

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年3月20日 (20.03.2008)

PCT

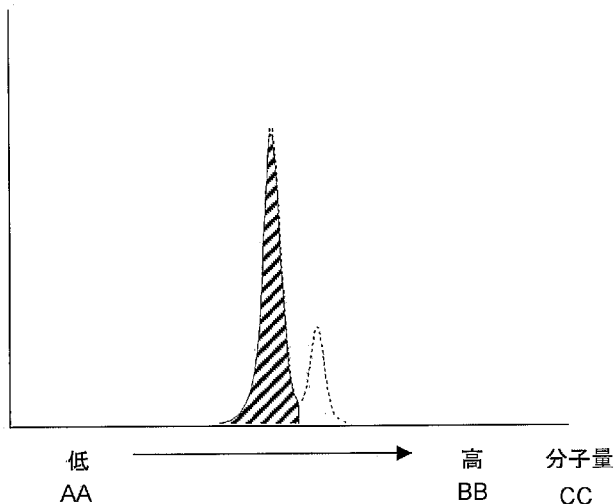
(10) 国際公開番号
WO 2008/032417 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 36/14 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08C 19/42 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
- (74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.);
〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/318797
- (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2006年9月15日 (15.09.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大嶋 真弓 (OSHIMA, Mayumi) [JP/JP]; 〒2990125 千葉県市原市有秋台西1-9-134 Chiba (JP).
- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

[続葉有]

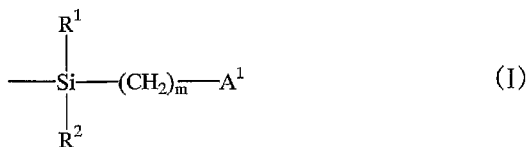
(54) Title: CONJUGATED DIENE POLYMER, PROCESS FOR PRODUCING CONJUGATED DIENE POLYMER, CONJUGATED DIENE POLYMER COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING CONJUGATED DIENE POLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 共役ジエン系重合体、共役ジエン系重合体の製造方法、共役ジエン系重合体組成物及び共役ジエン系重合体組成物の製造方法



(57) Abstract: It is intended to provide a conjugated diene polymer, a process for producing the conjugated diene polymer, a conjugated diene polymer composition and a process for producing the conjugated diene polymer composition. The conjugated diene polymer is a conjugated diene polymer having a conjugated diene-based monomer unit and a group represented by the formula (I), wherein assuming the whole area of the molecular weight distribution curve obtained by gel permeation chromatography as 100%, the peak area of the molecular weight peak at the lowest molecular weight is 50% or more. [In the formula, R¹ and R² each independently represent a hydrocarbon group, a hydrocarbon oxy group or a hydroxyl group, m represents an integer of 0 to 10, and A¹ represents a polar functional group free of an active hydrogen atom.]

(57) 要約: 本発明は共役ジエン系重合体、共役ジエン系重合体の製造方法、共役ジエン系重合体組成物及び共役ジエン系重合体組成物の製造方法を提供する。共役ジエン系重合体は、共役ジエンに基づく単量体単位と式 (I) で表される基を有する共役ジエン系重合体であって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られる分子量分布曲線の全面積を100%として、最も低分子量側の分子量ピークのピーク面積が50%以上である。〔式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に炭化水素基、炭化水素オキシ基又は水酸基を表し、mは0~10の整数を表し、A¹は活性水素を持たない極性官能基を表す。〕



WO 2008/032417 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LI, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 國際調查報告書

明 細 書

共役ジエン系重合体、共役ジエン系重合体の製造方法、共役ジエン系重合体組成物及び共役ジエン系重合体組成物の製造方法

5

技術分野

本発明は、共役ジエン系重合体、共役ジエン系重合体の製造方法、共役ジエン系重合体組成物及び共役ジエン系重合体組成物の製造方法に関する。

10

背景技術

近年、環境問題への関心の高まりから、自動車に対して省燃費化の要求が強くなっており、自動車用タイヤに用いる重合体組成物に対しても、省燃費性に優れることが求められている。自動車タイヤ用の重合体組成物としては、ポリブタジエンやブタジエン-スチレン共重合体等の共役ジエン系重合体と、カーボンブラックやシリカ等の充填材とを含有する重合体組成物等が用いられている。例えば、共役ジエン系重合体として、アルキルリチウムを重合開始剤としてブタジエンとスチレンとを共重合してなる重合体を、ハロゲン化スズ化合物で変性した重合体を用いた重合体組成物が知られている（例えば、特開昭60-255838号公報、USP 4, 742, 124）。

20 また、共役ジエン系重合体として、アルキルリチウムを重合開始剤としてブタジエンとスチレンとを共重合してなる重合体を、ジアルキルアミノ基を有するアクリルアミドで変性した重合体を用いた重合体組成物（例えば、特開平1-217047号公報、USP 5, 189, 109）、共役ジエン系重合体として、アルキルリチウムを重合開始剤としてブタジエンを重合ないしブタジエンとスチレンとを共重合してなる重合体を、ジアルキルアミノ基を有するアルコキシシラン

25

で変性した重合体を用いた重合体組成物（例えば、特開昭63-186748号公報、USP4,957,976、特開2005-290355号公報、US2005/0203251A1）などが、省燃費性が良好な重合体組成物として提案されている。

5

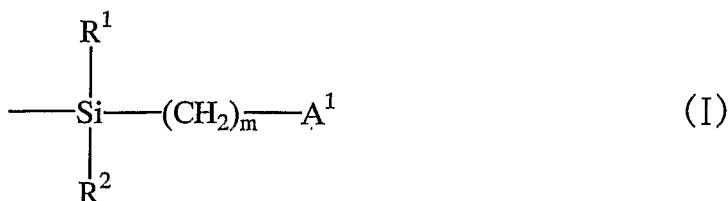
発明の開示

しかしながら、上記従来の共役ジエン系重合体を用いた重合体組成物は、特に充填剤としてシリカを用いた場合、省燃費性において、十分満足し得るものではなかった。

10 かかる状況のものと、本発明が解決しようとする課題は、充填剤を配合、特にシリカを配合した場合、省燃費性に優れた重合体組成物を得ることができる共役ジエン系重合体、共役ジエン系重合体の製造方法、共役ジエン系重合体とシリカとを配合してなる重合体組成物、及び、重合体組成物の製造方法を提供することにある。

15 本発明者は上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、共役ジエンに基づく単量体単位と式（I）で表される基を有する共役ジエン系重合体であって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られる分子量分布曲線の全面積を100%として、最も低分子量
20 側の分子量ピークのピーク面積が50%以上である共役ジエン系重合体を提供する。



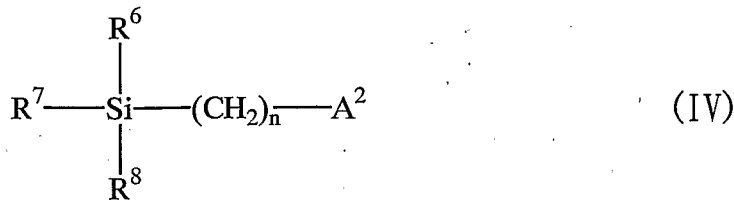
[式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、炭化水素基、炭化水素オキシ基又は水酸

基を表し、 m は0～10の整数を表し、 A^1 は活性水素を持たない極性官能基を表す。]

本発明は、工程1及び2を有する共役ジエン系重合体の製造方法を提供する。

5 工程1：アルカリ金属触媒の存在下、炭化水素溶媒中で、共役ジエンを含む単量体を重合させ、該触媒由来のアルカリ金属を末端に有する共役ジエン系重合体を得る、及び、

工程2：該共役ジエン系重合体の炭化水素溶液に、式(IV)で表されるケイ素化合物を一時に添加して、該共役ジエン系重合体を該ケイ素化合物で変性する。



10 [式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立に、炭素原子数が1～4の炭化水素基又は炭素原子数が1～4の炭化水素オキシ基を表し、 R^6 、 R^7 及び R^8 の少なくとも1つは炭素原子数が1～4の炭化水素オキシ基であり、 n は0～10の整数を表し、 A^2 は活性水素を持たない極性官能基を表す。]

