

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-10135

(P2015-10135A)

(43) 公開日 平成27年1月19日(2015.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 15/00 (2006.01)	CO8L 15/00	4J002
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	4J100
CO8F 8/42 (2006.01)	CO8F 8/42	
CO8F 236/04 (2006.01)	CO8F 236/04	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-135348 (P2013-135348)	(71) 出願人	000183233 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(22) 出願日	平成25年6月27日 (2013.6.27)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者	本田 慎一郎 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内
		(72) 発明者	井本 洋二 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内
		(72) 発明者	西岡 和幸 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 AC111 DJ016 GN01
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サイドウォール用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】低燃費性、耐屈曲亀裂性及び操縦安定性をバランス良く改善できるサイドウォール用ゴム組成物、及びそれを用いて作製したサイドウォールを有する空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】ゴム成分及びシリカを含有し、前記ゴム成分100質量%中、特定の単量体単位を有し、かつ末端が特定の化合物で変性された共役ジエン系重合体の含有量が5質量%以上であり、前記ゴム成分100質量部に対する前記シリカの含有量が5～150質量部であるサイドウォール用ゴム組成物に関する。

【選択図】なし

単量体単位の総量を100質量%として、0.01~20質量%である請求項1~3のいずれかに記載のサイドウォール用ゴム組成物。

【請求項5】

前記共役ジエン系重合体のビニル結合量が、共役ジエンに基づく単量体単位の含有量を100モル%として、20モル%以上70モル%以下である請求項1~4のいずれかに記載のサイドウォール用ゴム組成物。

【請求項6】

請求項1~5のいずれかに記載のサイドウォール用ゴム組成物を用いて作製したサイドウォールを有する空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、サイドウォール用ゴム組成物及びそれを用いて作製したサイドウォールを有する空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、タイヤの転がり抵抗を低減（転がり抵抗特性を向上）させることにより自動車の低燃費化が行なわれている。例えば、タイヤのトレッドを2層構造（内面層（ベーストレッド）及び表面層（キャップトレッド））とし、ベーストレッドに、優れた低発熱性（低燃費性）を有するゴム組成物が使用されている。しかし、近年、低燃費化への要求が更に強くなり、タイヤにおける占有比率の高いトレッドだけでなく、トレッド以外の部材（例えばサイドウォール）に対しても、より優れた低燃費性が要求されている。

20

【0003】

サイドウォール用ゴム組成物においては、キャップトレッド用ゴム組成物と異なり、従来から粒子径の大きいカーボンブラックが使用されており、カーボンブラックをシリカに変更しても低燃費性の向上効果はそれほど大きくない。また、低燃費性の向上のためにフィラーの配合量を減らすと、強度が低下して耐屈曲亀裂性が悪化したり、硬度が低下して操縦安定性が悪化するおそれがある。したがって、低燃費性、耐屈曲亀裂性及び操縦安定性をバランス良く改善する方法が望まれている。

【0004】

特許文献1には、粒子径の異なるシリカを配合し、低燃費性を向上できるゴム組成物が開示されている。また、特許文献2~5には、インデン系樹脂などのレジン（樹脂）を用いてグリップ性能などを改善することが提案されている。しかし、これらのゴム組成物では、低燃費性、耐屈曲亀裂性及び操縦安定性をバランス良く改善する点について、未だ改善する余地がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-101127号公報

【特許文献2】特開2006-124601号公報

【特許文献3】特開2004-137463号公報

【特許文献4】特開2009-7454号公報

【特許文献5】特開2001-240704号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、前記課題を解決し、低燃費性、耐屈曲亀裂性及び操縦安定性をバランス良く改善できるサイドウォール用ゴム組成物、及びそれを用いて作製したサイドウォールを有する空気入りタイヤを提供することを目的とする。

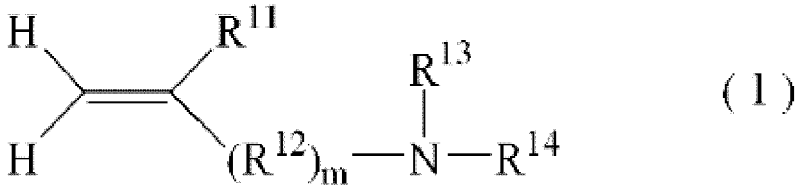
【課題を解決するための手段】

50

【0007】

本発明は、ゴム成分及びシリカを含有し、前記ゴム成分100質量%中、共役ジエンに基づく構成単位及び下記式(1)で表される化合物に基づく構成単位を有する共役ジエン系重合体の一端に下記式(2)で表される化合物を反応させて得られる共役ジエン系重合体の含有量が5質量%以上であり、前記ゴム成分100質量部に対する前記シリカの含有量が5~150質量部であるサイドウォール用ゴム組成物に関する。

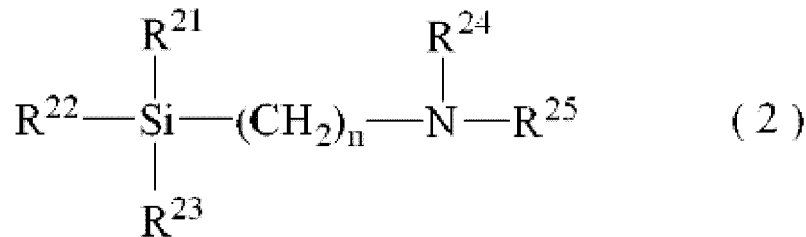
【化1】



10

(式中、 R^{11} は水素原子又は炭素原子数1~5のヒドロカルビル基を表し、 m は0又は1であり、 R^{12} はヒドロカルビレン基を表し、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ、ヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基、あるいは、 R^{13} と R^{14} とが結合して、窒素原子及び/又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基、又は、 R^{13} と R^{14} は1つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する基を表す。)

【化2】



20

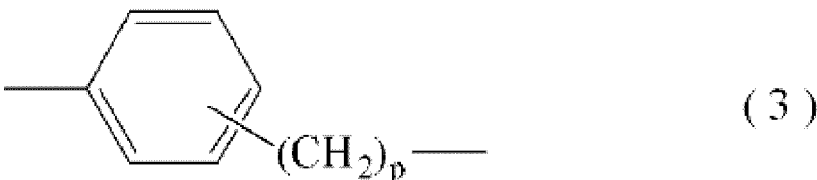
(式中、 n は1~10の整数を表し、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ、ヒドロカルビル基又はヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基であり、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ、水素原子、窒素原子及び/又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビル基、あるいは、 R^{24} と R^{25} とが結合して、窒素原子及び/又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基、又は、 R^{24} と R^{25} は1つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する基を表す。)

30

【0008】

前記式(1)において、 R^{11} が水素原子であり、 m が1であり、 R^{12} が下記式(3)で表される基であることが好ましい。

【化3】



40

(式中、 $(\text{CH}_2)_p$ はベンゼン環上の置換基であり、 p は0~5の整数を表し、 p が1~5の整数である場合、 $(\text{CH}_2)_p$ が式(1)の窒素原子と結合する。)

【0009】

前記式(2)において、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} がヒドロカルビルオキシ基であり、 R^{24} 及び R^{25} がヒドロカルビル基であることが好ましい。

【0010】

前記式(1)で表される化合物に基づく単量体単位の含有量が、共役ジエン系重合体中の単量体単位の総量を100質量%として、0.01~20質量%であることが好ましい。

【0011】

前記共役ジエン系重合体のビニル結合量が、共役ジエンに基づく単量体単位の含有量を1

50

00モル%として、20モル%以上70モル%以下であることが好ましい。

【0012】

本発明はまた、前記サイドウォール用ゴム組成物を用いて作製したサイドウォールを有する空気入りタイヤに関する。

【発明の効果】

【0013】

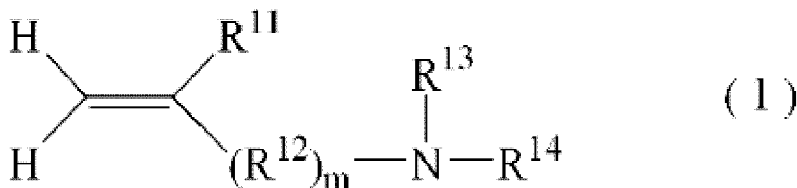
本発明によれば、特定の単量体単位を有し、かつ末端が特定の化合物で変性された共役ジエン系重合体と、シリカとを配合したゴム組成物であるので、低燃費性、耐屈曲亀裂性及び操縦安定性がバランス良く改善された空気入りタイヤを提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

