

(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
2018年2月22日(22.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/034195 A1

- (51) 国際特許分類:
C08C 19/25 (2006.01) *C08L 91/00* (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/028654
- (22) 国際出願日: 2017年8月7日(07.08.2017)
- (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 2016-161379 2016年8月19日(19.08.2016) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 京美紀 (KYO, Miki); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 関川新一 (SEKIKAWA, Shinichi); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER, RUBBER COMPOSITION THEREOF, AND TIRE

(54) 発明の名称: 変性共役ジエン系重合体及びそのゴム組成物、並びにタイヤ

(57) Abstract: A modified conjugated diene polymer having a weight-average molecular weight of 20×10^4 to 300×10^4 , said polymer having a star-type branched structure in which a conjugated diene polymer chain is bonded to a modifier residue. The modifier residue has at least four silicon atoms and an alkoxy group and/or a hydroxy group, the conjugated diene polymer chain is bonded to the silicon atoms, and in the modifier residue, the number of alkoxy groups and/or hydroxy groups is, on average, greater than the number of silicon atoms.

(57) 要約: 重量平均分子量が、 20×10^4 以上 300×10^4 以下であり、共役ジエン系重合体鎖が変性剤残基に結合する星型分岐構造を有しており、前記変性剤残基が少なくとも4個の珪素原子と、アルコキシ基及び/又はヒドロキシ基とを有し、前記珪素原子に共役ジエン系重合体鎖が結合しており、前記変性剤残基において、前記アルコキシ基及び/又は前記ヒドロキシ基の数が、平均して前記珪素原子の数より多い、変性共役ジエン系重合体。



WO 2018/034195 A1

明 細 書

発明の名称：

変性共役ジエン系重合体及びそのゴム組成物、並びにタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、変性共役ジエン系重合体及びそのゴム組成物、並びにタイヤに関する。

背景技術

[0002] 従来から、自動車に対する低燃費化要求が高まり、自動車用タイヤ、特に地面と接するタイヤトレッドに用いられる材料の改良が求められている。

近年、転がり抵抗が小さい、すなわち低ヒステリシスロス性を有する材料の開発が求められてきている。

また、タイヤを軽量化するため、タイヤのトレッド部の厚みを減らす必要があり、さらに耐摩耗性の高い材料も求められている。

一方で、タイヤトレッド用に用いられる材料は、安全性の観点から、ウェットスキッド抵抗性に優れることと、実用上十分な破壊特性とが要求される。

[0003] 上述したような要求に応える材料として、ゴムと、カーボンブラックやシリカ等の補強性充填剤とを含む材料が挙げられる。

例えば、シリカを含む材料を用いると、低ヒステリシスロス性及びウェットスキッド抵抗性とのバランス向上を図ることができる。

また、運動性の高いゴムの分子末端部に、シリカとの親和性又は反応性を有する官能基を導入することにより、材料中におけるシリカの分散性を改良して、さらには、シリカ粒子との結合でゴム分子末端部の運動性を低減して、ヒステリシスロスを低減化する試みがなされている。

[0004] 例えば、特許文献1には、グリシジルアミノ基を有する変性剤を重合体活性末端に反応させて得られる変性ジエン系ゴムが提案されている。

また、特許文献2～4には、アミノ基を含有するアルコキシシラン類を重

合体活性末端に反応させて得られる変性ジエン系ゴム、及びこれらとシリカとの組成物が提案されている。

さらに、特許文献5及び6には、環式アザシラサイクル化合物を重合体活性末端と反応させて官能化したポリマーが提案されている。

さらにまた、特許文献7には、重合体活性末端と多官能性シラン化合物をカップリング反応させて得られるジエン系ゴムが提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第01／23467号パンフレット
特許文献2：特開2005-290355号公報
特許文献3：特開平11-189616号公報
特許文献4：特開2003-171418号公報
特許文献5：特表2008-527150号公報
特許文献6：国際公開第11／129425号パンフレット
特許文献7：国際公開第07／114203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

- [0006] しかしながら、シリカは親水性の表面を有しているため、疎水性の表面を有するカーボンブラックに比較して、共役ジエン系ゴムとの親和性が低いことに起因して、カーボンブラックよりも分散性が悪いという欠点を有している。そのため、シリカを用いる場合は、シリカとゴム間の結合を付与し、分散性を改良するために、別途シランカップリング剤等を含有させる必要がある。

また、ゴムの分子末端にシリカとの反応性の高い官能基を導入した材料は、混練工程中にシリカ粒子との反応が進行して、組成物の粘度が上昇することに起因して、練り難くなったり、又は、混練り後にシートにする際の肌荒れが生じたり、シート切れが生じやすくなったりするといった、加工性が悪

化する傾向にあるという問題を有している。さらに、このような材料を加硫物としたとき、特にシリカ等の無機充填剤を含むゴム材料を加硫物としたときには、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス、及び耐摩耗性が十分ではない、という問題を有している。

[0007] そこで、本発明は、加硫物としたときにおける低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性に特に優れ、実用上十分な破壊特性を有する、変性共役ジエン系重合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記従来技術の課題を解決するために鋭意研究検討した結果、重量平均分子量が所定範囲である変性共役ジエン系重合体であって、共役ジエン系重合体鎖が変性剤残基に結合する星型分岐構造を有しており、変性剤残基が少なくとも4個の珪素原子と、アルコキシ基及び／又はヒドロキシ基とを有し、各々共役ジエン系重合体鎖が前記珪素原子に結合しており、前記変性剤残基において、前記アルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の数が、平均して前記珪素原子の数より多い変性共役ジエン系重合体が、加硫物としたときに低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性に特に優れ、実用上十分な破壊特性を有することを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[0009] [1]

重量平均分子量が、 20×10^4 以上 300×10^4 以下であり、
共役ジエン系重合体鎖が変性剤残基に結合する星型分岐構造を有しており

、
前記変性剤残基が少なくとも4個の珪素原子と、アルコキシ基及び／又はヒドロキシ基とを有し、

前記珪素原子に共役ジエン系重合体鎖が結合しており、

前記変性剤残基において、前記アルコキシ基及び／又は前記ヒドロキシ基の数が、平均して前記珪素原子の数より多い、変性共役ジエン系重合体。

〔2〕

前記変性剤残基において、前記アルコキシ基及び／又は前記ヒドロキシ基の数が、平均して珪素原子数の1.2倍以上である、前記〔1〕に記載の変性共役ジエン系重合体。

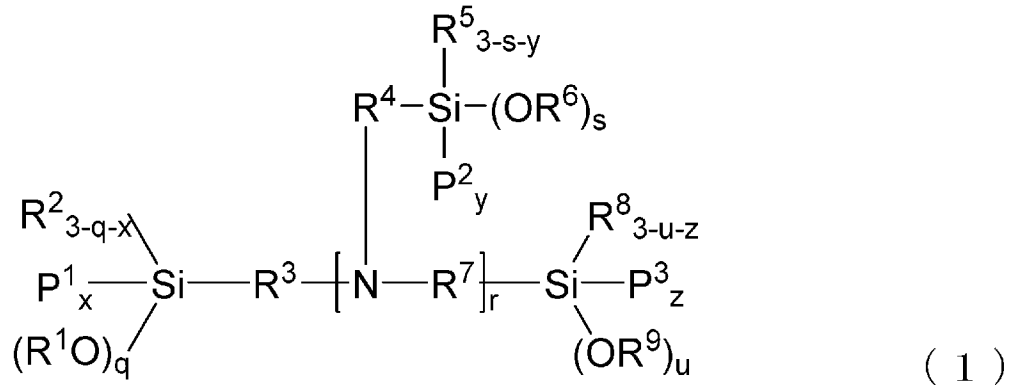
〔3〕

前記変性剤残基が、少なくとも2個の窒素原子及び少なくとも4個の珪素原子を有している、前記〔1〕又は〔2〕に記載の変性共役ジエン系重合体。

〔4〕

下記一般式（1）又は一般式（2）で表される、前記〔1〕乃至〔3〕のいずれかーに記載の変性共役ジエン系重合体。

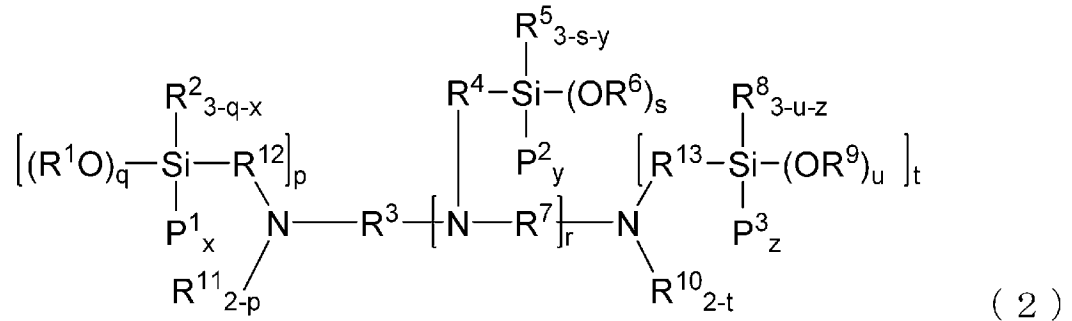
〔0010〕〔化1〕



〔0011〕（式（1）中、 $P^1 \sim P^3$ は、各々独立に、共役ジエン系重合体鎖を示し、 R^3 、 R^4 及び R^7 は、各々独立に、炭素数1～20のアルキレン基を示し、 R^2 、 R^5 及び R^8 は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基を示し、 R^1 、 R^6 及び R^9 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を示す。 x 、 y 及び z は、各々独立に、1～2の整数を示し、 q 、 s 及び u は、各々独立に、0～3の整数を示し、 r は、2～6の整数を示し、共役ジエン系重合体鎖の数である $(x + (y \times r) + z)$ は、3～20の整数である。アル

コキシ基の数である $(q + (s \times r) + u)$ は珪素原子の数を超えており、共役ジエン系重合体鎖数に対するアルコキシ基数の比 $(q + (s \times r) + u) / (x + (y \times r) + z)$ は0.5を超える。))

[0012] [化2]



[0013] (式(2)中、 $P^1 \sim P^3$ は、各々独立に、共役ジエン系重合体鎖を示し、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^{12} 、 R^{13} は、各々独立に、炭素数1~20のアルキレン基を示し、 R^2 、 R^5 及び R^8 は、各々独立に、炭素数1~20のアルキル基を示し、 R^1 、 R^6 及び R^9 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を示し、 R^{10} 及び R^{11} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を示す。 x 、 y 及び z は、各々独立に、1~2の整数を示し、 p 及び t は、各々独立に、1~2の整数を示し、 q 、 s 及び u は、各々独立に、0~3の整数を示し、 r は、0~6の整数を示し、共役ジエン系重合体鎖の数である $((x \times p) + (y \times r) + (z \times t))$ は、3~20の整数である。アルコキシ基の数である $((q \times p) + (s \times r) + (u \times t))$ は珪素原子の数を超えており、共役ジエン系重合体鎖数に対するアルコキシ基数の比 $((q \times p) + (s \times r) + (u \times t)) / ((x \times p) + (y \times r) + (z \times t))$ は0.5を超える。)

[0014] [5]

前記〔1〕乃至〔4〕のいずれか一に記載の変性共役ジエン系重合体100質量部と、

伸展油1~60質量部と、

を、含有する油展変性共役ジエン系重合体。

〔6〕

ゴム成分と、当該ゴム成分100質量部に対して5.0質量部以上150質量部の充填剤と、を含み、

前記ゴム成分は、当該ゴム成分の総量に対して、前記〔1〕乃至〔5〕のいずれかーに記載の変性共役ジエン系重合体を10質量%以上含む、ゴム組成物。

〔7〕

前記〔6〕に記載のゴム組成物を含む、タイヤ。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、加硫物としたときに特に優れた低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性と、実用上十分な破壊特性とを有する、変性共役ジエン系重合体を得られる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について、詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0017] 〔変性共役ジエン系重合体〕

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、

重量平均分子量が 20×10^4 以上 300×10^4 以下であり、共役ジエン系重合体鎖が変性剤残基に結合する星型分岐構造を有しており、

前記変性剤残基が少なくとも4個の珪素原子と、アルコキシ基及び／又はヒドロキシ基とを有しており、

前記珪素原子に共役ジエン系重合体鎖が結合しており、

前記変性剤残基において、前記アルコキシ基及び／又は前記ヒドロキシ基の数が、平均して前記珪素原子の数より多い、変性共役ジエン系重合体である。

前記変性剤残基において、アルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の数は、平均して珪素原子数の1.2倍以上であることが好ましい。