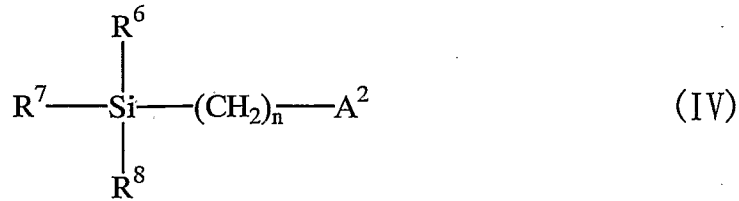
15 また、本発明は、上記の共役ジエン系重合体とシリカとを含む共役ジエン系重合体組成物を提供する。

さらに、本発明は、工程1、2及び3を有する共役ジエン系重合体組成物の製造方法を提供する。

20 工程1：アルカリ金属触媒の存在下、炭化水素溶媒中で、共役ジエンを含む単量体を重合させ、該触媒由来のアルカリ金属を末端に有する共役ジエン系重合体を得る、

工程2：該共役ジエン系重合体の炭化水素溶液に、式(IV)で表されるケイ素化合物を一時に添加して、該共役ジエン系重合体を該ケイ素化合物で変性する、及び、

工程 3 : 工程 2 で得られた共役ジエン系重合体とシリカとを配合する。



[式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立に、炭素原子数が1～4の炭化水素基又は炭素原子数が1～4の炭化水素オキシ基を表し、 R^6 、 R^7 及び R^8 の少なくとも1つは炭素原子数が1～4の炭化水素オキシ基であり、 n は0～10の整数を表し、 A^2 は活性水素を持たない極性官能基を表す。]

図面の簡単な説明

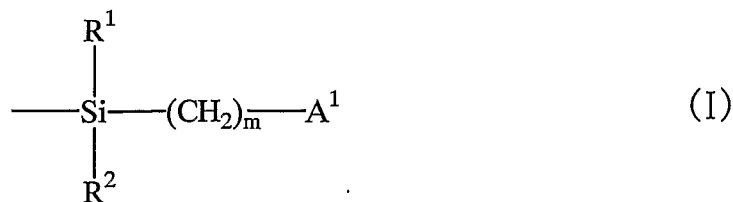
図 1 は重合体の分子量分布曲線の例を示す。

10 図 2 は最も低分子量側の分子量ピークと隣接するピークの境界線の例を示す。

図 3 は最も低分子量側の分子量ピークの面積の例を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明の共役ジエン系重合体は、共役ジエンに基づく単量体単位と式 (I) で表される基を有する共役ジエン系重合体であって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られる分子量分布曲線の全面積を100%として、最も低分子量側の分子量ピークのピーク面積が50%以上である重合体である。



20 [式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭化水素基、炭化水素オキシ基又は水酸基を表し、 m は0～10の整数を表し、 A^1 は活性水素を持たない極性官能基を表

す。]

共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどをあげ
5 ることができ、これらは1種でもよく、又は2種以上でもよい。製造での入手容
易性の観点から、1, 3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭化水素基、炭化水素オキシ基又は水酸基を表
す。

10 炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基
、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基などをあげることができる。
また、炭化水素基としては、共役ジエンに基づく単量体単位を有する重合体鎖な
どの重合体鎖からなる基であってもよい。これらの炭化水素基としては、メチル
基、エチル基が好ましい。

15 炭化水素オキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イ
ソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などを
あげることができる。これらの炭化水素オキシ基としては、メトキシ基、エトキ
シ基が好ましい。

20 R^1 及び R^2 としては、省燃費性を高める観点から、好ましくは炭化水素オキシ
基であり、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。

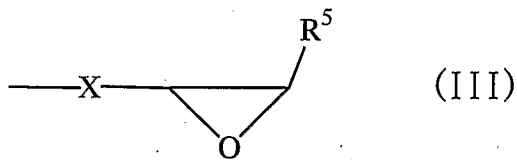
m は 0 ~ 10 の整数を表す。省燃費性を高める観点から、好ましくは3以上で
あり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは4以下である。

25 A^1 は活性水素を持たない極性官能基を表し、式 (II) で表される基、式 (III)

) で表される基などをあげることができる。



[式中、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、窒素原子、酸素原子又はケイ素原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の炭化水素基を表し、R³及びR⁴は結合して環構造を形成していてもよい。]



[式中、Xは酸素原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の2価の炭化水素基を表し、R⁵は水素又は炭素原子数が1～6の炭化水素基を表す。]

R³及びR⁴はそれぞれ独立に、窒素原子、酸素原子又はケイ素原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の炭化水素基を表す。

炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシブチル基、エトキシペンチル基、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基などをあげることができる。

R³及びR⁴は結合していてもよく、R³及びR⁴が結合した基としては、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアル

キレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシアルキレン基； $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

R^3 及び R^4 として好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、トリメチルシリル基である。また、 R^3 及び R^4 が結合した基として好ましくは、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ で表される基である。

X は酸素原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の2価の炭化水素基を表す。

炭化水素基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、1-オキシエチレン基、1-オキシトリメチレン基、1-オキシテトラメチレン基などをあげることができる。

X として好ましくは、1-オキシトリメチレン基である。

R^5 は水素又は炭素原子数が1～6の炭化水素基を表す。

炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などをあげることができる。

R^5 として好ましくは、水素またはメチル基である。

式(II)で表される基としては、非環状アミノ基、環状アミノ基をあげることができる。

非環状アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチ

ルアミノ基、ジ（メトキシメチル）アミノ基、ジ（メトキシエチル）アミノ基、ジ（エトキシメチル）アミノ基、ジ（エトキシエチル）アミノ基、ジ（*t*-ブチルジメチルシリル）アミノ]基、[ジ（トリメチルシリル）アミノ基などをあげることができる。

- 5 環状アミノ基としては、1-ピロリジニル基、ピペリジノ基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-ヘプタメチレンイミノ基、1-オクタメチレンイミノ基、1-デカメチレンイミノ基、1-ドデカメチレンイミノ基、1-テトラデカメチレンイミノ基、1-オクタデカメチレンイミノ基などの1-ポリメチレンイミノ基をあげることができる。また、環状アミノ基としては、1-イミダゾリル基、4
10 , 5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-イミダゾリジニル基、1-ピペラジニル基、モルホリノ基などもあげることができる。

式 (III) で表される基としては、3-グリシドキシエチル基、3-グリシドキシプロピル基などをあげることができる。

15

A¹として好ましくは、経済性および入手容易性から式 (II) で表される基であり、より好ましくは非環状アミノ基である。

- 本発明の共役ジエン系重合体は、共役ジエンに基づく単量体単位（共役ジエン
20 単位）および式 (I) で表される基に加え、他の単量体に基づく単量体単位を有しているもよい。

他の単量体としては、芳香族ビニル、ビニルニトリル、不飽和カルボン酸エステルなどがあげられる。

- 芳香族ビニルとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビ
25 ニルナフタレン、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

をあげることができる。

ビニルニトリルとしては、アクリロニトリルなどをあげることができる。

また、不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチルなどをあげることができる

5 .

