形、射出成形、プレス成形等の成形方法によって発泡させることができる。
- [0198] 発泡剤としては、例えば、化学発泡剤、物理発泡剤を用いることができる。発泡剤は製造法に応じて選択することができる。発泡剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0199] 〈化学発泡剤〉  
化学発泡剤としては、例えば、熱分解型発泡剤、中空粒子型発泡体が挙げられる。
- [0200] 熱分解型発泡剤としては、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテレフタルアミドなどのニトロソ系発泡剤；アゾジカルボンアミド、アゾジカルボン酸バリウム、バリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ系発泡剤；p, p'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド、4, 4'-オキシビス（ベンゼンスルホンヒドラジド）、p-トルエンスルホンヒドラジドなどのスルホンヒドラジド系発泡剤；トリヒドラジノトリアジンなどのトリアジン系発泡剤；5-フェニルテトラゾール、アゾビステトラゾールジグアニジン、アゾビステトラゾールアミノグアニジンなどのテトラゾール系発泡剤；炭酸水素ナトリウムなど

の無機系発泡剤が挙げられる。熱分解型発泡剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0201] 熱分解型発泡剤の添加量は、特に限定されないが、例えば、熱分解型発泡剤を除く重合体組成物100質量部に対して0.1~100質量部である。

[0202] 中空粒子型発泡剤とは、膨張剤を内包し、熱可塑性樹脂を外殻成分として有する熱膨張性微小球である。中空粒子型発泡剤を構成する膨張剤としては、例えば、上記熱分解型発泡剤と同様の発泡剤が挙げられる。中空粒子型発泡剤に占める膨張剤の割合は5~30質量%が好ましい。中空粒子型発泡剤を構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリレート、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、スチレン系モノマー、酢酸ビニル、ブタジエン、クロロプレン、ビニルピリジンなどからなるホモポリマーまたはコポリマーなどの熱可塑性樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂は、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、トリアクリルホルマール、トリアリルイソシアヌレートなどの架橋剤で架橋または架橋可能にされてもよい。中空粒子型発泡剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。中空粒子型発泡剤(未膨張の微小球状態)の質量平均粒子径は、1~100 $\mu$ mであることが好ましい。

[0203] 中空粒子型発泡剤の添加量は、特に限定されないが、例えば、中空粒子型発泡剤を除く重合体組成物100質量部に対して0.1~100質量部である。

[0204] 〈物理発泡剤〉

物理発泡剤としては、例えば、プロパン、ブタンおよびペンタンなどの脂肪族炭化水素；シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；クロロジフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロメタン、ジクロロフルオロメタ

ン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、クロロメタン、クロロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ジクロロペンタフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、トリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、パーフルオロシクロブタンなどのハロゲン化炭化水素；二酸化炭素、窒素、空気などの無機ガス；水が挙げられる。また、超臨界流体を用いて発泡体を成形することもできる。超臨界流体としては、例えば、窒素、二酸化炭素の超臨界流体が挙げられる。物理発泡剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0205] 物理発泡剤の添加量は、特に限定されないが、例えば、物理発泡剤を除く重合体組成物100質量部に対して0.1~100質量部である。

[0206] 発泡剤の中でも、比較的低い温度および圧力で超臨界状態となること、熔融状態の重合体組成物中への含浸速度が速く、また高濃度の混入が可能のために、発泡成形に適しており、均一な気泡を得ることができることから、超臨界二酸化炭素が好ましい。

[0207] 〈発泡核剤〉

本発明の第2の重合体組成物には、発泡核剤（造核剤）を含有させてもよい。

[0208] 発泡核剤としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、シリカ、チタニア等の無機化合物の粉末が挙げられる。これらの発泡核剤を重合体組成物に含有させることにより、発泡セル径を容易に調整することができ、適度な柔軟性等を有する発泡成形体を得ることができる。

[0209] 発泡核剤の粒径は、好ましくは0.1~50 $\mu$ m、より好ましくは0.1~20 $\mu$ mである。発泡核剤の粒径が前記範囲の下限值以上であると、発泡核剤としての効果が得られ易く、発泡セル径が小さくなり、発泡セル径が均一になる傾向にある。発泡核剤の粒径が前記範囲の上限値以下であると、発泡セル径および発泡セル数が適正となり、発泡成形体のクッション性が優れ

る傾向にある。

[0210] 発泡核剤の含有割合は、重合体組成物100質量部に対して、好ましくは0~20質量部、より好ましくは0.01~15質量部、更に好ましくは0.1~10質量部である。なお、発泡核剤は、例えば、ポリプロピレン樹脂等のマスターバッチとして成形機に添加することも好ましい。

## 実施例

[0211] 以下、本発明を実施例に基づいて更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。以下の実施例等の記載において、部は、特に断らない限り質量基準である。

### [0212] 〈水添触媒の製造〉

特許第3777810号公報の記載に従って、水添触媒であるビス(η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド(以下「クロロビス(2,4-シクロペンタジエニル)チタン(IV)フルフリルアルコキシド」ともいう。)を得た。

### [0213] 〈(水添)共役ジエン重合体の物性値〉

(水添)共役ジエン重合体の物性値は、以下の方法で測定した。ただし、下記(1)~(3)の物性値は、水添前の重合体についてのものであり、下記(4)~(7)の物性値は、水添後の重合体についてのものである。

#### [0214] (1) ビニル結合含量およびスチレン単位含量

ビニル結合含量は、赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。ただし、ビニル結合含量の単位は、モル%基準である。スチレン単位の含有量は、赤外吸収スペクトル法(モレロ法)により、検量線を作成して求めた。ただし、スチレン単位の含有量の単位は、質量%基準である。

#### [0215] (2) 重量平均分子量(M<sub>w</sub>)

重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(東ソー(株)製、HLC-8120)法により測定された、ポリスチレン換算の重量平均分子量である。

・展開溶媒:テトラヒドロフラン(THF)

- ・測定温度：40℃
- ・カラム：TSK gel GMHxI

### (3) カップリング率

カップリング率は、カップリングまたは分岐した重合体が、全重合体のうちどれだけ含まれているかを表す値である。GPC分析によりカップリング剤添加後のカップリングした重合体の割合から求めた。

### [0216] (4) 水添率

水添率は、四塩化炭素を溶媒として用い、400MHz、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから算出した。

### [0217] (5) メルトフローレート (MFR)

メルトフローレート (MFR) は、JIS K7210に準拠し、温度：230℃、荷重：2.16kgの条件下で測定した。

### [0218] (6) ムーニー粘度 (MV1+4)

ムーニー粘度 (MV1+4) は、JIS K6300に準拠し、ローターを使用して、予熱1分、ローター作動時間4分、水添BRの場合は温度125℃の条件で、水添SBRの場合は温度100℃の条件で測定した。