[0018] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、重量平均分子量が、 20×10^4 以上 300×10^4 以下である。

重量平均分子量が 20×10^4 以上であることで、加硫物としたときにおける低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性に優れる。

また、重量平均分子量が 300×10^4 以下であることで、加硫物とする際の加工性及び充填剤の分散性に優れ、実用上十分な破壊特性が得られる。

変性共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、好ましくは 50×10^4 以上であり、より好ましくは 64×10^4 以上であり、さらに好ましくは 80×10^4 以上である。また、上記重量平均分子量は、好ましくは 250×10^4 以下であり、好ましくは 180×10^4 以下であり、より好ましくは 150×10^4 以下である。

[0019] 変性共役ジエン系重合体及び後述する共役ジエン系重合体の重量平均分子量 (M_w) は、GPC測定装置を使用して、RI検出器を用いてクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用して得られる検量線に基づいて、測定することができる。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0020] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、重合開始剤の使用量と単量体使用量の比率によって制御される共役ジエン系重合体鎖の分子量、及び変性剤の種類ならびに使用量を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

[0021] <共役ジエン系重合体鎖と星型分岐構造>

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、複数の共役ジエン系重合体鎖が変性剤残基に結合する星型分岐構造を有している。

前記共役ジエン系重合体鎖は、変性共役ジエン系重合体の構成単位であり、例えば、後述する共役ジエン系重合体と変性剤とを反応させることによっ

て生じる、共役ジエン系重合体由来の構造単位である。

本実施形態の変性共役ジエン系重合体における星型分岐構造とは、3分子以上の共役ジエン系重合体鎖が変性剤残基に結合する構造であるものとする。

[0022] <変性剤残基>

本実施形態の変性共役ジエン系重合体中の変性剤残基は、共役ジエン系重合体鎖に結合される、変性共役ジエン系重合体の構成単位であり、例えば、後述する共役ジエン系重合体と変性剤とを反応させることによって生じる、変性剤由来の構造単位である。

変性剤残基は、少なくとも4個の珪素原子を有しており、各々の共役ジエン系重合体鎖が、珪素原子に結合している。

また、変性剤残基は、アルコキシ基及び／又はヒドロキシ基を有しており、変性剤残基の珪素原子にはアルコキシ基及び／又はヒドロキシ基が結合しており、アルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の合計数が平均して前記珪素原子数よりも多い。

変性剤残基が上述した構成を有していることにより、変性共役ジエン系重合体を加硫物としたときに特に優れた低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性が得られ、実用上十分な破壊特性とを有するものとなる。

[0023] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体中の変性剤残基において、珪素原子数を超えるアルコキシ基及び／又はヒドロキシ基が、珪素原子に結合している場合、これらにより形成されるアルコキシシリル基又はシラノール基は、後述の縮合反応をなし得る。

なお、変性共役ジエン系重合体中のすべての変性剤残基において、アルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の数が珪素原子の数より多い必要は無く、アルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の数の総和が珪素原子の数の総和を超えていればよい。

好ましくは、前記珪素原子のそれぞれに平均して1個を超えるアルコキシ

基及び／又はヒドロキシ基が結合している構造である。好ましくは、珪素原子に結合するアルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の合計数が平均して珪素原子数の1.2倍以上であり、より好ましくは1.5倍以上であり、さらに好ましくは2倍以上である。

珪素原子に結合するアルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の数は、重合工程において添加した重合開始剤と変性剤の添加量から算出することができる。

変性剤残基において、アルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の数が、珪素原子の数よりも平均して多いことにより、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスが優れる傾向にある。

変性剤残基における、アルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の、珪素原子に対する数は、活性末端を有する共役ジエン系重合体に、変性剤を反応させる際の変性剤の添加量の調整により制御することができる。

[0024] 本実施形態の変性ジエン系重合体においては、変性剤残基が、少なくとも4個の珪素原子を有している。

当該構造は用いる変性剤によって形成することができる。

変性剤残基中に少なくとも4個の珪素原子を有することにより、重合開始剤に対する変性剤の添加量を適宜調整しても、破壊特性や耐摩耗性に影響を及ぼす分子量を維持できると共に、シリカの分散性、低ヒステリシスロス性に効果のある変性剤残基中のアルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の濃度を高くでき、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性に優れた加硫物を得ることができる。

[0025] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン系重合体3モル以上に対し変性剤1モルを反応させるものとし、変性剤の構造に関しては、珪素原子に共役ジエン系重合体と結合する官能基を有し、少なくとも4個の珪素原子を有する変性剤を用いることにより得られる傾向にある。

変性剤残基において、アルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の数が、平均して珪素原子の数より多くなるように、添加した変性剤の反応可能基全体の

モル数に対して活性末端を有する共役ジエン系重合体のモル数の比が1.0より多くなるように添加すると、変性剤残基中のアルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の濃度が高くなり、シリカの配合量を多くしても、シリカの分散性を損なわない傾向にある。

[0026] 本実施形態の変性ジエン系重合体中の変性剤残基は、好ましくは当該変性剤残基に、少なくとも2個の窒素原子及び少なくとも4個の珪素原子を有している。

変性剤残基中に少なくとも2個の窒素原子を有することで、配合物とする際に充填剤として添加するシリカへの求核性が高まり、シリカの分散性が向上する傾向にある。この変性共役ジエン系重合体は、加硫物としたときに特にフィラー同士の摩擦、シリカ粒子の破壊によるエネルギーロスが低減され、優れた低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスが得られる傾向にある。

変性剤残基において、アルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の数が、平均して珪素原子の数より多くなるように重合開始剤及び変性剤の添加量を調整して添加した場合、変性剤残基中のアルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の濃度が高くなり、充填剤として添加するシリカとの反応性が高く、シリカの疎水化効果により、シリカの分散性が向上し、優れた加工性能が得られる傾向にある。この変性共役ジエン系重合体は、加硫物としたときに特に優れた低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性が得られ、実用上十分な破壊特性とを有するものとなる。

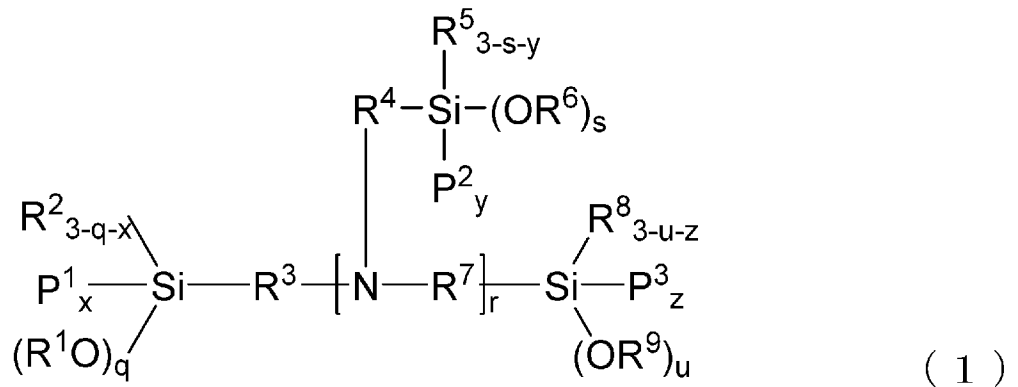
一般に、BET吸着法で求められる窒素吸着比表面積が大きい小粒径のシリカは、シリカ表面が疎水化し難いため、分散性が悪く、加工性が悪い傾向にある。変性剤残基中に少なくとも2個の窒素原子を有する共役ジエン系重合体に、充填剤としてシリカを添加した組成物においては、シリカが分散性の悪い小粒径のものであっても、シリカの求核性がより高まっているために、シリカの分散性が向上する傾向にある。さらに、変性剤残基中のアルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の濃度が高い効果により、シリカ表面のシラノ

ール基との反応性が高く、シリカ表面の高い疎水化効果により再凝集を抑制して、小粒径のシリカでも分散性が良好なものとなり、配合物とした際に優れた加工性が得られる。

当該構造の変性共役ジエン系重合体は、変性剤として、少なくとも2個の窒素原子及び少なくとも4個の珪素原子を有している構造のものを用いることにより得られる傾向にある。

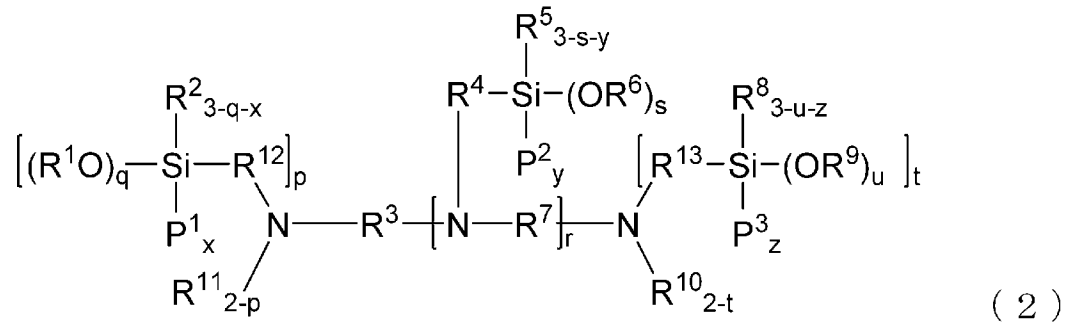
[0027] 本実施形態の変性ジエン系重合体は、より好ましくは、下記一般式(1)又は一般式(2)で表される。

[0028] [化3]



[0029] (一般式(1)中、 $P^1 \sim P^3$ は、各々独立に、共役ジエン系重合体鎖を示し、 R^3 、 R^4 及び R^7 は、各々独立に、炭素数1~20のアルキレン基を示し、 R^2 、 R^5 及び R^8 は、各々独立に、炭素数1~20のアルキル基を示し、 R^1 、 R^6 及び R^9 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を示す。 x 、 y 及び z は、各々独立に、1~2の整数を示し、 q 、 s 及び u は、各々独立に、0~3の整数を示し、 r は、2~6の整数を示し、共役ジエン系重合体鎖の数である $(x + (y \times r) + z)$ は、3~20の整数である。アルコキシ基の数である $(q + (s \times r) + u)$ は珪素原子の数を超えており、共役ジエン系重合体鎖数に対するアルコキシ基数の比 $(q + (s \times r) + u) / (x + (y \times r) + z)$ は0.5を超える。)

[0030] [化4]



[0031] (一般式(2)中、 $P^1 \sim P^3$ は、各々独立に、共役ジエン系重合体鎖を示し、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^{12} 、 R^{13} は、各々独立に、炭素数1~20のアルキレン基を示し、 R^2 、 R^5 及び R^8 は、各々独立に、炭素数1~20のアルキル基を示し、 R^1 、 R^6 及び R^9 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を示し、 R^{10} 及び R^{11} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を示す。 x 、 y 及び z は、各々独立に、1~2の整数を示し、 p 及び t は、各々独立に、1~2の整数を示し、 q 、 s 及び u は、各々独立に、0~3の整数を示し、 r は、0~6の整数を示し、共役ジエン系重合体鎖の数である $((x \times p) + (y \times r) + (z \times t))$ は、3~20の整数である。アルコキシ基の数である $((q \times p) + (s \times r) + (u \times t))$ は珪素原子の数を超えており、共役ジエン系重合体鎖数に対するアルコキシ基数の比 $((q \times p) + (s \times r) + (u \times t)) / ((x \times p) + (y \times r) + (z \times t))$ は0.5を超える。)

[0032] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体が、一般式(1)又は一般式(2)で表されるものであるとき、加硫物としたときに特に優れた低ヒステリシロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性が得られ、実用上十分な破壊特性とを有するものとなる。

一般式(1)又は一般式(2)の構造の変性共役ジエン系重合体は、後述する特定構造の変性剤を用い、ジエン系重合体鎖と変性剤とを特定割合で反応させることによって得られる。

[0033] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、より好ましくは、変性剤残基に少なくとも2個の窒素原子及び少なくとも4個の珪素原子を有している変性共役ジエン系重合体である。この場合、変性共役ジエン系重合体は、前記本実施形態の効果をさらにより奏する。

当該構造の変性共役ジエン系重合体は、変性剤の構造において少なくとも2個の窒素原子及び少なくとも4個の珪素原子を有している変性剤を用いることにより得られる傾向にある。