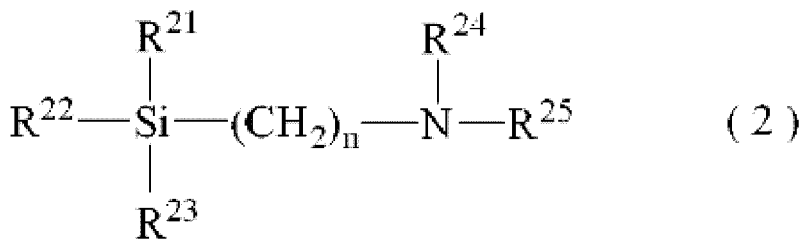
本発明に係る共役ジエン系重合体は、共役ジエンに基づく単量体単位と下記式(1)で表される単量体に基づく単量体単位とを有する共役ジエン系重合体の一端に下記式(2)で表される化合物を反応させて得られる。

【化4】



(式中、 R^{11} は水素原子又は炭素原子数1~5のヒドロカルビル基を表し、 m は0又は1であり、 R^{12} はヒドロカルビレン基を表し、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ、ヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基、あるいは、 R^{13} と R^{14} とが結合して、窒素原子及び/又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基、又は、 R^{13} と R^{14} は1つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する基を表す。)

【化5】



(式中、 n は1~10の整数を表し、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ、ヒドロカルビル基又はヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基であり、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ、水素原子、窒素原子及び/又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビル基、あるいは、 R^{24} と R^{25} とが結合して、窒素原子及び/又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基、又は、 R^{24} と R^{25} は1つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する基を表す。)

【0015】

本明細書では、ヒドロカルビル基は炭化水素残基を表す。ヒドロカルビルオキシ基は、ヒドロキシル基の水素原子がヒドロカルビル基で置換されている基を表す。ヒドロカルビレン基は、2価の炭化水素残基を表す。また、X原子を有するヒドロカルビル基とは、ヒドロカルビル基の水素原子及び/又は炭素原子がX原子に置き換わった構造を有する基を表し、X原子を有するヒドロカルビレン基とは、ヒドロカルビレン基の水素原子及び/又は炭素原子がX原子に置き換わった構造を有する基を表す。例えば、窒素原子を有する基としては、CHがNに置き換わった構造を有する基をあげることができる。また、酸素原子を有する基としては、 CH_2 がOに置き換わった構造を有する基、水素原子2つが、Oに置き換わった構造を有する基をあげることができる。

【0016】

10

20

30

40

50

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ることができ、これらは1種以上用いられる。共役ジエンとして好ましくは、1,3-ブタジエン、イソプレンである。

【0017】

R¹¹は水素原子又は炭素原子数が1~5のヒドロカルビル基を表す。

【0018】

R¹¹のヒドロカルビル基としては、アルキル基、アルケニル基などをあげることができる。アルキル基としては、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、tert-ブチル基などをあげることができ、好ましくはメチル基である。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、1-メチルエテニル基などをあげることができ、好ましくはビニル基である。

10

【0019】

R¹¹として、好ましくは、水素原子、メチル基、ビニル基である。

【0020】

R¹²のヒドロカルビレン基としては、アルキレン基、アリレン基、アリレン基とアルキレン基とが結合した基などをあげることができる。

【0021】

アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基などをあげることができる。好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。

20

【0022】

アリレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基などをあげることができる。好ましくはフェニレン基である。

【0023】

アリレン基とアルキレン基とが結合した基としては、フェニレン基とアルキレン基とが結合した基、ナフチレン基とアルキレン基とが結合した基、ビフェニレン基とアルキレン基とが結合した基をあげることができる。好ましくは、フェニレン基とアルキレン基とが結合した基である。

【0024】

また、アリレン基とアルキレン基とが結合した基としては、式(1)のR¹¹が結合している炭素原子に、当該基のアリレン基の炭素原子が結合していることが好ましい。

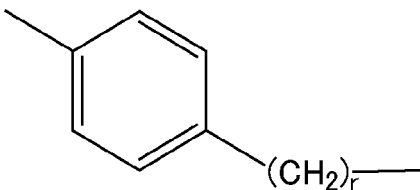
30

【0025】

フェニレン基とアルキレン基とが結合した基(フェニレン-アルキレン基)では、水素原子が除かれたベンゼン環上の炭素原子の位置と、アルキレン基が結合するベンゼン環上の炭素原子の位置とによって、パラ-フェニレン-アルキレン基(例えば、下記式(a)で表される基。)、メタ-フェニレン-アルキレン基(例えば、下記式(b)で表される基。)、オルト-フェニレン-アルキレン基(例えば、下記式(c)で表される基。)をあげることができる。

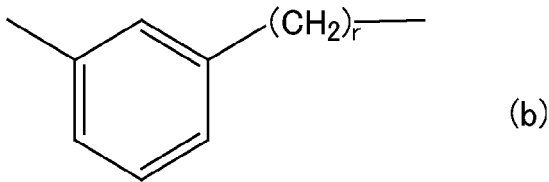
【0026】

【化6】

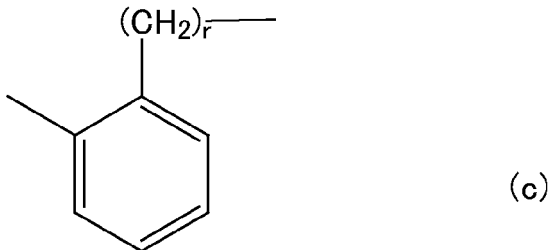


40

【化 7】



【化 8】



10

(式中、 r は 1 ~ 5 の整数を表す。)

【0027】

アリレン基とアルキレン基とが結合した基としては、好ましくは、フェニレン基とアルキレン基とが結合した基(フェニレン-アルキレン基)であり、より好ましくは、上記式(a)で表される基、上記式(b)で表される基、上記式(c)で表される基であり、更に好ましくは、上記式(a)で表される基、上記式(b)で表される基であり、特に好ましくは、パラ-フェニレン-メチレン基($r = 1$ である式(a)で表される基)、メタ-フェニレン-メチレン基($r = 1$ である式(b)で表される基)、パラ-フェニレン-エチレン基($r = 2$ である式(a)で表される基)、メタ-フェニレン-エチレン基($r = 2$ である式(b)で表される基)である。

20

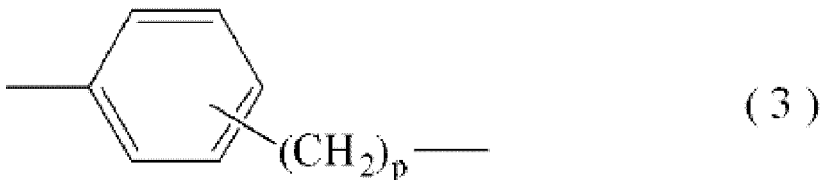
【0028】

R^{11} が水素原子又はアルキル基である場合、好ましくは、 $m = 1$ である。また、 R^{12} のヒドロカルビレン基としては、好ましくは、下記式(3)で表される基であり、より好ましくは、下記式(3a)で表される基又は下記式(3b)で表される基である。また、式中、 p は 0 ~ 5 であり、好ましくは 0 ~ 2 である。

30

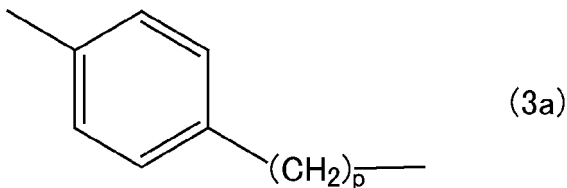
【0029】

【化 9】



(式中、 $(CH_2)_p$ はベンゼン環上の置換基であり、 p は 0 ~ 5 の整数を表し、 p が 1 ~ 5 の整数である場合、 $(CH_2)_p$ が式(1)の窒素原子と結合する。)

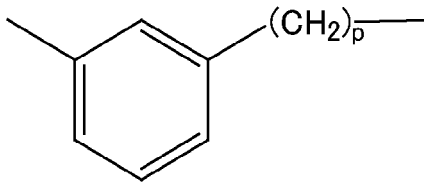
【化 10】



40

(式中、 p は 0 ~ 5 の整数を表し、 p が 1 ~ 5 の整数である場合、 $(CH_2)_p$ が式(1)の窒素原子と結合する。)

【化 1 1】



(3b)

(式中、 p は 0 ~ 5 の整数を表し、 p が 1 ~ 5 の整数である場合、 $(\text{CH}_2)_p$ が式 (1) の窒素原子と結合する。)

【0030】

R^{11} がアルケニル基であり、 $m = 1$ である場合、 R^{12} のヒドロカルビレン基としては、好ましくは、アルキレン基であり、より好ましくはメチレン基、又は、エチレン基である。

