

(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
2011年3月17日(17.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/030833 A1

- (51) 国際特許分類:
C08C 19/25 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065555
- (22) 国際出願日: 2010年9月9日(09.09.2010)
- (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 2009-208656 2009年9月9日(09.09.2009) JP
特願 2009-208657 2009年9月9日(09.09.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目10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): 中谷 健二 (NAKATANI, Kenji) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP). 伊藤 夕記 (ITOH, Yuki) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号
- (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.
- (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, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: MODIFYING AGENT, METHOD FOR PRODUCING MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER USING MODIFYING AGENT, AND MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER

(54) 発明の名称: 変性剤、該変性剤を用いた変性共役ジエン系重合体の製造方法及びその変性共役ジエン系重合体

(57) Abstract: Disclosed are a modifying agent obtained by subjecting a silicon-containing compound having a protected primary amino group and at least two hydrolyzable groups to complete condensation, a method for producing a modified conjugated diene polymer, a modified conjugated diene polymer obtained by the production method, a rubber composition comprising the modified conjugated diene polymer, and a pneumatic tire. The modified conjugated diene polymer has excellent low-heat-generating properties and abrasion resistance, and the rubber composition is obtained using the modified conjugated diene polymer and the pneumatic tire is obtained using the rubber composition.

(57) 要約: 保護された第一アミノ基と、少なくとも2個の加水分解性基とを有するケイ素含有化合物を完全縮合してなる変性剤、変性共役ジエン系重合体の製造方法、それにより得られる変性共役ジエン系重合体並びにそれを用いてなるゴム組成物及び空気入りタイヤであって、低発熱性及び耐摩耗性に優れた変性共役ジエン系重合体を提供することができると共に、その変性共役ジエン系重合体を用いたゴム組成物及びそのゴム組成物を用いた空気入りタイヤを提供するものである。



WO 2011/030833 A1

明 細 書

発明の名称：

変性剤、該変性剤を用いた変性共役ジエン系重合体の製造方法及びその変性共役ジエン系重合体

技術分野

[0001] 本発明は、変性剤それを用いた変性共役ジエン系重合体の製造方法及びその変性共役ジエン系重合体、並びにそれを用いたゴム組成物及びそのゴム組成物を用いた空気入りタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来、発熱性の低いゴム組成物を得るために、シリカやカーボンブラックを充填材とするゴム組成物用の変性ゴムの技術開発が多くなされてきた。その中でも特に、有機リチウムを用いたアニオン重合で得られる共役ジエン系重合体の重合活性部位を充填材と相互作用する官能基を含有するアルコキシシラン誘導体で変性する方法が有効なものとして提案されている（例えば、特許文献1又は2参照）。

[0003] しかしながら、上述の製造方法で得られた変性重合体を用いたゴム組成物において、補強性充填材を配合すると低発熱性は確保できるものの、補強性充填材にシリカを適用したときの耐摩耗性については未だ不十分であった。

しかしながら、近年、省エネルギーの社会的な要請及び環境問題への関心の高まりに伴う世界的な二酸化炭素排出規制の動きに関連して、自動車の低燃費化に対する要求はより過酷なものとなりつつありゴム組成物に対する低発熱化及び耐摩耗性に対する改良要求はますます高まってきており更なる開発が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公平6-57767号公報

特許文献2：WO03/029299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

[0005] 本発明は、このような状況下で、低発熱性及び耐摩耗性に優れた変性共役ジエン系重合体を得ることができる変性剤を提供することを課題とし、その変性剤を用いた変性共役ジエン系重合体、該重合体を用いたゴム組成物及びそのゴム組成物を用いた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

[0006] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、保護された特定のアミノ基と、特定の加水分解性基とを有するケイ素含有化合物を縮合した変性剤を用いることにより上記目的を達成し得ることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

[0007] すなわち、本発明は、

[1] 保護された第一アミノ基と、少なくとも2個の加水分解性基とを有するケイ素含有化合物を完全縮合してなる変性剤、

[2] 活性部位を有する共役ジエン系重合体の該活性部位に、上記「1」に記載の変性剤を反応させて変性を行う変性工程と、変性反応工程終了後に施される脱保護工程とを含むことを特徴とする変性共役ジエン系重合体の製造方法、

[3] 上記[2]に記載の製造方法により得られたことを特徴とする変性共役ジエン系重合体、

[4] 上記[3]に記載の変性共役ジエン系重合体を含むことを特徴とするゴム組成物、及び

[5] 上記[4]に記載のゴム組成物を用いてなる空気入りタイヤ、を提供するものである。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、低発熱性及び耐摩耗性に優れた変性共役ジエン系重合体を提供できると共に、その変性共役ジエン系重合体を用いたゴム

組成物及びそのゴム組成物を用いた空気入りタイヤを提供することができる。

また、本発明により、揮発性有機化合物（VOC）が発生しない変性共役ジエン系重合体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の変性剤は、保護された第一アミノ基と、少なくとも2個の加水分解性基とを有するケイ素含有化合物を完全縮合してなることを特徴とする。

前記加水分解性基は、加水分解により少なくとも2個のケイ素原子と一緒にシラノール基を形成する加水分解性基であることが好ましい。ここで、完全縮合とは、変性剤中においてケイ素含有化合物の単量体が全て縮合されており、変性剤中にケイ素含有化合物の単量体が存在しないことをいう。前記ケイ素含有化合物が加水分解し完全縮合するためには、前記ケイ素含有化合物中にケイ素原子と一緒にシラノール基を形成する加水分解性基が少なくとも2つは必要となる。

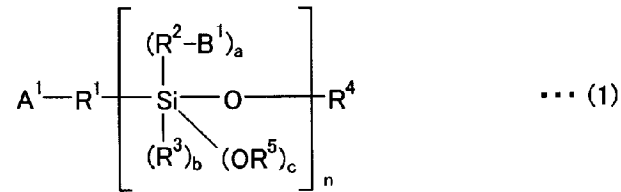
本発明の変性剤は、同一化合物同士の縮合であっても良いし、2種以上の異種化合物の縮合であっても良い。

[0010] 前記加水分解性官能基は、共役ジエン系重合体の活性部位と化学的に反応し得る官能基であり、ヒドロカルビロキシ基又はハロゲン原子であることが好ましく、炭素数1～12のアルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基又はハロゲン原子であることがより好ましい。炭素数1～20のアルコキシ基がさらに好ましく、炭素数1～12のアルコキシ基が特に好ましい。炭素数1～20のアルコキシ基としては、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子又はフッ素原子が好ましい。

本発明の変性剤は、下記一般式（1）又は（2）で表される化合物であることが好ましい。

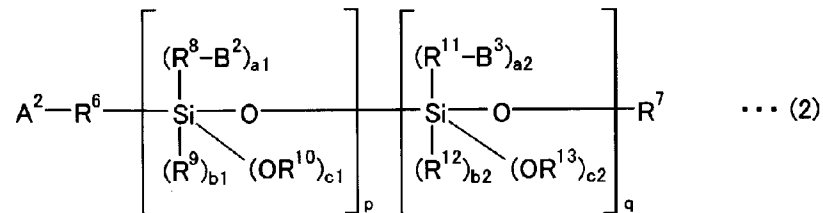
[0011]

[化1]



[式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数1～20の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数6～18の2価の芳香族炭化水素基、又は単結合であり同一でも異なっても良い。 R^3 、 R^4 及び R^5 は、炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基、又は炭素数6～18の1価の芳香族炭化水素基であり同一でも異なっても良い。 A^1 は共役ジエン系重合体の活性部位に付加もしくは置換することにより変性剤と該共役ジエン系重合体を結合させる基、 B^1 は加水分解可能な保護基で保護された第一アミノ基、 $a+b+c=2$ であり、 a は1～2、 b は0～1を示し、 n は2～20を示す。]

[0012] [化2]