[0034] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、重合体鎖を構成する単量体が、共役ジエン化合物又は共役ジエン化合物及び共重合可能な他の単量体から構成される。

共役ジエン化合物としては、炭素数4～12の共役ジエン化合物が好ましく、以下に限定されるものではないが、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、及び1,3-ヘプタジエンが挙げられる。

これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、1,3-ブタジエン、及びイソプレンが好ましい。

これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

共重合可能な他の単量体としては、例えば、ビニル芳香族化合物が好ましく、スチレンがより好ましい。

[0035] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体においては、数平均分子量 (M_n) に対する重量平均分子量 (M_w) の比で表される分子量分布 (M_w/M_n) は、1.1以上3.5以下が好ましい。この範囲の分子量分布である変性共役ジエン系重合体は、加硫物とする際の加工性により優れる傾向にあり、加硫物としたときにおける耐摩耗性により優れる傾向にある。分子量分布 (M_w/M_n) は、より好ましくは1.5以上3.0以下である。

[0036] 変性共役ジエン系重合体及び後述する共役ジエン系重合体の数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布は、後述する実施例に記載の方法により測定

することができる。

[0037] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体中の変性剤残基においては、変性剤残基中の珪素原子に結合するアルコキシ基及び／又はヒドロキシ基の和が珪素原子の数を超えるが、これらにより形成されるアルコキシシリル基又はシラノール基は縮合反応をなし得る。

この場合、縮合反応とは、アルコキシシリル基又はシラノール基が、水の存在下に相互に結合する反応である。その結果、2分子又はそれ以上の分子が縮合して結合した分岐変性ジエン系重合体となり得る。なお、本実施形態の変性共役ジエン系重合体において、アルコキシシリル基又はシラノール基が縮合した状態になっていることは必須ではなく、変性剤残基中のアルコキシシリル基及び／又はシラノール基の数が珪素原子の数よりも多ければよい。

縮合反応は、アルカリ性、中性又は酸性条件下で行ってもよく、縮合促進剤の存在下、又は非存在下で行ってもよい。

アルカリ性の条件下で縮合反応を行う場合としては、例えば、アルカリ金属化合物の存在下で行われ、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムの存在下で行われる。

酸性の条件下で縮合反応を行う場合としては、例えば、酸性化合物の存在下で行われ、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸；酢酸、ギ酸等のカルボン酸；四塩化ケイ素等の存在下で行われることが好ましい。

縮合促進剤としては、公知の縮合促進剤が用いられ、例えば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。

[0038] 前記金属元素を含む縮合促進剤としては、例えば、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ましい。

[0039] Tiを金属成分として含む縮合促進剤としては、例えば、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－１，３－ヘキサジオリト）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*－ブトキシド（ビス－２，４－ペンタンジオネート）等が挙げられる。

[0040] S_n を金属成分として含む縮合促進剤としては、例えば、 $S_n(OCOR^{31})_2$ 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、 B^1 はヒドロキシル基又はハロゲンである）が好ましい。

[0041] 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）等が挙げられる。

スズに結合したヒドロカルビル基としては炭素数が４以上のものが好ましく、炭素数４から炭素数８のものがより好ましい。

[0042] また、 Zr 、 Bi 、又は Al 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、カルボン酸塩、又はアセチルアセトナート錯塩としては、下記（*a*）～（*e*）が挙げられる。

[0043] （*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

[0044] 例えば、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 sec －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）が挙げられる。

[0045] 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。

[0046] 縮合反応は、水性媒体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、より好ましくは１００～１７０℃、さらに好ましくは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品質の低下等を抑えることができる。

[0047] 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。

本実施形態の変性共役ジエン系重合体の製造工程において、スチームストリップングの際に縮合反応を同時に行うこともでき、好ましい方法である。

[0048] [変性共役ジエン系重合体の製造方法]

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体の好ましい製造方法は、有機リチウム化合物の存在下、少なくとも共役ジエン化合物を重合する共役ジエン系重合体を得る重合工程と、

前記共役ジエン系重合体 3 モル以上と、珪素原子に前記共役ジエン系重合体と結合する官能基を 3 個以上有し、少なくとも 4 個の珪素原子を有する変性剤を 1 モル反応する変性工程と、を有する。

当該製造方法により、本実施形態の変性共役ジエン系共重合体が安定的に得られる傾向にある。

[0049] (重合工程)

本実施形態の変性共役ジエン系重合体の製造方法における重合工程においては、有機リチウム化合物の存在下、少なくとも共役ジエン化合物を重合する共役ジエン系重合体を得る。

重合工程は、リビングアニオン重合反応による成長反応による重合が好ましく、これにより、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることができ、高変性率の変性ジエン系重合体を得ることができる傾向にある。

[0050] <共役ジエン系重合体>

重合工程で製造する共役ジエン系重合体は、単量体として、少なくとも共役ジエン化合物を重合して得られ、必要に応じて共役ジエン化合物及び共重合可能な他の単量体を共重合して得られる。

共役ジエン化合物としては、重合可能な共役ジエン化合物であれば特に限定されないが、1 分子当り 4 ~ 12 の炭素原子を含む共役ジエン化合物が好ましく、より好ましくは 4 ~ 8 の炭素原子を含む共役ジエン化合物である。このような共役ジエン化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-

ーヘキサジエン、及び1，3-ブタジエンが挙げられる。

これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、1，3-ブタジエン、及びイソプレンが好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0051] 共重合可能な他の単量体としては、共役ジエン化合物と共重合可能な単量体であれば特に限定されないが、ビニル置換芳香族化合物が好ましい。

モノビニル芳香族化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、スチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、及びジフェニルエチレンが挙げられる。これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、スチレンが好ましい。

これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0052] 共役ジエン化合物及び／又はビニル置換芳香族化合物中に、アレン類、アセチレン類等が不純物として含有されていると、後述する反応工程の反応を阻害するおそれがある。そのため、これらの不純物の含有量濃度（質量）の合計は、200ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましく、50ppm以下であることがさらに好ましい。

アレン類としては、例えば、プロパジエン、及び1，2-ブタジエンが挙げられる。アセチレン類としては、例えば、エチルアセチレン、及びビニルアセチレンが挙げられる。

[0053] 共役ジエン系重合体は、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。共役ジエン系重合体をゴム状重合体とするためには、共役ジエン系重合体の単量体全体に対して、共役ジエン化合物を40質量%以上用いることが好ましく、55質量%以上用いることがより好ましい。

[0054] ランダム共重合体としては、以下ものに限定されないが、例えば、ブタジエン-イソプレンランダム共重合体等の2種以上の共役ジエン化合物からなるランダム共重合体、ブタジエン-スチレンランダム共重合体、イソプレン-スチレンランダム共重合体、ブタジエン-イソプレン-スチレンランダム

共重合体の共役ジエンとビニル置換芳香族化合物とからなるランダム共重合体が挙げられる。共重合体鎖中の各単量体の組成分布としては、特に限定されず、例えば、統計的ランダムな組成に近い完全ランダム共重合体、組成がテーパー状に分布しているテーパー（勾配）ランダム共重合体が挙げられる。共役ジエンの結合様式、すなわち1, 4-結合や1, 2-結合等の組成は、均一であってもよいし、分布があってもよい。

[0055] ブロック共重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、ブロックが2個からなる2型ブロック共重合体（ジブロック）、3個からなる3型ブロック共重合体（トリブロック）、4個からなる4型ブロック共重合体（テトラブロック）が挙げられる。1つのブロックを構成する重合体としては、1つの種類の単量体からなる重合体であっても、2種以上の単量体からなる共重合体であってもよい。例えば、1, 3-ブタジエンからなる重合体ブロックを「B」で表し、1, 3-ブタジエンとイソプレンの共重合体を「B/I」で表し、1, 3-ブタジエンとスチレンの共重合体を「B/S」で表し、スチレンからなる重合体ブロックを「S」で表すと、B-B/I 2型ブロック共重合体、B-B/S 2型ブロック共重合体、S-B 2型ブロック共重合体、B-B/S-S 3型ブロック共重合体、S-B-S 3型ブロック共重合体、S-B-S-B 4型ブロック共重合体等で表される。

[0056] 上記式において、各ブロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。また、1つの重合体ブロックが2種類の単量体A及びBからなる共重合体である場合、ブロック中のA及びBは均一に分布していても、又はテーパー状に分布していてもよい。

[0057] <重合開始剤>

重合工程においては、所定の重合開始剤を用いる。

重合開始剤としては、有機リチウム化合物を用いることができ、有機モノリチウム化合物が好ましい。

有機モノリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、低分子化合物、可溶化したオリゴマーの有機モノリチウム化合物が挙げら

れる。また、有機モノリチウム化合物としては、その有機基とそのリチウムの結合様式において、例えば、炭素－リチウム結合を有する化合物、窒素－リチウム結合を有する化合物、及び錫－リチウム結合を有する化合物が挙げられる。

[0058] 有機モノリチウム化合物の重合開始剤としての使用量は、目標とする共役ジエン系重合体又は変性共役ジエン系重合体の分子量によって決めることが好ましい。

重合開始剤の使用量に対する共役ジエン化合物等の単量体の使用量が重合度に関係し、すなわち、数平均分子量及び／又は重量平均分子量に関する傾向にある。したがって、分子量を増大させるためには、重合開始剤を減らす方向に調整するとよく、分子量を低下させるためには、重合開始剤を増やす方向に調整するとよい。

[0059] 有機モノリチウム化合物は、共役ジエン系重合体へ窒素原子を導入する一つの手法で用いられるという観点から、好ましくは、置換アミノ基を有するアルキルリチウム化合物、又は置換アミノリチウム化合物である。この場合、重合開始末端にアミノ基からなる窒素原子を有する共役ジエン系重合体を得られる。置換アミノ基とは、活性水素を有しない、又は、活性水素を保護した構造の、アミノ基である。

[0060] 有機リチウム化合物は、有機モノリチウム化合物が好ましく、分子中に置換アミノ基を有していても有していなくてもよい。工業的入手の容易さ及び重合反応のコントロールの容易さの観点から、好ましくは、アルキルリチウム化合物である。この場合、重合開始末端にアルキル基を有する、共役ジエン系重合体を得られる。

アルキルリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、及びスチルベンリチウムが挙げられる。アルキルリチウム化合物としては、工業的入手の容易さ及び重合反応のコントロールの容易さの観点から、*n*-ブチル

リチウム、及び *sec*-ブチルリチウムが好ましい。

[0061] 置換アミノ基とは、アミノ基の水素が、各々独立して、炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 3~14 のシクロアルキル基、及び炭素数 6~20 のアラルキル基、保護基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種で置換されたアミノ基であり、置換基は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の置換基は炭素数 5~12 のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。なお、保護基としてはアルキル置換シリル基が好ましい。

[0062] 重合工程において、重合反応様式としては、以下のものに限定されないが、例えば、回分式（「バッチ式」ともいう。）、連続式の重合反応様式が挙げられる。

連続式においては、1 個又は 2 個以上の連結された反応器を用いることができる。連続式の反応器は、例えば、攪拌機付きの槽型、管型のものが用いられる。連続式においては、好ましくは、連続的に単量体、不活性溶媒、及び重合開始剤が反応器にフィードされ、該反応器内で重合体を含む重合体溶液が得られ、連続的に重合体溶液が排出される。回分式の反応器は、例えば、攪拌機付の槽型のものが用いられる。回分式においては、好ましくは、単量体、不活性溶媒、及び重合開始剤がフィードされ、必要により単量体が重合中に連続的又は断続的に追加され、該反応器内で重合体を含む重合体溶液が得られ、重合終了後に重合体溶液が排出される。本実施形態において、高い割合で活性末端を有する共役ジエン系重合体を得るには、重合体を連続的に排出し、短時間で次の反応に供することが可能な、連続式が好ましい。

[0063] 重合工程においては、不活性溶媒中でモノマーを重合することが好ましい。

溶媒としては、例えば、飽和炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素系溶媒が挙げられる。具体的な炭化水素系溶媒としては、以下のものに限定されないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシク

ロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素及びそれらの混合物からなる炭化水素が挙げられる。重合反応に供する前に、不純物であるアレン類、及びアセチレン類を有機金属化合物で処理することで、高濃度の活性末端を有する共役ジエン系重合体を得られる傾向にあり、高い変性率の変性共役ジエン系重合体を得られる傾向にあるため好ましい。