10

【0031】

R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ、ヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基、あるいは、 R^{13} と R^{14} とが結合して、窒素原子及び / 又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基、又は、 R^{13} と R^{14} は 1 つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する基を表す。

【0032】

R^{13} 及び R^{14} のヒドロカルビル基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基をあげることができる。アルキル基としては、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、*tert*-ブチル基をあげることができる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、1-メチルエテニル基をあげることができる。アルキニル基としては、エチニル基、プロパギル基をあげることができる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基をあげることができる。アラルキル基としては、ベンジル基をあげることができる。

20

【0033】

R^{13} 及び R^{14} のヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは 1 ~ 10 であり、より好ましくは 1 ~ 4 である。

【0034】

R^{13} 及び R^{14} のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基、アルケニル基であり、より好ましくは、炭素原子数が 1 ~ 4 の直鎖アルキル基、炭素原子数 2 ~ 4 のアルケニル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、アリル基である。

30

【0035】

R^{13} 及び R^{14} のトリヒドロカルビルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリスプロピルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基をあげることができる。

【0036】

R^{13} 及び R^{14} のトリヒドロカルビルシリル基としては、好ましくは、炭素原子数が 3 ~ 9 のトリアルキルシリル基であり、より好ましくは、ケイ素原子に結合したアルキル基が炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基であるトリアルキルシリル基である。

40

【0037】

R^{13} と R^{14} が結合した窒素原子及び / 又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基としては、ヒドロカルビレン基、窒素原子を有するヒドロカルビレン基、酸素原子を有するヒドロカルビレン基などをあげることができる。ヒドロカルビレン基としては、エチレン基、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をあげることができる。窒素原子を有するヒドロカルビレン基としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ で表される基、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}=\text{CH}-$ で表される基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基をあげることができる。酸素原子を有するヒドロカルビレン基としては、

50

- CH₂CH₂-O-CH₂CH₂- で表される基をあげることができる。

【0038】

R¹³とR¹⁴が結合した基の炭素原子数は、好ましくは2~20であり、より好ましくは2~7であり、更に好ましくは4~6である。

【0039】

R¹³とR¹⁴が結合した窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基としては、好ましくはヒドロカルビレン基であり、より好ましくはアルキレン基であり、更に好ましくはポリメチレン基である。

【0040】

R¹³及びR¹⁴が窒素原子に二重結合で結合する1つの基としては、エチリデン基、プロピリデン基、ブチリデン基、1-メチルエチリデン基、1-メチルプロピリデン基、1,3-ジメチルブチリデン基などのヒドロカルビリデン基をあげることができる。

10

【0041】

R¹³及びR¹⁴が窒素原子に二重結合で結合する1つの基の炭素原子数は、好ましくは2~20であり、より好ましくは2~6である。

【0042】

R¹³及びR¹⁴としては、好ましくは、ヒドロカルビル基、トリヒドロカルビルシリル基、R¹³とR¹⁴が結合したヒドロカルビレン基であり、より好ましくは、R¹³とR¹⁴が結合した炭素原子数4~6のポリメチレン基である。

【0043】

式(1)で表される化合物としては、R¹¹が水素原子であり、m=1である次の化合物をあげることができる。

20

【0044】

R¹²が式(3)で表される基であり、p=0である化合物：

4-N,N-ジメチルアミノスチレン、

3-N,N-ジメチルアミノスチレン、

4-N,N-ジエチルアミノスチレン、

3-N,N-ジエチルアミノスチレン、

4-N,N-ジ-n-プロピルアミノスチレン、

3-N,N-ジ-n-プロピルアミノスチレン、

4-N,N-ジ-n-ブチルアミノスチレン、

3-N,N-ジ-n-ブチルアミノスチレン、

4-N,N-ジアリルアミノスチレン、

3-N,N-ジアリルアミノスチレン、

4-N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノスチレン、

3-N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノスチレン、

4-N,N-ビス(tert-ブチルジメチルシリル)アミノスチレン、

3-N,N-ビス(tert-ブチルジメチルシリル)アミノスチレン、

4-アジリジニルスチレン、

3-アジリジニルスチレン、

4-ピロリジニルスチレン、

3-ピロリジニルスチレン、

4-ピペリジニルスチレン、

3-ピペリジニルスチレン、

4-ヘキサメチレンイミノスチレン、

3-ヘキサメチレンイミノスチレン。

【0045】

R¹²が式(3)で表される基であり、p=1である化合物：

4-N,N-ジメチルアミノメチルスチレン、

3-N,N-ジメチルアミノメチルスチレン、

30

40

50

- 4 - N , N - ジエチルアミノメチルスチレン、
 3 - N , N - ジエチルアミノメチルスチレン、
 4 - N , N - ジ - n - プロピルアミノメチルスチレン、
 3 - N , N - ジ - n - プロピルアミノメチルスチレン、
 4 - N , N - ジ - n - ブチルアミノメチルスチレン、
 3 - N , N - ジ - n - ブチルアミノメチルスチレン、
 4 - N , N - ジアリルアミノメチルスチレン、
 3 - N , N - ジアリルアミノメチルスチレン、
 4 - N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノメチルスチレン、
 3 - N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノメチルスチレン、 10
 4 - N , N - ビス (tert - ブチルジメチルシリル) アミノメチルスチレン、
 3 - N , N - ビス (tert - ブチルジメチルシリル) アミノメチルスチレン、
 4 - アジリジニルメチルスチレン、
 3 - アジリジニルメチルスチレン、
 4 - ピロリジニルメチルスチレン、
 3 - ピロリジニルメチルスチレン、
 4 - ピペリジニルメチルスチレン、
 3 - ピペリジニルメチルスチレン、
 4 - ヘキサメチレンイミノメチルスチレン、
 3 - ヘキサメチレンイミノメチルスチレン。 20

【 0 0 4 6 】

R^{1 2} が式 (3) で表される基であり、 p = 2 である化合物 :

- 4 - N , N - ジメチルアミノエチルスチレン、
 3 - N , N - ジメチルアミノエチルスチレン、
 4 - N , N - ジエチルアミノエチルスチレン、
 3 - N , N - ジエチルアミノエチルスチレン、
 4 - N , N - ジ - n - プロピルアミノエチルスチレン、
 3 - N , N - ジ - n - プロピルアミノエチルスチレン、
 4 - N , N - ジ - n - ブチルアミノエチルスチレン、
 3 - N , N - ジ - n - ブチルアミノエチルスチレン、 30
 4 - N , N - ジアリルアミノエチルスチレン、
 3 - N , N - ジアリルアミノエチルスチレン、
 4 - N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノエチルスチレン、
 3 - N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノエチルスチレン、
 4 - N , N - ビス (tert - ブチルジメチルシリル) アミノエチルスチレン、
 3 - N , N - ビス (tert - ブチルジメチルシリル) アミノエチルスチレン、
 4 - アジリジニルエチルスチレン、
 3 - アジリジニルエチルスチレン、
 4 - ピロリジニルエチルスチレン、
 3 - ピロリジニルエチルスチレン、 40
 4 - ピペリジニルエチルスチレン、
 3 - ピペリジニルエチルスチレン、
 4 - ヘキサメチレンイミノエチルスチレン、
 3 - ヘキサメチレンイミノエチルスチレン。

【 0 0 4 7 】

式 (1) で表される化合物としては、 R^{1 1} がメチル基であり、 m = 1 である次の化合物をあげることができる。

【 0 0 4 8 】

R^{1 2} が式 (3) で表される基であり、 p = 0 である化合物 :

- 4 - N , N - ジメチルアミノイソプロペニルベンゼン、 50

- 3 - N , N - ジメチルアミノイソプロペニルベンゼン、
 4 - N , N - ジエチルアミノイソプロペニルベンゼン、
 3 - N , N - ジエチルアミノイソプロペニルベンゼン、
 4 - N , N - ジ - n - プロピルアミノイソプロペニルベンゼン、
 3 - N , N - ジ - n - プロピルアミノイソプロペニルベンゼン、
 4 - N , N - ジ - n - ブチルアミノイソプロペニルベンゼン、
 3 - N , N - ジ - n - ブチルアミノイソプロペニルベンゼン、
 4 - N , N - ジアリルアミノイソプロペニルベンゼン、
 3 - N , N - ジアリルアミノイソプロペニルベンゼン、
 4 - N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノイソプロペニルベンゼン、 10
 3 - N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノイソプロペニルベンゼン、
 4 - N , N - ビス (tert - ブチルジメチルシリル) アミノイソプロペニルベンゼン、
 3 - N , N - ビス (tert - ブチルジメチルシリル) アミノイソプロペニルベンゼン、
 4 - アジリジニルイソプロペニルベンゼン、
 3 - アジリジニルイソプロペニルベンゼン、
 4 - ピロリジニルイソプロペニルベンゼン、
 3 - ピロリジニルイソプロペニルベンゼン、
 4 - ピペリジニルイソプロペニルベンゼン、
 3 - ピペリジニルイソプロペニルベンゼン、
 4 - ヘキサメチレンイミノイソプロペニルベンゼン、 20
 3 - ヘキサメチレンイミノイソプロペニルベンゼン。