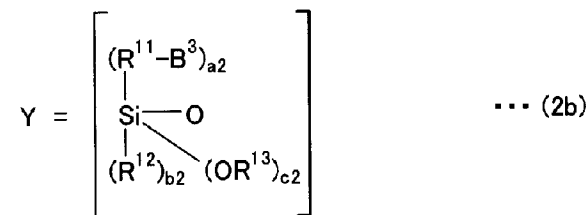
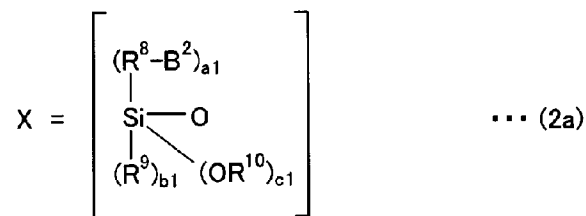
[式中、 R^6 、 R^8 及び R^{11} は、炭素数1～20の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数6～18の2価の芳香族炭化水素基、又は単結合であり同一でも異なっても良い。 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{12} 及び R^{13} は、炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基、又は炭素数6～18の1価の芳香族炭化水素基であり同一でも異なっても良い。 A^2 は共役ジエン系重合体の活性部位に付加もしくは置換することにより変性剤と該共役ジエン系重合体を結合させる基、 B^2 は加水分解可能な保護基で保護された第一アミノ基であり、 B^3 はイソシアネート基、チオイソシアネート基、イミン残基、アミド基、環状第二アミノ基、環状第二アミンのオニウム塩残基、非環状第二アミノ基、非環状第二アミンのオニウム塩残基、イソシアヌル酸トリエステル残基、環状第三アミノ基、非

環状第三アミノ基、ニトリル基、ピリジン残基、環状第三アミンのオニウム塩残基及び非環状第三アミンのオニウム塩残基からなる群から選択される官能基を有し、直鎖、分枝、脂環もしくは芳香族環を含む炭素数1～30の1価の炭化水素基、又は酸素原子、硫黄原子及びリン原子から選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子を含んでいても良い、直鎖、分枝、脂環又は芳香族環を含む炭素数1～30の1価の炭化水素基である。a₁+b₁+c₁=2であり、a₁は1～2、b₁は0～1を示し、a₂+b₂+c₂=2であり、a₂、b₂及びc₂はそれぞれ0～2を示し、p及びqはそれぞれ独立して1～10を示す。]

[0013] 上記一般式(2)は、下記一般式(2a)及び(2b)のようにX及びYを定義すれば、

A²-R⁶-X_p-Y_q-R⁷ と表される。上記一般式(2)は、Xの総量がp個、Yの総量がq個存在していれば良く、その配列順序はいずれでも良い。A²-R⁶-Y_q-X_p-R⁷ のようにXとYの順番が逆でも良い。また、上記一般式(2)におけるX_pは、Xがp個連続していなくても良い。Y_qも同様にq個連続していなくても良い。XとYが交互に配列していても良いし、例えば、-X₂Y₂X₂Y₂-のようにXとYがランダムに配列していても良い。

[0014] [化3]



[0015] 上記一般式(1)及び(2)において、A¹及びA²は、それぞれ、加水分解性基であることが好ましく、ヒドロカルビロキシ基又はハロゲン原子である

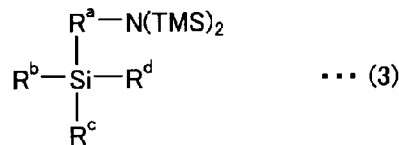
ことがより好ましい。ヒドロカルビロキシ基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基であることがさらに好ましい。R¹及びR⁶は、単結合であることが好ましい。R²及びR⁸は、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 ~ 18 の 2 価の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

また、上記一般式 (1) において R¹ が単結合であるとは、A¹ と Si とが単結合で直接結合することをいい、上記一般式 (2) において R⁶ が単結合であるとは、A² と Si とが単結合で直接結合することをいい、他の場合も同様である。

[0016] ここで、保護された第一アミノ基と少なくとも 2 つの加水分解性基とを有するケイ素含有化合物を加水分解しシラノール基を経由して縮合して、特に完全縮合して、得られる本発明における変性剤の 1 例について説明する。

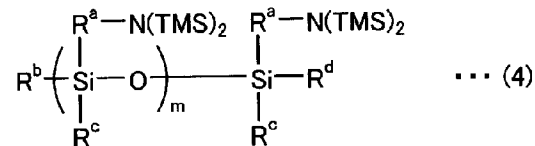
[0017] [化4]

原料



加水分解・縮合
→

変性剤



[0018] 式 (3) は変性剤の原料、式 (4) は原料を加水分解し完全縮合して得られたジエン系共重合体の変性工程に用いられる変性剤を示す。

[式 (3) 及び (4) 中、R^aは炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基、R^b、R^dは加水分解性基（好ましくは、ヒドロカルビロキシ基又はハロゲン原子である。）、R^eは加水分解性基（好ましくは、ヒドロカルビロキシ基又はハロゲン原子である。）、又はヒドロカルビル基、TMS は第一アミノ基の保護基

であるトリメチルシリル基、 m は2～20を示す]

式(4)はジシラノール化合物同士の縮合、その末端を封止するためモノシラノール化合物との縮合によって得られ、 m はその縮合度であり2～20が好ましく、特に2～10が好ましい。

また、ポリマー(共役ジエン系重合体)末端の活性部位は変性剤の R^b 又は R^d のいずれとも反応することができる。

[0019] 上記式(3)により表わされるケイ素含有化合物としては、保護基が $-SiR^eR^fR^g$ で表わされるトリアルキルシリル基(ここで、 R^e 、 R^f 及び R^g はそれぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、プロピル基又はブチル基が好ましい。)を2つ有する、保護された第一アミノ基を有するヒドロカルビルオキシシラン化合物が挙げられる。この保護された第一アミノ基を有するヒドロカルビルオキシシラン化合物の具体例としては、 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トリエトキシシラン、 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)アミノエチルメチルジメトキシシラン、 N,N -ビス(トリメチルシリル)アミノエチルメチルジエトキシシラン等を好ましく挙げるることができる。これらの中で、特に好ましくは、 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又は 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である。

また、ハロゲン原子である化合物として例えば、 N,N -ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルメトキシクロロシラン、 N,N -ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルエトキシクロロシラン、 N,N -ビス(トリメチルシリル)アミノエチルメチルメトキシクロロシラン、 N,N -ビス(トリメチルシリル)アミノエチルメチルエトキシクロロシランなどが挙げられる。

好ましくは、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トリエトキシシラン、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、1-トリメチルシリル-2-エトキシメチル-1-アザ-2-シクロペンタンであり、これらの完全縮合物が変性剤として用いられる。これらの変性剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。但し、部分縮合物であるものは変性剤として用いてもその効果は少ない。

ここで、部分縮合物とは、変性剤のSiORの一部（全部ではない）が縮合によりSiOSi結合したものをいう。

上述の保護された第一アミノ基を有するヒドロカルビルオキシシラン化合物が好ましく、第一アミノ基を変性共役ジエン系重合体の分子鎖末端に導入することにより、変性共役ジエン系重合体を配合するゴム組成物の低発熱性を大幅に向上する。

また、変性剤として完全縮合物を用いると、特にシリカとポリマーとの補強効果を奏する変性基部分の親和性が増し従来の変性剤に比較して耐摩耗性の向上等を図ることができる。

[0020] 本発明の変性共役ジエン系重合体の製造において、保護された第一アミノ基と、少なくとも2個の加水分解性基とを有するケイ素含有化合物を縮合してなる変性剤を用いることにより、単位変性共役ジエン系重合体当たりの官能基数が増大するため、シリカやカーボンブラック等のフィラーとの親和性が増大し、低発熱性や耐摩耗性に優れるゴム組成物が得られる。加水分解性官能基の部位を加水分解して生成するシラノール基はシリカとの反応性がより高くなるため、低発熱性や耐摩耗性にさらに優れるゴム組成物が得られる。

[0021] また、本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法は、活性部位を有する共役ジエン系重合体の該活性部位に、前記変性剤を反応させて変性を行う変

性工程と、変性反応工程終了後に施される脱保護工程とを含むことを特徴とする。脱保護工程を経ることにより、保護された第一アミノ基から保護基が離脱し、第一アミノ基が生成する。

本発明の製造方法は、さらに前記変性工程と前記脱保護工程との間に、又は該脱保護工程の後に、あるいは該脱保護工程と同時に、加水分解工程を含むことが好ましい。(a) 活性部位を有する共役ジエン系重合体の該活性部位に、前記変性剤を反応させて変性を行う変性工程と、(b) 変性反応工程終了後に施される加水分解工程とを含むことが好ましい。このような工程を経ることにより、本発明の変性共役ジエン系重合体の分子鎖末端にシラノール基が付与されることとなる。

本発明においては、前記の加水分解によりシラノール基を生成する加水分解性基は、アルコキシシラン基又はハロゲン原子であって、加水分解により、その10%以上がシラノール基を生成するものであることが、本発明の効果の点からより好ましい。上述の保護された第一アミノ基の保護基は、加水分解可能な保護基であることが好ましく、脱保護工程と加水分解工程とを同時に行うことができる。