これらの中では、入手容易性の観点から、スチレンが好ましい。

本発明の共役ジエン系重合体は、強度を高める観点から、芳香族ビニルに基づく単量体単位（芳香族ビニル単位）を有していることが好ましく、芳香族ビニル
10 単位の含有量としては、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位との総量を100重量%として、好ましくは10重量%以上（共役ジエン単位の含有量は90重量%以下）であり、より好ましくは15重量%以上（共役ジエン単位の含有量は85重量%以下）である。また、省燃費性を高める観点から、芳香族ビニル単位の含有量は、好ましくは50重量%以下（共役ジエン単位の含有量は50重量%以上
15 ）であり、より好ましくは45重量%以下（共役ジエン単位の含有量は55重量%以下）である。

本発明の共役ジエン系重合体は、省燃費性を高める観点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によって得られる分子量分布曲線の全面積を10
20 0%として、最も低分子量側の共役ジエン系重合体の分子量ピークのピーク面積が50%以上である共役ジエン系重合体であることが好ましい。該ピーク面積は、より好ましくは55%以上であり、更に好ましくは60%以上である。また、混練加工性を高める観点から、該ピーク面積は、好ましくは95%以下であり、より好ましくは90%以下である。なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフ
25 ー測定によって得られる分子量分布曲線において、最も低分子量側の分子量ピ

ーク（以下、「ピークL」と記す。）の高分子量側の曲線がベースラインまで下がらない場合（図1）、すなわち、ピークLが隣接するピークと重なっている場合には、ピークLのピークトップと隣接するピークのピークトップとの間にある曲線の極小点から、ベースラインに対して垂直に境界線を設け（図2）、境界線から低分子量の領域をピークLの面積とする（図3）。

本発明の共役ジエン系重合体のムーニー粘度（ ML_{1+4} ）は、機械的強度を高める観点から、好ましくは10以上であり、より好ましくは20以上である。また、加工性を高める観点から、好ましくは200以下であり、より好ましくは150以下である。ムーニー粘度（ ML_{1+4} ）は、JIS K6300（1994）に従って、100℃にて測定される。

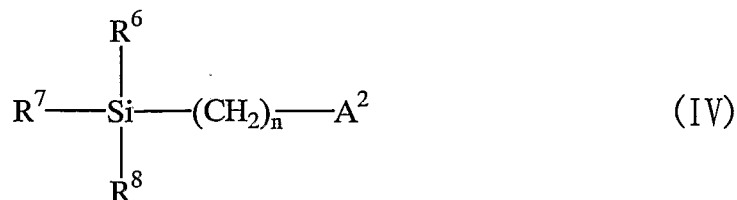
本発明の共役ジエン系重合体のビニル結合量は、共役ジエン単位の含有量を100モル%として、省燃費性を高める観点から、好ましくは70モル%以下であり、より好ましくは60モル%以下である。また、タイヤのグリップ性能を高める観点から、好ましくは10モル%以上であり、より好ましくは15モル%以上である。ビニル結合量は、赤外分光分析法により、ビニル基の吸収ピークである910 cm^{-1} 付近の吸収強度より求められる。

本発明の共役ジエン系重合体の製造方法として、例えば、次の工程1及び工程2を有する方法をあげることができる。

工程1：アルカリ金属触媒の存在下、炭化水素溶媒中で、共役ジエンを含む単量体を重合させ、該触媒由来のアルカリ金属を末端に有する共役ジエン系重合体を得る、

工程2：該共役ジエン系重合体の炭化水素溶液に、式（IV）で表されるケイ素化

化合物を一時に添加して、該共役ジエン系重合体を該ケイ素化合物で変性する。



[式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立に、炭素原子数が1～4の炭化水素基又は炭素原子数が1～4の炭化水素オキシ基を表し、 R^6 、 R^7 及び R^8 の少なくとも
5 1つは炭素原子数が1～4の炭化水素オキシ基であり、 n は0～10の整数を表し、 A^2 は活性水素を持たない極性官能基を表す。]

工程1で用いられるアルカリ金属触媒としては、アルカリ金属、有機アルカリ
金属化合物、アルカリ金属と極性化合物との錯体、アルカリ金属を有するオリゴ
10 マーなどをあげることができる。

アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシ
ウムなどをあげることができる。

有機アルカリ金属化合物としては、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、s e c-ブチルリチウム、
15 -オクチルリチウム、 n -デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリ
チウム、2-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シク
ロヘキシルリチウム、4-シクロペンチルリチウム、ジメチルアミノプロピルリ
チウム、ジエチルアミノプロピルリチウム、 t -ブチルジメチルシリロキシプロ
ピルリチウム、 N -モルホリノプロピルリチウム、リチウムヘキサメチレンイミ
20 ド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド
、リチウムドデカメチレンイミド、1, 4-ジリチオブテン-2、ナトリウム
ナフタレン、ナトリウムピフェニル、カリウムナフタレンなどをあげることがで
きる。

アルカリ金属と極性化合物との錯体としては、カリウム-テトラヒドロフラン錯体、カリウム-ジエトキシエタン錯体などをあげることができる。

また、アルカリ金属を有するオリゴマーとしては、 α -メチルスチレンテトラマーのナトリウム塩をあげることができる。

- 5 これらの中でも、有機リチウム化合物又は有機ナトリウム化合物が好ましく、炭素原子数が2~20の有機リチウム化合物又は有機ナトリウム化合物がより好ましい。

- 10 工程1で用いられる炭化水素溶媒は、アルカリ金属触媒を失活させない溶媒であり、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素などをあげることができる。

- 脂肪族炭化水素としては、プロパン、*n*-ブタン、*i*so-ブタン、*n*-ペンタン、*i*so-ペンタン、*n*-ヘキサン、プロペン、1-ブテン、*i*so-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、
15 1-ヘキセン、2-ヘキセンなどをあげることができる。

芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンをあげることができる。

また、脂環族炭化水素としては、シクロペンタン、シクロヘキサンなどがあげられる。

- 20 これらは単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。これらの中では、炭素原子数が2~12の炭化水素が好ましい。

工程1では、共役ジエンを含む単量体を重合させ、上述のアルカリ金属触媒由来のアルカリ金属を末端に有する共役ジエン系重合体を製造する。

- 25 共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエ

ン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ヘキサジエンをあげることができ、これらは単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。中でも、入手容易性の観点から、1, 3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

5 工程1では、共役ジエン単独での重合を行ってもよく、共役ジエンと他の単量体とを組み合わせる重合を行ってもよい。

他の単量体としては、芳香族ビニル、ビニルニトリル、不飽和カルボン酸エステルなどがあげられる。

芳香族ビニルとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、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
10 を例示することができる。

ビニルニトリルとしては、アクリロニトリルなどをあげることができる。

不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチルなどをあげることができる。

これらの中では、入手容易性の観点から、スチレンが好ましい。

15

工程1の重合は、共役ジエン単位のビニル結合量を調整する剤、共役ジエン系重合体鎖中での共役ジエン単位と共役ジエン以外の単量体に基づく単量体単位の分布を調整する剤（以下、総称して「調整剤」と記す。）などの存在下で行ってもよい。

20 調整剤としては、エーテル化合物、第三級アミン、ホスフィン化合物などをあげることができる。

エーテル化合物としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサンなど環状エーテル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの脂肪族モノエーテル；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エチルエーテル、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
25

ルジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどの脂肪族ジエーテル；ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテルなどがあげられる。

第三級アミンとしては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、N, N-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリンなどをあげることができる。

また、ホスフィン化合物としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどをあげることができる。

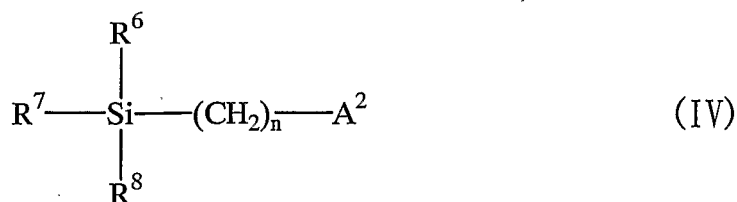
これらは単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