[0064] 重合工程においては、極性化合物を添加してもよい。これにより芳香族ビニル化合物を共役ジエン化合物とランダムに共重合させることができ、また、極性化合物は、共役ジエン部のミクロ構造を制御するためのビニル化剤としても用いることができる傾向にある。また、重合反応の促進等にも効果がある傾向にある。

[0065] 極性化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジメトキシベンゼン、2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン等のエーテル類；テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジン等の第3級アミン化合物；カリウム-tert-アミラート、カリウム-tert-ブチラート、ナトリウム-tert-ブチラート、ナトリウムアミラート等のアルカリ金属アルコキシド化合物；トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物等が挙げられる。これらの極性化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0066] 極性化合物の使用量は、特に限定されず、目的等に応じて選択することができるが、重合開始剤1モルに対して、0.01モル以上100モル以下であることが好ましい。このような極性化合物（ビニル化剤）は重合体共役ジエン部分のミクロ構造の調節剤として、所望のビニル結合量に応じて、適量用いることができる。多くの極性化合物は、同時に共役ジエン化合物と芳香

族ビニル化合物との共重合において有効なランダム化効果を有し、芳香族ビニル化合物の分布の調整やスチレンブロック量の調整を行うために用いることができる傾向にある。共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とをランダム化する方法としては、例えば、特開昭59-140211号公報に記載されているような、スチレンの全量と1,3-ブタジエンの一部とで共重合反応を開始させ、共重合反応の途中に残りの1,3-ブタジエンを断続的に添加する方法を用いてもよい。

[0067] 重合工程において、重合温度は、リビングアニオン重合が進行する温度であることが好ましく、生産性の観点から、0℃以上であることがより好ましく、120℃以下であることがさらに好ましい。このような範囲にあることで、重合終了後の活性末端に対するカップリング剤の反応量を十分に確保することができる傾向にある。よりさらに好ましくは50℃以上100℃以下、さらに60℃以上80℃以下が好適である。

[0068] 重合工程において得られる、変性反応工程前の共役ジエン系重合体は、好ましくは110℃で測定されるムーニー粘度が10以上90以下であり、より好ましくは15以上85以下であり、よりさらに好ましくは20以上60以下である。この範囲であると、本実施形態の変性共役ジエン系重合体は加工性及び耐摩耗性に優れる傾向にある。

[0069] 重合工程で得られる共役ジエン系重合体、又は本実施形態の変性共役ジエン系重合体中の結合共役ジエン量は、特に限定されないが、40質量%以上100質量%以下であることが好ましく、55質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。

また、重合工程で得られる共役ジエン系重合体又は本実施形態の変性共役ジエン系重合体中の結合芳香族ビニル量は、特に限定されないが、0質量%以上60質量%以下であることが好ましく、20質量%以上45質量%以下であることがより好ましい。

結合共役ジエン量及び結合芳香族ビニル量が上記範囲であると、加硫物としたときにおける反発弾性により優れる傾向にある。

ここで、結合芳香族ビニル量は、フェニル基の紫外吸光によって測定でき、ここから結合共役ジエン量も求めることができる。具体的には、後述する実施例に記載の方法に準じて測定することができる。

[0070] 重合工程で得られる共役ジエン系重合体又は本実施形態の変性共役ジエン系重合体において、共役ジエン結合単位中のビニル結合量は、特に限定されないが、10モル%以上75モル%以下であることが好ましく、20モル%以上65モル%以下であることがより好ましい。

ビニル結合量が上記範囲であると、反発弾性により優れる傾向にある。

ここで、変性ジエン系重合体がブタジエンとスチレンとの共重合体である場合には、ハンプトンの方法 (R. R. Hampton, Analytical Chemistry, 21, 923 (1949)) により、ブタジエン結合単位中のビニル結合量 (1, 2-結合量) を求めることができる。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0071] 変性共役ジエン系重合体のミクロ構造については、上記変性共役ジエン系重合体中の各結合量が上記範囲にあり、さらに、変性共役ジエン系重合体のガラス転移温度が -45°C 以上 -15°C 以下の範囲にあるときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性のバランスにより一層優れた加硫物を得ることができる傾向にある。

ガラス転移温度については、ISO 22768:2006に従い、所定の温度範囲で昇温しながらDSC曲線を記録し、DSC微分曲線のピークトップ (Inflection point) をガラス転移温度とする。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0072] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体が、共役ジエン-芳香族ビニル共重合体である場合、芳香族ビニル単位が30以上連鎖しているブロックの数が、少ないか又はないものであることが好ましい。より具体的には、共重合体がブタジエン-スチレン共重合体の場合、Koltzoffの方法 (I. M. KOLTZOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法) により共重合体を分解し、メタノールに不溶な

ポリスチレン量を分析する公知の方法において、芳香族ビニル単位が30以上連鎖しているブロックが、共重合体の総量に対して、好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下である。

[0073] 重合工程で得られる共役ジエン系重合体が共役ジエン-芳香族ビニル共重合体である場合、芳香族ビニル単位が単独で存在する割合が多いことが好ましい。具体的には、共重合体がブタジエン-スチレン共重合体の場合、田中らの方法(Polymer, 22, 1721(1981))として知られているオゾン分解による方法で、前記共重合体を分解し、GPCによりスチレン連鎖分布を分析した場合、全結合スチレン量に対し、単離スチレン量が40質量%以上であり、スチレンの連鎖が8個以上の連鎖スチレン構造が5.0質量%以下であることが望ましい。この場合、得られる加硫ゴムが特に低いヒステリシスロスである優れた性能となる。

[0074] (変性工程)

本実施形態の変性共役ジエン系重合体を製造する好ましい方法における変性工程においては、重合工程で得た共役ジエン系重合体の活性末端に対して、「3個以上の結合し得る官能基を有し、変性剤分子中に少なくとも2個の窒素原子及び少なくとも4個の珪素原子を有しており、前記珪素原子数を超える数のアルコキシシリル基を有する変性剤」を反応させ、平均して前記珪素原子数を超えるアルコキシシリル基を残存させる方法を実施するものとし、さらに、用いる共役ジエン系重合体の活性末端のモル数に対し、アルコキシシリル基を含む結合し得る官能基(以下、官能基という場合がある。)のモル数が、残存アルコキシシリル基数だけ過剰となるように、変性工程を実施する。

共役ジエン系重合体の活性末端と結合し得る官能基としては、例えば、アルコキシシリル基、ハロゲン基、エポキシ基、及びカルボニル基が挙げられる。

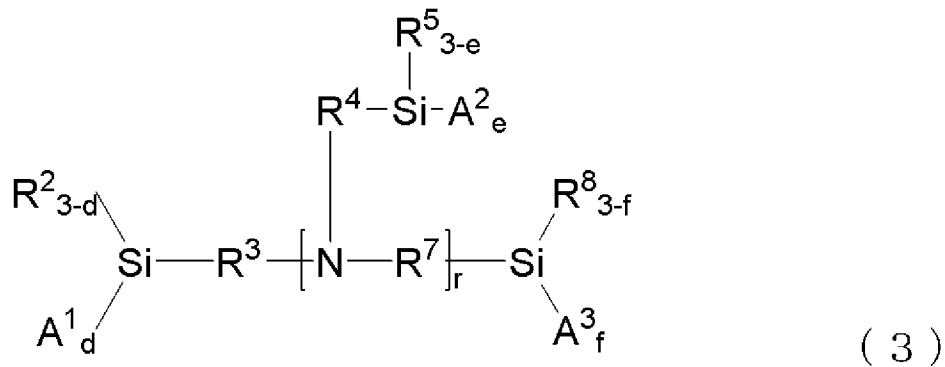
また、用いる変性剤における共役ジエン系重合体の活性末端に結合し得る官能基としては、好ましくはアルコキシシリル基及びハロゲン基であり、よ

り好ましくはアルコキシシリル基である。

また、変性剤残基において、残存したアルコキシシリル基は仕上げ時の水等によりシラノール（Si-OH基）となり得る傾向にある。

[0075] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体のより好ましい構造である前記一般式（1）の変性共役ジエン系重合体は、重合工程で得られた共役ジエン系重合体のリビング末端と下記一般式（3）で表される多官能変性剤を反応させることにより得られる。

[0076] [化5]



[0077] （一般式（3）中、 $A^1 \sim A^3$ は、各々独立に、共役ジエン系重合体鎖と結合し得る官能基を示し、官能基のうちアルコキシ基は珪素原子の数より多く、 d 、 e 及び f は、各々独立に1～3の整数を示し、2以上の場合の A^1 、 A^2 及び A^3 のそれぞれは異なった官能基であってもよい。

R^3 、 R^4 及び R^7 は、各々独立に、炭素数1～20のアルキレン基を示し、 R^2 、 R^5 及び R^8 は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基を示し、 r は、2～6の整数を示す。）

[0078] また、 $A^1 \sim A^3$ は、共役ジエン系重合体鎖と結合し得る官能基であって、少なくともアルコキシ基は珪素原子の数より多く、他の官能基はアルコキシ基以外のどの構造であってもよい。

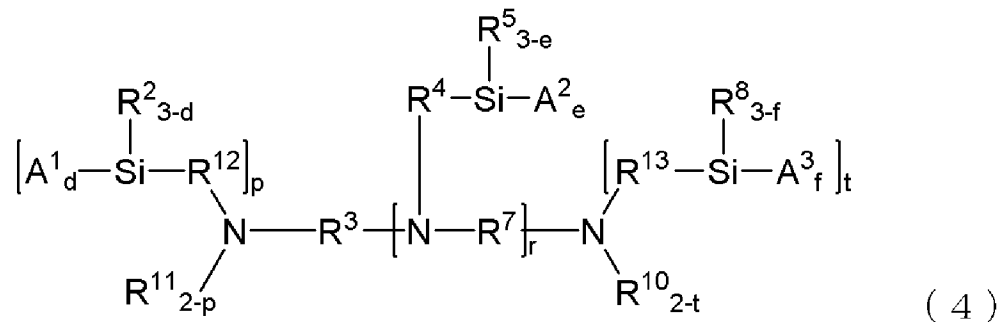
官能基は、好ましくは、アルコキシ基、ハロゲン基、エポキシ基、及びカルボニル基であり、より好ましくは全てがアルコキシ基である。

[0079] 前記一般式(3)の変性剤としては、官能基が全てアルコキシシリル基である場合として、例えば、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリエトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ペンタキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-ジエチレントリアミン、ペンタキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-ジプロピレントリアミン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)-ビス(3-ジメトキシメチルシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミンが挙げられる。

また、前記一般式(3)の変性剤としては、官能基がアルコキシシリル基及び他の官能基である場合として、例えば、N¹, N¹-ビス(3-ジクロルメチルシリルプロピル)-N², N²-ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン、N¹, N¹, N³, N³-テトラ(3-トリメトキシシリルプロピル)-N²-(3-ジクロルメチルシリルプロピル)-ジエチレントリアミンが挙げられる。

[0080] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体のより好ましい構造である前記一般式(2)の変性共役ジエン系重合体は、重合工程で得られた共役ジエン系重合体の活性末端と、下記一般式(4)で表される多官能変性剤を反応させる方法により製造することができる。

[0081] [化6]



[0082] (一般式(4)中、 $A^1 \sim A^3$ は、各々独立に、共役ジエン系重合体鎖と結合し得る官能基を示し、そのうち、アルコキシ基は珪素原子の数より多く、 d 、 e 及び f は、各々独立に1~3の整数を示し、2以上の場合の A^1 、 A^2 及び A^3 は、それぞれ異なった官能基であってもよい。

R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^{12} 、 R^{13} は、各々独立に、炭素数1~20のアルキレン基を示し、 R^2 、 R^5 及び R^8 は、各々独立に、炭素数1~20のアルキル基を示し、 r は0~6の整数を示す。 R^{10} 及び R^{11} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を示す。)

[0083] 前記一般式(4)の変性剤としては、官能基が全てアルコキシシリル基である場合として、例えば、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリエトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ペンタキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-ジエチレントリアミン、ペンタキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-ジプロピレントリアミン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)-ビス(3-ジメトキシメチルシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミンが挙げられる。また、官能基がアルコキシシリル基及び他の官能基である場合として、例えば、 N^1 、 N^1 -ビス(3-ジクロルメチルシリルプロピル)- N^2 、 N^2 -ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン、 N^1 、 N^1 、 N^3 、 N^3 -テトラ(3-トリメトキシシリルプロピル)- N^2 - (3-ジクロルメチルシリルプロピル)-ジエチレントリアミンが挙げられる。