なお、本発明において、共役ジエン系重合体とは、共役ジエン重合体と共役ジエン共重合体とを包含するものである。

[0022] 加水分解によりシラノール基を生成する特性基は、補強性充填材、特にシリカと反応する場合、反応によりシラノール基になる必要があるが、最初からシラノール基であれば、シリカとの反応性はより高くなり、ゴム組成物中のシリカの分散性が向上し、且つゴム組成物の低発熱性が向上するという大きな効果を奏する。さらに、加水分解によりシラノール基を生成する特性基がアルコキシ基である場合は揮発性有機化合物(VOC、特にアルコール)を発生するが、シラノール基は発生しないので、作業環境上好ましい。

[0023] 本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法における共役ジエン系重合体に用いられる共役ジエン単量体としては、例えば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、

2-フェニルー1, 3-ブタジエン、1, 3-ヘキサジエン等が好ましく挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いても良いが、これらの中で、1, 3-ブタジエン、イソプレン及び2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエン中から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましく、1, 3-ブタジエンが特に好ましい。

また、共役ジエン系重合体に用いられる芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、4-シクロヘキシルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いても良いが、これらの中で、スチレンが特に好ましい。

[0024] 本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法における共役ジエン系重合体は、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン-イソプレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体又はスチレン-イソプレン-ブタジエン三元共重合体であることが好ましく、これらの中で、ポリブタジエン及びスチレン-ブタジエン共重合体が特に好ましい。

[0025] 本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法を詳述する。本発明製造方法の変性反応工程における、共役ジエン系重合体の活性部位と有機シラン化合物とを反応させるためには、使用する共役ジエン系重合体は、少なくとも10%のポリマー鎖がリビング性又は擬似リビング性を有するものが好ましい。このようなリビング性を有する重合反応としては、アニオン重合又は配位アニオン重合が好ましく、上述の予備変性反応工程を必要としない点でアニオン重合が特に好ましい。

[0026] 本発明製造方法の変性反応工程における、共役ジエン系重合体の活性部位とは、共役ジエン系重合体の活性部位（分子鎖末端の活性部位）、主鎖中の活性部位、側鎖中の活性部位のいずれでも良いが、アニオン重合又は配位アニオン重合により、共役ジエン系重合体の活性部位を得る場合は、活性末端であることが好ましい。

本発明の製造方法としては、活性部位を有する共役ジエン系重合体が、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし、共役ジエン化合物単独、又は共役ジエン化合物と芳香族化ビニル化合物をアニオン重合させて得られることが好ましい。

[0027] 上述のアニオン重合の開始剤として用いられる有機アルカリ金属化合物としては、有機リチウム化合物が好ましい。有機リチウム化合物としては、特に制限はないが、ヒドロカルビルリチウム及びリチウムアミド化合物が好ましく用いられ、前者のヒドロカルビルリチウムを用いる場合には、重合開始末端にヒドロカルビル基を有し、かつ他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系重合体を得られる。また、後者のリチウムアミド化合物を用いる場合には、重合開始末端に窒素含有基を有し、他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系重合体を得られる。

[0028] 前記ヒドロカルビルリチウムとしては、炭素数2～20のヒドロカルビル基を有するものが好ましく、例えばエチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-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、シクロペンチルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物等が挙げられるが、これらの中で、特に*n*-ブチルリチウムが好適である。

[0029] 一方、リチウムアミド化合物としては、例えば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、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-2-エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム-N-メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチ

ルフェネチルアミド等が挙げられる。これらの中で、カーボンブラックに対する相互作用効果及び重合開始能の点から、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等の環状リチウムアミドが好ましく、特にリチウムヘキサメチレンイミド及びリチウムピロリジドが好適である。

[0030] これらのリチウムアミド化合物は、一般に、二級アミンとリチウム化合物とから、予め調製したものを重合に使用することができるが、重合系中 (in-situ) で調製することもできる。また、この重合開始剤の使用量は、好ましくは単量体 100g 当たり、0.2~20 ミリモルの範囲で選定される。

[0031] 前記有機リチウム化合物を重合開始剤として用い、アニオン重合によって共役ジエン系重合体を製造する方法としては、特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。

具体的には、反応に不活性な有機溶剤、例えば脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物等の炭化水素系溶剤中において、共役ジエン単量体又は共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体を、前記リチウム化合物を重合開始剤として、所望により、用いられるランダムマイザーの存在下にアニオン重合させることにより、目的の活性部位を有する共役ジエン系重合体を得られる。

また、有機リチウム化合物を重合開始剤として用いた場合には、前述のランタン系列希土類元素化合物を含む触媒を用いた場合に比べ、活性部位を有する共役ジエン重合体のみならず、活性部位を有する共役ジエン-芳香族ビニル共重合体も効率よく得ることができる。

[0032] 前記炭化水素系溶剤としては、炭素数 3~8 のものが好ましく、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、n-ヘキササン、シクロヘキササン、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、エチルベンゼン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いても良い。

また、溶媒中の単量体濃度は、好ましくは5～50質量%、より好ましくは10～30質量%である。尚、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体を用いて共重合を行う場合、仕込み単量体混合物中の芳香族ビニル単量体の含量は55質量%以下の範囲が好ましい。

[0033] また、所望により用いられるランダマイザーとは共役ジエン系重合体のミクロ構造の制御、例えばスチレン-ブタジエン共重合体におけるブタジエン部分の1, 2結合、イソプレン重合体における3, 4結合の増加等、あるいは共役ジエン-芳香族ビニル共重合体における単量体単位の組成分布の制御、例えばスチレン-ブタジエン共重合体におけるブタジエン単位、スチレン単位のランダム化等の作用を有する化合物のことである。このランダマイザーとしては、特に制限はなく、従来ランダマイザーとして一般に使用されている公知の化合物の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。具体的には、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジ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、2, 2-ビス(2-テトラヒドロフリル)プロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、1, 2-ジピペリジノエタン等のエーテル類及び三級アミン類等を挙げることができる。また、カリウムt-アミレート、カリウムt-ブトキシド等のカリウム塩類、ナトリウムt-アミレート等のナトリウム塩類も用いることができる。

[0034] これらのランダマイザーは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いても良い。また、その使用量は、リチウム化合物1モル当たり、好ましくは0.01～1000モル当量の範囲で選択される。

[0035] この重合反応における温度は、好ましくは0～150℃、より好ましくは20～130℃の範囲で選定される。重合反応は、発生圧力下で行うことができるが、通常は単量体を実質的に液相に保つに十分な圧力で操作することが望ましい。すなわち、圧力は重合される個々の物質や、用いる重合媒体及び重合温度にもよるが、所望ならばより高い圧力を用いることができ、この

ような圧力は重合反応に関して不活性なガスで反応器を加圧する等の適当な方法で得られる。

[0036] 上述のアニオン重合においては、重合開始剤、溶媒、単量体等、重合に関与する全ての原材料は、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物等の反応阻害物質を除去したものをを用いることが望ましい。

上記重合反応は、回分式及び連続式のいずれで行っても良い。

このようにして活性部位を有する共役ジエン系重合体を得られる。

[0037] 本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法の変性反応工程においては、以上のようにして得られた活性部位を有する共役ジエン系重合体に、上述の変性剤を、該共役ジエン系重合体の活性部位に対して、好ましくは化学量論的量はそれより過剰に加え、該重合体に結合している活性部位と反応させる。

本発明の変性反応工程は、通常、重合反応と同じ温度、圧力条件で実施される。

[0038] 本発明の変性共役ジエン系重合体の変性剤由来のアミノ基は、脱保護して第一アミノ基に変換されることが好ましい。脱保護処理を行なう脱保護工程は以下の手順が用いられる。

すなわち、該保護されたアミノ基上のシリル保護基を加水分解することによって遊離したアミノ基に変換する。これを脱溶媒処理することにより、第一アミノ基を有する乾燥したポリマーを得られる。なお、後述する縮合処理を含む段階から、脱溶媒して乾燥ポリマーまでのいずれかの段階において必要に応じて変性剤由来の保護された第一アミノ基の脱保護処理を行うことができる。脱保護工程は、例えば、スチームストリッピングにより脱溶媒工程と同時に行うこともできる。

本発明においては、脱保護工程を施し、共役ジエン系重合体の活性末端に結合してなる、ケイ素原子化合物由来の基を加水分解処理し、該基中の保護された第一アミノ基を遊離基のアミノ基に変換することにより、目的の変性共役ジエン系重合体を得ることができる。

[0039] 本発明の製造方法において、前記変性工程と前記脱保護工程との間に、又は該脱保護工程の後に、あるいは該脱保護工程と同時に、好ましく設けられる加水分解工程においては、変性反応工程終了後、水の存在下、酸性、中性又はアルカリ性の条件で加水分解反応が行われる。これにより、変性共役ジエン系重合体に結合した加水分解性官能基が効率よく加水分解され、シラノール基が変性共役ジエン系重合体の末端又は側鎖に生成する。