【 0 0 4 9 】

R^{1 2} が式 (3) で表される基であり、 p = 1 である化合物 :

- 4 - N , N - ジメチルアミノメチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - N , N - ジメチルアミノメチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - N , N - ジエチルアミノメチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - N , N - ジエチルアミノメチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - N , N - ジ - n - プロピルアミノメチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - N , N - ジ - n - プロピルアミノメチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - N , N - ジ - n - ブチルアミノメチルイソプロペニルベンゼン、 30
 3 - N , N - ジ - n - ブチルアミノメチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - N , N - ジアリルアミノメチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - N , N - ジアリルアミノメチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノメチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノメチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - N , N - ビス (tert - ブチルジメチルシリル) アミノメチルイソプロペニルベン
 ゼン、
 3 - N , N - ビス (tert - ブチルジメチルシリル) アミノメチルイソプロペニルベン
 ゼン、
 4 - アジリジニルメチルイソプロペニルベンゼン、 40
 3 - アジリジニルメチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - ピロリジニルメチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - ピロリジニルメチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - ピペリジニルメチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - ピペリジニルメチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - ヘキサメチレンイミノメチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - ヘキサメチレンイミノメチルイソプロペニルベンゼン。

【 0 0 5 0 】

R^{1 2} が式 (3) で表される基であり、 p = 2 である化合物 :

- 4 - N , N - ジメチルアミノエチルイソプロペニルベンゼン、 50

- 3 - N, N - ジメチルアミノエチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - N, N - ジエチルアミノエチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - N, N - ジエチルアミノエチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - N, N - ジ - n - プロピルアミノエチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - N, N - ジ - n - プロピルアミノエチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - N, N - ジ - n - ブチルアミノエチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - N, N - ジ - n - ブチルアミノエチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - N, N - ジアリルアミノエチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - N, N - ジアリルアミノエチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノエチルイソプロペニルベンゼン、 10
 3 - N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノエチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - N, N - ビス(tert - ブチルジメチルシリル)アミノエチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - N, N - ビス(tert - ブチルジメチルシリル)アミノエチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - アジリジニルエチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - アジリジニルエチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - ピロリジニルエチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - ピロリジニルエチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - ピペリジニルエチルイソプロペニルベンゼン、 20
 3 - ピペリジニルエチルイソプロペニルベンゼン、
 4 - ヘキサメチレンイミノエチルイソプロペニルベンゼン、
 3 - ヘキサメチレンイミノエチルイソプロペニルベンゼン。

【0051】

式(1)で表される化合物としては、 R^{11} がビニル基であり、 $m = 0$ である次の化合物をあげることができる。

- 2 - N, N - ジメチルアミノ - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - N, N - ジエチルアミノ - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - N, N - ジ - n - プロピルアミノ - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - N, N - ジ - n - ブチルアミノ - 1, 3 - ブタジエン、 30
 2 - N, N - ジアリルアミノ - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノ - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - N, N - ビス(tert - ブチルジメチルシリル)アミノ - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - アジリジニル - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - ピロリジニル - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - ピペリジニル - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - ヘキサメチレンイミノ - 1, 3 - ブタジエン。

【0052】

式(1)で表される化合物としては、 R^{11} がビニル基であり、 $m = 1$ である次の化合物をあげることができる。 40

- 2 - N, N - ジメチルアミノメチル - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - N, N - ジエチルアミノメチル - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - N, N - ジ - n - プロピルアミノメチル - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - N, N - ジ - n - ブチルアミノメチル - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - N, N - ジアリルアミノメチル - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノメチル - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - N, N - ビス(tert - ブチルジメチルシリル)アミノメチル - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - アジリジニルメチル - 1, 3 - ブタジエン、
 2 - ピロリジニルメチル - 1, 3 - ブタジエン、 50

2 - ピペリジニルメチル - 1 , 3 - ブタジエン、
2 - ヘキサメチレンイミノメチル - 1 , 3 - ブタジエン。

【 0 0 5 3 】

5 - N , N - ジメチルアミノ - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、
5 - N , N - ジエチルアミノ - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、
5 - N , N - ジ - n - プロピルアミノ - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、
5 - N , N - ジ - n - ブチルアミノ - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、
5 - N , N - ジアリルアミノ - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、
5 - N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノ - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、
5 - N , N - ビス (t e r t - ブチルジメチルシリル) アミノ - 3 - メチレン - 1 - ペン
テン、
5 - アジリジニル - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、
5 - ピロリジニル - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、
5 - ピペリジニル - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、
5 - ヘキサメチレンイミノ - 3 - メチレン - 1 - ペンテン。

10

【 0 0 5 4 】

式 (1) で表される化合物としては、好ましくは、 R^{11} が水素原子であり、m が 1 である化合物である。より好ましくは、 R^{13} 及び R^{14} が、夫々メチル基又はエチル基である化合物、 R^{13} 及び R^{14} が、トリメチルシリル基である化合物、 R^{13} と R^{14} とは結合しており、 R^{13} と R^{14} とが結合した基が炭素原子数 4 ~ 6 のポリメチレン基である化合物である。

20

【 0 0 5 5 】

R^{13} 及び R^{14} が、夫々メチル基又はエチル基である化合物：

4 - N , N - ジメチルアミノスチレン、
3 - N , N - ジメチルアミノスチレン、
4 - N , N - ジエチルアミノスチレン、
3 - N , N - ジエチルアミノスチレン、
4 - N , N - ジメチルアミノメチルスチレン、
3 - N , N - ジメチルアミノメチルスチレン、
4 - N , N - ジエチルアミノメチルスチレン、
3 - N , N - ジエチルアミノメチルスチレン、
4 - N , N - ジメチルアミノエチルスチレン、
3 - N , N - ジメチルアミノエチルスチレン、
4 - N , N - ジエチルアミノエチルスチレン、
3 - N , N - ジエチルアミノエチルスチレン。

30

【 0 0 5 6 】

R^{13} 及び R^{14} が、トリメチルシリル基である化合物：

4 - N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノスチレン、
3 - N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノスチレン、
4 - N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノメチルスチレン、
3 - N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノメチルスチレン、
4 - N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノエチルスチレン、
3 - N , N - ビス (トリメチルシリル) アミノエチルスチレン。

40

【 0 0 5 7 】

R^{13} と R^{14} とは結合しており、 R^{13} と R^{14} とが結合した基が炭素原子数 4 ~ 6 のポリメチレン基である化合物：

4 - ピロリジニルスチレン、
3 - ピロリジニルスチレン、
4 - ピペリジニルスチレン、
3 - ピペリジニルスチレン、

50

- 4 - ヘキサメチレンイミノスチレン、
- 3 - ヘキサメチレンイミノスチレン、
- 4 - ピロリジニルメチルスチレン、
- 3 - ピロリジニルメチルスチレン、
- 4 - ピペリジニルメチルスチレン、
- 3 - ピペリジニルメチルスチレン、
- 4 - ヘキサメチレンイミノメチルスチレン、
- 3 - ヘキサメチレンイミノメチルスチレン、
- 4 - ピロリジニルエチルスチレン、
- 3 - ピロリジニルエチルスチレン、
- 4 - ピペリジニルエチルスチレン、
- 3 - ピペリジニルエチルスチレン、
- 4 - ヘキサメチレンイミノエチルスチレン、
- 3 - ヘキサメチレンイミノエチルスチレン。

10

【0058】

式(1)で表される化合物として、更に好ましくは、 R^{13} と R^{14} とは結合しており、 R^{13} と R^{14} とが結合した基が炭素原子数4~6のポリメチレン基である化合物である。

【0059】

式(1)で表される化合物として、特に好ましくは、4-ピロリジニルエチルスチレン、3-ピロリジニルエチルスチレンである。

20

【0060】

R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} は、それぞれヒドロカルビル基、又は、ヒドロカルビルオキシ基を表す。

【0061】

R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} のヒドロカルビル基としては、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、*tert*-ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。ヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1~10であり、より好ましくは1~3である。