[0084] 変性剤における官能基が全てアルコキシシリル基である場合、変性剤におけるアルコキシシリル基の数は、結合すべき共役ジエン系重合体の数及び残存すべきアルコキシシリル基の数の和であることが好ましい。

変性剤における官能基がアルコキシシリル基及び他の官能基である場合、

反応速度の違いによって、アルコキシシリル基が未反応で残存する方法を用いることが好ましい。例えば、アルコキシシリル基及びハロゲン基の場合、ハロゲン基の反応が速いので、共役ジエン系重合体末端とハロゲン基の反応が先に起こり、アルコキシシリル基が残る傾向にある。その場合、変性剤におけるハロゲン数は結合すべき共役ジエン系重合体の数と同じ又はそれ未満であり、変性剤におけるアルコキシシリル基数は残存すべきアルコキシシリル基の数と同じ又はそれよりも大きい数とする方法が好ましい。なお、ハロゲン基がハロゲン化シリル基を形成している場合、ハロゲン基が未反応で残った場合、アルカリ水中で加水分解して、シラノール基を形成する傾向がある。ハロゲンを用いる場合は、ハロゲン又はハロゲン化水素が腐食性とならないよう中和が必要な場合がある。

[0085] 変性工程において、変性剤中のアルコキシシリル基は必ずしも全てが反応しない場合がある。例えば、1個の珪素原子に対し3個のアルコキシ基を有する、すなわちトリアルコキシシラン基1モルに対し、3モルの窒素含有共役ジエン系重合体の活性末端を反応させる場合、2モルまでの窒素含有共役ジエン系重合体との反応は起こるが、1モルのアルコキシシリル基は未反応で残存する傾向にある。これは、1モルの窒素含有共役ジエン系重合体が、反応せずに未反応の重合体として残存することから確かめられる。

[0086] 変性剤の添加量は、添加した変性剤の反応可能基全体のモル数と、活性末端を有する共役ジエン系重合体のモル数の比が、添加した変性剤の反応可能基全体のモル数/活性末端を有する共役ジエン系重合体のモル数 = 1.0より多く10.0以下であることが好ましく、1.5以上8.0以下であることがより好ましく、2.0以上5.0以下であることがより好ましい。この範囲に変性剤の添加量を制御することによって、高い変性率を得られる傾向にある。

ただし、トリアルコキシシリル基1モルに対して、反応可能基は2モル、ジアルコキシシリル1モルに対して、反応可能基は1モルと数えるものとする。

変性共役ジエン系重合体中の珪素原子に対するアルコキシ基又はヒドロシリル基の比は、重合開始剤の添加量に対する変性剤の添加量から算出することができる。

[0087] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体の変性率は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上である。

変性率が30質量%以上であることで、加硫物とする際に添加する充填剤、例えばシリカの分散性が改善される傾向にある。

変性率は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0088] 変性工程における反応温度は、好ましくは共役ジエン系重合体の重合温度と同様の温度であり、より好ましくは0℃以上120℃以下であり、さらに好ましくは50℃以上100℃以下である。また、重合工程後から変性剤が添加されるまでの温度変化は、好ましくは10℃以下であり、より好ましくは5℃以下である。

[0089] 変性工程における反応時間は、好ましくは10秒以上であり、より好ましくは30秒以上である。重合工程の終了時から変性工程の開始時までの時間は、より短い方が好ましいが、より好ましくは5分以内である。そうすることにより、高い変性率が得られる傾向にある。

[0090] 変性工程における混合は、機械的な攪拌、スタティックミキサーによる攪拌等のいずれでもよい。重合工程が連続式である場合は、変性工程も連続式であることが好ましい。変性工程における反応器は、例えば、攪拌機付きの槽型、管型のものが用いられる。変性剤は、不活性溶媒により希釈して反応器に連続的に供給してもよい。重合工程が回分式の場合は、重合反応器に変性剤を投入する方法でも、別の反応器に移送して変性工程を行ってもよい。

[0091] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体の製造方法においては、変性工程の後、共重合体溶液に、必要に応じて、失活剤、中和剤等を添加してもよい。

失活剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール等が挙げられる。

中和剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、バーサチック酸（炭素数9～11個で、10個を中心とする、分岐の多いカルボン酸混合物）等のカルボン酸；無機酸の水溶液、炭酸ガスが挙げられる。

[0092] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体においては、重合後のゲル生成を防止する観点、及び加工時の安定性を向上させる観点から、ゴム用安定剤を添加することが好ましい。

ゴム用安定剤としては、以下のものに限定されず、公知のものを用いることができるが、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン（BHT）、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピネート、2-メチル-4, 6-ビス[(オクチルチオ)メチル]フェノール等の酸化防止剤が好ましい。

[0093] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、加工性をより改善するために、必要に応じて、伸展油を変性共役ジエン系共重合体に添加した、油展変性共役ジエン系重合体としてもよい。

伸展油を変性共役ジエン系重合体に添加する方法としては、以下のものに限定されないが、伸展油を重合体溶液に加え、混合して、油展共重合体溶液としたものを脱溶媒する方法が好ましい。

伸展油としては、例えば、アロマ油、ナフテン油、パラフィン油等が挙げられる。これらの中でも、環境安全上の観点、並びにオイルブリード防止及びウェットグリップ特性の観点から、IP346法による多環芳香族（PCA）成分が3質量%以下であるアロマ代替油が好ましい。アロマ代替油としては、Kautschuk Gummi Kunststoffe 52(12)799(1999)に示されるTDAE(Treated Distillate Aromatic Extracts)、MES(Mild Extraction Solvate)等の他、RAE(Residual Aromatic Extracts)が挙げられる。

伸展油の添加量は、特に限定されないが、変性共役ジエン系重合体100

質量部に対し、1質量部以上60質量部以下が好ましく、5質量部以上50質量部以下がより好ましく、10質量部以上37.5質量部以下がさらに好ましい。

[0094] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体を、重合体溶液から取得する方法としては、公知の方法を用いることができる。以下に限定されるものではないが、例えば、スチームストリッピング等で溶媒を分離した後、重合体を濾別し、さらにそれを脱水及び乾燥して重合体を取得する方法、フラッシングタンクで濃縮し、さらにベント押出し機等で脱揮する方法、ドラムドライヤー等で直接脱揮する方法が挙げられる。

[0095] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、加硫物として好適に用いられる。

加硫物としては、例えば、タイヤ、ホース、靴底、防振ゴム、自動車部品、免振ゴムが挙げられ、また、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂等の樹脂強化用ゴムも挙げられる。特に、変性共役ジエン系重合体は、タイヤ用のトレッドゴムの組成物に好適に用いられる。

加硫物は、例えば、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を、必要に応じて、シリカ系無機充填剤、カーボンブラック等の無機充填剤、本実施形態の変性共役ジエン系重合体以外のゴム状重合体、シランカップリング剤、ゴム用軟化剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤等と混練して、変性共役ジエン系重合体組成物とした後、加熱して加硫することにより得ることができる。

[0096] [ゴム組成物]

本実施形態のゴム組成物は、ゴム成分と、当該ゴム成分100質量部に対して5.0質量部以上150質量部以下の充填剤とを含む。

また、当該ゴム成分は、該ゴム成分の総量（100質量%）に対して、上述した本実施形態の変性共役ジエン系重合体を10質量%以上含む。

また、当該充填剤は、シリカ系無機充填剤を含むことが好ましい。ゴム組成物は、シリカ系無機充填剤を分散させることで、加硫物とする際の加工性により優れる傾向にあり、加硫物としたときにおける低ヒステリシロス性

とウェットスキッド抵抗性とのバランス、耐摩耗性、及び破壊強度により優れる傾向にある。

本実施形態のゴム組成物が、タイヤ、防振ゴム等の自動車部品、靴等の加硫ゴム用途に用いられる場合にも、シリカ系無機充填剤を含むことが好ましい。

[0097] 本実施形態のゴム組成物においては、本実施形態の変性共役ジエン系重合体以外のゴム状重合体（以下、単に「ゴム状重合体」という。）を、本実施形態の変性ジエン系重合体と組み合わせて使用できる。このようなゴム状重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、共役ジエン系重合体又はその水素添加物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合体又はその水素添加物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合体又はその水素添加物、非ジエン系重合体、天然ゴムが挙げられる。具体的なゴム状重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、ブタジエンゴム又はその水素添加物、イソプレングム又はその水素添加物、スチレンーブタジエンゴム又はその水素添加物、スチレンーブタジエンブロック共重合体又はその水素添加物、スチレンーイソプレンブロック共重合体又はその水素添加物等のスチレン系エラストマー、アクリロニトリルーブタジエンゴム又はその水素添加物が挙げられる。

[0098] 非ジエン系重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、エチレンープロピレングム、エチレンープロピレンージエンゴム、エチレンーブテンージエンゴム、エチレンーブテングム、エチレンーヘキセングム、エチレンーオクテングム等のオレフィン系エラストマー、ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、塩素化ポリエチレングム、エピクロルヒドリングム、 α 、 β -不飽和ニトリルーアクリル酸エステルー共役ジエン共重合ゴム、ウレタングム、及び多硫化ゴムが挙げられる。

[0099] 天然ゴムとしては、以下のものに限定されないが、例えば、スモークドシートであるRSS3～5号、SMR、エポキシ化天然ゴムが挙げられる。

- [0100] 上述した各種ゴム状重合体は、水酸基、アミノ基等の極性を有する官能基を付与した変性ゴムであってもよい。タイヤ用に用いる場合、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、天然ゴム、及びブチルゴムが好ましく用いられる。
- [0101] ゴム状重合体の重量平均分子量は、性能と加工特性のバランスの観点から、2000以上2000000以下であることが好ましく、5000以上1500000以下であることがより好ましい。また、低分子量のゴム状重合体、いわゆる液状ゴムを用いることもできる。これらのゴム状重合体は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。
- [0102] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体とゴム状重合体とを含むゴム組成物とする場合において、ゴム状重合体に対する変性共役ジエン系重合体の含有比率（質量比）は、（変性共役ジエン系重合体／ゴム状重合体）として、10／90以上100／0以下が好ましく、20／80以上90／10以下がより好ましく、50／50以上80／20以下がさらに好ましい。したがって、ゴム成分は、該ゴム成分の総量（100質量部）に対して、変性共役ジエン系重合体を、好ましくは10質量部以上100質量部以下含み、より好ましくは20質量部以上90質量部以下含み、さらに好ましくは50質量部以上80質量部以下含む。（変性共役ジエン系重合体／ゴム状重合体）の含有比率が上記範囲であると、加硫物としたときにおける低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス、耐摩耗性に優れたものとなり、また、高い破壊強度を有する。
- [0103] 本実施形態のゴム組成物に用いる充填剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、シリカ系無機充填剤、カーボンブラック、金属酸化物、金属水酸化物が挙げられる。この中でも、シリカ系無機充填剤が好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。
- [0104] 本実施形態のゴム組成物中の充填剤の含有量は、変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部に対して5.0質量部以上150質量部であり、20質量部以上100質量部以下であることが好ましく、25質量部以上

95質量部以下であることがより好ましい。

充填剤の含有量は、充填剤の添加効果が発現する観点から、5.0質量部以上であり、充填剤を十分に分散させ、組成物の加工性及び機械強度を実用的に十分なものとする観点から、150質量部以下である。

[0105] シリカ系無機充填剤としては、特に限定されず、公知のものを用いることができるが、 SiO_2 又は Si_3Al を構成単位として含む固体粒子が好ましく、 SiO_2 又は Si_3Al を構成単位の主成分として含む固体粒子がより好ましい。ここで、主成分とは、シリカ系無機充填剤中に50質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上含有される成分をいう。

[0106] シリカ系無機充填剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、シリカ、クレイ、タルク、マイカ、珪藻土、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、ガラス繊維等の無機繊維状物質が挙げられる。また、表面を疎水化したシリカ系無機充填剤、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤との混合物も挙げられる。これらの中でも、強度及び耐摩耗性等の観点から、シリカ及びガラス繊維が好ましく、シリカがより好ましい。シリカとしては、例えば、乾式シリカ、湿式シリカ、合成ケイ酸塩シリカが挙げられる。これらのシリカの中でも、破壊特性の改良効果及びウェットスキッド抵抗性のバランスに優れる観点から、湿式シリカが好ましい。