10

工程1の重合温度は、通常30～100℃であり、好ましくは35～65℃であり、重合時間は、通常10分～5時間である。

工程2では、工程1で得られたアルカリ金属を末端に有する共役ジエン系重合体の炭化水素溶液に、式(IV)で表されるケイ素化合物を添加して、共役ジエン系重合体をケイ素化合物で変性する。

15



[式中、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に、炭素原子数が1～4の炭化水素基又は炭素原子数が1～4の炭化水素オキシ基を表し、R⁶、R⁷及びR⁸の少なくとも1つは炭素原子数が1～4の炭化水素オキシ基であり、nは0～10の整数を表し、A²は活性水素を持たない極性官能基を表す。]

20

R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に炭素原子数が1～4の炭化水素基又は炭素原子数が1～4の炭化水素オキシ基を表す。R⁶、R⁷及びR⁸の少なくとも1つは炭

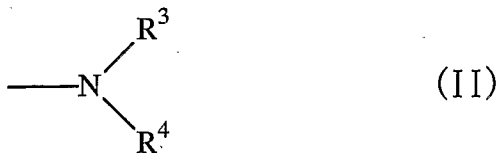
素原子数が1～4の炭化水素オキシ基であり、 R^6 、 R^7 及び R^8 が、全て炭素原子数が1～4の炭化水素オキシ基であることが好ましい。

R^6 、 R^7 及び R^8 の炭素原子数が1～4の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基をあげることができる。これらの炭化水素基としては、メチル基又はエチル基が好ましい。

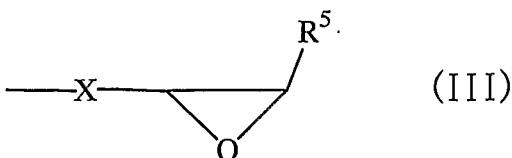
また、 R^1 、 R^2 及び R^3 の炭素原子数が1～4の炭化水素オキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基をあげることができる。これらの炭化水素オキシ基としては、メトキシ基又はエトキシ基が好ましい。

n は0～10の整数を表す。省燃費性を高める観点から、好ましくは3以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは4以下である。

A^2 は活性水素を持たない極性官能基を表し、式(II)で表される基、式(III)で表される基などをあげることができる。



[式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、窒素原子、酸素原子又はケイ素原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の炭化水素基を表し、 R^3 及び R^4 は結合して環構造を形成していてもよい。]



[式中、Xは酸素原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の2価の炭化水素基を表し、R⁵は水素又は炭素原子数が1～6の炭化水素基を表す。]

A²において、式(II)で表される基、式(III)で表される基、R³、R⁴、R⁵およびXの例示は、それぞれ、A¹においての式(II)で表される基、式(III)で表される基、R³、R⁴、R⁵およびXの例示と同じであり、式(II)で表される基、式(III)で表される基、R³、R⁴、R⁵およびXの好ましい基は、それぞれ、A¹においての式(II)で表される基、式(III)で表される基、R³、R⁴、R⁵およびXの好ましい基と同じである。また、A²の好ましい基は、A¹の好ましい基と同じである。

10

式(IV)で表されるケイ素化合物としては、A²が式(II)で表される非環状アミノ基である化合物として、[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、[(3-メチル-3-エチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[(3-メチル-3-エチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]エチルジメトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]エチルジメトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]ジメチルメトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]ジエチルメトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]ジメチルメトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]ジエチルメトキシシラン、[(3-メチル-3-エチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、[(3-メチル-3-エチルアミノ)プロピル]エチルジメトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メチルジエトキシシラン、[3-(ジエチルアミ

25

ノ) プロピル]メチルジエトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]エチ
 ルジエトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]エチルジエトキシシラ
 ン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]ジメチルエトキシシラン、[3-(ジメチ
 ルアミノ)プロピル]ジエチルエトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピ
 5 ル]ジメチルエトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]ジエチルエトキ
 シシラン、[(3-メチル-3-エチルアミノ)プロピル]メチルジエトキシシ
 ラン、[(3-メチル-3-エチルアミノ)プロピル]エチルジエトキシシラン、[
 3-(ジメトキシメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(ジメト
 キシエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(ジメトキシメチルア
 10 ミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[3-(ジメトキシエチルアミノ)プロピ
 ル]トリエトキシシラン、[3-(ジエトキシエチルアミノ)プロピル]トリメトキ
 シシラン、[3-(ジエトキシメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3
 -(ジエトキシエチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[3-(ジエトキ
 シメチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、{3-[ジ(トリメチルシリル
 15)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、{3-[ジ(トリメチルシリル)アミ
 ノ]プロピル}トリエトキシシラン、{3-[ジ(t-ブチルジメチルシリル)ア
 ミノ]プロピル}トリメトキシシラン、{3-[ジ(t-ブチルジメチルシリル)
 アミノ]プロピル}トリエトキシシラン、{3-[ジ(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、{3-[ジ(トリメチルシリル)アミノ]プ
 20 ロピル}メチルジエトキシシラン、{3-[ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミ
 ノ]プロピル}メチルジメトキシシラン、{3-[ジ(t-ブチルジメチルシリル
)アミノ]プロピル}メチルジエトキシシラン、{3-[ジ(トリメチルシリル)
 アミノ]プロピル}ジメチルメトキシシラン、{3-[ジ(トリメチルシリル)ア
 ミノ]プロピル}ジメチルエトキシシラン、{3-[ジ(t-ブチルジメチルシリ
 25 ル)アミノ]プロピル}ジメチルメトキシシラン、{3-[ジ(t-ブチルジメチ

ルシリル) アミノ]プロピル}、[3-(エチルメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(エチルメチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[3-(エチルメチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、[3-(エチルメチルアミノ)プロピル]エチルジメトキシシラン、[3-(エチルメチルアミノ)プロピル]メチルジエトキシシラン、[3-(エチルメチルアミノ)プロピル]エチルジエトキシシランなどをあげることができる。

A²が式(II)で表される非環状アミノ基であるケイ素化合物としては、省燃費性を高める観点から、[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が好ましい。中でも、省燃費性と共に、化合物の入手性と長期保存安定性を両立するという観点からは、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシランが好ましい。

式(IV)で表されるケイ素化合物としては、A²が式(II)で表される環状アミノ基である化合物として、3-モルホリノプロピルトリメトキシシラン、3-モルホリノプロピルトリエトキシシラン、3-モルホリノプロピルメチルジメトキシシラン、3-モルホリノプロピルエチルジメトキシシラン、3-モルホリノプロピルメチルジエトキシシラン、3-モルホリノプロピルエチルジエトキシシラン、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トリエトキシシラン、3-ピペリジノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ピペリジノプロピルエチルジメトキシシラン、3-ピペリジノプロピルメチルジエトキシシラン、3-ピペリジノプロピルエチルジエトキシシラン、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、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トリエトキシシラン、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、3-ヘキサメチレンイミノプロピルエチルジメトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルエチルジエトキシシランなどをあげることができる。

5 A²が式 (II) で表される環状アミノ基であるケイ素化合物としては、省燃費性を高める観点から、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-イミダゾールが好ましい。

10 式 (IV) で表されるケイ素化合物としては、A²が式 (III) で表される基であるケイ素化合物として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン等を例示することができる。

15 A²が式 (III) で表される基であるケイ素化合物としては、省燃費性を高める観点、化合物の入手容易性、長期保存安定性を高める観点からは、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシランが好ましい。