【0062】

R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} のヒドロカルビル基として、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1~10のアルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1~3のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基である。

30

【0063】

R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} のヒドロカルビルオキシ基としては、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、*tert*-ブトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基などをあげることができる。ヒドロカルビルオキシ基の炭素原子数は、好ましくは1~10であり、より好ましくは1~3である。

【0064】

R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} のヒドロカルビルオキシ基として、好ましくは、アルコキシ基であり、より好ましくは、炭素原子数が1~10のアルコキシ基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1~3のアルコキシ基であり、特に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

40

【0065】

R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} の少なくとも1つはヒドロカルビルオキシ基であり、低燃費性を高めるために、好ましくは、 R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} の少なくとも2つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、 R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} の3つがヒドロカルビルオキシ基である。

【0066】

50

R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ、水素原子、窒素原子及び / 又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビル基、あるいは、 R^{24} と R^{25} とが結合して、窒素原子及び / 又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基、又は、 R^{24} と R^{25} は 1 つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する基を表す。

【0067】

R^{24} 及び R^{25} のヒドロカルビル基としては、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、*tert*-ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、1-メチルエテニル基などのアルケニル基；エチニル基、プロパギル基などのアルキニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基をあげることができる。

10

【0068】

R^{24} 及び R^{25} の窒素原子を有するヒドロカルビル基としては、ジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ジエチルアミノメチル基、ジエチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができる。

【0069】

R^{24} 及び R^{25} の酸素原子を有するヒドロカルビル基としては、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、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などのアルコキシアルキル基；2-オキシラニル基、2-オキシタニル基、2-テトラヒドロフラニル基などのモノオキサシクロアルキル基；2-ジオキサラニル基などのジオキサシクロアルキル基；グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基などのモノオキサシクロアルキル基で置換されたアルキル基；3,4-エポキシシクロヘキシル基をあげることができる。

20

【0070】

本明細書では、モノオキサシクロアルキル基は、シクロアルキル基の 1 つの CH_2 が酸素原子に置き換わった基を表す。ジオキサシクロアルキル基は、シクロアルキル基の 2 つの CH_2 が酸素原子に置き換わった基を表す。

【0071】

R^{24} 及び R^{25} の窒素原子及び / 又は酸素原子を有していてもよいヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは 1 ~ 10 であり、より好ましくは 1 ~ 6 である。

30

【0072】

R^{24} と R^{25} が結合した基としては、ヒドロカルビレン基、窒素原子を有するヒドロカルビレン基、酸素原子を有するヒドロカルビレン基などをあげることができる。ヒドロカルビレン基としては、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をあげることができる。窒素原子を有するヒドロカルビレン基としては、 $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基、 $-CH=CH-N=CH-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ で表される基をあげることができる。酸素原子を有するヒドロカルビレン基としては、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ で表される基をあげることができる。

40

【0073】

R^{24} と R^{25} が結合した基の炭素原子数は、好ましくは 2 ~ 20 であり、より好ましくは 2 ~ 12 である。

【0074】

R^{24} 及び R^{25} が窒素原子に二重結合で結合する 1 つの基としては、エチリデン基、プロピリデン基、ブチリデン基、1-メチルエチリデン基、1-メチルプロピリデン基、1,3-ジメチルブチリデン基などのヒドロカルビリデン基；4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン基などをあげることができる。

【0075】

R^{24} 及び R^{25} が窒素原子に二重結合で結合する 1 つの基の炭素原子数は、好ましくは 2 ~ 20 であり、より好ましくは 2 ~ 12 である。

50

【0076】

R^{2 4} 及び R^{2 5} としては、好ましくは、ヒドロカルビル基、又は、R^{2 4} と R^{2 5} とが結合した基であるヒドロカルビレン基、あるいは、R^{2 4} と R^{2 5} は1つの基であって、窒素原子に二重結合で結合した基であるヒドロカルビリデン基であり、より好ましくは、ヒドロカルビル基であり、更に好ましくは、アルキル基である。該アルキル基としては、好ましくは、メチル基、エチル基である。

【0077】

n は 1 ~ 10 の数であり、好ましくは 2 ~ 4 であり、より好ましくは 3 である。

【0078】

式(2)で表される化合物としては、R^{2 4} 及び R^{2 5} がアルキル基である化合物として 10

[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 - (エチルメチルアミノ)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]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 - (エチルメチルアミノ)プロピル]トリエトキシシランなどの
 [3 - (ジアルキルアミノ)プロピル]トリアルコキシシラン；

【0079】

[3 - (ジメチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、 20
 [3 - (ジエチルアミノ)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]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 - (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 - (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]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、 30
 [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の
 [3 - (ジアルキルアミノ)プロピル]アルキルジアルコキシシラン；

【0080】

[3 - (ジメチルアミノ)プロピル]ジメチルメトキシシラン、
 [3 - (ジエチルアミノ)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]ジエチルメトキシシラン、
 [3 - (ジメチルアミノ)プロピル]ジメチルエトキシシラン、
 [3 - (ジエチルアミノ)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、 40
 [3 - (ジエチルアミノ)プロピル]ジエチルエトキシシランなどの
 [3 - (ジアルキルアミノ)プロピル]ジアルキルアルコキシシラン
 をあげることができる。

【0081】

式(2)で表される化合物としては、R^{2 4} 及び R^{2 5} がアルコキシアルキル基である化合物として、

{ 3 - [ビス(メトキシメチル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシメチル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(メトキシエチル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシエチル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、 50

{ 3 - [ビス(メトキシメチル)アミノ]プロピル} トリエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシメチル)アミノ]プロピル} トリエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(メトキシエチル)アミノ]プロピル} トリエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシエチル)アミノ]プロピル} トリエトキシシランなどの
 { 3 - [ビス(アルコキシアルキル)アミノ]プロピル} トリアルコキシシラン；

【0082】

{ 3 - [ビス(メトキシメチル)アミノ]プロピル} メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシメチル)アミノ]プロピル} メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(メトキシエチル)アミノ]プロピル} メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシエチル)アミノ]プロピル} メチルジメトキシシラン、 10
 { 3 - [ビス(メトキシメチル)アミノ]プロピル} エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシメチル)アミノ]プロピル} エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(メトキシエチル)アミノ]プロピル} エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシエチル)アミノ]プロピル} エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(メトキシメチル)アミノ]プロピル} メチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシメチル)アミノ]プロピル} メチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(メトキシエチル)アミノ]プロピル} メチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシエチル)アミノ]プロピル} メチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(メトキシメチル)アミノ]プロピル} エチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシメチル)アミノ]プロピル} エチルジエトキシシラン、 20
 { 3 - [ビス(メトキシエチル)アミノ]プロピル} エチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシエチル)アミノ]プロピル} エチルジエトキシシランなどの
 { 3 - [ビス(アルコキシアルキル)アミノ]プロピル} アルキルジアルコキシシラン；

【0083】

{ 3 - [ビス(メトキシメチル)アミノ]プロピル} ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシメチル)アミノ]プロピル} ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(メトキシエチル)アミノ]プロピル} ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシエチル)アミノ]プロピル} ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(メトキシメチル)アミノ]プロピル} ジエチルメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシメチル)アミノ]プロピル} ジエチルメトキシシラン、 30
 { 3 - [ビス(メトキシエチル)アミノ]プロピル} ジエチルメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシエチル)アミノ]プロピル} ジエチルメトキシシラン、
 { 3 - [ビス(メトキシメチル)アミノ]プロピル} ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシメチル)アミノ]プロピル} ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(メトキシエチル)アミノ]プロピル} ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシエチル)アミノ]プロピル} ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(メトキシメチル)アミノ]プロピル} ジエチルエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシメチル)アミノ]プロピル} ジエチルエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(メトキシエチル)アミノ]プロピル} ジエチルエトキシシラン、
 { 3 - [ビス(エトキシエチル)アミノ]プロピル} ジエチルエトキシシランなどの 40
 { 3 - [ビス(アルコキシアルキル)アミノ]プロピル} ジアルキルアルコキシシラン
 をあげることができる。

【0084】

式(2)で表される化合物としては、 R^{24} 及び R^{25} がオキシラニル基である化合物として、

{ 3 - [ジ(オキシラニル)アミノ]プロピル} トリメトキシシラン、
 { 3 - [ジ(オキシラニル)アミノ]プロピル} トリエトキシシラン、
 { 3 - [ジ(オキシラニル)アミノ]プロピル} メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ(オキシラニル)アミノ]プロピル} エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ(オキシラニル)アミノ]プロピル} メチルジエトキシシラン、 50