[0107] ゴム組成物の実用上良好な耐摩耗性及び破壊特性を得る観点から、シリカ系無機充填剤のBET吸着法で求められる窒素吸着比表面積は、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $170\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。また必要に応じて、比較的比表面積が小さい（例えば、比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下の）シリカ系無機充填剤と、比較的比表面積の大きい（例えば、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上の）シリカ系無機充填剤と、を組み合わせ用いることができる。本実施形態において、特に比較的比表面積の大きい（例えば、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上の）シリカ系無機充填剤を用いる場合に、変性共役ジエン系重合体は、シリカの分散性を改善し、

特に耐摩耗性の向上に効果があり、良好な破壊特性と低ヒステリシスロス性とを高度にバランスさせることができる傾向にある。

シリカの分散性は、後述する実施例の（評価5）「シリカ分散性」で詳しく述べるが、加硫工程前の、ゴムと充填剤、各種薬品を混練りしたゴム組成物の状態で、ロータレスダイ方式レオメーターを用いて、ゴム組成物の弾性率の歪依存性を測定することで、簡便に評価することができる。

シリカの分散性の悪いゴム組成物は、低歪領域で弾性率が高く、歪を加えていくことでシリカの凝集破壊により弾性率が低下して、低歪領域と高歪領域での弾性率の差が大きい。

一方、シリカの分散性の良いゴム組成物は、低歪領域から弾性率が低く、低歪領域と高歪領域での弾性率の差が小さくなる。

[0108] ゴム組成物中のシリカ系無機充填剤の含有量は、変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部に対して、5.0質量部以上150質量部であることが好ましく、20質量部以上100質量部以下であることがより好ましい。シリカ系無機充填剤の含有量は、無機充填剤の添加効果が発現する観点から、5.0質量部以上であることが好ましく、シリカ系無機充填剤を十分に分散させ、ゴム組成物の加工性及び機械強度を実用的に十分なものとする観点から、150質量部以下であることが好ましい。

[0109] カーボンブラックとしては、以下のものに限定されないが、例えば、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカーボンブラックが挙げられる。これらの中でも、窒素吸着比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、かつ、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が $80\text{ mL}/100\text{ g}$ 以下のカーボンブラックが好ましい。

[0110] カーボンブラックの含有量は、変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部に対して、0.5質量部以上100質量部以下が好ましく、3.0質量部以上100質量部以下がより好ましく、5.0質量部以上50質量部以下がさらに好ましい。カーボンブラックの含有量は、ドライグリップ性能、導電性等のタイヤ等の用途に求められる性能を発現する観点から、0.

5質量部以上とすることが好ましく、分散性の観点から、100質量部以下とすることが好ましい。

[0111] 金属酸化物とは、化学式 $M \times O_y$ （Mは、金属原子を示し、x及びyは、各々独立して、1～6の整数を示す。）を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいう。金属酸化物としては、以下のものに限定されないが、例えば、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、及び酸化亜鉛が挙げられる。

金属水酸化物としては、以下のものに限定されないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化ジルコニウムが挙げられる。

[0112] ゴム組成物は、シランカップリング剤を含んでもよい。シランカップリング剤は、ゴム成分と無機充填剤との相互作用を緊密にする機能を有しており、ゴム成分及びシリカ系無機充填剤のそれぞれに対する親和性又は結合性の基を有しており、硫黄結合部分とアルコキシシリル基又はシラノール基部分とを一分子中に有する化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、ビスー[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド、ビスー[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジスルフィド、ビスー[2-(トリエトキシシリル)エチル]テトラスルフィドが挙げられる。

[0113] シランカップリング剤の含有量は、上述した充填剤100質量部に対して、0.1質量部以上30質量部以下が好ましく、0.5質量部以上20質量部以下がより好ましく、1.0質量部以上15質量部以下がさらに好ましい。シランカップリング剤の含有量が上記範囲であると、シランカップリング剤による上記添加効果を一層顕著なものにできる傾向にある。

[0114] ゴム組成物は、その加工性の改良を図る観点から、ゴム用軟化剤を含んでもよい。ゴム用軟化剤としては、鉱物油、又は、液状若しくは低分子量の合成軟化剤が好適である。

ゴムの軟化、増容、及び加工性の向上を図るために使用されているプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭

素数が全炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が全炭素中30%以上45%以下を占めるものがナフテン系、芳香族炭素数が全炭素中30%を超えて占めるものが芳香族系と呼ばれている。

本実施形態の変性共役ジエン系重合体が共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との共重合体である場合、用いるゴム用軟化剤としては、適度な芳香族含量を有するものが共重合体との馴染みがよい傾向にあるため好ましい。

[0115] ゴム用軟化剤の含有量は、変性共役ジエン系重合体を含有するゴム成分100質量部に対して、0質量部以上100質量部以下が好ましく、10質量部以上90質量部以下がより好ましく、30質量部以上90質量部以下がさらに好ましい。ゴム用軟化剤の含有量がゴム成分100質量部に対して100質量部以下であることで、ブリードアウトを抑制し、ゴム組成物表面のベタツキを抑制する傾向にある。

[0116] 変性共役ジエン系重合体とその他のゴム状重合体、シリカ系無機充填剤、カーボンブラックやその他の充填剤、シランカップリング剤、ゴム用軟化剤等の添加剤を混合する方法については、以下のものに限定されないが、例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶解混合後、溶剤を加熱除去する方法が挙げられる。これらのうち、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機による溶融混練法が生産性、良混練性の観点から好ましい。また、ゴム成分と充填剤、シランカップリング剤、及び添加剤とを一度に混練する方法、複数の回数に分けて混合する方法のいずれも適用可能である。

[0117] 本実施形態のゴム組成物は、加硫剤により加硫処理を施した加硫組成物としてもよい。加硫剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、有機過酸化物及びアゾ化合物等のラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物が挙げられる。硫黄化合物には、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物等が含まれる。

加硫剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下が好ましく、0.1質量部以上15質量部以下がより好ましい。加硫方法としては、従来公知の方法を適用でき、加硫温度は、120℃以上200℃以下が好ましく、より好ましくは140℃以上180℃以下である。

[0118] 加硫に際しては、必要に応じて加硫促進剤を用いてもよい。加硫促進剤としては、従来公知の材料を用いることができ、以下のものに限定されないが、例えば、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒドーアミン系、アルデヒドーアンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系の加硫促進剤が挙げられる。また、加硫助剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、亜鉛華、ステアリン酸が挙げられる。加硫促進剤の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下が好ましく、0.1質量部以上15質量部以下がより好ましい。

[0119] 本実施形態のゴム組成物には、本実施形態の目的を損なわない範囲内で、上述した以外のその他の軟化剤及びその他の充填剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、滑剤等の各種添加剤を用いてもよい。

その他の軟化剤としては、公知の軟化剤を用いることができる。

その他の充填剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウムが挙げられる。上記の耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、潤滑剤としては、それぞれ公知の材料を用いることができる。

[0120] [タイヤ]

本実施形態のタイヤは、本実施形態のゴム組成物を含有する。

本実施形態のゴム組成物は、以下のものに限定されないが、例えば、省燃費タイヤ、オールシーズンタイヤ、高性能タイヤ、スタッドレスタイヤ等の各種タイヤ：トレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ各

部位への利用が可能である。特に、本実施形態のゴム組成物は、加硫物としたときに低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性に優れているので、省燃費タイヤ、高性能タイヤのトレッド用として、より好適に用いられる。

実施例

[0121] 以下、具体的な実施例及び比較例を挙げ、本実施形態を更に詳しく説明するが、本実施形態は以下の実施例及び比較例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例における各種の物性は下記に示す方法により測定した。

[0122] (物性1) 結合スチレン量

変性共役ジエン系重合体を試料として、試料100mgを、クロロホルムで100mLにメスアップし、溶解して測定サンプルとした。

スチレンのフェニル基による紫外線吸収波長(254nm付近)の吸収量により、試料である変性共役ジエン系重合体100質量%に対しての結合スチレン量(質量%)を測定した(島津製作所社製の分光光度計「UV-2450」)。

[0123] (物性2) ブタジエン部分のマイクロ構造(1,2-ビニル結合量)

変性共役ジエン系重合体を試料として、試料50mgを、10mLの二硫化炭素に溶解して測定サンプルとした。

溶液セルを用いて、赤外線スペクトルを600~1000 cm^{-1} の範囲で測定して、所定の波数における吸光度によりハンプトンの方法(R. R. Hampton, Analytical Chemistry 21, 923 (1949)に記載の方法)の計算式に従い、ブタジエン部分のマイクロ構造、すなわち、1,2-ビニル結合量(mol%)を求めた(日本分光社製のフーリエ変換赤外分光光度計「FT-IR230」)。

[0124] (物性3) 分子量

共役ジエン系重合体又は変性共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチ

レン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結したGPC測定装置（東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」）を使用して、RI検出器（東ソー社製の商品名「HLC8020」）を用いてクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用して得られる検量線に基づいて、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）と分子量分布（ M_w/M_n ）を求めた。

溶離液は5mmol/Lのトリエチルアミン入りTHF（テトラヒドロフラン）を使用した。

カラムは、東ソー社製の商品名「TSKgel SuperMultiporeHZ-H」を3本接続し、その前段にガードカラムとして東ソー社製の商品名「TSKguardcolumn SuperMP(HZ)-H」を接続して使用した。

測定用の試料10mgを10mLのTHFに溶解して測定溶液とし、測定溶液10 μ LをGPC測定装置に注入して、オープン温度40 $^{\circ}$ C、THF流量0.35mL/分の条件で測定した。

[0125]（物性4）重合体ムーニー粘度

共役ジエン系重合体又は変性共役ジエン系重合体を試料として、ムーニー粘度計（上島製作所社製の商品名「VR1132」）を用い、JIS K6300に準拠し、L形ローターを用いてムーニー粘度を測定した。

測定温度は、変性前の共役ジエン系重合体を試料とする場合には110 $^{\circ}$ Cとし、変性共役ジエン系重合体を試料とする場合には100 $^{\circ}$ Cとした。

まず、試料を1分間試験温度で予熱した後、ローターを2rpmで回転させ、4分後のトルクを測定してムーニー粘度（ $ML_{(1+4)}$ ）とした。

[0126]（物性5）ガラス転移温度（ T_g ）

変性共役ジエン系重合体を試料として、ISO 22768:2006に準拠して、マックサイエンス社製の示差走査熱量計「DSC3200S」を用い、ヘリウム50mL/分の流通下、-100 $^{\circ}$ Cから20 $^{\circ}$ C/分で昇温しながらDSC曲線を記録し、DSC微分曲線のピークトップ（inflection point）をガラス転移温度とした。

[0127] (物性6) 変性率

変性共役ジエン系重合体を試料として、シリカ系ゲルを充填剤としたGPCカラムに、変性した塩基性重合体成分が吸着する特性を応用することにより、測定した。

試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液を、ポリスチレン系カラムで測定したクロマトグラムと、シリカ系カラムで測定したクロマトグラムと、の差分よりシリカ系カラムへの吸着量を測定し、変性率を求めた。

具体的には、以下に示すとおりである。

[0128] ・試料溶液の調製：

試料10mg及び標準ポリスチレン5mgを20mLのTHFに溶解させて、試料溶液とした。

・ポリスチレン系カラムを用いたGPC測定条件：

東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」を使用して、5mmol/Lのトリエチルアミン入りTHFを溶離液として用い、試料溶液10μLを装置に注入し、カラムオープン温度40℃、THF流量0.35mL/分の条件で、RI検出器を用いてクロマトグラムを得た。カラムは、東ソー社製の商品名「TSKgel SuperMultiporeHZ-H」を3本接続し、その前段にガードカラムとして東ソー社製の商品名「TSKguardcolumn SuperMP(HZ)-H」を接続して使用した。

[0129] ・シリカ系カラムを用いたGPC測定条件：

東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」を使用して、THFを溶離液として用い、試料溶液50μLを装置に注入し、カラムオープン温度40℃、THF流量0.5mL/分の条件で、RI検出器を用いてクロマトグラムを得た。

カラムは、商品名「Zorbax PSM-1000S」、「PSM-300S」、「PSM-60S」を接続して使用し、その前段にガードカラムとして商品名「DIOL 4.6×12.5mm 5micron」を接続