20 工程 2 での式 (IV) で表されるケイ素化合物の添加は、炭化水素溶液を攪拌させた状態で、一時に行う。ケイ素化合物の添加速度は、省燃費性を高める観点（共役ジエン系重合体のピーク L の面積を高くする観点）から、炭化水素溶媒の単位体積及び単位時間あたり、好ましくは 6 ミリモル/秒/m³以上であり、より好ましくは 10 ミリモル/秒/m³以上である。また、操作性を高める観点から、添加速度は、好ましくは 10000 ミリモル/秒/m³以下である。

25 ケイ素化合物の添加量は、工程 1 で用いたアルカリ金属触媒のアルカリ金属 1

モルあたり、省燃費性を高める観点（共役ジエン系重合体のピークLの面積を高くする観点）から、好ましくは0.5モル以上であり、より好ましくは0.8モル以上である。また、製造の際の経済性を高める観点から、好ましくは10モル以下であり、より好ましくは2モル以下である。

- 5 ケイ素化合物は、テトラヒドロフラン、ヘキサンなどのアルカリ金属触媒を失活させない溶媒に溶解させた溶液として、炭化水素溶液に添加してもよい。

ケイ素化合物を添加する前での炭化水素溶液中の共役ジエン系重合体の濃度としては、省燃費性を高める観点（共役ジエン系重合体のピークLの面積を高くする観点）から、好ましくは30重量%以下であり、より好ましくは20重量%以下である。また、生産性を高める観点から、好ましくは5重量%以上であり、より好ましくは10重量%以上である。

ケイ素化合物を添加する際の炭化水素溶液の攪拌速度としては、省燃費性を高める観点（共役ジエン系重合体のピークLの面積を高くする観点）から、好ましくは30rpm以上であり、より好ましくは50rpm以上であり、さらに好ましくは70rpmである。また、経済性を高める観点から、好ましくは400rpm以下であり、より好ましくは300rpm、さらに好ましくは200rpm以下である。また、ケイ素化合物を添加する際の炭化水素溶液の温度としては、通常35～65℃である。

- 20 ケイ素化合物を添加後、炭化水素溶液を、攪拌しておくことが好ましい。攪拌速度としては、通常100rpm以上であり、温度としては、通常35℃以上であり、時間としては、通常1秒～30分である。

また、式(IV)で表されるケイ素化合物を添加する前又は後に、工程1で得られたアルカリ金属を末端に有する共役ジエン系重合体の炭化水素溶液に、下式で

示されるカップリング剤を添加してもよい。



(式中、 R^a はアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基または芳香族炭化水素基を表し、Mはケイ素原子またはスズ原子を表し、Lはハロゲン原子を表し、 a は0～2の整数を表す。)

上記式で示されるカップリング剤としては、四塩化珪素、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、四塩化スズ、メチルトリクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、トリメチルクロロスズ、などをあげることができる。

カップリング剤の添加量は、アルカリ金属触媒のアルカリ金属1モル当たり、共役ジエン系重合体の混練加工性を高める観点から、好ましくは0.03モル以上であり、より好ましくは0.05モル以上である。また、省燃費性を高める観点から、好ましくは0.4モル以下であり、より好ましくは0.3モル以下である。

共役ジエン系重合体は、公知の回収方法、例えば、(1)共役ジエン系重合体の炭化水素溶液に凝固剤を添加する方法、(2)共役ジエン系重合体の炭化水素溶液にスチームを添加する方法によって、工程2の処理後の共役ジエン系重合体の炭化水素溶液から回収することができる。回収した共役ジエン系重合体は、バンドドライヤーや押出型ドライヤーなどの公知の乾燥機で乾燥してもよい。

本発明の共役ジエン系重合体は、他の重合体成分や添加剤などを配合して、共役ジエン系重合体組成物にして用いることができる。

他の重合体成分としては、従来のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム、ブチルゴムなどをあげ

ことができる。また、天然ゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-オクテン共重合体などもあげることができる。これらの重合体成分は、2種以上組み合わせて用いてもよい。

5 添加剤としては、公知のものを用いることができ、硫黄などの加硫剤；チアゾール系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、スルフェンアミド系加硫促進剤などの加硫促進剤；ステアリン酸、酸化亜鉛などの加硫活性化剤；有機過酸化物；シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルクなどの充填剤；シランカップリング剤；伸展油；加工助剤；老化防止剤；滑剤を例示することができる。

10 本発明の共役ジエン系重合体に充填剤を配合した共役ジエン系重合体組成物を用いる場合、充填剤として、シリカを用いることが好ましい。

本発明の共役ジエン系重合体に、他の重合体成分や添加剤などを配合して共役ジエン系重合体組成物を製造する方法としては、公知の方法、例えば、各成分をロールやバンバリーのような公知の混合機で混練する方法を用いることができる。

15 本発明の共役ジエン系重合体にシリカを配合した共役ジエン系重合体組成物とする場合、シリカの配合量は、通常10～150重量部である。また、配合量は、本発明の共役ジエン系重合体の配合量を100重量部として、省燃費性を高める観点から、好ましくは20重量部以上であり、より好ましくは30重量部以上である。また、補強性を高める観点から、好ましくは120重量部以下であり、
20 より好ましくは100重量部以下である。

本発明の共役ジエン系重合体に他の重合体成分を配合する場合、本発明の共役ジエン系重合体の配合量は、省燃費性を高める観点から、重合体成分の総配合量を100重量部として、好ましくは10重量部以上であり、より好ましくは20重量部以上である。

25 本発明の共役ジエン系重合体にシリカ以外の充填剤を配合する場合、シリカ以

外の充填剤の配合量は、充填剤の総配合量を100重量部として、省燃費性を高める観点から、好ましくは50重量部以下であり、より好ましくは30重量部以下である。また、補強性を高める観点から、好ましくは1重量部以上であり、より好ましくは3重量部以上である。

5

本発明の共役ジエン系重合体とシリカとを配合した組成物の製造方法としては、例えば、上述の工程1及び工程2に加え、次の工程3を有する製造方法をあげることができる。

工程3：工程2で得られた共役ジエン系重合体とシリカとを配合する。

10 工程3では、他の重合体成分や他の添加剤などを配合してもよい。工程3での配合方法としては、公知の方法、例えば、各成分をロールやバンバリーのような公知の混合機で混練する方法を用いることができる。

工程3の混練条件としては、加硫剤および加硫促進剤以外の添加剤を配合する場合、混練温度は、通常50～200℃であり、好ましくは80～190℃であり、混練時間は、通常30秒～30分であり、好ましくは1分～30分である。
15 加硫剤、加硫促進剤を配合する場合、混練温度は、通常100℃以下であり、好ましくは室温～80℃である。また、加硫剤、加硫促進剤を配合した組成物は、通常、プレス加硫などの加硫処理を行って用いられる。加硫温度としては、通常120～200℃、好ましくは140～180℃である。

20 工程3において、工程2で得られた共役ジエン系重合体の配合量、シリカの配合量、他の重合体成分を配合の配合量、シリカ以外の充填剤の配合量は、上述した配合量が好ましい。

本発明の共役ジエン系重合体及び共役ジエン系重合体組成物は、省燃費性に優
25 れる。また、加工性、グリップ性、耐磨耗性、強度なども良好である。

本発明の共役ジエン系重合体及び共役ジエン系重合体組成物は、タイヤ、靴底、床材、防振材などに用いられ、特に、タイヤに好適に用いられる。

実施例

5 以下、実施例によって本発明を説明する。

物性測定は次の方法で行った。

1. ムーニー粘度 (ML₁₊₄)

J I S K 6 3 0 0 (1 9 9 4) に従って、100℃にて測定した。

10 2. ビニル含量 (単位: モル%)

赤外分光分析法により、ビニル基の吸収ピークである910 cm⁻¹付近の吸収強度より求めた。

3. スチレン単位の含量 (単位: 重量%)

15 J I S K 6 3 8 3 (1 9 9 5) に従って、屈折率から求めた。

4. 分子量分布曲線

ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法を用いて、下記の条件(1)~(8)により測定を行った。