### [0219] (7) ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)

ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) は、ASTM D3418に準拠して求めた。

### [0220] [水添共役ジエン重合体 (水添BR) の製造]

#### [実施例1A]

窒素置換された内容積50リットルの反応容器に、シクロヘキサン25.6kg、テトラヒドロフラン38.4g、1,3-ブタジエン3200g、ならびに重合開始剤としてN-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン29.1mmolおよびn-ブチルリチウム38.0mmolを加え、重合開始温度40℃からの断熱重合を行った。

[0221] 重合完結後、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン32.3mmolを加えて15分間反応を行い、次いで、系内に水素ガスを0.4MPa-Gaugeの圧力で供給しながら10分間攪

拌を行った。

[0222] 反応液を80℃以上にして、ジエチルアルミニウムクロリド4.48g、ビス(η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド3.11g、n-ブチルリチウム1.18gを加え、水素圧1.0MPaを保つようにして水添反応を行った。水素の吸収量が目的の水添率となる積算量に達した時点で、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、重合体溶液を得た。

[0223] 得られた重合体溶液に対してスチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで、水添共役ジエン重合体Aを得た。

[0224] [実施例2A]

実施例1Aにおいて、N-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジンをN'-(N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチル)ピペラジンに変更したこと以外は実施例1Aと同様にして、水添共役ジエン重合体Bを得た。

[0225] [実施例3A]

実施例1Aにおいて、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン32.3mmolを加えて15分間反応を行ったことに変えて、四塩化ケイ素1.60mmolを加えて5分間反応を行い、次いでN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン29.1mmolを加えて15分間反応を行ったこと以外は実施例1Aと同様にして、水添共役ジエン重合体Cを得た。

[0226] [実施例4A]

実施例1Aにおいて、水添反応後の重合体溶液を得た後に、オニウム生成剤として四塩化ケイ素32.1mmolを加えて5分間反応を行ったこと以外は実施例1Aと同様にして、水添共役ジエン重合体Dを得た。

[0227] [比較例1A]

窒素置換された内容積50リットルの反応容器に、シクロヘキサン25.

6 kg、テトラヒドロフラン38.4 g、1,3-ブタジエン3200 gおよび重合開始剤としてn-ブチルリチウム38.0 mmolを加え、重合開始温度40℃からの断熱重合を行った。重合完結後、系内に水素ガスを0.4 MPa-Gaugeの圧力で供給しながら10分間攪拌を行った。反応液を80℃以上にして、ジエチルアルミニウムクロリド2.32 g、ビス(η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド5.19 gを加え、水素圧1.0 MPaを保つようにして水添反応を行った。水素の吸収量が目的の水添率となる積算量に達した時点で、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に対してスチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで、水添共役ジエン重合体Eを得た。

[0228] [比較例2A]

水添反応を行ななかった以外は実施例1Aと同様にして、共役ジエン重合体Fを得た。

[0229] [比較例3A]

実施例1Aにおいて、N-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジンをピペリジンに変更したこと以外は実施例1Aと同様にして、水添共役ジエン重合体Gを得た。

[0230] [比較例4A]

実施例1Aにおいて、重合開始剤としてN-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン29.1 mmolおよびn-ブチルリチウム38.0 mmolを加えたことに変えて、n-ブチルリチウム38.0 mmolを加えたこと以外は実施例1Aと同様にして、水添共役ジエン重合体Hを得た。

[0231] [重合体組成物の混練り方法および特性評価]

温度制御装置を付属したプラストミル(内容量:250 ml)を使用し、一段目の混練として、充填率72容量%、回転数60 rpm、100℃の条件で、実施例または比較例で得られた(水添)共役ジエン重合体、亜鉛華、ステアリン酸、シリカ、カップリング剤、SRFカーボンおよび軟化剤を表

2の配合処方に従って混練した。ついで、二段目の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、架橋剤を表2の配合処方に従って混練した。これを成型し、160℃で所定時間、加硫プレスにて加硫して架橋体を作成し、以下の特性評価を実施した。

[0232] [常態物性の特性評価] 引張破断強度 (TB)、引張破断伸び (EB) : JIS K6251に準拠し、測定温度23℃にて測定した。数値が大きいほど、力学特性に優れていることを示している。硬度 (デュロA) は、JIS K6253に準拠して測定した。

[0233] [高温物性の特性評価] 引張破断強度 (TB)、引張破断伸び (EB) : JIS K6251に準拠し、測定温度120℃にて測定した。数値が大きいほど、力学特性に優れていることを示している。

[0234] [動的弾性率の特性評価] 静動比 : JIS K6394に準拠し、ブロック状の試験片を使用して、動的歪1%、温度25℃の条件で70Hzでの動的弾性率1を測定した。また、同様にして、動的歪10%、温度25℃の条件で0.1Hzでの動的弾性率2を測定した。なお、測定に際しては、レオメトリック社製の粘弾性測定装置 (商品名「ARES」) を使用した。下記式により算出される値として静動比を求めた。なお、静動比は、1に近いほど防振特性に優れていることを示している。

[0235] 式 : 静動比 = (70Hz時の動的弾性率1) / (0.1Hz時の動的弾性率2)

[0236]

[表1]

表1: BR重合処方

	実施例 1A	実施例 2A	実施例 3A	実施例 4A	比較例 1A	比較例 2A	比較例 3A	比較例 4A
水添共役ジエン重合体または共役ジエン重合体	A	B	C	D	E	F	G	H
溶媒(g)	25600	25600	25600	25600	25600	25600	25600	25600
ビニル含量調整剤(g)	38.4	38.4	38.4	38.4	38.4	38.4	38.4	38.4
重合モノマー(g)	3200	3200	3200	3200	3200	3200	3200	3200
重合開始剤(mmol)	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0
	29.1	-	29.1	29.1	-	29.1	-	-
	-	29.1	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	29.1	-
	-	-	1.60	-	-	-	-	-
変性剤(mmol)	32.3	32.3	29.1	32.3	-	32.3	32.3	32.3
オニウム生成剤(水添反応後)(mmol)	-	-	-	32.1	-	-	-	-
水素添加反応	有り	有り	有り	有り	有り	無し	有り	有り
重合体の特性	22	20	34	20	21	20	20	21
	37	38	37	37	38	36	37	36
	90	91	90	90	89	0	90	90
	21	23	35	68	18	5	20	19
	16.2	16.5	18.2	16.0	12.0	6.7	16.0	15.8
	450	450	460	440	490	250	460	460
	55	54	56	56	60	44	56	57
	4.8	4.5	4.6	4.9	3.5	1.9	4.2	4.2
	270	270	280	250	300	160	270	250
	1.22	1.23	1.26	1.24	1.68	1.25	1.3	1.31