して使用した。

[0130] ・変性率の計算方法：

ポリスチレン系カラムを用いたクロマトグラムのピーク面積の全体を100として、試料のピーク面積をP1、標準ポリスチレンのピーク面積をP2、シリカ系カラムを用いたクロマトグラムのピーク面積の全体を100として、試料のピーク面積をP3、標準ポリスチレンのピーク面積をP4として、下記式より変性率（%）を求めた。

$$\text{変性率（\%）} = [1 - (P2 \times P3) / (P1 \times P4)] \times 100$$

（ただし、 $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$ ）

[0131] （物性7）窒素原子の有無

前記（物性6）と同様の測定を行い、算出された変性率が10%以上であった場合、窒素原子を有していると判断した。これにより、実施例1～5、及び比較例1、3、5～8の変性共役ジエン系重合体が窒素原子を有すること、比較例2、4の変性共役ジエン系重合体が窒素原子を有しないことを確認した。

[0132] （物性8）珪素原子の有無

変性共役ジエン系重合体0.5gを試料として、JIS K 0101 44.3.1に準拠して、紫外可視分光光度計（島津製作所社製の商品名「UV-1800」）を用いて測定し、モリブデン青吸光光度法により定量した。これにより、珪素原子が検出された場合（検出下限10質量ppm）、珪素原子を有していると判断した。

これにより、実施例1～5、及び比較例1～8の変性共役ジエン系重合体が珪素原子を有することを確認した。

[0133] （実施例1）変性共役ジエン系重合体（試料1）

内容積が10Lで、底部に入口、頂部に出口を有し、攪拌機付槽型反応器である攪拌機及び温度制御用のジャケットを有する槽型圧力容器を重合反応器とした。

予め水分除去した、1,3-ブタジエンを17.9g/分、スチレンを9

． 8 g / 分、 n - ヘキサンを 145.3 g / 分の条件で混合した。

この混合溶液を反応基の入口に供給する配管の途中に設けたスタティックミキサーにおいて、残存不純物不活性処理用の n - ブチルリチウムを 0.130 mmol / 分で添加、混合した後、反応基の底部に連続的に供給した。

更に、極性物質として 2, 2 - ビス (2 - オキソラニル) プロパンを 0.0255 g / 分の速度で、重合開始剤として n - ブチルリチウムを 0.225 mmol / 分の速度で、攪拌機で激しく混合する重合反応器の底部へ供給し、連続的に重合反応を継続させた。

反応器頂部出口における重合溶液の温度が 75℃ となるように温度を制御した。重合が十分に安定したところで、反応器頂部出口より、変性剤添加前の重合体溶液を少量抽出し、酸化防止剤 (BHT) を重合体 100 g あたり 0.2 g となるように添加した後に溶媒を除去し、110℃ のムーニー粘度及び各種の分子量を測定した。

その他の物性も併せて表 1 に示す。

[0134] 次に、反応器の出口より流出した重合体溶液に、変性剤としてテトラキス (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 1, 3 - プロパンジアミン (表中、「 B 」と略す。) を 0.0563 mmol / 分の速度で連続的に添加し、変性剤を添加された重合体溶液はスタティックミキサーを通ることで混合され変性反応した。

変性反応した重合体溶液に、酸化防止剤 (BHT) を重合体 100 g あたり 0.2 g となるように 0.055 g / 分 (n - ヘキサン溶液) で連続的に添加し、変性反応を終了した。

酸化防止剤と同時に、重合体 100 g に対してオイル (J X 日鉱日石エネルギー社製 JOMO プロセス NC140) が 37.5 g となるように連続的に添加し、スタティックミキサーで混合した。

重合体溶液は、ドラムドライヤーにより溶媒を除去し、変性共役ジエン系重合体 (試料 1) を得た。

試料 1 の物性を表 1 に示す。

[0135] [実施例 2]

重合開始剤である *n*-ブチルリチウムを 0.173 mmol/分とし、極性物質を 0.0200 g/分とし、変性剤をテトラキス(3-トリエトキシシリルプロピル)-1,3-プロパンジアミンとし、変性剤の添加量を 0.0433 mmol/分とした以外、実施例 1 と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料 2)を得た。

試料 2 の物性を表 1 に示す。

[0136] [実施例 3]

重合開始剤である *n*-ブチルリチウムを 0.263 mmol/分とし、極性物質を 0.0232 g/分とし、変性剤をテトラキス(3-トリエトキシシリルプロピル)-1,3-プロパンジアミンとし、変性剤の添加量を 0.0877 mmol/分とした以外、実施例 1 と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料 3)を得た。

試料 3 の物性を表 1 に示す。

[0137] [実施例 4]

変性剤をテトラキス(3-トリエトキシシリルプロピル)-1,3-プロパンジアミンとし、変性剤の添加量を 0.0366 mmol/分とした以外、実施例 1 と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料 4)を得た。

試料 4 の物性を表 1 に示す。

[0138] [実施例 5]

変性剤をテトラキス(3-トリエトキシシリルプロピル)-1,3-プロパンジアミンとし、変性剤の添加量を 0.0450 mmol/分とした以外、実施例 1 と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料 5)を得た。

試料 5 の物性を表 1 に示す。

[0139] [比較例 1]

変性剤を 1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-メチルピペラジン(表中、「D」と略す。)とし、変性剤の添加量を 0.0113 mmol/分とした以外、実施例 1 と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試

料6)を得た。

試料6の物性を表1に示す。

[0140] [比較例2]

変性剤をビス(トリメトキシシリル)エタン(表中、「E」と略す。)とし、変性剤の添加量を0.0750mmol/分とした以外、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料7)を得た。試料7の物性を表1に示す。

[0141] [比較例3]

変性剤をトリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン(表中「A」と略す)とし、変性剤の添加量を0.0263mmol/分とした以外、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料8)を得た。

試料8の物性を表1に示す。

[0142] [比較例4]

重合開始剤であるn-ブチルリチウムを0.169mmol/分とし、極性物質を0.0173g/分とし、変性剤をビス(トリメトキシシリル)エタンとし、変性剤の添加量を0.0577mmol/分とした以外、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料9)を得た。

試料9の物性を表1に示す。

[0143] [比較例5]

変性剤をテトラキス(3-トリエトキシシリルプロピル)-1,3-プロパンジアミンとし、変性剤の添加量を0.0225mmol/分とした以外、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料10)を得た。

試料10の物性を表1に示す。

[0144] [比較例6]

変性剤を1,3,5-トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート(表中、「F」と略す。)とし、変性剤の添加量を0.0750mmol/分とした以外、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料11)を得た。

試料 1 1 の物性を表 1 に示す。

[0145] 〔比較例 7〕

変性剤をトリス（3-トリメトキシシリルプロピル）アミンとし、変性剤の添加量を 0.075 mmol / 分とした以外、実施例 1 と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料 1 2）を得た。

試料 1 2 の物性を表 1 に示す。

[0146] 〔比較例 8〕

変性剤を 2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン（表中「C」と略す。）とし、変性剤の添加量を 0.0750 mmol / 分とした以外、実施例 1 と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料 1 3）を得た。

試料 1 3 の物性を表 1 に示す。

[0147]

[表1]

変性共役ジエン系重合体(試料No.)		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	
重合条件	ブタジエン (g/分)	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	
	スチレン (g/分)	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	
	n-ヘキサン (g/分)	145	145	145	145	145	145	145	145	145	145	145	145	145	
	重合温度 (°C)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	
	処理n-ブチルリチウム (mmol/分)	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	
	重合開始n-ブチルリチウム (mmol/分)	0.225	0.173	0.263	0.225	0.225	0.225	0.225	0.225	0.225	0.169	0.225	0.225	0.225	
	種別	B	B	B	B	B	B	D	E	A	E	B	F	A	C
	添加量 (mmol/分)	0.0563	0.0433	0.0877	0.0366	0.0450	0.0113	0.0750	0.0750	0.0263	0.0577	0.0225	0.0750	0.0750	
	変性前の共役ジエン系重合体	(物性3)重量平均分子量 (10 ⁴ g/mol)	36.0	46.1	28.2	36.1	35.9	36.5	35.5	35.7	56.0	36.4	36.4	36.2	35.1
		(物性3)数平均分子量 (10 ⁴ g/mol)	17.8	22.5	14.2	17.8	17.7	18.2	17.5	17.7	26.7	17.9	18.0	18.0	18.5
	(物性4)ムニ-粘度(110°C)	43	60	28	43	43	47	46	45	86	49	45	45	45	
物性値	(物性3)Mw/Mn	2.02	2.05	1.98	2.03	2.03	2.01	2.03	2.02	2.10	2.03	2.02	2.01	1.90	
	(物性3)重量平均分子量 (10 ⁴ g/mol)	80.2	101.4	56.8	88.0	84.1	42.8	43.8	58.7	84.7	93.0	69.8	71.3	44.2	
	(物性3)数平均分子量 (10 ⁴ g/mol)	37.7	47.2	29.1	41.4	39.3	20.3	24.5	25.0	45.1	45.5	33.1	39.0	25.6	
	(物性3)Mw/Mn	2.13	2.15	1.95	2.13	2.14	2.11	1.79	2.35	1.88	2.04	2.11	1.83	1.73	
	-OR又は-OH数/Si数*	2.0	2.0	2.3	1.5	1.8	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	1.5	
	変性共役ジエン系重合体	(物性4)重合体ムニ-粘度(100°C)	65	81	45	88	78	39	45	44	67	93	58	61	42
		(物性1)結合スチレン量 (質量%)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
		(物性2)ビニル結合量(1,2-ビニル結合量) (mol%)	40	41	39	40	39	40	41	40	40	41	40	40	39
		(物性5)ガラス転移温度 (°C)	-25	-24	-25	-25	-25	-25	-24	-25	-25	-25	-25	-25	-25
		(物性6)変性率 (%)	86	88	87	85	85	75	0	68	0	85	84	85	85

[0148] 表1中、「*」は、重合開始剤と変性剤の添加量から変性共役ジエン系重合体中に含まれる珪素原子に対するアルコキシ基及び／又はヒドロキシ基のモル比を算出した値である。

重合開始剤の添加量に対して、添加した変性剤中の反応可能点の方が少ない場合は、「1.0」とするものとする。

[0149] [加硫物性評価(1)]

[実施例6~10]、[比較例9~16]

表1に示す試料1~13を原料ゴムとして、以下に示す配合に従い、それぞれの原料ゴムを含有するゴム組成物を得た。

変性共役ジエン系重合体(試料1~13) : 100質量部(オイル抜き)

シリカ(エボニック デグサ社製の商品名「Ultrasil 7000 GR」窒素吸着比表面積 $170\text{ m}^2/\text{g}$) : 75.0質量部

カーボンブラック

(東海カーボン社製の商品名「シーストKH(N339)」) : 5.0質量部

シランカップリング剤(エボニック デグサ社製の商品名「Si75」、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド) : 6.0質量部

S-RAEオイル

(JX日鉱日石エネルギー社製の商品名「プロセスNC140」) : 37.5質量部

亜鉛華 : 2.5質量部

ステアリン酸 : 1.0質量部

老化防止剤(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) : 2.0質量部

硫黄 : 2.2質量部

加硫促進剤1

(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフィンアミド) : 1.7

質量部

加硫促進剤 2

(ジフェニルグアニジン) : 2.0 質量部

合計 : 239.4 質量部

[0150] 上記した材料を次の方法により混練してゴム組成物を得た。

温度制御装置を備える密閉混練機 (内容量 0.3 L) を使用し、第一段の混練として、充填率 65%、ローター回転数 30~50 rpm の条件で、原料ゴム (試料 1~13)、充填剤 (シリカ、カーボンブラック)、シランカップリング剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸を混練した。

このとき、密閉混合機の温度を制御し、排出温度は 155~160℃ で各ゴム組成物 (配合物) を得た。

[0151] 次に、第二段の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、老化防止剤を加え、シリカの分散を向上させるため再度混練した。この場合も、混合機の温度制御により、配合物の排出温度を 155~160℃ に調整した。

冷却後、第三段の混練として、70℃ に設定したオープンロールにて、硫黄、加硫促進剤 1、2 を加えて混練した。

その後、成型し、160℃ で 20 分間、加硫プレスにて加硫した。

加硫前のゴム組成物、及び加硫後のゴム組成物を評価した。

具体的には、下記の方法により評価した。その結果を [表 2] に示す。

[0152] [評価 1] 配合物ムーニー粘度

上記で得た第二段の混練後、かつ、第三段の混練前の配合物を試料として、ムーニー粘度計を使用し、JIS K6300-1 に準拠して、130℃、1 分間の予熱を行った後に、ローターを毎分 2 回転で 4 分間回転させた後の粘度を測定した。