この加水分解反応に用いる水の量は、開始剤のLiなどのモル量より過剰なモル量、例えば2～4倍のモル量であることが好ましい。加水分解時間は、通常10分～数時間程度である。

なお、アルカリ性条件で加水分解反応を行う場合には、塩基性化合物として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ金属、好ましくは水酸化ナトリウムを加えることが望ましく、酸性条件で加水分解反応を行う場合には、酸性化合物として、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸、酢酸、ギ酸などのカルボン酸、四塩化ケイ素などを加えることが望ましい。

上記において、加水分解工程が脱保護工程と同時に行われるとは、脱保護工程と加水分解工程とが、単一の工程でおこなわれることをいう。

[0040] 本発明においては、前記変性反応工程と、脱保護工程又は加水分解工程との間に、さらに縮合促進剤の存在下に縮合反応させる縮合反応工程を設けることができる。

[0041] 縮合反応で用いる縮合促進剤は、変性反応後、および縮合反応開始前に添加することが好ましい。変性反応前に添加した場合、活性部位との直接反応が起こり、活性部位にヒドロカルビロキシ基が導入されない場合がある。また、縮合反応開始後に添加した場合、縮合促進剤が均一に分散せずその触媒性能が低下する場合がある。

縮合促進剤の添加時期としては、変性反応工程と加水分解工程との間に縮合反応工程を設ける場合には、通常変性反応開始5分～5時間後、好ましくは変性反応開始15分～1時間後である。加水分解工程後に縮合反応工程を設ける場合には、通常加水分解反応開始

5分～5時間後、好ましくは10分～2時間後である。

[0042] 縮合促進剤としては、金属元素を含むものが好ましく、周期律表の2族～15族に属する金属の少なくとも一種を含有する化合物であることがより好ましい。

前記金属元素を含む縮合促進剤としては、Ti、Sn、Bi、Zr及びAlの中から選ばれる少なくとも一種を含み、かつ前記金属のアルコキシド、カルボン酸塩又はアセチルアセトナート錯塩であるものが好適である。

[0043] Tiを金属成分として含む縮合促進剤としては、チタン(Ti)のアルコキシド、カルボン酸塩及びアセチルアセトナート錯塩が好ましく用いられる。

具体的には、テトラキス(2-エチルー1, 3-ヘキサンジオラト)チタン、テトラキス(2-メチルー1, 3-ヘキサンジオラト)チタン、テトラキス(2-プロピルー1, 3-ヘキサンジオラト)チタン、テトラキス(2-ブチルー1, 3-ヘキサンジオラト)チタン、テトラキス(1, 3-ヘキサンジオラト)チタン、テトラキス(1, 3-ペンタンジオラト)チタン、テトラキス(2-メチルー1, 3-ペンタンジオラト)チタン、テトラキス(2-エチルー1, 3-ペンタンジオラト)チタン、テトラキス(2-プロピルー1, 3-ペンタンジオラト)チタン、テトラキス(2-ブチルー1, 3-ペンタンジオラト)チタン、テトラキス(1, 3-ヘプタンジオラト)チタン、テトラキス(2-メチルー1, 3-ヘプタンジオラト)チタン、テトラキス(2-エチルー1, 3-ヘプタンジオラト)チタン、テトラキス(2-プロピルー1, 3-ヘプタンジオラト)チタン、テトラキス(2-ブチルー1, 3-ヘプタンジオラト)チタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタンオリゴマー、テトライソブトキシチタン、テトラ-sec-ブトキシチタン、テトラ-tert-ブトキシチタン、ビス(オレエート)ビス(2-エチルヘキサノエート)チタン、チタンジブ

ロポキシビス（トリエタノールアミネート）、チタンジブトキシビス（トリエタノールアミネート）、チタントリブトキシステアレート、チタントリブプロポキシステアレート、チタントリブプロポキシアセチルアセトネート、チタンジプロポキシビス（アセチルアセトネート）、チタントリブプロポキシ（エチルアセトアセテート）、チタンプロポキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、チタントリブトキシアセチルアセトネート、チタンジブトキシビス（アセチルアセトネート）、チタントリブトキシエチルアセトアセテート、チタンブトキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、チタンテトラキス（アセチルアセトネート）、チタンジアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、ビス（2-エチルヘキサノエート）チタンオキサイド、ビス（ラウレート）チタンオキサイド、ビス（ナフテネート）チタンオキサイド、ビス（ステアレート）チタンオキサイド、ビス（オレエート）チタンオキサイド、ビス（リノレート）チタンオキサイド、テトラキス（2-エチルヘキサノエート）チタン、テトラキス（ラウレート）チタン、テトラキス（ナフテネート）チタン、テトラキス（ステアレート）チタン、テトラキス（オレエート）チタン、テトラキス（リノレート）チタン、チタンジ- n -ブトキサイド（ビス-2, 4-ペンタンジオネート）、チタンオキサイドビス（ステアレート）、チタンオキサイドビス（テトラメチルヘプタンジオネート）、チタンオキサイドビス（ペンタンジオネート）、チタンテトラ（ラクテート）などが挙げられる。

なかでも、テトラキス（2-エチル-1, 3-ヘキサジオラト）チタン、テトラキス（2-エチルヘキソキシ）チタン、チタンジ- n -ブトキサイド（ビス-2, 4-ペンタンジオネート）が好ましい。

[0044] S_n を金属成分として含む縮合促進剤としては、 $S_n(OCOR^{31})_2$ で表される酸化数2のスズ化合物（式中、 R^{31} は炭素数2~19のアルキル基である）、 $R^{32}_x S_n A^5_y B^{1}_{4-y-x}$ で表される酸化数4のスズ化合物（式中、 R^{32} は炭素数1~30の脂肪族炭化水素基、 x は1~3の整数、 y は1又は2、 A^5 は炭素数2~30のカルボキシル基、炭素数5~20の β -ジカルボニル基、炭素

数3～20のヒドロカルビルオキシ基、及び炭素数1～20のヒドロカルビル基及び／又は炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基で三置換されたシロキシ基から選ばれる基、B¹はヒドロキシル基又はハロゲン原子である）が好ましい。

[0045] より具体的には、前記スズのカルボン酸塩としては、二価のスズのジカルボン酸塩や、四価のジヒドロカルビルスズのジカルボン酸塩（ビス（ヒドロカルビルジカルボン酸）塩を含む）、ビス（β-ジケトネート）、アルコキシハライド、モノカルボン酸塩ヒドロキシド、アルコキシ（トリヒドロカルビルシロキシド）、アルコキシ（ジヒドロカルビルアルコキシシロキシド）、ビス（トリヒドロカルビルシロキシド）、ビス（ジヒドロカルビルアルコキシシロキシド）、等を好適に用いることができる。スズに結合したヒドロカルビル基としては炭素数が4以上のものが望ましく、炭素数4から炭素数8のものが特に好ましい。

[0046] また、Z_r、B_i、又はA_lを金属成分として含む縮合促進剤（例えば、これら金属のアルコキシド、カルボン酸、又はアセチルアセトネート錯塩）としては、下記（a）～（e）が挙げられる。

- [0047] （a）ビスマスのカルボン酸塩
（b）ジルコニウムのアルコキシド
（c）ジルコニウムのカルボン酸塩
（d）アルミニウムのアルコキシド
（e）アルミニウムのカルボン酸塩

[0048] 具体的には、トリス（2-エチルヘキサノエート）ビスマス、トリス（ラウレート）ビスマス、トリス（ナフテネート）ビスマス、トリス（ステアレート）ビスマス、トリス（オレエート）ビスマス、トリス（リノレート）ビスマス、

[0049] テトラエトキシジルコニウム、テトラ*n*-プロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラ*n*-ブトキシジルコニウム、テトラ*s*e*c*-ブトキシジルコニウム、テトラ*t*e*r*t-ブトキシジルコニウム、テ

トラ（２－エチルヘキソキシ）ジルコニウム、ジルコニウムトリブトキシシステアレート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムブトキシビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムトリブトキシエチルアセトアセテート、ジルコニウムブトキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムジアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、ビス（２－エチルヘキサノエート）ジルコニウムオキサイド、ビス（ラウレート）ジルコニウムオキサイド、ビス（ナフテネート）ジルコニウムオキサイド、ビス（ステアレート）ジルコニウムオキサイド、ビス（オレエート）ジルコニウムオキサイド、ビス（リノレート）ジルコニウムオキサイド、テトラキス（２－エチルヘキサノエート）ジルコニウム、テトラキス（ラウレート）ジルコニウム、テトラキス（ナフテネート）ジルコニウム、テトラキス（ステアレート）ジルコニウム、テトラキス（オレエート）ジルコニウム、テトラキス（リノレート）ジルコニウム、