[0237] [表2]

表2: BR配合表

配合処方(部)	ポリマー	100
	亜鉛華	5
	ステアリン酸	0.5
	シリカ	30
	カップリング剤	3
	SRFカーボン	5
	軟化剤	40
	架橋剤-1	5
	架橋剤-2	0.2

- (1) 亜鉛華: 商品名「酸化亜鉛2種」(ハクスイテック社製)  
 (2) ステアリン酸: 商品名「ルナックス30」(花王社製)  
 (3) シリカ: 商品名「ニプシールER」(東ソー・シリカ社製)  
 (4) カップリング剤: 商品名「TSL8370」(GE東芝シリコーン社製)  
 (5) SRFカーボン: 商品名「シーストS」(東海カーボン社製)  
 (6) 軟化剤: 商品名「ダイアナプロセスPW90」(出光興産社製)  
 (7) 架橋剤-1: 商品名「パークミルD-40」(日本油脂社製)  
 (8) 架橋剤-2: 商品名「イオウ」(鶴見化学工業社製)

比較例4 Aでは、従来の重合開始剤であるn-ブチルリチウムを用いていることから、静動比の評価が悪かったと推測される。比較例3 Aでは、n-ブチルリチウムとピペリジンとからなる変性重合開始剤を用いていることから、静動比の評価が悪かったと推測される。比較例2 Aでは、水素添加反応を行っていないことから、T bおよびE bの評価が低かったと推測される。これに対して実施例1 Aでは、n-ブチルリチウムと特定のアミン化合物とからなる変性重合開始剤を用いていることから、静動比の評価が優れていると推測される。

[0238] [水添共役ジエン重合体(水添SBR)の製造]

[実施例1 B]

窒素置換された内容積50リットルの反応容器に、シクロヘキサン25.6kg、テトラヒドロフラン179g、スチレン864g、1,3-ブタジエン2336g、ならびに重合開始剤としてN-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン23.8mmolおよびn-ブチルリチウム33mmolを加え、重合開始温度45℃からの断熱重合を行った。重合転化率が99%に達した時点で、1,3-ブタジエン64gを2分間かけて追加し、さらに3分間重合させた。

- [0239] 重合完結後、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン26.5mmolを加えて15分間反応を行い、次いで、系内に水素ガスを0.4MPa-Gaugeの圧力で供給しながら10分間攪拌を行った。
- [0240] 反応液を80℃以上にして、ジエチルアルミニウムクロリド3.67g、ビス（ $\eta$ 5-シクロペンタジエニル）チタニウム（フルフリルオキシ）クロライド2.27g、n-ブチルリチウム0.83gを加え、水素圧1.0MPaを保つようにして2時間反応させた。反応後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、重合体溶液を得た。
- [0241] 得られた重合体溶液に対してスチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで、水添共役ジエン共重合体aを得た。
- [0242] [実施例2B]  
実施例1Bにおいて、N-（tert-ブチルジメチルシリル）ピペラジンをN'-（N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチル）ピペラジンに変更したこと以外は実施例1Bと同様にして、水添共役ジエン共重合体bを得た。
- [0243] [実施例3B]  
実施例1Bにおいて、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン26.5mmolを加えて15分間反応を行ったことに変えて、四塩化ケイ素1.33mmolを加えて5分間反応を行い、次いでN，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン22.2mmolを加えて15分間反応を行ったこと以外は実施例1Bと同様にして、水添共役ジエン共重合体cを得た。
- [0244] [実施例4B]  
実施例1Bにおいて、水添反応後の重合体溶液を得た後に、オニウム生成剤として四塩化ケイ素26.8mmolを加えて5分間反応を行ったこと以外は実施例1Bと同様にして、水添共役ジエン共重合体dを得た。

## [0245] [比較例 1 B]

窒素置換された内容積 50 リットルの反応容器に、シクロヘキサン 25.6 kg、テトラヒドロフラン 179 g、スチレン 864 g、1, 3-ブタジエン 2336 g および重合開始剤として *n*-ブチルリチウム 33 mmol を加え、重合開始温度 45 °C からの断熱重合を行った。重合転化率が 99% に達した時点で、1, 3-ブタジエン 64 g を 2 分間かけて追加し、さらに 3 分間重合させた。重合完結後、系内に水素ガスを 0.4 MPa-Gauge の圧力で供給しながら 10 分間攪拌した。反応液を 80 °C 以上にして、ジエチルアルミニウムクロリド 3.67 g、ビス ( $\eta$ 5-シクロペンタジエニル) チタニウム (フルフリルオキシ) クロライド 3.79 g、*n*-ブチルリチウム 0.83 g を加え、水素圧 1.0 MPa を保つようにして 2 時間反応させた。反応後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に対してスチームストリッピングにより脱溶媒を行い、110 °C に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで、水添共役ジエン共重合体 e を得た。

## [0246] [比較例 2 B]

水添反応を行ななかった以外は実施例 1 B と同様にして、共役ジエン共重合体 f を得た。

## [0247] [比較例 3 B]

実施例 1 B において、*N*-(*tert*-ブチルジメチルシリル) ピペラジンをピペリジンに変更したこと以外は実施例 1 B と同様にして、水添共役ジエン共重合体 g を得た。

## [0248] [比較例 4 B]

実施例 1 B において、重合開始剤として *N*-(*tert*-ブチルジメチルシリル) ピペラジン 23.8 mmol および *n*-ブチルリチウム 33 mmol を加えたことに変えて、*n*-ブチルリチウム 33 mmol を加えたこと以外は実施例 1 B と同様にして、水添共役ジエン共重合体 h を得た。

[0249] [重合体組成物の混練り方法および特性評価]

温度制御装置を付属したプラストミル（内容量：250ml）を使用し、一段目の混練として、充填率72容量%、回転数60rpm、100℃の条件で、実施例または比較例で得られた（水添）共役ジエン共重合体、亜鉛華、ステアリン酸、シリカ、カップリング剤および老化防止剤を表4の配合処方に従って、混練した。ついで、二段目の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、架橋剤および架橋促進剤を表4の配合処方に従って混練した。これを成型し、160℃で所定時間、加硫プレスにて加硫して架橋体を作成し、以下の特性評価を実施した。

(i) 0℃  $\tan \delta$  : 上記架橋体を測定用試料とし、動的スペクトロメーター（米国レオメトリックス社製）を使用し、引張動歪0.14%、角速度100ラジアン毎秒、0℃の条件で測定した。比較例1Bを100とした指数で表示し、数値が大きいほどウェットスキッド抵抗性が大きく良好である。