20 (1)装置: 東ソー製HLC-8020

(2)分離カラム: 東ソー製GMH-XL (2本直列)

(3)測定温度: 40℃

(4)キャリア: テトラヒドロフラン

(5)流量: 0.6 mL/分

25 (6)注入量: 5 μL

(7) 検出器：示差屈折

(8) 分子量標準：標準ポリスチレン

5. 省燃費性

- 5 粘弾性測定装置（東洋精機製）を使用し、歪み1%及び周波数10Hzの条件下で、温度70℃の損失正接（ $\tan \delta$ (70℃)）を測定した。この値が小さいほど、省燃費性に優れる。

実施例1

- 10 内容積20リットルのステンレス製重合反応器を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換した後、ヘキサン（比重0.68g/cm³）10.2kg、1,3-ブタジエン608g、スチレン192g、テトラヒドロフラン6.1ml、エチレングリコールジエチルエーテル5.0mlを投入した。次に、n-ブチルリチウム13.8mmolをn-ヘキサン溶液として投入し、重合反応器内の温度を65℃に
15 調整し、1,3-ブタジエンとスチレンとを重合反応器に供給して、3時間重合を行い、重合体溶液を得た。3時間の重合での1,3-ブタジエンの供給量は912g、スチレンの供給量は288gであった。

- 得られた重合体溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、[3-（ジエチルア
20 ミノ）プロピル]トリメトキシシラン11.3mmolを、重合体溶液に1秒で添加し、重合体溶液を60分間攪拌し、次に、重合体溶液にメタノール10mlを加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

- 重合体溶液に2-ターシャリーブチル-6-（3-ターシャリーブチル-2-
25 ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート（住友化

学製、商品名：スミライザーGM) 8 g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-
ラウリルプロピオネート) (住友化学製、商品名：スミライザーTP-D) 4 g
を加え、次に、重合体溶液を、常温、24時間で蒸発させ、更に55℃で12時
間減圧乾燥し、重合体を得た。重合体の物性測定結果を表1に示す。

5

得られた重合体100重量部、シリカ(デグッサ社製、商品名：ウルトラシル
VN3-G) 78.4重量部、シランカップリング剤(デグッサ社製、商品名：
Si69) 6.4重量部、カーボン6.4重量部、伸展油(共同石油社製、商品
名：X-140) 47.6重量部、老化防止剤(住友化学社製、商品名：アンチ
10 ゲン3C) 1.5重量部、ステアリン酸2重量部、亜鉛華2重量部、加硫促進剤
(住友化学社製、商品名：ソクシノールCZ) 1重量部、加硫促進剤(住友化学
社製、商品名：ソクシノールD) 1重量部、ワックス(大内新興化学工業社製、
商品名：サンノックN) 1.5重量部、硫黄1.4重量部を、ラボプラストミル
にて混練し、得られた混練物を6インチロールで、シートに成形した。シートを
15 160℃で45分加熱して加硫させ、加硫されたシートの省燃費性を評価した。
評価結果を表1に示す。

比較例1

n-ブチルリチウム20.7mmolをn-ヘキサン溶液として投入して重合
20 を開始したこと、及び、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラ
ン18.2mmolを、ヘキサン50mlの溶液として、重合体溶液に10分間
かけて添加したこと以外は、実施例1と同様に行った。得られた重合体の物性測
定結果及び加硫されたシートの省燃費性評価結果を表1に示す。

表 1

		実施例 1	比較例 1
製造			
式(IV)のケイ素化合物の 添加時間		1 秒	1 0 分
式(IV)のケイ素化合物の 添加速度	mmol/秒/m ³	750	2.0
物性			
ムーニー粘度	—	78	34
ビニル含量	%	58	59
スチレン単位の含量	重量%	25	25
分子量分布曲線			
低分子量側ピークの ピーク面積	%	79	33
省燃費性 tan δ (70°C)	%	0.121	0.133

実施例 2

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換した後、ヘキサン（比重 0.68 g/cm^3 ）10.2 kg、1,3-ブタジエン 608 g、スチレン 192 g、テトラヒドロフラン 6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を投入した。次に、*n*-ブチルリチウム 16.7 mmol を *n*-ヘキサン溶液として投入し、重合反応器内の温度を 65°C に調整し、1,3-ブタジエンとスチレンとを重合反応器に供給して、3 時間重合を行い、重合体溶液を得た。3 時間の重合での 1,3-ブタジエンの供給量は 912 g、スチレンの供給量は 288 g であった。

得られた重合体溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 14.3 mmol を、重合体溶液に 1 秒で添加し、重合体溶液を 60 分間攪拌し、次に、重合体溶液にメタノール 10 ml を加えて、更に重合体溶液を 5 分間攪拌した。

重合体溶液に 2-ターシャリーブチル-6-(3-ターシャリーブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（住友化学製、商品名：スミライザー GM）8 g、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルプロピオネート）（住友化学製、商品名：スミライザー TP-D）4 g を加え、次に、重合体溶液を、常温、24 時間で蒸発させ、更に 55°C で 12 時間減圧乾燥し、重合体を得た。重合体の物性測定結果を表 2 に示す。

得られた重合体 100 重量部、シリカ（デグッサ社製、商品名：ウルトラシル VN3-G）78.4 重量部、シランカップリング剤（デグッサ社製、商品名：Si69）6.4 重量部、カーボン 6.4 重量部、伸展油（共同石油社製、商品

名：X-140) 47.6重量部、老化防止剤（住友化学社製、商品名：アンチゲン3C) 1.5重量部、ステアリン酸2重量部、亜鉛華2重量部、加硫促進剤（住友化学社製、商品名：ソクシノールCZ) 1重量部、加硫促進剤（住友化学社製、商品名：ソクシノールD) 1重量部、ワックス（大内新興化学工業社製、商品名：サンノックN) 1.5重量部、硫黄1.4重量部を、ラボプラストミルにて混練し、得られた混練物を6インチロールで、シートに成形した。シートを160℃で45分加熱して加硫させ、加硫されたシートの省燃費性を評価した。評価結果を表2に示す。

10 比較例2

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを、テトラヒドロフラン50m1の溶液として、重合体溶液に10分間かけて添加したこと以外は、実施例2と同様に行った。得られた重合体の物性測定結果及び加硫されたシートの省燃費性評価結果を表2に示す。

表 2

		実施例 2	比較例 2
製造			
式(IV)のケイ素化合物の 添加時間		1 秒	1 0 分
式(IV)のケイ素化合物の 添加速度	mmol/秒/m ³	950	1.6
物性			
ムーニー粘度	—	59	75
ビニル含量	%	60	60
スチレン単位の含量	重量%	25	25
分子量分布曲線			
低分子量側ピークの ピーク面積	%	52	29
省燃費性 tan δ (70°C)	%	0.141	0.147

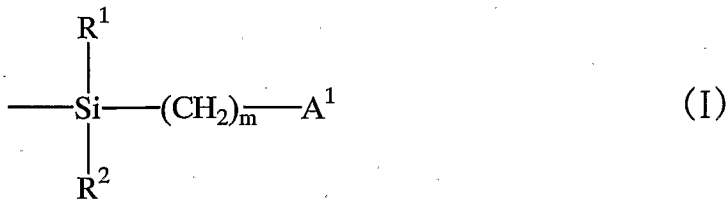
産業上の利用可能性

本発明によれば、充填剤を配合、特にシリカを配合した場合、省燃費性に優れた重合体組成物を得ることができる共役ジエン系重合体、共役ジエン系重合体の製造方法、共役ジエン系重合体とシリカとを配合してなる重合体組成物、及び、