[0050] トリエトキシアルミニウム、トリ n -プロポキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリ n -ブトキシアルミニウム、トリ sec -ブトキシアルミニウム、トリ $tert$ -ブトキシアルミニウム、トリ（２－エチルヘキソキシ）アルミニウム、アルミニウムジブトキシシステアレート、アルミニウムジブトキシアセチルアセトネート、アルミニウムブトキシビス（アセチルアセトネート）、アルミニウムジブトキシエチルアセトアセテート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、トリス（２－エチルヘキサノエート）アルミニウム、トリス（ラウレート）アルミニウム、トリス（ナフテネート）アルミニウム、トリス（ステアレート）アルミニウム、トリス（オレエート）アルミニウム、トリス（リノレート）アルミニウム等が挙げられる。

[0051] これらの中で、トリス（２－エチルヘキサノエート）ビスマス、テトラ n -プロポキシジルコニウム、テトラ n -ブトキシジルコニウム、ビス（２－エチルヘキサノエート）ジルコニウムオキサイド、ビス（オレエート）ジル

コニウムオキサイド、トリイソプロポキシアルミニウム、トリス e c-ブトキシアルミニウム、トリス（2-エチルヘキサノエート）アルミニウム、トリス（ステアレート）アルミニウム、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）が好ましい。

[0052] 縮合促進剤の配合量（使用量）としては、後述のゴム組成物におけるゴム成分100質量部に対し0.1～10質量部になるような量であることが好ましく、0.5～5質量部がより好ましい。縮合促進剤の使用量を上記範囲にすることによって縮合反応が効率よく進行する。

[0053] 縮合反応は、水溶液中で行うことが好ましく、縮合反応時の温度は85～180℃が好ましく、さらに好ましくは100～170℃、特に好ましくは110～150℃である。縮合反応時の温度を上記範囲にすることによって、縮合反応を効率よく進行完結することができ、得られる変性共役ジエン系重合体の経時変化によるポリマーの老化反応などによる品質の低下などを抑えることができる。

[0054] なお、縮合反応時間は、好ましくは5分～10時間、より好ましくは15分～5時間程度である。縮合反応時間を上記範囲にすることによって縮合反応を円滑に完結することができる。

縮合反応時の反応系の圧力は、好ましくは0.01～20MPa、より好ましくは0.05～10MPaである。

縮合反応の形式については特に制限はなく、バッチ式反応器を用いても、多段連続式反応器などの装置を用いて連続式で行ってもよい。また、この縮合反応と脱溶媒を同時に行ってもよい。

[0055] 上述の脱保護工程又は脱保護工程と縮合反応工程とを終了後、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（BHT）のイソプロパノール溶液等を重合反応系に加えて、重合反応を停止する。

その後、水蒸気を吹き込んで溶剤の分圧を下げるスチームストリッピング等の脱溶媒処理や真空乾燥処理を経て本発明の変性共役ジエン系重合体を得られる。

ここで、前記変性反応工程において、保護された第一アミノ基を有するヒドロカルビルオキシシラン化合物を用いる場合は、上述したスチームストリッピング等の水蒸気を用いる脱溶媒処理工程において保護された窒素原子の保護基を脱離させ第一アミノ基を生成する脱保護処理が同時になされるが、それ以外に、変性反応工程終了後から、脱溶媒して乾燥ポリマーとなるまでのいずれかの段階において必要に応じて種々の方法で第一アミノ基上の保護基を加水分解することによって遊離した第一アミノ基に変換し、ヒドロカルビルオキシシラン化合物由来の保護された第一アミノ基の脱保護処理を行うことができる。

[0056] 次に、上述の本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系重合体について説明する。

本発明の変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン系重合体の分子末端に、シラノール基と、該シラノール基の近傍にある官能基であって、該シラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基とを有するものであることが好ましい。

本発明の変性共役ジエン系重合体は、分子鎖中に存在するシラノール基は一つのみであることが好ましい。分子鎖中にシラノール基が二つ以上存在するとシラノール基同士が縮合を起こし、変性共役ジエン系重合体の粘度が高くなり混練り作業が困難となる場合があるからである。

[0057] また、本発明の変性共役ジエン系重合体は、シラノール基と、シラノール基の近傍にシラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基との双方を有するので、シラノール基のみを有し、シラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基を有しない変性共役ジエン系重合体や、シラノール基と補強性充填材との反応を促進する官能基のみを有し、シラノール基を有しない変性共役ジエン系重合体と比較して、シリカ配合ゴム組成物とカーボンブラック配合ゴム組成物のいずれにおいても、低発熱性が向上する。

本発明においては充填材との反応を促進する基として第一アミノ基又は保護された第一アミノ基が有効である。

[0058] 本発明の変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン部のビニル結合含有量を限定するものではないが、70%以下であることが好ましい。70%以下であればタイヤトレッドに用いた場合破壊特性や摩耗特性が向上するので好ましい。

また、スチレン含有量が0~50質量%であることが好ましい。50質量%以下であれば、低発熱性とウエットスキッド性能のバランスが良くなるからである。

なお、ビニル結合含有量は、赤外法（モレロ法）により、スチレン含有量は¹H-NMRでスペクトルの積分比を算出することにより求めた。

[0059] 本発明のゴム組成物は、前述した本発明の変性共役ジエン系重合体を含み、好ましくは、さらに縮合促進剤を含む。

[0060] 本発明のゴム組成物において、必須成分として含有する変性共役ジエン系重合体は、前述した本発明の製造方法により得られた、変性反応、脱保護反応及び場合により縮合促進剤を用いる縮合反応を施してなる変性共役ジエン系重合体であってもよいし、上記の縮合促進剤を用いる縮合反応を施さない変性共役ジエン系重合体であってもよい。

[0061] 本発明のゴム組成物においては、さらに縮合促進剤を含有することができる。

この縮合促進剤は、前述した本発明の製造方法のように、変性共役ジエン系重合体の合成時に加えてもよいし、ゴム組成物の調製時に加えてもよく、あるいはこれらの操作を組み合わせてもよい。

当該縮合促進剤の内容については、前述した変性共役ジエン系重合体の製造方法における縮合反応において説明したとおりである。

当該縮合促進剤をゴム組成物の調製時に添加する場合には、第1ステージにおいて、他成分と、通常20~185℃程度、好ましくは60~175℃の温度で混練りすることが好ましい。

ゴム組成物における当該縮合促進剤の含有量は、ゴム成分100質量部当たり、シリカとシラノールの反応性の観点から0.1~10質量部であるこ

とが好ましく、0.5～5質量部であることがより好ましい。

- [0062] 本発明のゴム組成物のゴム成分は、上記変性共役ジエン系重合体10～100質量%及びジエン系ゴム90～0質量%からなることが好ましい。変性共役ジエン系重合体が10質量%以上あれば、本発明の効果を享受することができるからである。ここで、ジエン系ゴムとしては、本発明にかかる変性共役ジエン系重合体以外の、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリブタジエン-ポリイソプレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソプレン-ブタジエン三元共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム等が挙げられる。
- [0063] 本発明のゴム組成物は本発明の変性共役ジエン系重合体10～100質量%とジエン系ゴム90～0質量%とからなるゴム成分100質量部に対して、補強性充填材10～200質量部を含むことが好ましく、20～120質量部を含むことがより好ましく、30～100質量部を含むことが特に好ましい。また、補強性充填材がカーボンブラック及び/又はシリカであることが好ましい。補強性充填材がシリカであることが特に好ましい。
- [0064] 補強性充填材として用いられるカーボンブラックとしては特に制限はなく、例えばGPF、FEF、SRF、HAF、N339、IISAF、ISAF、SAF等が用いられ、窒素吸着比表面積（ N_2SA 、JIS K 6217-2：2001に準拠して測定する）が20～250 m^2/g であることが好ましい。
- [0065] 補強性充填材として所望によりカーボンブラックと共に又は単独で用いられるシリカとしては、市販のあらゆるものが使用でき、なかでも湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカを用いるのが好ましく、湿式シリカを用いるのが特に好ましい。シリカのBET比表面積（ISO 5794/1に準拠して測定する）としては100 m^2/g 以上のものが好ましく、より好ましくは150 m^2/g 以上、特に好ましくは170 m^2/g 以上である。このようなシリカとしては東ソーシリカ社製、商品名「ニプシルAQ」（BET比表