(ii) 70℃  $\tan \delta$  : 上記架橋体を測定用試料とし、動的スペクトロメーター（米国レオメトリックス社製）を使用し、引張動歪0.7%、角速度100ラジアン毎秒、70℃の条件で測定した。比較例1Bを100とした指数で表示し、数値が大きいほど低ヒステリシロス特性が小さく良好である。

(iii) 耐摩耗性 : 上記架橋体を測定用試料とし、DIN摩耗試験機（東洋精機社製）を使用し、JIS K6264に準拠し、荷重10Nで25℃にて測定した。比較例1Bを100とした指数で表示し、数値が大きいほど耐摩耗性が良好である。

(iv) 引張破断強度（TB）、引張破断伸び（EB） : 上記架橋体を測定用試料とし、JIS K6251に準拠し、室温（23℃）にて測定した。数値が大きいほど、力学特性に優れていることを示している。

[0250]



[0251] [表4]

表4: SBR配合処方

		配合処方 I	配合処方 II
配合処方 (部)	ポリマー	100	100
	亜鉛華	3	3
	ステアリン酸	2	2
	シリカ	45	45
	カップリング剤	3.6	3.6
	老化防止剤	1	1
	架橋剤	1.5	1.5
	架橋促進剤-1	1.5	
	架橋促進剤-2	1	
	架橋促進剤-3		1.5
架橋促進剤-4		1.8	

- (1) 亜鉛華: 商品名「酸化亜鉛2種」(ハクスイテック社製)  
 (2) ステアリン酸: 商品名「ルナックS30」(花王社製)  
 (3) シリカ: 商品名「ZEOSIL 1165MP」(ローディア社製)  
 (4) カップリング剤: 商品名「Si75」(エポニックデグサジャパン社製)  
 (5) 老化防止剤: 商品名「オゾン6C」(精工化学社製)  
 (6) 架橋剤: 商品名「イオウ」(鶴見化学工業社製)  
 (7) 架橋促進剤-1: 商品名「アクセルTL」(川口化学工業社製)  
 (8) 架橋促進剤-2: 商品名「ノクセラ-DM」(大内新興化学工業社製)  
 (9) 架橋促進剤-3: 商品名「ノクセラ-D」(大内新興化学工業社製)  
 (10) 架橋促進剤-4: 商品名「ノクセラ-CZ」(大内新興化学工業社製)

[水添共役ジエンブロック共重合体の製造]

[実施例1C] SEBS

窒素置換された内容積50リットルの反応容器に、シクロヘキサン24kg、スチレン473g、テトラヒドロフラン568g、ならびに重合開始剤としてN-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン11.1gおよびn-ブチルリチウム5.5gを加え、重合開始温度50℃にて1段目重合し、その後、温度を15℃として、1,3-ブタジエン4471gを加えて断熱にて2段目重合した。その後、温度を80℃として、スチレン316gを加えて断熱にて3段目重合した。重合完結後、水素ガスを0.4MPa-Gaugeの圧力で供給しながら10分間放置した。

[0252] 反応液を80℃にして、水添触媒として四塩化ケイ素2.5g、ジエチルアルミニウムクロリド1.2g、ビス(η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド2.9gを加え、水素圧1.0MPaを保つようにして2時間反応させた。この反応液を大量のメチルアルコー

ル中に投入し、析出した固体物を回収し、真空乾燥機中で乾燥して水添ブロック共重合体を得た。

[0253] 得られた水添ブロック共重合体は、水添率が98%、重量平均分子量が12.5万、メルトフローレート(230℃、2.16kg)が30g/10分であった。3段目のブロック重合の終了時点で測定したビニル結合含量は79モル%と算出された。スチレン単位含量は15質量%であった。

[0254] [比較例1C、1C'] SEBS

実施例1Cにおいて、重合開始剤としてN-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン11.1gおよびn-ブチルリチウム5.5gを加えたことに変えて、比較例1Cではピペリジン4.7gおよびn-ブチルリチウム5.5gを加え、比較例1C'ではn-ブチルリチウム5.5gのみを加えたこと以外は実施例1Cと同様にして、水添ブロック共重合体を得た。

[0255] [実施例2C] SEBS

窒素置換された内容積50リットルの反応容器に、シクロヘキサン24kg、スチレン472g、テトラヒドロフラン201g、ならびに重合開始剤としてN-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン13.1gおよびn-ブチルリチウム6.6gを加え、重合開始温度50℃にて1段目重合し、その後、温度を15℃として1,3-ブタジエン4771gを加えて断熱にて2段目重合した。重合完結後、メチルジクロロシラン3.2gを加えて30分間反応させ、水素ガスを0.4MPa-Gaugeの圧力で供給しながら10分間放置した。

[0256] 反応液を80℃にして、水添触媒として四塩化ケイ素0.95g、ジエチルアルミニウムクロリド1.1g、ビス(η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド3.1gを加え、水素圧1.0MPaを保つようにして2時間反応させた。この反応液を大量のメチルアルコール中に投入し、析出した固体物を回収し、真空乾燥機中で乾燥して水添ブロック共重合体を得た。

[0257] 得られた水添ブロック共重合体は、水添率が98%、重量平均分子量が1

7万、カップリング率は60%であり、メルトフローレート(230℃、2.16kg)が7g/10分であった。2段目のブロック重合の終了時点で測定したビニル結合含量は64モル%と算出された。スチレン単位含量は9質量%であった。

[0258] [比較例2C] SEBS

実施例2Cにおいて、重合開始剤としてN-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン13.1gおよびn-ブチルリチウム6.6gを加えたことに代えて、n-ブチルリチウム6.6gのみを加えたこと以外は実施例2Cと同様にして、水添ブロック共重合体を得た。

[0259] [実施例3C] SEBS (シラザン変性)

窒素置換された内容積50リットルの反応容器に、シクロヘキサン22kg、スチレン562g、2,2-ジ(テトラヒドロフリル)プロパン7.4g、ならびに重合開始剤としてN-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン11.3gおよびn-ブチルリチウム5.6gを加え、重合開始温度50℃にて1段目重合し、その後、温度を15℃として、1,3-ブタジエン5184gを加えて断熱にて2段目重合した。その後、温度を80℃として、スチレン375gを加えて断熱にて3段目重合した。その後、1,3-ブタジエン125gを加えた。

[0260] 重合完結後、[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル]メチルジエトキシシラン22.7gを加えて30分間反応させ、水素ガスを0.4MPa-Gaugeの圧力で供給しながら10分間放置した。

[0261] 反応液を80℃にして、水添触媒としてジエチルアルミニウムクロリド9.4g、ビス(η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド7.6g、n-ブチルリチウム2.0gを加え、水素圧1.0MPaを保つようにして2時間反応させた。この反応液を大量のメチルアルコール中に投入し、析出した固体物を回収し、真空乾燥機中で乾燥して水添ブロック共重合体を得た。