{ 3 - [ジ (オキシラニル) アミノ] プロピル } エチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (オキシラニル) アミノ] プロピル } ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (オキシラニル) アミノ] プロピル } ジエチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (オキシラニル) アミノ] プロピル } ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (オキシラニル) アミノ] プロピル } ジエチルエトキシシラン
 をあげることができる。

【 0 0 8 5 】

式 (2) で表される化合物としては、 R^{24} 及び R^{25} がテトラヒドロフラニル基である化合物として、

{ 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル } トリメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル } トリエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル } メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル } エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル } メチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル } エチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル } ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル } ジエチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル } ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル } ジエチルエトキシシラン
 をあげることができる。

10

20

【 0 0 8 6 】

式 (2) で表される化合物としては、 R^{24} 及び R^{25} がグリシジル基である化合物として、

{ 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル } トリメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル } トリエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル } メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル } エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル } メチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル } エチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル } ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル } ジエチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル } ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル } ジエチルエトキシシラン
 をあげることができる。

30

【 0 0 8 7 】

式 (2) で表される化合物としては、 R^{24} 及び R^{25} がテトラヒドロフルフリル基である化合物として、

{ 3 - [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル } トリメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル } トリエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル } メチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル } エチルジメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル } メチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル } エチルジエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル } ジメチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル } ジエチルメトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル } ジメチルエトキシシラン、
 { 3 - [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル } ジエチルエトキシシラン
 をあげることができる。

40

【 0 0 8 8 】

式 (2) で表される化合物としては、 R^{24} 及び R^{25} が結合した基である化合物として

50

、

- 3 - (1 - ピペリジニル) プロピルトリメトキシシラン、
- 3 - (1 - ピペリジニル) プロピルトリエトキシシラン、
- 3 - (1 - ピペリジニル) プロピルメチルジメトキシシラン、
- 3 - (1 - ピペリジニル) プロピルエチルジメトキシシラン、
- 3 - (1 - ピペリジニル) プロピルメチルジエトキシシラン、
- 3 - (1 - ピペリジニル) プロピルエチルジエトキシシラン、
- 3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピルトリメトキシシラン、
- 3 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) プロピルトリエトキシシラン、
- 3 - (1 - 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 - (1 - 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 - (1 - 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 - (1 - 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、
- 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

10

をあげることができる。

20

【0089】

式(2)で表される化合物としては、 R^{24} 及び R^{25} が窒素原子に二重結合で結合する1つの基である化合物として、

N - (1, 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (トリメトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、

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

をあげることができる。

【0090】

式(2)で表される化合物としては、より好ましくは、[3 - (ジアルキルアミノ)プロピル]トリアルコキシシランである。

30

更に好ましくは、

[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であり、

特に好ましくは、

[3 - (ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシランである。

【0091】

式(1)で表される化合物に基づく単量体単位の含有量は、共役ジエン系重合体中の単量体単位の総量を100質量%として、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.02質量%以上であり、更に好ましくは0.05質量%以上である。また、強度を高めるために、好ましくは、20質量%以下であり、より好ましくは2質量%以下であり、更に好ましくは1質量%以下である。

40

【0092】

共役ジエン単位と式(1)で表される化合物に基づく単量体単位との総量は、共役ジエン系重合体中の単量体単位の総量を100質量%として、低燃費性、耐屈曲亀裂性及び操縦安定性を高めるために、好ましくは、99.9質量%以上であり、より好ましくは99.95質量%以上であり、更に好ましくは100質量%である。

【0093】

50

本発明に係る共役ジエン系重合体のムーニー粘度 (ML_{1+4}) は、強度を高めるために、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、加工性を高めるために、好ましくは200以下であり、より好ましくは150以下である。該ムーニー粘度 (ML_{1+4}) は、JIS K6300 (1994) に従って、100にて測定される。

【0094】

本発明に係る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、低燃費性を高めるために、好ましくは80モル%以下であり、より好ましくは70モル%以下である。また、グリップ性を高めるために、好ましくは10モル%以上であり、より好ましくは15モル%以上であり、更に好ましくは20モル%以上であり、特に好ましくは40モル%以上である。該ビニル結合量は、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。

10

【0095】

本発明に係る共役ジエン系重合体の分子量分布は、低燃費性を高めるために、好ましくは1~5であり、より好ましくは1~2である。分子量分布は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) 法により、数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) を測定し、 M_w を M_n で除すことにより求められる。

【0096】

本発明に係る共役ジエン系重合体の好適な製造方法としては、下記工程A及びBを有する製造方法をあげることができる。

20

(工程A)：炭化水素溶媒中で、アルカリ金属触媒により、共役ジエンと上記式(1)で表される化合物とを含む単量体成分を重合させて、共役ジエンに基づく単量体単位と上記式(1)で表される化合物に基づく単量体単位とを有する重合体鎖の少なくとも一端に、アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属を有する重合体を得る工程。

(工程B)：工程Aで得られた重合体と上記式(2)で表される化合物とを反応させる工程。

【0097】

工程A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マーなどをあげることができる。該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。該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、*iso*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-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-2-ブテン、ナトリウムナフタレニド、ナトリウムピフェニリド、カリウムナフタレニドなどをあげることができる。また、該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、該アルカリ金属を有するオリゴマーとしては、 β -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。好ましくは、有機リチウム化合物又は有機ナトリウム化合物であり、より好ましくは、炭素原子数が2~20の有機リチウム化合物又は炭素原子数が2~20の有機ナトリウム化合物である。

30

40

【0098】

工程Aで用いられる炭化水素溶媒は、有機アルカリ金属化合物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。該脂肪族炭化水素としては、プロパン、*n*-ブタン、*iso*-ブタン、*n*-ペンタン、*iso*-ペンタン、*n*-ヘキサン、プロペン、1-ブテン、*iso*-ブテン、トランス-2-

50

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-ヘキセンなどをあげることができる。また、該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、該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。これらは1種以上用いられ、また、炭化水素溶媒は、工業用ヘキサンのような各種成分の混合物でもかまわない。好ましくは、炭素原子数が2~12の炭化水素である。

【0099】

工程Aでは、炭化水素溶媒中で、アルカリ金属触媒により、共役ジエン、上記式(1)で表される化合物とを含む単量体成分を重合させ、共役ジエンに基づく単量体単位、上記式(1)で表される化合物に基づく単量体単位とを有する重合体を製造する。該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る。これらは1種以上用いられる。好ましくは、1,3-ブタジエン、イソプレンである。

10

【0100】

式(1)で表される化合物の使用量は、重合で使用した単量体成分の総使用量を100質量%として、低燃費性を高めるために、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.02質量%以上であり、更に好ましくは0.05質量%以上である。また、強度を高めるために、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは2質量%以下であり、更に好ましくは1質量%以下であり、特に好ましくは0.5質量%以下である。

【0101】

また、重合において、共役ジエンと式(1)で表される化合物との総使用量は、単量体の総使用量を100質量%として、低燃費性、耐屈曲亀裂性及び操縦安定性を高めるために、好ましくは99.9質量%以上であり、より好ましくは99.95質量%以上であり、更に好ましくは100質量%である。

20

【0102】

工程A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。このような調整剤としては、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。該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-ジオキササンなど環状のエーテル;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。該第三級アミンとして、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、該ホスフィン化合物として、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1種類以上用いられる。

30

【0103】

工程Aでの重合温度は、通常25~100であり、好ましくは35~90であり、より好ましくは50~80である。重合時間は、通常10分~5時間である。

40

【0104】

工程Bにおいて、工程Aで調製された重合体に反応させる式(2)で表される化合物の量は、有機アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属1モルあたり、通常、0.1~3モルであり、好ましくは、0.5~2モルであり、より好ましくは、0.7~1.5モルである。

【0105】

工程Bにおいて、工程Aで調製された重合体と式(2)で表される化合物とを反応させる温度は、通常25~100であり、好ましくは35~90であり、より好ましくは50~80である。反応させる時間は、通常、60秒~5時間であり、好ましくは5分~

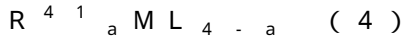
50

1時間であり、より好ましくは15分～1時間である。

【0106】

本発明の製造方法においては、必要に応じて、アルカリ金属触媒による単量体の重合開始から重合停止までに、共役ジエン系重合体の炭化水素溶液にカップリング剤を添加してもよい。カップリング剤としては、下記式(4)で表される化合物をあげることができる。

【0107】



(式中、 R^{4-1} はアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基またはアリアル基を表し、Mはケイ素原子またはスズ原子を表し、Lはハロゲン原子またはヒドロカルビルオキシ基を表し、aは0～2の数を表す。)