面積 = 190 m²/g)、 「ニプシルKQ」、 デグッサ社製商品名「ウルトラジルVN3」 (BET比表面積 = 175 m²/g) 等の市販品を用いることができる。

[0066] 本発明のゴム組成物においては、充填材としてシリカを用いる場合、その補強性及び低発熱性をさらに向上させる目的で、シランカップリング剤を配合することができる。

[0067] この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などが挙げられるが、これらの中で補強性改善効果などの点から、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドおよび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が好適である。

これらのシランカップリング剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

- [0068] 本発明のゴム組成物においては、ゴム成分として、分子活性部位にシリカとの親和性の高い官能基が導入された変性重合体が用いられているため、シランカップリング剤の配合量は、通常の場合より低減させることができる。好ましいシランカップリング剤の配合量は、シランカップリング剤の種類などにより異なるが、シリカに対して、好ましくは1～20質量%の範囲で選定される。このような範囲とすることで、カップリング剤としての効果が十分に発揮しながら、ゴム成分のゲル化を防止することができる。カップリング剤としての効果およびゲル化防止などの点から、このシランカップリング剤の好ましい配合量は、5～15質量%の範囲である。
- [0069] 本発明に係るゴム組成物は、硫黄架橋性であることが好ましく、加硫剤として硫黄が好適に用いられる。その使用量としては、ゴム成分100質量部に対し、硫黄分（硫黄及び硫黄供与剤の硫黄分の合計量）を0.1～10質量部配合することが好ましい。この範囲であれば、加硫ゴム組成物の必要な弾性率及び強度を確保すると共に低燃費性を得ることができるからである。この観点から、硫黄分を0.2～8質量部配合することがさらに好ましい。
- [0070] 本発明に係るゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば硫黄以外の加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、可塑剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等を含有させることができる。
- [0071] 本発明で使用できる加硫促進剤は、特に限定されるものではないが、例えば、M（2-メルカプトベンゾチアゾール）、DM（ジベンゾチアジルスルフィド）、CZ（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド）等のチアゾール系、あるいはDPG（ジフェニルグアニジン）等のグアニジン系の加硫促進剤等を挙げることができ、その使用量は、ゴム成分100質量部に対し、0.1～5.0質量部が好ましく、さらに好ましくは0.2～3.0質量部である。

- [0072] また、本発明のゴム組成物で使用できる軟化剤として用いるプロセス油としては、例えば、パラフィン系、ナフテン系、アロマチック系等を挙げることができる。引張強度、耐摩耗性を重視する用途にはアロマチック系が、ヒステリシスロス、低温特性を重視する用途にはナフテン系又はパラフィン系が用いられる。その使用量は、ゴム成分100質量部に対して、0~100質量部が好ましく、100質量部以下であれば加硫ゴムの引張強度、低発熱性（低燃費性）が悪化するのを抑制することができる。
- [0073] さらに、本発明のゴム組成物で使用できる老化防止剤としては、例えば3C（N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、6C [N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン]、AW（6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン）、ジフェニルアミンとアセトンの高温縮合物等を挙げることができる。その使用量は、ゴム成分100質量部に対して、0.1~6.0質量部が好ましく、さらに好ましくは0.3~5.0質量部である。
- [0074] 本発明のゴム組成物は、前記配合処方により、バンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後、加硫を行いことにより低発熱性で耐摩耗性の優れたゴム組成物が得られ、空気入りタイヤの各部材や、ベルトコンベア、ゴムホース等の各種工業用ゴム製品に用いられる。

実施例

- [0075] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、変性共役ジエン系重合体の加硫ゴム組成物の動的損失正接（ $\tan \delta$ ）耐摩耗性は下記の方法に従って測定した。また、変性剤の縮合度（ m ）についても以下の方法にて測定した。

<変性剤の縮合度>

（1）変性剤の縮合度（ m ）

GPCとNMRの末端部分のピーク値、保護基に由来するピーク値双方の

積分値から算出した。

<変性共役ジエン系重合体のシラノール生成率>

(1) シラノール生成率

アルコキシシラン基の加水分解量については、エトキシシリル基の例で説明する。1H-NMRにおいて、変性された重合体のSi-OCH₂CH₃に特徴づけられる3.6-3.7ppm付近の多重バンドと、ベース部分の数平均分子量から計算を行い、重合体のアルコキシシラン量M(%)を算出した。GPCの注入サンプル量対比のベース同等成分のピーク面積から、GPCでの未カップリング成分の比率R_{GPC}%を計算した。カップリングなどの後反応成分を減ずるために、前記M(%)とR_{GPC}%との差を求め、これをシラノール生成数を100として計算した。シラノール生成率に用いる数平均分子量は、Mark-Houwink式で校正したGPCから求めた数平均分子量を適用した。

<加硫ゴム物性>

(1) 動的損失正接(tanδ)

粘弾性測定装置(レオメトリックス社製)を使用し、温度60°C、歪み5%、周波数15Hzでtanδを測定した。表1においては比較例1のtanδを100として下記式にて指数表示した。指数値が小さい程、低発熱性であり、ヒステリシスロスが小さいことを示す。

動的損失正接(tanδ)指数 = { (供試加硫ゴム組成物のtanδ) / (比較例1、2又は5の加硫ゴム組成物のtanδ) } × 100

(2) 耐摩耗性(ランボーン)

JIS K 6264-1993ランボーン摩耗試験により、下記式により算出し、比較例1又は3を100として指数表示した。

耐摩耗性指数 = (比較例1、2又は5の摩耗量 / 供試サンプルの摩耗量) × 100

耐摩耗性指数が大きいほど、耐摩耗性が優れることを示す。

[0076] <変性剤の合成>

合成例1: 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

ランの合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えたガラスフラスコ中のジクロロメタン溶媒 400 ml 中にアミノシラン部位として 41 g の 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (Gelest社製) を加えた後、さらに保護部位として塩化トリメチルシラン (Aldrich社製) 48 ml、トリエチルアミン 53 ml を溶液中に加え、17 時間室温下で攪拌し、その後反応溶液をエバポレーターにかけることにより溶媒を取り除き、組成反応溶液を得、さらに得られた反応溶液を 5 mm/Hg 条件下で減圧蒸留することにより、125~130°C 留分として 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を 40 g 得た。

[0077] 合成例 2 : 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の完全縮合物の合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えたガラスフラスコ中のジクロロメタン溶媒 400 ml 中にアミノシラン部位として 41 g の 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (Gelest社製) を加えた後、さらに保護部位として塩化トリメチルシラン (Aldrich社製) 48 ml、トリエチルアミン 53 ml を溶液中に加え、25 時間室温下で攪拌し、その後反応溶液をエバポレーターにかけることにより溶媒を取り除き、組成反応溶液を得、さらに得られた反応溶液を 5 mm/Hg 条件下で減圧蒸留することにより、150~200°C 留分として 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の完全縮合物を得た。縮合度を表す m は 4.1 であった。

[0078] 合成例 3 : 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の完全縮合物の合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えたガラスフラスコ中のジクロロメタン溶媒 400 ml 中にアミノシラン部位として 41 g の 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (Gelest社製) を加えた後、さらに保護部位として塩化トリメチルシラン (Aldrich社製) 48 ml、トリエチルアミン 53 ml を溶液中に加え、48 時間 50°C で攪拌し、その後反応溶液をエバポレーターにかけるこ

とにより溶媒を取り除き、組成反応溶液を得、さらに得られた反応溶液を5 mm/Hg条件下で減圧蒸留することにより、150~200°C留分として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の完全縮合物を得た。縮合度を表すmは4.1であった。

[0079] 合成例4 : 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とN,N-ビス(ジメチル)アミノプロピルトリエトキシシランとの完全縮合物の合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えたガラスフラスコ中のジクロロメタン溶媒400ml中に合成例1で得られた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を20gを加えた後、室温下で攪拌しながらN,N-ビス(ジメチル)アミノプロピルトリエトキシシラン20gを溶解したジクロロメタン溶液を滴下した。その後、25時間室温下で攪拌し、その後反応溶液をエバポレーターにかけることにより溶媒を取り除き、組成反応溶液を得、さらに得られた反応溶液を5 mm/Hg条件下で減圧蒸留することにより、150~200°C留分として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とN,N-ビス(ジメチル)アミノプロピルトリエトキシシランとの完全縮合物を得た。