[0262] 得られた水添ブロック共重合体は、水添率が98%、重量平均分子量が1

3. 5万、メルトフローレート（230℃、2.16kg）が15g/10分であった。4段目のブロック重合の終了時点で測定したビニル結合含量は80モル%と算出された。スチレン単位含量は15質量%であった。

[0263] [比較例3C] SEBS（シラザン変性）

実施例3Cにおいて、重合開始剤としてN-（tert-ブチルジメチルシリル）ピペラジン11.3gおよびn-ブチルリチウム5.6gを加えたことに代えて、n-ブチルリチウム5.6gのみを加えたこと以外は実施例3Cと同様にして、水添ブロック共重合体を得た。

[0264] [実施例4C] CEBC

窒素置換された内容積50リットルの反応容器に、シクロヘキサン26kg、1,3-ブタジエン973g、テトラヒドロフラン1.3g、ならびに重合開始剤としてN-（tert-ブチルジメチルシリル）ピペラジン5.7gおよびn-ブチルリチウム2.8gを加え、重合開始温度70℃にて1段目重合し、その後、温度を20℃として、テトラヒドロフラン31gを加えた後、1,3-ブタジエン2270gを加えて断熱にて2段目重合した。

[0265] 重合完結後、メチルジクロロシラン1.7gを加えて30分間反応させ、水素ガスを0.4MPa-Gaugeの圧力で供給しながら10分間放置した。

[0266] 反応液を80℃にして、水添触媒としてジエチルアルミニウムクロリド0.24g、ビス（η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル）チタニウム（フルフリルオキシ）クロライド2.1g、n-ブチルリチウム0.26gを加えて、水素圧1.0MPaを保つようにして2時間反応させた。この反応液を大量のメチルアルコール中に投入し、析出した固体物を回収し、真空乾燥機中で乾燥して水添ブロック共重合体を得た。

[0267] 得られた水添ブロック共重合体は、水添率が98%、重量平均分子量が27.5万、カップリング率は80%であり、メルトフローレート（230℃、2.16kg）が4.5g/10分であった。また、1段目のブロック重合の終了時点で測定した1,3-ブタジエン単位のビニル結合含量（ブロッ

クAのビニル結合含量)は、15モル%であった。さらに、2段目のブロック重合の終了時点で測定した1,3-ブタジエン単位のビニル結合含量と、1段目のビニル結合含量とから、2段目のブロック中の1,3-ブタジエン単位のビニル結合含量(ブロックBのビニル結合含量)は36モル%と算出された。

[0268] [比較例4C] C E B C

実施例4Cにおいて、重合開始剤としてN-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン5.7gおよびn-ブチルリチウム2.8gを加えたことに変えて、n-ブチルリチウム2.8gのみを加えたこと以外は実施例4Cと同様にして、水添ブロック共重合体を得た。

[0269] [実施例5C] S E B C

窒素置換された内容積50リットルの反応容器に、シクロヘキサン24kg、1,3-ブタジエン1846g、テトラヒドロフラン1.2g、ならびに重合開始剤としてN-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン11.6gおよびn-ブチルリチウム5.8gを加え、重合開始温度70℃にて1段目重合し、その後、温度を20℃として、テトラヒドロフラン52gを加えた後、1,3-ブタジエン2374gおよびスチレン791gを加えて断熱にて2段目重合した。その後、温度を80℃として、スチレン264gを加えて断熱にて3段目重合した。重合完結後、水素ガスを0.4MPa-Gaugeの圧力で供給しながら10分間放置した。

[0270] 反応液を80℃にし、水添触媒としてメチルジクロロシラン3.2g、ビス( $\eta$ 5-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド2.7gを加えて、水素圧1.0MPaを保つようにして2時間反応させた。この反応液を大量のメチルアルコール中に投入し、析出した固体物を回収し、真空乾燥機中で乾燥して水添ブロック共重合体を得た。

[0271] 得られた水添ブロック共重合体は、水添率が98%、重量平均分子量が14万、メルトフローレート(230℃、2.16kg)が5.5g/10分であった。また、1段目のブロック重合の終了時点で測定した1,3-ブタ

ジエン単位のビニル結合含量（ブロックAのビニル結合含量）は、15モル%であった。さらに、2段目のブロック重合の終了時点で測定した1,3-ブタジエン単位のビニル結合含量と、1段目のビニル結合含量とから、2段目のブロック中の1,3-ブタジエン単位のビニル結合含量（ブロックBのビニル結合含量）は41モル%と算出された。スチレン単位含量は20質量%（ブロックBのスチレン単位含量は25質量%）であった。

[0272] [比較例5C] SEBC

実施例5Cにおいて、重合開始剤としてN-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン11.6gおよびn-ブチルリチウム5.8gを加えたことに代えて、n-ブチルリチウム5.8gのみを加えたこと以外は実施例5Cと同様にして、水添ブロック共重合体を得た。

[0273] [実施例6C] SEBC (シラザン変性)

窒素置換された内容積50リットルの反応容器に、シクロヘキサン25kg、1,3-ブタジエン829g、テトラヒドロフラン1.3g、ならびに重合開始剤としてN-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン7.4gおよびn-ブチルリチウム3.7gを加え、重合開始温度70℃にて1段目重合し、その後、温度を20℃として、テトラヒドロフラン52gを加えた後、1,3-ブタジエン3027gを加えて断熱にて2段目重合した。その後、温度を80℃として、スチレン207gを加えて断熱にて3段目重合した。その後、1,3-ブタジエン83gを加えた。

[0274] 重合完結後、[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル]メチルジエトキシシラン14gを加えて30分間反応させ、水素ガスを0.4MPa-Gaugeの圧力で供給しながら10分間放置した。

[0275] 反応液を80℃にし、水添触媒として四塩化ケイ素1.5g、ジエチルアルミニウムクロリド2.8g、ビス(η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド3.2g、n-ブチルリチウム1.2gを加えて、水素圧1.0MPaを保ちながら2時間反応させた。この反応液を大量のメチルアルコール中に投入し、析出した固体物を回収し、真空乾

燥機中で乾燥して水添ブロック共重合体を得た。

[0276] 得られた水添ブロック共重合体は、水添率が98%、重量平均分子量が15.5万、メルトフローレート(230℃、2.16kg)が3g/10分であった。また、1段目のブロック重合の終了時点で測定した1,3-ブタジエン単位のビニル結合含量(ブロックAのビニル結合含量)は、15モル%であった。さらに、2段目のブロック重合の終了時点で測定した1,3-ブタジエン単位のビニル結合含量と、1段目のビニル結合含量とから、2段目のブロック中の1,3-ブタジエン単位のビニル結合含量(ブロックBのビニル結合含量)は42モル%と算出された。スチレン単位含量は5質量%であった。