- 5 重合体組成物の製造方法が提供される。

請求の範囲

1. 共役ジエンに基づく単量体単位と下式 (I) で表される基を有する共役ジエン系重合体であって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によつて得られる分子量分布曲線の全面積を100%として、最も低分子量側の分子量ピークのピーク面積が50%以上である共役ジエン系重合体。

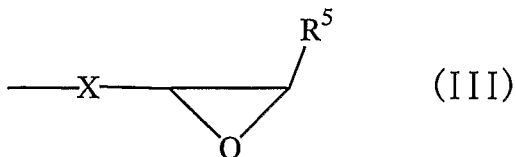


[式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に炭化水素基、炭化水素オキシ基又は水酸基を表し、 m は0~10の整数を表し、 A^1 は活性水素を持たない極性官能基を表す。]

2. 式 (I) の A^1 が、下式 (II) 又は (III) で表される基である請求項1に記載の共役ジエン系重合体。



[式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、窒素原子、酸素原子又はケイ素原子を有していてもよい炭素原子数が1~6の炭化水素基を表し、 R^3 及び R^4 は結合して環構造を形成していてもよい。]



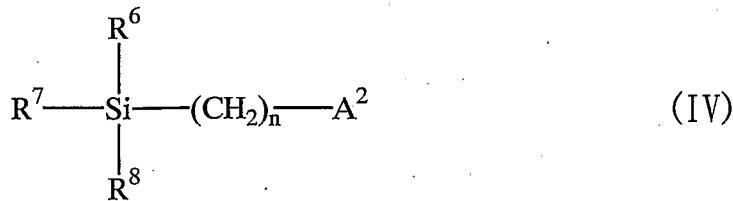
[式中、 X は酸素原子を有していてもよい炭素原子数が1~6の2価の炭化水素基を表し、 R^5 は水素又は炭素原子数が1~6の炭化水素基を表す。]

3. 式 (I) の R^1 及び R^2 が炭化水素オキシ基である請求項 1 又は 2 に記載の共役ジエン系重合体。

4. 工程 1 及び 2 を有する共役ジエン系重合体の製造方法。

工程 1 : アルカリ金属触媒の存在下、炭化水素溶媒中で、共役ジエンを含む
5 単量体を重合させ、該触媒由来のアルカリ金属を末端に有する共役ジエン系
重合体を得る、及び、

工程 2 : 該共役ジエン系重合体の炭化水素溶液に、下式 (IV) で表されるケイ素化合物を一時に添加して、該共役ジエン系重合体を該ケイ素化合物で変性する。



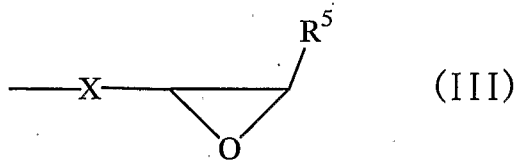
10 [式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立に、炭素原子数が 1 ~ 4 の炭化水素基又は炭素原子数が 1 ~ 4 の炭化水素オキシ基を表し、 R^6 、 R^7 及び R^8 の少なくとも 1 つは炭素原子数が 1 ~ 4 の炭化水素オキシ基であり、 n は 0 ~ 10 の整数を表し、 A^2 は活性水素を持たない極性官能基を表す。]

15 5. 工程 2 において、式 (IV) で表されるケイ素化合物の添加量が、工程 1 で用いたアルカリ金属触媒のアルカリ金属 1 モルあたり 0.1 ~ 10 モルであり、式 (IV) で表されるケイ素化合物の添加速度が、炭化水素溶液の単位体積及び単位時間あたり 6 ミリモル/秒/ m^3 以上である請求項 1 に記載の方法。

20 6. 式 (IV) の A^2 が、下式 (II) 又は (III) で表される基である請求項 4 又は 5 に記載の方法。



[式中、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、窒素原子、酸素原子又はケイ素原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の炭化水素基を表し、R³及びR⁴は結合して環構造を形成していてもよい。]



5

[式中、Xは酸素原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の2価の炭化水素基を表し、R⁵は水素又は炭素原子数が1～6の炭化水素基を表す。]

7. 式 (IV) のR⁶、R⁷及びR⁸が全て、炭素原子数が1～4の炭化水素オキシ基である請求項4～6のいずれかに記載の方法。
- 10 8. 請求項4～7のいずれかに記載の製造方法により得られる共役ジエン系重合体。
9. 請求項1～3のいずれかに記載の共役ジエン系重合体とシリカとを含む共役ジエン系重合体組成物。
- 10 10. 共役ジエン系重合体の配合量100重量部あたり、シリカの配合量が10
- 15 ～150重量部である請求項9記載の共役ジエン系重合体組成物。
11. 工程1、2及び3を有する共役ジエン系重合体組成物の製造方法。

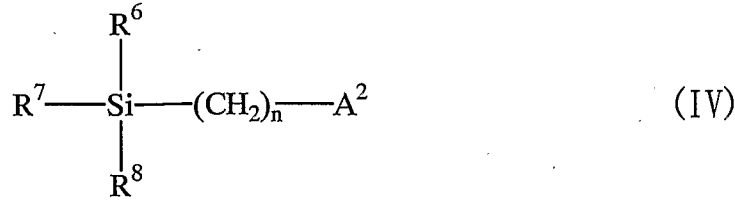
工程1：アルカリ金属触媒の存在下、炭化水素溶媒中で、共役ジエンを含む単量体を重合させ、該触媒由来のアルカリ金属を末端に有する共役ジエン系重合体を得る、

20

工程2：該共役ジエン系重合体の炭化水素溶液に、下式 (IV) で表されるケイ素化合物を一時に添加して、該共役ジエン系重合体を該ケイ素化合物で変

性する、及び、

工程 3 : 工程 2 で得られた共役ジエン系重合体とシリカとを配合する。



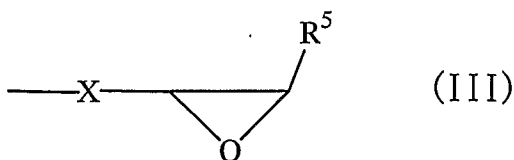
[式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立に、炭素原子数が1~4の炭化水素基又は炭素原子数が1~4の炭化水素オキシ基を表し、 R^6 、 R^7 及び R^8 の少なくとも1つは炭素原子数が1~4の炭化水素オキシ基であり、 n は0~10の整数を表し、 A^2 は活性水素を持たない極性官能基を表す。]

1 2. 工程 2 において、式 (IV) で表されるケイ素化合物の添加量が、工程 1 で用いたアルカリ金属触媒のアルカリ金属 1 モルあたり 0. 1~1 0 モルであり、式 (IV) で表されるケイ素化合物の添加速度が、炭化水素溶液の単位体積及び単位時間あたり 6 ミリモル/秒/ m^3 以上である請求項 1 1 に記載の方法。

1 3. 式 (IV) の A^2 が、下式 (II) 又は (III) で表される基である請求項 1 1 又は 1 2 に記載の方法。



[式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、窒素原子、酸素原子又はケイ素原子を有していてもよい炭素原子数が1~6の炭化水素基を表し、 R^3 及び R^4 は結合して環構造を形成していてもよい。]



[式中、Xは酸素原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の2価の炭化水素基を表し、R⁵は水素又は炭素原子数が1～6の炭化水素基を表す。]

14. 式(IV)のR⁶、R⁷及びR⁸が全て、炭素原子数が1～4の炭化水素オキシ基である請求項11～13のいずれかに記載の方法。
- 5 15. 工程3において、工程2で得られた共役ジエン系重合体100重量部あたり、シリカを10～150重量部配合する請求項11～14のいずれかに記載の方法。