[0080] 合成例5 : ケチミンシラン縮合物の合成

3-アミノプロピルトリメトキシシラン20.0g(0.112mol)及びメチルイソプロピルケトン10.7g(0.123mol)を、窒素雰囲気下、室温にて2日間攪拌した。得られた反応溶液からメタノール及び未反応のメチルイソプロピルケトン真空下に除去することにより、平均縮合度が2.4のケチミンシラン縮合物を得た。

[0081] 製造実施例1 : 変性共役ジエン共重合体Aの製造

<活性部位を有する共役ジエン共重合体の製造>

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、1,3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液及びスチレンのシクロヘキサン溶液を、1,3-ブタジエン60g及びスチレン15gとなるように加え、2,2-ジテトラヒ

ドロフリルプロパン0.70mmolを加え、さらにn-ブチルリチウム（BuLi）0.70mmolを加えた後、50℃の温水浴中で1.5時間重合反応を行なった。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。

<変性反応工程>

次に、重合反応系に合成例2で得た有機シラン化合物の完全縮合物のリチウム（Li）対比等モルとなる量を加えて、さらに50℃で30分間変性反応を行った。

<加水分解工程及びその後の工程>

その後、重合反応系に、希塩酸1.5mlを少量ずつ加え、次に水をリチウム（Li）対比3倍のモル量加え、30分間攪拌した。次に、重合反応系に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールのイソプロパノール溶液を加えて重合反応を停止させた。その後、水蒸気を吹き込んで溶剤の分圧を下げて（スチームストリッピング）脱溶媒した後、真空乾燥して変性共役ジエン共重合体Aを得た。

[0082] 製造実施例2：変性共役ジエン共重合体Bの製造

<活性部位を有する共役ジエン共重合体の製造>

乾燥し、窒素置換した800mlの耐压ガラス容器に、1,3-ブタジエンのシクロヘキサン溶液及びスチレンのシクロヘキサン溶液を、1,3-ブタジエン60g及びスチレン15gとなるように加え、2,2-ジテトラヒドロフリルプロパン0.70mmolを加え、さらにn-ブチルリチウム（BuLi）0.70mmolを加えた後、50℃の温水浴中で1.5時間重合反応を行なった。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。

<変性反応工程>

次に、重合反応系に合成例3で得られた有機シラン化合物の完全縮合物のリチウム（Li）対比等モルとなる量を加えて、さらに50℃で30分間変性反応を行った。

<その後の工程>

その後、重合反応系に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール

のイソプロパノール溶液を加えて重合反応を停止させた。その後、水蒸気を吹き込んで溶剤の分圧を下げて（スチームストリッピング）脱保護及び脱溶媒した後、真空乾燥して変性共役ジエン共重合体Bを得た。

[0083] 製造実施例 3 : 変性共役ジエン共重合体 C の製造

加水分解工程を設けなかった以外は製造実施例 1 と同様におこない変性共役ジエン共重合体 C を得た。

[0084] 製造実施例 4 : 変性共役ジエン共重合体 D の製造

変性工程において変性剤として合成例 2 で得られた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の完全縮合物の代わりに合成例 4 で得られた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とN, N-ビス（ジメチル）アミノプロピルトリエトキシシランとの完全縮合物を加え、且つ加水分解工程を設けなかった以外は製造実施例 1 と同様に行い変性共役ジエン共重合体 D を得た。

[0085] 製造比較例 1 : 変性共役ジエン共重合体 E の製造

変性工程において変性剤として合成例 2 で得られた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の完全縮合物の代わりに合成例 1 で得られた未縮合の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を加えた以外は製造実施例 1 と同様に行い変性共役ジエン共重合体 E を得た。

[0086] 製造比較例 2 : 変性共役ジエン共重合体 F の製造

変性工程において変性剤として合成例 3 で得られた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の完全縮合物の代わりに合成例 1 で得た未縮合の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を加えた以外は製造実施例 2 と同様に行い変性共役ジエン共重合体 F を得た。

[0087] 製造比較例 3 : 変性共役ジエン共重合体 G の製造

変性工程において変性剤として合成例 2 で得られた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の完全縮合物の代わりに合成

例 1 で得た未縮合の 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を加え、且つ加水分解工程を設けなかった以外は製造実施例 1 と同様に行い変性共役ジエン共重合体 G を得た。

[0088] 製造比較例 4 : 変性共役ジエン共重合体 H の製造

変性工程において変性剤として合成例 2 で得られた 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の完全縮合物の代わりに合成例で得られたケチミンシラン縮合物を加え、且つ加水分解工程を設けなかった以外は製造実施例 1 と同様に行い変性共役ジエン共重合体 H を得た。

[0089] 実施例 1 及び比較例 1

製造実施例 1 及び製造比較例 1 で得られた変性共役ジエン共重合体 A 及び E を用いシラノール生成率を測定すると共に、表 1 に示す配合 1 の処方に従い、実施例 1 及び比較例 1 の 2 種類のゴム組成物を調製した。加硫後のゴム組成物の耐摩耗性及び $\tan \delta$ の結果を表 2 に示す。

[0090] 実施例 2 ~ 4 及び比較例 2 ~ 4

製造実施例 1、3、4 及び製造比較例 1、3、4 で得られた変性共役ジエン共重合体 A、C、D、E、G 及び H を用いシラノール生成率を測定すると共に、表 1 に示す配合 2 の処方に従い、実施例 2 ~ 4 及び比較例 2 ~ 4 の 6 種類のゴム組成物を調製した。加硫後のゴム組成物の耐摩耗性及び $\tan \delta$ の結果を表 3 に示す。

[0091] 実施例 5 及び比較例 5

製造実施例 2 及び製造比較例 2 で得られた変性共役ジエン共重合体 B 及び E を用い縮合度を測定すると共に、表 1 に示す配合処方に従い、実施例 2 及び比較例 3 の 2 種類のゴム組成物を調製した。加硫後のゴム組成物の耐摩耗性及び $\tan \delta$ の結果を表 4 に示す。

[0092]

[表1]

表1

混練り ステージ	配合処方(質量部)	配合1	配合2
第一 ステージ	変性共役ジエン系重合体* ¹	50	80
	ポリイソプレンゴム* ²	50	20
	アロマオイル* ³	10	10
	カーボンブラック(ISAF-HS)* ⁴	25	30
	シリカ* ⁵	27.5	25
	シランカップリング剤* ⁶	2.75	2.5
	ステアリン酸	2	2
	老化防止剤6C* ⁷	1	1
第二 ステージ	亜鉛華	3	3
	加硫促進剤DPG* ⁸	0.75	0.75
	加硫促進剤DM* ⁹	0.75	0.75
	加硫促進剤NS* ¹⁰	0.75	0.75
	硫黄	1.5	1.5

[0093] [注]

- 1) 変性共役ジエン系重合体：製造実施例1～4及び製造比較例1～4で得られた変性共役ジエン共重合体A～H
- 2) ポリイソプレンゴム：ジェイエスアール社製 商品名「IR2200」
- 3) アロマティックオイル：富士興産（株）製 商標「アロマックス#3」
- 4) カーボンブラック：ISAF-HS
- 5) シリカ：東ソー・シリカ（株）製 商標「ニプシルAQ」
- 6) シランカップリング剤：ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、デグサ社製 商標「Si69」
- 7) 老化防止剤6C：N-（1，3-ジメチルブチル）-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、精工化学（株）製 商標「オゾン6C」
- 8) 加硫促進剤DPG：ジフェニルグアニジン、大内新興化学工業（株）製 商標「ノクセラード」
- 9) 加硫促進剤DM：ジベンゾチアジルスルフィド、大内新興化学工業（株）製 商標「ノクセラードM」

10) 加硫促進剤NS : N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェニア
ミド大内新興化学工業(株)製 商標「ノクセラ-NS」

[0094] [表2]

表2

配合1	比較例1	実施例1
縮合の有無	未縮合	縮合
共役ジエン系重合体*1	E	A
加水分解	有	有
シラノール生成率/%	50	70
加硫物性(ハーフシリカ配合)		
tan δ (50°C)(指数)	100	88
耐摩耗性(指数)	100	109

[0095] [表3]

表3

配合2	比較例2	比較例3	比較例4	実施例2	実施例3	実施例4
縮合の有無	未縮合	未縮合	縮合	縮合	縮合	縮合
共役ジエン系重合体*1	G	E	H	A	C	D
加水分解	無し	有	無し	有	無し	無し
シラノール生成率/%	2	50	4	70	6	7
加硫物性(ハーフシリカ配合)						
tan δ (50°C)(指数)	100	98	99	88	95	96
耐摩耗性(指数)	100	103	101	111	105	105

[0096]

[表4]