[0277] [比較例6C] SEBC(シラザン変性)

実施例6Cにおいて、重合開始剤としてN-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン7.4gおよびn-ブチルリチウム3.7gを加えたことに変えて、n-ブチルリチウム3.7gのみを加えたこと以外は実施例6Cと同様にして、水添ブロック共重合体を得た。

[0278] [重合体組成物の製造]

[実施例1D]

ポリプロピレン(商品名「BC06C」日本ポリプロ社製)68部、ポリ乳酸(商品名「Ingeo 3001D」ネイチャーワークス社製)27部、実施例1Cで得られた水添ブロック共重合体5部、老化防止剤(商品名「イルガノックス1010」、BASF社製)0.1部をヘンシェルミキサーにて室温で30秒間混合した。その後、得られた混合物を二軸押出機(同方向非噛み合い型スクリュウ、L/D=33.5、(株)池貝製、品名「PCM-45」)に吐出量20kg/時間で供給し、温度200℃、スクリュウ回転数200rpm(せん断速度:470s<sup>-1</sup>)で押出を行い、ペレットを得た。得られたペレットを除湿乾燥機を用いて80℃で5時間乾燥を行い、熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた熱可塑性樹脂組成物を射出成形機(日本製鋼所社製)にて加工温度200℃で成形して物性評価用の試験片を得た。

[0279] [実施例 2 D ~ 3 D、比較例 1 D ~ 3 D、1 D']

実施例 1 D において、水添ブロック共重合体の種類を表 5 に記載したとおりに変更したこと以外は実施例 1 D と同様にして、熱可塑性樹脂組成物および物性評価用の試験片を得た。

[0280] [実施例 4 D]

ポリエチレンテレフタレート（商品名「RT523C」日本ユニペット社製）63部、ポリエチレン（商品名「ノバテックUF331」日本ポリプロ社製）27部、実施例 4 C で得られた水添ブロック共重合体 10部、老化防止剤（商品名「イルガノックス 1010」、BASF 社製）0.1部をヘンシェルミキサーにて室温で 30 秒間混合した。その後、得られた混合物を二軸押出機（同方向非噛み合い型スクリー、L/D = 33.5、（株）池貝製、品名「PCM-45」）に吐出量 20 kg / 時間で供給し、温度 280℃、スクリー回転数 200 rpm（せん断速度：470 s<sup>-1</sup>）で押出を行い、ペレットを得た。得られたペレットを除湿乾燥機を用いて 80℃で 5 時間乾燥を行い、熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた熱可塑性樹脂組成物を射出成形機（日本製鋼所社製）にて加工温度 280℃で成形して物性評価用の試験片を得た。

[0281] [実施例 5 D ~ 6 D、比較例 4 D ~ 6 D]

実施例 4 D において、水添ブロック共重合体の種類を表 6 に記載したとおりに変更したこと以外は実施例 4 D と同様にして、熱可塑性樹脂組成物および物性評価用の試験片を得た。

[0282] 以上で得られた熱可塑性樹脂組成物および試験片を用いて、以下の評価を行った。

[0283] [試験片の評価方法]

(1) 剛性

ISO 178 に従って、三点曲げ試験法により、23℃の温度条件下で、試験片の曲げ弾性率を測定した。曲げ弾性率の大きさを、試験片の剛性を表す指標とした。

[0284] (2) 耐衝撃性 (シャルピー衝撃強度)

ISO 179に従って、シャルピー衝撃試験器により、23℃の温度条件下で、試験片のシャルピー衝撃強度を測定した。シャルピー衝撃強度の大きさを、試験片の耐衝撃性を表す一つの指標とした。なお、NBは、試験片がこの試験で破壊されなかったことを示す。

[0285] (3) 耐衝撃性 (面衝撃性)

試験片の耐衝撃性を表すもう一つの指標として、試験片の面衝撃性を測定した。面衝撃性は、実施例等で得られた樹脂組成物を射出成形して得られた55mm×80mm×2.4mmの平板状試験片を25mmφの穴の上に置き、先端が半球状の15.7mmφの打撃棒を用いて2.4mm/secの速度で試験片を打撃し、試験片が破壊するまでの変位と荷重との測定から破壊エネルギーを算出した。破壊エネルギーの大きさを、面衝撃性の指標とした。

[0286] (4) 引張破断強度および引張破断伸び

ISO 527に従って、23℃の温度条件下で試験片の引張試験を行い、引張破断強度および引張破断伸びを測定した。

[0287] (5) 鏡面性

実施例等で得られた樹脂組成物を射出成形により平板状に成形した試験片の表面を、下記の基準に従って目視で観察し、試験片の鏡面性を評価した。

○：試験片に映り込んだ映像の歪が小さい。

△：試験片に映り込んだ映像の歪が○と×の間である。

×：試験片に映り込んだ映像の歪が大きい。

[0288] (6) 層間剥離

実施例等で得られた樹脂組成物を射出成形により平板状に成形した試験片に、カッターで碁盤目状に切れ目を入れ、その切れ目に粘着テープを貼り付け、すぐに粘着テープと試験片とのなす角が90度になるように粘着テープをゆっくりと引っ張ってはがし、試験片の表面層の少なくとも一部が剥離するか否かを目視で確認し、下記の基準に従って試験片の層間剥離を評価した

。

○：表面が剥離しない。

×：表面が剥離する。

[0289] 結果を表5および表6に示す。この結果から明らかなように、特定の変性重合開始剤を用いた実施例は、これを用いなかった比較例と比べて、剛性・耐衝撃性・引張破断伸びの評価が優れていた。

[0290]

[表5]