10

【0108】

式(4)で表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、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエトキシジエチルシランなどをあげることができる。

【0109】

カップリング剤の添加量は、共役ジエン系重合体の加工性を高めるために、アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属1モル当たり、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、低燃費性を高めるために、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。

20

【0110】

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、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。

【0111】

本発明に係る共役ジエン系重合体は、ゴム成分として使用することができ、他のゴム成分や、シリカなどの添加剤を配合して、本発明のゴム組成物を得ることができる。

30

【0112】

ゴム成分100質量%中の上記共役ジエン系重合体の含有量は、5質量%以上、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上である。5質量%未満であると、低燃費性の改善効果が得られにくい傾向がある。また、上記共役ジエン系重合体の含有量は、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。40質量%を超えると、耐屈曲亀裂性及び操縦安定性が低下するとともに、高コストになる傾向がある。

【0113】

上記共役ジエン系重合体以外に使用できるゴム成分としては限定されないが、例えば、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)などが挙げられる。これらのゴム成分は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。なかでも、低燃費性、耐屈曲亀裂性及び操縦安定性をバランス良く示すことから、NR、BRが好ましい。これらのゴム成分としては特に限定されず、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。

40

【0114】

ゴム成分100質量%中のNRの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは25質量%以上、更に好ましくは50質量%以上である。5質量%未満であると、十分な低燃費性が得られない傾向がある。また、NRの含有量は、好ましくは90質量%以下、よ

50

り好ましくは70質量%以下である。90質量%を超えると、加工性が悪化する傾向がある。

【0115】

ゴム成分100質量%中のBRの含有量は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上である。1質量%未満であると、十分な耐屈曲亀裂性及び操縦安定性が得られない傾向がある。また、BRの含有量は、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。40質量%を超えると、加工性が悪化する傾向がある。

【0116】

本発明のゴム組成物は、補強剤として、シリカを使用する。上記シリカとしては、乾式シリカ(無水ケイ酸)、湿式シリカ(含水ケイ酸)、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などをあげることができる。これらは1種以上用いることができる。シリカのBET比表面積は、好ましくは、 $50 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。該BET比表面積は、ASTM D1993-03に従って測定される。シリカの市販品としては、デグッサ社製 商品名 ウルトラシルVN3-G、東ソー・シリカ社製 商品名 VN3、AQ、ER、RS-150、Rhodia社製 商品名 Zeosil 1115MP、1165MPなどを用いることができる。

10

【0117】

シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、5~150質量部である。該含有量は、低燃費性を高めるために、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以上である。また、耐屈曲亀裂性及び操縦安定性を高めるために、好ましくは100質量部以下、より好ましくは40質量部以下である。

20

【0118】

本発明のゴム組成物は、上述の薬品以外の添加剤を含んでいてもよい。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、グアニジン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；ジクミルパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシドなどの有機過酸化物；カーボンブラックなどの補強剤；炭酸カルシウム、タルク、アルミナ、クレー、水酸化アルミニウム、マイカなどの充填剤；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。

30

【0119】

上記硫黄としては、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄があげられる。硫黄の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.1~15質量部であり、より好ましくは0.3~10質量部であり、更に好ましくは0.5~5質量部である。

【0120】

上記加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジサルファイド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドなどのチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系加硫促進剤；N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-t-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などのスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルピグアニジンなどのグアニジン系加硫促進剤をあげることができる。加硫促進剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは0.1~5質量部であり、より好ましくは0.2~3質量部である。

40

【0121】

上記カーボンブラックとしては、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、グラファイトなどをあげることができる。カーボンブラッ

50

クとしては、EPC、MPC及びCCのようなチャンネルカーボンブラック；SAF、ISAF、HAF、MAF、FEF、SRF、GPF、APF、FF、CF、SCF及びECFのようなファーネスカーボンブラック；FT及びMTのようなサーマルカーボンブラック；アセチレンカーボンブラックが例示される。これらは1種以上用いることができる。

【0122】

カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、好ましくは、 $5 \sim 200 m^2/g$ 、より好ましくは、 $10 \sim 80 m^2/g$ であり、また、カーボンブラックのジブチルフタレート（DBP）吸収量は、好ましくは、 $5 \sim 300 ml/100g$ 、より好ましくは、 $10 \sim 120 ml/100g$ である。該窒素吸着比表面積は、ASTM D4820-93に従って測定され、該DBP吸収量は、ASTM D2414-93に従って測定される。市販品としては、三菱化学社製 商品名 ダイアブラックN550、東海カーボン社製 商品名 シーストFM、シーストSOなどを用いることができる。

10

【0123】

カーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1～50質量部である。また、該含有量は、耐屈曲亀裂性及び操縦安定性を高めるために、より好ましくは10質量部以上であり、更に好ましくは15質量部以上である。また、低燃費性を高めるために、より好ましくは45質量部以下であり、更に好ましくは40質量部以下である。

【0124】

補強剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは10～150質量部である。また、該含有量は、耐屈曲亀裂性及び操縦安定性を高めるために、より好ましくは20質量部以上であり、更に好ましくは30質量部以上である。また、低燃費性を高めるために、より好ましくは120質量部以下であり、更に好ましくは100質量部以下である。

20

【0125】

また、補強剤として用いるシリカの含有量とカーボンブラックの含有量との質量比（シリカの含有量：カーボンブラックの含有量）としては、0.1：1～10：1であることが好ましい。該質量比は、低燃費性及び補強性を高めるために、0.5：1～2：1であることがより好ましい。

30

【0126】

上記シランカップリング剤としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（-メトキシエトキシ）シラン、-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-（-アミノエチル）- -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（-アミノエチル）- -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- -アミノプロピルトリメトキシシラン、-クロロプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-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）ジスルフィド、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド、-トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトテトラスルフィドなどをあげることができる。これらは1種以上用いられる。市販品としては、デグッサ社製 商品名 Si69、Si75などを用いることができる。

40

【0127】

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質量部であり、より好ましくは2～15質量部であり、更に好ましくは5～10質量部である。

【0128】

上記伸展油としては、アロマチック系鉱物油（粘度比重恒数（V.G.C.値）0.90

50

0 ~ 1.049)、ナフテン系鉱物油(V.G.C.値0.850~0.899)、パラフィン系鉱物油(V.G.C.値0.790~0.849)などをあげることができる。伸展油の多環芳香族含有量は、好ましくは3質量%未満であり、より好ましくは1質量%未満である。該多環芳香族含有量は、英国石油学会346/92法に従って測定される。また、伸展油の芳香族化合物含有量(CA)は、好ましくは20質量%以上である。これらの伸展油は、1種以上用いられる。

【0129】

本発明のゴム組成物を製造する方法としては、公知の方法、例えば、各成分をロールやパンパ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。

【0130】

混練条件としては、加硫剤及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。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。

【0131】

本発明のゴム組成物は、低燃費性、耐屈曲亀裂性及び操縦安定性が高次元でバランス良く得られる。

【0132】

本発明のゴム組成物は、タイヤのサイドウォールに使用される。

【0133】

本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて各種添加剤を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤのサイドウォールの形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧して、本発明の空気入りタイヤを製造できる。

【0134】

本発明の空気入りタイヤは、乗用車用タイヤとして好適に用いることができる。

【実施例】

【0135】

実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみ限定されるものではない。

【0136】

(重合体製造例1)

内容積20リットルの攪拌装置付き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。次に、工業用ヘキサン(密度680kg/m³)10.2kg、1,3-ブタジエン608g、4-ピロリジノエチルスチレンと3-ピロリジノエチルスチレンの混合物2.58g、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4.0mlを重合反応器内に投入した。次に、n-ブチルリチウム15.08mmolをn-ヘキサン溶液として重合反応器内に投入し、重合反応を開始した。

攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65とし、1,3-ブタジエンを重合反応器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエン、4-ピロリジノエチルスチレン、及び、3-ピロリジノエチルスチレンの共重合反応を3時間行った。1,3-ブタジエンの供給量は912gであった。重合反応器に投入・供給した単量体総量中、4-ピロリジノエチルスチレン及び3-ピロリジノエチルスチレンの投入量は、0.13質量%であった。

次に、得られた重合体溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン12.8mmolを重合体溶液に添加し、更に15分間攪拌した。次に、メタノール0.8mlを含むヘキサン溶液20mlを重合体溶液に加え

10

20

30

40

50

て、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-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(株)製、商品名:スミライザーGM)8.0g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D)4.0g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1(主鎖及び末端が変性された変性BR)を得た。