表4

配合1	比較例5	実施例5
縮合の有無	未縮合	縮合
共役ジエン系重合体*1	F	B
加水分解	無し	無し
シラノール生成率/%	5	18
加硫物性(ハーフシリカ配合)		
tan δ (50°C) (指数)	100	97
耐摩耗性(指数)	100	104

産業上の利用可能性

[0097] 本発明の変性剤を用いて得られた低発熱性で耐摩耗性の優れる変性共役ジエン系重合体は低発熱性乗用車用、軽自動車用、軽トラック用、トラック・バス用及びオフザロード用空気入りタイヤのキャップトレッド等のトレッド、サイドウォール、スティフナー（ビードフィラー）等の各種部材として好適に用いられる。また、ベルトコンベア、ホース等の各種工業用ゴム製品の各種部材として好適に用いられる。

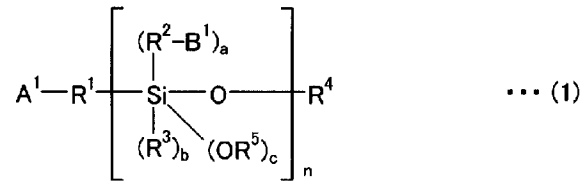
請求の範囲

[請求項1] 保護された第一アミノ基と、少なくとも2個の加水分解性基とを有するケイ素含有化合物を完全縮合してなる変性剤。

[請求項2] 前記加水分解性官能基が、炭素数1~12のアルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基又はハロゲン原子である請求項1に記載の変性剤。

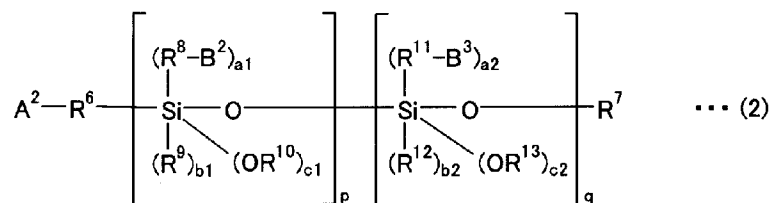
[請求項3] 一般式(1)又は(2)で表される化合物である請求項1又は2に記載の変性剤。

[化1]



[式中、R¹及びR²は、炭素数1~20の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数6~18の2価の芳香族炭化水素基、又は単結合であり同一でも異なっても良い。R³、R⁴及びR⁵は、炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基、又は炭素数6~18の1価の芳香族炭化水素基であり同一でも異なっても良い。A¹は共役ジエン系重合体の活性部位に付加もしくは置換することにより変性剤と該共役ジエン系重合体とを結合させる基、B¹は加水分解可能な保護基で保護された第一アミノ基、a + b + c = 2であり、aは1~2、bは0~1を示し、nは2~20を示す。]

[化2]



[式中、R⁶及びR¹¹は、炭素数1~20の2価の脂肪族炭化水素基、

炭素数6～18の2価の芳香族炭化水素基、又は単結合であり同一でも異なっても良い。R⁸は、炭素数1～20の2価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～18の2価の芳香族炭化水素基である。R⁷、R⁹、R¹⁰、R¹²及びR¹³は、炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基、又は炭素数6～18の1価の芳香族炭化水素基であり同一でも異なっても良い。A²は共役ジエン系重合体の活性部位に付加もしくは置換することにより変性剤と該共役ジエン系重合体とを結合させる基、B²は加水分解可能な保護基で保護された第一アミノ基であり、B³はイソシアネート基、チオイソシアネート基、イミン残基、アミド基、環状第二アミノ基、環状第二アミンのオニウム塩残基、非環状第二アミノ基、非環状第二アミンのオニウム塩残基、イソシアヌル酸トリエステル残基、環状第三アミノ基、非環状第三アミノ基、ニトリル基、ピリジン残基、環状第三アミンのオニウム塩残基及び非環状第三アミンのオニウム塩残基からなる群から選択される官能基を有し、直鎖、分枝、脂環もしくは芳香族環を含む炭素数1～30の1価の炭化水素基、又は酸素原子、硫黄原子及びリン原子から選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子を含んでいても良い、直鎖、分枝、脂環又は芳香族環を含む炭素数1～30の1価の炭化水素基である。a₁+b₁+c₁=2であり、a₁は1～2、b₁は0～1を示し、a₂+b₂+c₂=2であり、a₂、b₂及びc₂はそれぞれ0～2を示し、p及びqはそれぞれ独立して1～10を示す。]

[請求項4] 活性部位を有する共役ジエン系重合体の該活性部位に、請求項1に記載の変性剤を反応させて変性を行う変性工程と、変性反応工程終了後に施される脱保護工程とを含むことを特徴とする変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項5] 前記変性工程と前記脱保護工程との間に、又は該脱保護工程の後に、あるいは該脱保護工程と同時に、加水分解工程を含む請求項4に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

- [請求項6] 加水分解により、アルコキシシリル基の10%以上がシラノール基に変換される請求項4又は5に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項7] 活性部位を有する共役ジエン系重合体が、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし、共役ジエン化合物単独、又は共役ジエン化合物と芳香族化ビニル化合物をアニオン重合させて得られるものである請求項4～6のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項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たことを特徴とする変性共役ジエン系重合体。
- [請求項9] 請求項8に記載の変性共役ジエン系重合体を含むことを特徴とするゴム組成物。
- [請求項10] さらに、縮合促進剤を含む請求項9に記載のゴム組成物。
- [請求項11] 縮合促進剤が、変性共役ジエン系重合体の合成時及び／又はゴム組成物の調製時に加えられる請求項10に記載のゴム組成物。
- [請求項12] 前記縮合促進剤の配合量が、ゴム成分100質量部に対し0.1～10質量部である請求項10又は11に記載のゴム組成物。
- [請求項13] 請求項8に記載の変性共役ジエン系重合体10～100質量%とジエン系ゴム90～0質量%とからなるゴム成分100質量部に対して、補強性充填材10～200質量部を含む請求項9～12のいずれかに記載のゴム組成物。
- [請求項14] 請求項9～13のいずれかに記載のゴム組成物を用いてなる空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08C19/25(2006.01)i, B60C1/00(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)

C08C19/00-19/44, C08F8/00-8/50

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
P, A	JP 2009-242788 A (Bridgestone Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims; paragraphs [0001] to [0005], [0027] to [0033] (Family: none)	1-14
A	JP 2008-106118 A (JSR Corp.), 08 May 2008 (08.05.2008), claims; paragraphs [0006], [0031], [0032] & US 2010/0016500 A & EP 2085419 A1 & WO 2008/050851 A1	1-14
A	JP 2008-202054 A (Bridgestone Corp.), 04 September 2008 (04.09.2008), claims; paragraphs [0009], [0025], [0026] & US 2005/0159554 A1 & EP 1505087 A1 & WO 2003/087171 A1	1-14

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 October, 2010 (26.10.10)Date of mailing of the international search report
09 November, 2010 (09.11.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065555

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 2001-163982 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 19 June 2001 (19.06.2001), claims (Family: none)	1-14
A	JP 9-169823 A (Dow Corning Corp.), 30 June 1997 (30.06.1997), claims & US 5932651 A & EP 771826 A2	1-14
A	JP 8-165389 A (Kaneka Corp.), 25 June 1996 (25.06.1996), claims; paragraphs [0008], [0045] to [0050] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08C19/25(2006.01)i, B60C1/00(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. C08C19/00-19/44, C08F8/00-8/50

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 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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 請求項の番号
P, A	JP 2009-242788 A (株式会社ブリヂストン) 2009. 10. 22, 特許請求の範囲、【0001】～【0005】、 【0027】～【0033】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2008-106118 A (JSR株式会社) 2008. 05. 08, 特許請求の範囲、 【0006】、【0031】、【0032】 & US 2010/0016500 A & EP 2085419 A1 & WO 2008/050851 A1	1-14

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。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「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 「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) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「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>	<p>の日の後に公表された文献 「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 「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 「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 「&」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 26. 10. 2010	国際調査報告の発送日 09. 11. 2010
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) 米村 耕一 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2008-202054 A (株式会社ブリヂストン) 2008.09.04, 特許請求の範囲、【0009】、【0025】、【0026】 & US 2005/0159554 A1 & EP 1505087 A1 & WO 2003/087171 A1	1-14
A	JP 2001-163982 A (日本ペイント株式会社) 2001.06.19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 9-169823 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1997.06.30, 特許請求の範囲 & US 5932651 A & EP 771826 A2	1-14
A	JP 8-165389 A (鐘淵化学工業株式会社) 1996.06.25, 特許請求の範囲、【0008】、【0045】～【0050】 (ファミリーなし)	1-14