表5

種類	実施例1D		比較例1D		比較例1D'		実施例2D		比較例2D		比較例2D'		実施例3D		比較例3D	
	実施例1D で合成	比較例1D で合成	実施例1D で合成	比較例1D で合成	比較例1D' で合成	比較例1D' で合成	実施例2D で合成	比較例2D で合成	実施例2D で合成	比較例2D で合成	比較例2D' で合成	比較例2D' で合成	実施例3D で合成	比較例3D で合成	比較例3D で合成	比較例3D で合成
溶媒(g)	24000	24000	24000	568	24000	568	24000	24000	24000	24000	24000	24000	22000	22000	22000	22000
ビニル含量調整剤(g)																
重合モノマー(g)	シクロヘキサン															
	テトラヒドロフラン															
	2,2-ジ(テトラヒドロリル)プロパン															
	1段目: スチレン															
2段目: プタジエン																
3段目: スチレン																
4段目: プタジエン																
成分(I): 水添共役ジエン重合体	n-ブチルリチウム															
	N-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン															
	ピペラジン															
カブリング剤(g)	メチルジクロロシラン															
変性剤(g)	N,N-ビス(トリメチルシリル)アミンジメチルジエチルジシラン															
重量平均分子量 (x10 <sup>4</sup> )	12.5	13.0	12.5	12.5	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	13.5	13.5	13.5	13.5
ビニル結合含量(mol%)	79	79	79	79	64	64	64	64	64	64	64	64	80	80	80	80
スチレン単位含量(質量%)	15	15	15	15	9	9	9	9	9	9	9	9	15	15	15	15
カブリング率(%)	-	-	-	-	60	60	60	60	60	60	60	60	-	-	-	-
水添率(%)	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
MFR(g/10min)	30	30	30	30	7	7	7	7	7	7	7	7	15	15	15	15
質量%	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
成分(II-1): PP	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68
成分(II-2): PLA	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
剛性	1180	1260	1260	1260	1260	1260	1320	1380	1380	1380	1380	1140	1200	1200	1200	1200
耐衝撃性	3	2.2	2.4	2.4	3.2	2.4	3.2	2.4	2.4	2.4	2.4	4.8	3.4	3.4	3.4	3.4
面衝撃性	6	4	2	2	4	2	4	2	2	2	2	11	7	7	7	7
引張破断伸び	12	19	10	10	5	3	5	3	3	3	3	20	12	12	12	12
鏡面性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
層間剥離	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

成分(I): 実施例等で得られた水添共役ジエン重合体  
 PLA: ポリ乳酸(商品名「Ingeo 3001D」ネイチャーワークス社製)  
 PP: ポリプロピレン(商品名「BC06G」日本ポリプロ社製)  
 加工温度: 200℃

[0291] [表6]

表6

種類	実施例4D 実施例4C で合成	比較例4D 比較例4C で合成	実施例5D 実施例5C で合成	比較例5D 比較例5C で合成	実施例6D 実施例6C で合成	比較例6D 比較例6C で合成
溶媒 (g)	26000	26000	24000	24000	25000	25000
ビニル含量調整剤 (g)	1.3	1.3	1.2	1.2	1.3	1.3
重合モノマー (g)	シクロヘキサン					
	テトラヒドロフラン(1段目添加)	31	31	52	52	52
	テトラヒドロフラン(2段目添加)	973	973	1846	1846	829
	1段目:ブタジエン	2270	2270	2374	2374	3027
2段目:スチレン			791	791		
3段目:スチレン			264	264	207	207
4段目:ブタジエン					83	83
重合開始剤 (g)	n-ブチルリチウム	2.8	2.8	5.8	3.7	3.7
	N-(tert-ブチル)チルジチアルシラビヘランジ ピペリジン	5.7		11.6	7.4	
カップリング剤 (g)	1.7	1.7				
変性剤 (g)					14	14
重量平均分子量 ( $\times 10^4$ )	27.5	27.5	14.0	14.0	15.5	15.5
第1段ビニル結合含量 (mol%)	15	15	15	15	15	15
第2段ビニル結合含量 (mol%)	36	36	41	41	42	42
スチレン単位含量 (質量%)	-	-	20	20	5	5
水添率 (%)	98	98	98	98	98	98
カップリング率 (%)	80	80	-	-	-	-
MFR (g/10min)	4.5	4.5	5.5	5.5	3.0	3.0
成分 (I)	10	10	10	10	10	10
成分 (II-2): PET	63	63	63	63	63	63
成分 (II-1): PE	27	27	27	27	27	27
剛性	1220	1300	1140	1200	1060	1100
耐衝撃性	12	2.3	14	3.4	NB	8
面衝撃性	22	20	27	23	36	30
引張破断伸び	330	200	280	240	490	430
鏡面性	○	○	○	○	○	○
層間剥離	○	○	○	○	○	○

成分 (I): 水添共役ジエン重合体

PET: ポリエチレンテレフタレート (商品名「RT523C」日本ユニベイト社製)

PE: ポリエチレン (商品名「ノバテックUF331」日本ポリプロ社製)

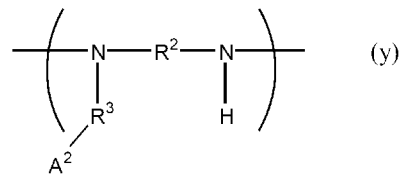
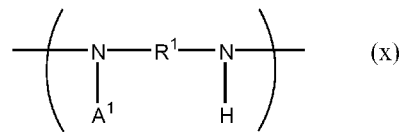
加工温度: 280°C

## 請求の範囲

[請求項1] 式 (x) および (y) のうち少なくとも1種の構造を有するアミン化合物と、アルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物から選ばれる少なくとも1種の金属化合物とからなる重合開始剤の存在下で、少なくとも共役ジエン化合物を重合して、共役ジエン重合体を得る工程と、

前記共役ジエン重合体を水素添加する工程とを有する、水添共役ジエン重合体の製造方法。

[化1]

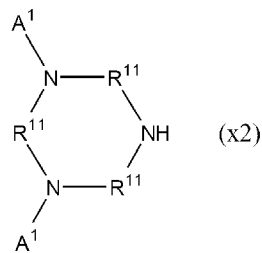
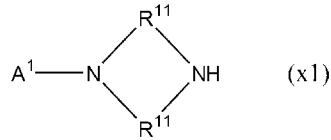


[式 (x) 中、R<sup>1</sup>は、ヒドロカルビレン基であり、R<sup>1</sup>におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく、A<sup>1</sup>は、トリヒドロカルビルシリル基であり；式 (y) 中、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立にヒドロカルビレン基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく、A<sup>2</sup>は、窒素原子N、リン原子Pおよび硫黄原子Sから選ばれる少なくとも1種の原子を有し、トリヒドロカルビルシリル基を有し、活性水素を有さず、R<sup>3</sup>と結合する原子がN、PまたはSである官能基であり；前記R<sup>1</sup>およびA<sup>1</sup>は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく、前記R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびA<sup>2</sup>の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[請求項2] 式 (x) で表される構造を有するアミン化合物が、式 (x 1) で表

される化合物および式 (x2) で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1に記載の水添共役ジエン重合体の製造方法。

[化2]

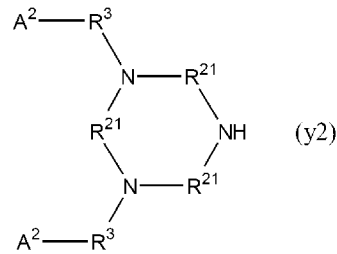
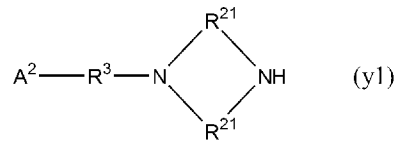