比較例 10 の結果を 100 として指数化した。

指数が小さいほど加工性が良好であることを示す。

[0153] [評価 2] 粘弾性パラメータ

レオメトリックス・サイエンティフィック社製の粘弾性試験機「A R E S

」を使用し、ねじりモードで粘弾性パラメータを測定した。

各々の測定値は、比較例10のゴム組成物に対する結果を100として指数化した。

0℃において周波数10Hz、ひずみ1%で測定した $\tan \delta$ をウェットグリップ性の指標とした。

指数が大きいほどウェットグリップ性が良好であることを示す。

また、50℃において周波数10Hz、ひずみ3%で測定した $\tan \delta$ を低ヒステリシスロス性の指標とした。

指数が小さいほど低ヒステリシスロス性が良好であることを示す。

[0154] 〔評価3〕 引張強度及び引張伸び

JIS K6251の引張試験法に準拠し、引張強度及び引張伸びを測定し、比較例10の結果を100として指数化した。

指数が大きいほど引張強度、引張伸びが良好であることを示す。

[0155] 〔評価4〕 耐摩耗性

アクロン摩耗試験機（安田精機製作所社製）を使用し、JIS K6264-2に準拠して、荷重44.4N、1000回転の摩耗量を測定し、比較例10の結果を100として指数化した。

指数が大きいほど耐摩耗性が良好であることを示す。

[0156] 〔評価5〕 シリカ分散性

第二段の混練後、かつ、第三段の混練前の配合物を試料としてロータレスダイ方式レオメーター、Alpha Technologies社製 RPA2000を用いて、温度100℃、周波数0.5Hzの条件で、歪を0.1%から1200%まで変化させて、配合物の弾性率(G')を測定した。歪0.5%の G' の値から、歪1200%の G' の値を差し引いた $\Delta G'$ をシリカ分散性の指標とし、比較例10の結果を100として指数化した。

指数の小さい方がシリカの分散に優れることを示す。

[0157] 変性共役ジエン系重合体100質量部に対し、シリカを75質量部配合した〔実施例6～10〕、〔比較例9～16〕の評価結果を下記〔表2〕に示

す。

[0158] [加硫物性評価 (2)]

[実施例 11~15]、[比較例 17~24]

表 1 に示す試料 1~13 を原料ゴムとして、以下に示す配合に従い、それぞれの原料ゴムを含有するゴム組成物を得た。

変性共役ジエン系重合体 (試料 1~13) : 70 質量部 (オイル抜き)

ハイシスBR (宇部興産社製のグレード名「U150」) : 30 質量部

シリカ (SOLVAY社製の商品名「Zeosil Premium」窒素吸着比表面積 $215 \text{ m}^2/\text{g}$) : 90.0 質量部

カーボンブラック

(東海カーボン社製の商品名「シーストKH (N339)」) : 5.0 質量部

シランカップリング剤 (エボニック デグサ社製の商品名「Si75」、ビス (トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィド) : 7.2 質量部

S-RAEオイル

(JX日鉱日石エネルギー社製の商品名「プロセスNC140」) : 30.0 質量部

亜鉛華 : 2.5 質量部

ステアリン酸 : 2.0 質量部

老化防止剤 (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) : 2.0 質量部

硫黄 : 2.2 質量部

加硫促進剤 1

(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフィンアミド) : 1.7 質量部

加硫促進剤 2

(ジフェニルグアニジン) : 2.0 質量部

合計 : 244.6 質量部

[0159] 原料ゴム（試料 1～13）と、上記した材料を〔加硫物性評価（1）〕と同様に混練り、成型、加硫した。

前記〔加硫物性評価（1）〕と同様に、加硫前のゴム組成物、及び加硫後のゴム組成物を評価し、比較例 18 の結果を 100 として指数化した。

[0160] 上述した、変性共役ジエン系重合体と所定のゴム材料を含有するゴム成分 100 質量部に対し、シリカを 90 質量部配合した〔実施例 11～15〕、〔比較例 17～24〕の評価結果を下記〔表 3〕に示す。

[0161]

[表2]

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
変性ジエン系重合体(試料No.)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(物性4)変性ジエン系重合体 μ - η - η 粘度(100°C)	65	81	45	88	78	39	45	44	67	93	58	61	42
(評価1)配合物 μ - η - η 粘度(130°C)	99	115	89	106	103	103	100	85	120	98	97	97	95
(評価2)50°C $\tan \delta$ (至み3%)	78	84	82	85	81	95	100	94	108	85	87	85	87
(評価2)0°C $\tan \delta$ (至み1%)	123	115	120	116	119	107	100	105	93	116	114	116	114
(評価3)引張強度	109	115	107	117	113	98	100	99	113	114	107	108	102
(評価3)引張伸び	109	117	109	113	111	97	100	98	114	116	109	110	103
(評価4)耐摩耗性	111	113	108	112	112	98	100	108	109	107	99	100	103
(評価5)シリカ分散性	75	74	73	80	78	96	100	89	101	87	83	81	90

[0162]

[表3]

変性ジエン系重合体(試料No.)	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24
(物性4)変性ジエン系重合体 μ - η - η 粘度(100°C)	65	81	45	88	78	39	45	44	67	93	58	61	42
(評価1)配合物 μ - η - η 粘度(130°C)	73	90	68	79	77	92	100	81	112	78	77	76	84
(評価2)50°C $\tan \delta$ (歪み3%)	53	59	51	60	57	95	100	81	102	65	67	65	89
(評価2)0°C $\tan \delta$ (歪み1%)	114	114	119	111	113	102	100	106	99	109	111	113	106
(評価3)引張強度	112	116	111	119	116	102	100	115	97	115	106	107	106
(評価3)引張伸び	114	110	113	118	116	102	100	115	95	113	104	103	106
(評価4)耐摩耗性	126	130	119	127	127	106	100	116	107	118	111	113	114
(評価5)シリカ分散性	50	49	45	60	56	92	100	77	102	75	65	63	80

[0163] [表2] に示すように、実施例6（試料1）は、比較例12（試料9）、比較例14（試料11）、比較例15（試料12）との比較、又、[表3] に示した実施例11（試料1）は、比較例20（試料9）、比較例22（試料11）、比較例23（試料12）との比較において、配合物とした際のシリカ分散性が良く、加硫物としたときにおける低ヒストリシロス性とウェットスキッド抵抗性のバランスに優れ、耐摩耗性に優れ、実用上十分な破壊特性を有していた。

[0164] [表2] に示した実施例8（試料3）は、比較例9（試料6）、比較例10（試料7）、比較例11（試料8）、比較例16（試料13）との比較、又、[表3] に示した実施例13（試料3）は、比較例17（試料6）、比較例18（試料7）、比較例19（試料8）、比較例24（試料13）との比較において、ムーニー粘度が同程度にも係わらず、配合物とした際のムーニー粘度が低く加工性が良好であった。又、配合物とした際のシリカ分散性が良く、加硫物としたときにおける低ヒストリシロス性とウェットスキッド抵抗性のバランスに優れ、耐摩耗性に優れ、実用上十分な破壊特性を有していた。

[0165] [表2] に示した実施例7（試料2）、実施例9（試料4）、実施例10（試料5）は、比較例13（試料10）との比較、又、[表3] に示した実施例12（試料2）、実施例14（試料4）、実施例15（試料5）は、比較例21（試料10）との比較において、配合物とした際のシリカ分散性が良く、加硫物としたときにおける低ヒストリシロス性とウェットスキッド抵抗性のバランスに優れ、耐摩耗性に優れ、実用上十分な破壊特性を有していた。

[0166] 本出願は、2016年8月19日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2016-161379）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

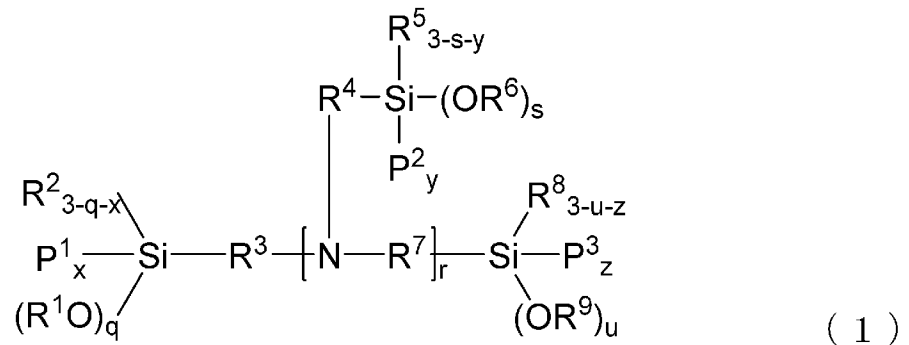
産業上の利用可能性

[0167] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体は、タイヤトレッド、自動車の内装・外装品、防振ゴム、ベルト、履物、発砲体、各種工業用品用途等の分野において産業上の利用可能性がある。

請求の範囲

- [請求項1] 重量平均分子量が、 20×10^4 以上 300×10^4 以下であり、共役ジエン系重合体鎖が変性剤残基に結合する星型分岐構造を有しており、
- 前記変性剤残基が少なくとも4個の珪素原子と、アルコキシ基及び／又はヒドロキシ基とを有し、
- 前記珪素原子に共役ジエン系重合体鎖が結合しており、
- 前記変性剤残基において、前記アルコキシ基及び／又は前記ヒドロキシ基の数が、平均して前記珪素原子の数より多い、変性共役ジエン系重合体。
- [請求項2] 前記変性剤残基において、前記アルコキシ基及び／又は前記ヒドロキシ基の数が、平均して珪素原子数の1.2倍以上である、請求項1に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [請求項3] 前記変性剤残基が、少なくとも2個の窒素原子及び少なくとも4個の珪素原子を有している、請求項1又は2に記載の変性共役ジエン系重合体。
- [請求項4] 下記一般式(1)又は一般式(2)で表される、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。

[化1]



(式(1)中、 $P^1 \sim P^3$ は、各々独立に、共役ジエン系重合体鎖を

ある。アルコキシ基数の数である $((q \times p) + (s \times r) + (u \times t))$ は珪素原子の数を超えており、共役ジエン系重合体鎖数に対するアルコキシ基数の比 $((q \times p) + (s \times r) + (u \times t)) / ((x \times p) + (y \times r) + (z \times t))$ は0.5を超える。

[請求項5] 請求項1乃至4のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体100質量部と、

伸展油1～60質量部と、

を、含有する油展変性共役ジエン系重合体。

[請求項6] ゴム成分と、当該ゴム成分100質量部に対して5.0質量部以上150質量部の充填剤と、を含み、

前記ゴム成分は、当該ゴム成分の総量に対して、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体を10質量%以上含む、ゴム組成物。

[請求項7] 請求項6に記載のゴム組成物を含む、タイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/028654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08C19/25(2006.01)i, C08L9/00(2006.01)i, C08L91/00(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, C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-120785 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 02 July 2015 (02.07.2015), claims; paragraphs [0002] to [0009], [0082], [0165], [0170] (Family: none)	1-7
X	JP 2014-177517 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 25 September 2014 (25.09.2014), claims; paragraphs [0048], [0051], [0106], [0116] (Family: none)	1-7
X	JP 2014-177519 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 25 September 2014 (25.09.2014), claims; paragraphs [0007], [0080] to [0081], [0143], [0148] (Family: none)	1-7

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 October 2017 (24.10.17)	Date of mailing of the international search report 07 November 2017 (07.11.17)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028654

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 2011-195639 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2015-120789 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 02 July 2015 (02.07.2015), entire text (Family: none)	1-7

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, C08L9/00(2006.01)i, C08L91/00(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, C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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）
 CPlus/REGISTRY (STN)

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
X	JP 2015-120785 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2015.07.02, 特許請求の範囲、段落[0002]～[0009]、[0082]、[0165]、 [0170] (ファミリーなし)	1-7
X	JP 2014-177517 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2014.09.25, 特許請求の範囲、段落 [0048]、[0051]、[0106]、[0116] (ファミリーなし)	1-7

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 24.10.2017	国際調査報告の発送日 07.11.2017
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) 柳本 航佑 電話番号 03-3581-1101 内線 3457
	4 J 5080

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
X	JP 2014-177519 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2014.09.25, 特許請求の範囲、段落 [007]、[0080] ~ [0081]、[0143]、 [0148] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2011-195639 A (住友ゴム工業株式会社) 2011.10.06, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2015-120789 A (住友ゴム工業株式会社) 2015.07.02, 全文 (ファミリーなし)	1-7