【0137】

(重合体製造例2)

内容積20リットルの攪拌装置付き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。次に、工業用ヘキサン(密度680kg/m³)10.2kg、1,3-ブタジエン608g、4-ピロリジノエチルスチレンと3-ピロリジノエチルスチレンの混合物7.73g、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4.0mlを重合反応器内に投入した。次に、n-ブチルリチウム15.38mmolをn-ヘキサン溶液として重合反応器内に投入し、重合反応を開始した。

攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65とし、1,3-ブタジエンを重合反応器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエン、4-ピロリジノエチルスチレン、及び、3-ピロリジノエチルスチレンの共重合反応を3時間行った。1,3-ブタジエンの供給量は912gであった。重合反応器に投入・供給した単量体総量中、4-ピロリジノエチルスチレン及び3-ピロリジノエチルスチレンの投入量は、0.39質量%であった。

次に、得られた重合体溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン12.8mmolを重合体溶液に添加し、更に15分間攪拌した。次に、メタノール0.8mlを含むヘキサン溶液20mlを重合体溶液に加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-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(株)製、商品名:スミライザーGM)8.0g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D)4.0g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2(主鎖及び末端が変性された変性BR)を得た。

【0138】

(重合体製造例3)

内容積20リットルの攪拌装置付き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。次に、ヘキサン(密度680kg/m³)10.2kg、1,3-ブタジエン547g、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4.7mlを重合反応器内に投入した。次に、n-ブチルリチウム15.38mmolをn-ヘキサン溶液として重合反応器内に投入し、重合反応を開始した。

攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65とし、1,3-ブタジエンを重合反応器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンの共重合反応を3時間行った。1,3-ブタジエンの供給量は821gであった。

次に、得られた重合体溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン12.80mmolを添加し、15分間攪拌した。重合体溶液にメタノール0.8mlを含むヘキサン溶液20mlを重合体溶液に加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-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(株)製、商品名:スミライザーGM)8.0g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D)4.0g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3

(末端が変性された変性BR)を得た。

【0139】

(重合体製造例4)

内容積5リットルの攪拌装置付きステンレス製重合反応器内を、洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換した。次に、工業用ヘキサン(密度 680kg/m^3) 2.55kg 、1,3-ブタジエン 137g 、4-ピロリジノエチルスチレンと3-ピロリジノエチルスチレンの混合物 0.53g 、テトラヒドロフラン 1.52ml 、エチレングリコールジエチルエーテル 1.18ml を重合反応器内に投入した。次に、*n*-ブチルリチウム 3.73mmol を*n*-ヘキサン溶液として重合反応器内に投入し、重合反応を開始した。

攪拌速度を 130rpm 、重合反応器内温度を 65 とし、1,3-ブタジエンを重合反応器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエン、4-ピロリジノエチルスチレン、及び、3-ピロリジノエチルスチレンとの共重合反応を2時間行った。1,3-ブタジエンの供給量は 205g であった。また、重合反応器に投入・供給した単量体総量中、4-ピロリジノエチルスチレン及び3-ピロリジノエチルスチレンの投入量は、 0.12 質量%であった。メタノール 0.5ml を含むヘキサン溶液 10ml を重合体溶液に加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-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(株)製、商品名:スミライザーGM) 1.8g 、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D) 0.9g 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4(主鎖が変性された変性BR)を得た。

【0140】

得られた重合体1~4について、下記物性評価を行った。結果を表1に示す。

【0141】

(ムーニー粘度(ML_{1+4}))

JIS K6300(1994)に従って、 100 にて重合体のムーニー粘度を測定した。

【0142】

(ビニル結合量(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 910cm^{-1} 付近の吸収強度より重合体のビニル結合量を求めた。

【0143】

(分子量分布(M_w/M_n))

下記の条件(1)~(8)でゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC)法により、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)を測定し、重合体の分子量分布(M_w/M_n)を求めた。

- (1)装置:東ソー(株)製HLC-8220
- (2)分離カラム:東ソー(株)製HM-H(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: 0.6mL/分
- (6)注入量: $5\mu\text{L}$
- (7)検出器:示差屈折
- (8)分子量標準:標準ポリスチレン

【0144】

10

20

30

40

【表 1】

	重合体1	重合体2	重合体3	重合体4
ムーニー粘度	43	57	48	41
ビニル量(モル%)	57	57	58	57
分子量分布	1.2	1.2	1.2	1.1

【0145】

以下に、実施例及び比較例で用いた各種薬品について説明する。

天然ゴム(NR)：RSS # 3

ブタジエンゴム(BR)：宇部興産(株)製のウベポールBR150B

重合体1～4：上記製造例1～4で得た重合体

カーボンブラック：三菱化学(株)製のダイアブラックN550(N₂SA：42m²/g、DBP吸収量：115ml/100g)

シリカ：デグッサ社製のウルトラシルVN3(N₂SA：175m²/g)

シランカップリング剤：デグッサ社製のSi69(ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド)

老化防止剤：住友化学(株)製のアンチゲン3C

ワックス：大内新興化学工業(株)製のサンノックN

オイル：(株)ジャパンエナジー製のX-140

ステアリン酸：日油(株)製のピーズステアリン酸つばき

酸化亜鉛：三井金属鉱業(株)製の亜鉛華1号

硫黄：鶴見化学工業(株)製の粉末硫黄

加硫促進剤：住友化学(株)製のソクシノールCZ

【0146】

(実施例及び比較例)

表2に示す配合内容に従い、(株)神戸製鋼所製の1.7Lバンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の材料を150の条件下で5分間混練りし、混練り物を得た。

次に、得られた混練り物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、オープンロールを用いて、80の条件下で5分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を170で20分間、0.5mm厚の金型でプレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

また、得られた未加硫ゴム組成物をサイドウォールの形状に成形し、タイヤ成型機上で他のタイヤ部材とともに貼り合わせて未加硫タイヤを形成し、170で12分間加硫し、試験用タイヤ(サイズ：195/65R15)を製造した。

【0147】

得られた加硫ゴム組成物及び試験用タイヤについて、以下の評価を行った。結果を表2に示す。

【0148】

< 転がり抵抗 >

(株)岩本製作所製の粘弾性スペクトロメーターVESを用いて、初期歪み10%、動歪み2%、周波数10Hz、温度70で加硫ゴム組成物のtanを測定し、比較例1を100として下記計算式により指数表示した。指数が大きいほど転がり抵抗が小さく、低燃費性が優れることを示している。

(転がり抵抗指数) = (比較例1のtan) / (各配合のtan) × 100

【0149】

< 耐屈曲亀裂性 >

加硫ゴム組成物を用い、JIS K6260「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム - デマッチャ屈曲亀裂試験方法」に基づいてサンプルを作製し、屈曲亀裂成長試験を行い、70%伸張を100万回繰り返してサンプルを屈曲させた後、発生した亀裂の長さを測定した。そして、比較例1の測定値(長さ)を100とし、下記計算式により指数表示した。指数が大き

10

20

30

40

50

いほど、亀裂の成長が抑制され、耐屈曲亀裂性に優れることを示す。

(耐屈曲亀裂性指数) = (比較例1の測定値) / (各配合の測定値) × 100

【0150】

< 操縦安定性 >

試験用タイヤを車輛（国産FF2000cc）の全輪に装着してテストコースを実車走行し、ドライバーの官能評価により操縦安定性を評価した。その際に、10点を満点とし、比較例1の操縦安定性を6点としてそれぞれ相対評価した。数値が大きいほど、操縦安定性に優れることを示す。

【0151】

【表2】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
配合 (質量部)	NR	60	60	60	60
	BR	20	20	20	20
	重合体1	20	—	—	—
	重合体2	—	20	—	—
	重合体3	—	—	20	—
	重合体4	—	—	—	20
	カーボンブラック	30	30	30	30
	シリカ	25	25	25	25
	シランカップリング剤	2	2	2	2
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5
	ワックス	1	1	1	1
	オイル	20	20	20	20
	ステアリン酸	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	
加硫促進剤	2	2	2	2	
評価	転がり抵抗指数	111	115	100	72
	耐屈曲亀裂性指数	103	103	100	83
	操縦安定性指数	6.5	6.5	6	5.5

【0152】

表2に示すように、特定の共役ジエン系重合体（重合体1、2）と、シリカとを配合した実施例は、比較例のゴム組成物に比べて、低燃費性、耐屈曲亀裂性及び操縦安定性の全ての性能が改善し、これらの性能が高次元でバランス良く得られた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AB07Q AS01P AS02P AS03P AS04P BA31H BA31Q BA77H BC65Q CA31
HA61 HC78 JA29