[式 (x1) および (x2) 中、R<sup>11</sup>は、それぞれ独立にヒドロカルビレン基であり、R<sup>11</sup>におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく；A<sup>1</sup>は、それぞれ独立にトリヒドロカルビルシリル基であり；複数あるR<sup>11</sup>およびA<sup>1</sup>は、各々、同一であっても異なってもよく；前記R<sup>11</sup>およびA<sup>1</sup>は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[請求項3]

式 (y) で表される構造を有するアミン化合物が、式 (y1) で表される化合物および式 (y2) で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1に記載の水添共役ジエン重合体の製造方法。

[化3]

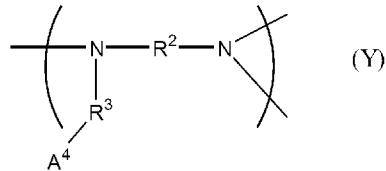
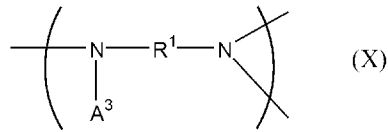


[式 (y 1) および (y 2) 中、 $R^{21}$  および  $R^3$  は、それぞれ独立にヒドロカルビレン基であり、 $R^{21}$  および  $R^3$  におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく； $A^2$  は、窒素原子 N、リン原子 P および硫黄原子 S から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有し、トリヒドロカルビルシリル基を有し、活性水素を有さず、 $R^3$  と結合する原子が N、P または S である官能基であり；複数ある  $R^{21}$ 、 $R^3$  および  $A^2$  は、各々、同一であっても異なってもよく；前記  $R^{21}$ 、 $R^3$  および  $A^2$  の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[請求項4] 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られる水添共役ジエン重合体。

[請求項5] 重合体末端に、式 (X) および (Y) のうち少なくとも 1 種の構造を有する水添共役ジエン重合体。

[化4]



[式 (X) 中、 $R^1$ は、ヒドロカルビレン基であり、 $R^1$ におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく、 $A^3$ は、水素原子またはトリヒドロカルビルシリル基であり；式 (Y) 中、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立にヒドロカルビレン基であり、 $R^2$ および $R^3$ におけるヒドロカルビレン基は、活性水素を有さない限り、ヘテロ原子を含んでもよく、 $A^4$ は、窒素原子N、リン原子Pおよび硫黄原子Sから選ばれる少なくとも1種の原子を有し、前記原子の全部または一部がトリヒドロカルビルシリル基で保護されていてもよく、 $R^3$ と結合する原子がN、PまたはSである官能基であり；前記 $R^1$ および $A^3$ は、互いに結合して環状構造を形成していてもよく、前記 $R^2$ 、 $R^3$ および $A^4$ の一部は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

[請求項6] 請求項4または5に記載の水添共役ジエン重合体と、  
カーボンブラックおよびシリカから選ばれる少なくとも1種と  
を含有する重合体組成物。

[請求項7] 請求項4または5に記載の水添共役ジエン重合体と、  
非極性重合体および極性重合体から選ばれる少なくとも1種の重合  
体と  
を含有する重合体組成物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/053419

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*C08C19/26(2006.01)i, C08F4/54(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)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)  
 C08C19/00-19/44, C08F4/42-4/54, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-504662 A (Bridgestone Corp.), 07 February 2013 (07.02.2013), claims; paragraphs [0008], [0031] to [0045], [0075], [0077] to [0085]; examples & WO 2011/031943 A1 & US 2012/259056 A1 & EP 2475534 A1	1, 4-7
A	JP 2010-538109 A (Bridgestone Corp.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims; paragraphs [0017] to [0028]; examples & WO 2009/032154 A2 & US 2009/062451 A1 & EP 2193150 A2	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 April, 2014 (03.04.14)	Date of mailing of the international search report 15 April, 2014 (15.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/053419

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-28781 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 February 2013 (07.02.2013), claims; paragraphs [0045] to [0054]; examples & DE 102012001246 A1 & SG 182937 A1 & CN 102617796 A	1-7
A	JP 2011-102347 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 26 May 2011 (26.05.2011), claims; paragraphs [0031] to [0037] (Family: none)	1-7
P,A	WO 2013/084671 A1 (JSR Corp.), 13 June 2013 (13.06.2013), claims; paragraphs [0025] to [0026] (Family: none)	1-7

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08C19/26(2006.01)i, C08F4/54(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08C19/00-19/44, C08F4/42-4/54, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16</p>														
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2014年													
日本国実用新案登録公報	1996-2014年													
日本国登録実用新案公報	1994-2014年													
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2013-504662 A (株式会社ブリヂストン) 2013.02.07, 特許請求の範囲, [0008], [0031]-[0045], [0075], [0077]-[0085], 実施例 &amp; WO 2011/031943 A1 &amp; US 2012/259056 A1 &amp; EP 2475534 A1</td> <td>1, 4-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-538109 A (株式会社ブリヂストン) 2010.12.09, 特許請求の範囲, [0017]-[0028], 実施例 &amp; WO 2009/032154 A2 &amp; US 2009/062451 A1 &amp; EP 2193150 A2</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2013-504662 A (株式会社ブリヂストン) 2013.02.07, 特許請求の範囲, [0008], [0031]-[0045], [0075], [0077]-[0085], 実施例 & WO 2011/031943 A1 & US 2012/259056 A1 & EP 2475534 A1	1, 4-7	A	JP 2010-538109 A (株式会社ブリヂストン) 2010.12.09, 特許請求の範囲, [0017]-[0028], 実施例 & WO 2009/032154 A2 & US 2009/062451 A1 & EP 2193150 A2	1-7			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2013-504662 A (株式会社ブリヂストン) 2013.02.07, 特許請求の範囲, [0008], [0031]-[0045], [0075], [0077]-[0085], 実施例 & WO 2011/031943 A1 & US 2012/259056 A1 & EP 2475534 A1	1, 4-7												
A	JP 2010-538109 A (株式会社ブリヂストン) 2010.12.09, 特許請求の範囲, [0017]-[0028], 実施例 & WO 2009/032154 A2 & US 2009/062451 A1 & EP 2193150 A2	1-7												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献													
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>03.04.2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>15.04.2014</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>藤本 保</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 J</td> <td>9 5 5 2</td> </tr> </table>	4 J	9 5 5 2										
4 J	9 5 5 2													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-28781 A (住友化学株式会社) 2013. 02. 07, 特許請求の範囲, [0045]-[0054], 実施例 & DE 102012001246 A1 & SG 182937 A1 & CN 102617796 A	1-7
A	JP 2011-102347 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2011. 05. 26, 特許請求の範囲, [0031]-[0037] (ファミリーなし)	1-7
PA	WO 2013/084671 A1 (J S R株式会社) 2013. 06. 13, 特許請求の範囲, [0025]-[0026] (ファミリーなし)	1-7