図1

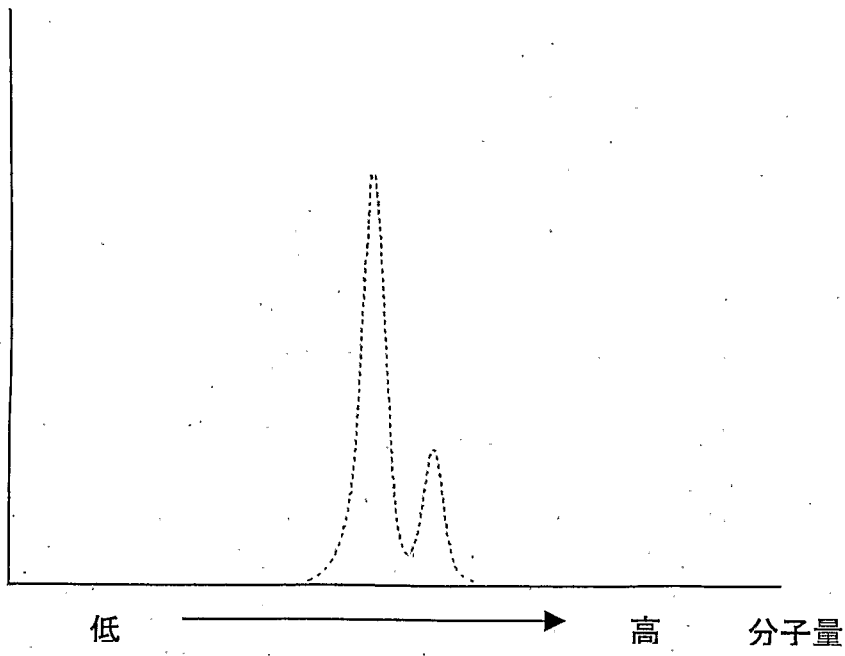


图 2

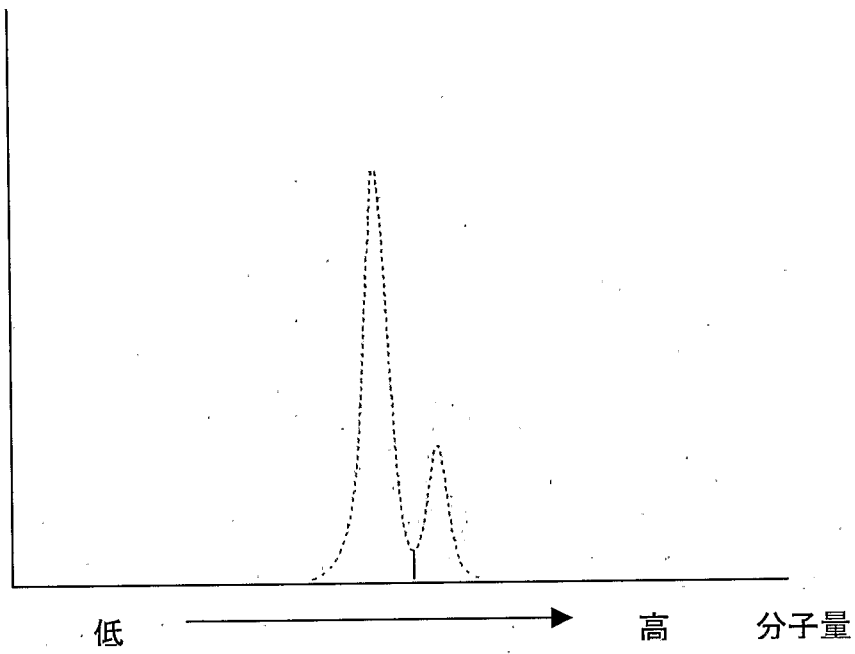
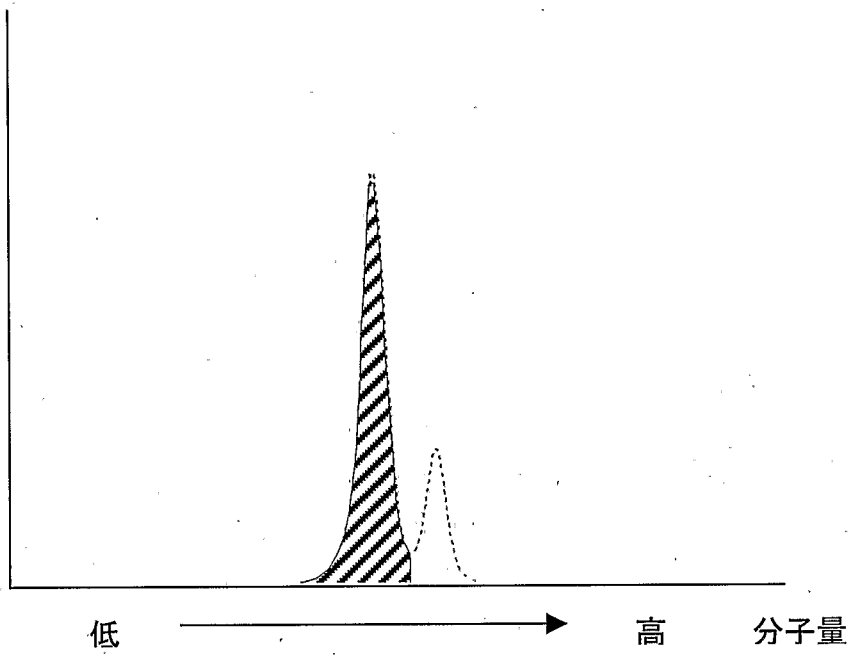


图 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/318797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F36/14(2006.01) i, C08C19/42(2006.01) i, C08K3/36(2006.01) i, C08L15/00(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)

C08C19/42, C08F6/00-246/00

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 63-186748 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 August, 1988 (02.08.88), Claims; page 4, lower right column, line 19 to page 5, upper left column, line 14; examples & US 4957976 A & US 5015692 A & EP 270071 A2 & DE 3789203 A1 & CA 1310787 A	1-15
X	JP 2005-290355 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 October, 2005 (20.10.05), Claims; Par. No. [0031]; examples & FA 2867477 A1 & US 2005/0203251 A1 & DE 102004060205 A1 & CN 1667006 A & KR 2005091988 A	1-15

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
05 October, 2006 (05.10.06)

Date of mailing of the international search report
17 October, 2006 (17.10.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/318797

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-158834 A (Bridgestone Corp.), 12 June, 2001 (12.06.01), Claims; examples (Family: none)	1-15
X	JP 9-87426 A (Bridgestone Corp.), 31 March, 1997 (31.03.97), Claims; examples & EP 767179 A2 & US 6117927 A & DE 69613527 A1 & ES 2158205 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08F36/14(2006.01)i, C08C19/42(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08C19/42, C08F6/00-246/00

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
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年
 日本国登録実用新案公報 1994-2006年

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)

C. 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 請求の範囲の番号
X	JP 63-186748 A (住友化学工業株式会社) 1988.08.02, 特許請求の範囲, 4頁右下欄19行-5頁左上欄14行, 実施例 & US 4957976 A & US 5015692 A & EP 270071 A2 & DE 3789203 A1 & CA 1310787 A	1-15
X	JP 2005-290355 A (住友化学株式会社) 2005.10.20, 特許請求の範囲, 【0031】, 実施例 & FA 2867477 A1 & US 2005/0203251 A1 & DE 102004060205 A1 & CN 1667006 A & KR 2005091988 A	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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	

国際調査を完了した日 05.10.2006	国際調査報告の発送日 17.10.2006
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小出 直也 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	9 6 4 0
---	--	-----	---------

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 請求の範囲の番号
X	JP 2001-158834 A (株式会社ブリヂストン) 2001.06.12, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-15
X	JP 9-87426 A (株式会社ブリヂストン) 1997.03.31, 特許請求の範囲, 実施例 & EP 767179 A2 & US 6117927 A & DE 69613527 A1 & ES 2158205 A	1-15