

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4655706号
(P4655706)

(45) 発行日 平成23年3月23日(2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8C	19/25	(2006.01)	CO8C 19/25
CO8F	4/46	(2006.01)	CO8F 4/46
CO8F	36/04	(2006.01)	CO8F 36/04
CO8L	15/00	(2006.01)	CO8L 15/00

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2005-76612 (P2005-76612)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成17年3月17日 (2005. 3. 17)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2006-257260 (P2006-257260A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成18年9月28日 (2006. 9. 28)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成20年2月21日 (2008. 2. 21)		弁理士 中山 亨
		(72) 発明者	大嶋 真弓
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内
		審査官	米村 耕一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性ジエン系重合体ゴム及びその製造方法

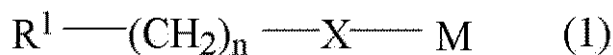
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

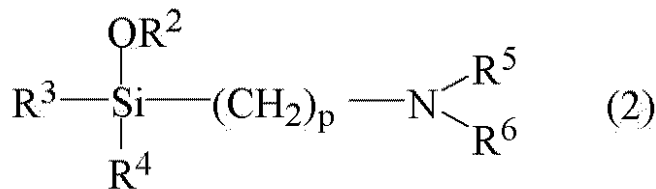
以下の工程から得られる、両末端が変性されたジエン系重合体ゴム。

工程1：下式(1)で表される化合物の存在下に、共役ジエンモノマー又は共役ジエンモノマーと芳香族ビニルモノマーとを重合させて、アルカリ金属末端を有する活性重合体を製造する工程

工程2：該活性重合体と、下式(2)で表される化合物を反応させて、両末端が変性された変性重合体ゴムを製造する工程



(式(1)中、 R^1 はN,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジプロピルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基、モルホリノ基またはイミダゾリル基を表し、Xは共役ジエンモノマー又は芳香族ビニルモノマーmユニットの重合からなる飽和又は不飽和炭化水素を表し、mは0~10の整数を表し、nは1~10の整数を表し、Mはアルカリ金属を表す。)



(式(2)中、 R^2 は炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立の炭素数が1~4のアルキル基又はアルコキシ基を表し、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立の炭素数が1~6のアルキル基を表し、 p は0または1~10の整数を表す。)

【請求項2】

式(1)において、 m が0~5の整数である請求項1記載の両末端変性重合体ゴム。

【請求項3】

式(1)において、 n が3~10の整数である請求項1または2に記載の両末端変性重合体ゴム。

【請求項4】

式(1)において、 X がイソプレンモノマー2ユニットの重合からなる飽和又は不飽和炭化水素である請求項1~3のいずれかに記載の両末端変性重合体ゴム。

【請求項5】

式(1)において、 M がLiである請求項1~4のいずれかに記載の両末端変性重合体ゴム。

【請求項6】

式(2)において、 R^2 がメチル基、又はエチル基であり、 R^3 及び R^4 が独立にメチル基、エチル基、メトキシ基、又はエトキシ基であり、 R^5 及び R^6 が独立にメチル基、エチル基であり、 p が3又は4である請求項1~5のいずれかに記載の両末端変性重合体ゴム。

【請求項7】

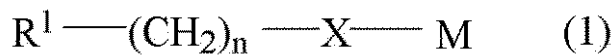
請求項1~6のいずれかに記載の両末端変性重合体ゴムを、ゴム成分中10重量%以上含有するゴム組成物。

【請求項8】

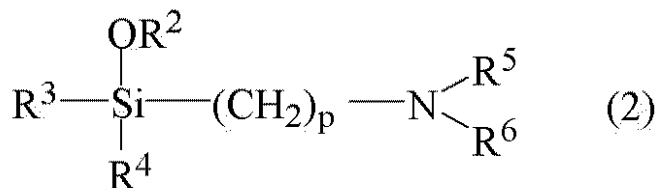
以下の工程による両末端変性重合体ゴムの製造方法。

工程1：下式(1)で表される化合物の存在下に、共役ジエンモノマー又は共役ジエンモノマーと芳香族ビニルモノマーとを重合させて、アルカリ金属末端を有する活性重合体を製造する工程

工程2：該活性重合体と、下式(2)で表される化合物を反応させて、両末端が変性された変性重合体ゴムを製造する工程



(式(1)中、 R^1 はN,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジプロピルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基、モルホリノ基またはイミダゾリル基を表わし、 X は共役ジエンモノマー又は芳香族ビニルモノマー m ユニットの重合からなる飽和又は不飽和炭化水素を表し、 m は0~10の整数を表し、 n は1~10の整数を表し、 M はアルカリ金属を表す。)



(式(2)中、 R^2 は炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立の炭素数が1~4のアルキル基又はアルコキシ基を表し、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立の炭素数が1~6のアルキル基を表し、 p は0または1~10の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた反撥弾性を有する両末端変性重合体ゴム及びその製造方法に関するものである。この製造方法で得られる両末端変性重合体ゴムは、優れた省燃費性を有する自動車タイヤに最適である。

【背景技術】

【0002】

自動車タイヤ用ゴムとして、乳化重合法によって得られるスチレン-ブタジエン共重合体が知られている。しかしながら、該共重合体の反撥弾性は劣っているので、該共重合体からなる自動車タイヤは、優れた省燃費性を持っていないという問題点を有している。

10

【0003】

優れた反撥弾性を有するゴムを得るための試みとして、特許文献1には、ブタジエンとスチレンとを、有機リチウム化合物を重合開始剤とし、エ-テルのようなルイス塩基をミクロ構造調節剤とし、炭化水素溶媒中で共重合させる方法が開示されている。

【0004】

また、特許文献2には、ジエン重合体ゴムのアルカリ金属末端に特定のアクリルアミドを反応させて、反撥弾性の改良された変性ジエン共重合体ゴムを得る方法が提案されている。

【0005】

20

さらに、特許文献3には、ジエン重合体ゴムのアルカリ金属末端にアミノカルビルオキシシランを反応させて、反撥弾性の改良された変性ジエン共重合体ゴムを得る方法が提案されている。

【0006】

しかしながら近年、自動車タイヤの省燃費性に対する要求は、環境に対する配慮を背景に、一層高度なものとなっており、上記の共重合体ゴムはこの要求に十分に答えることができないという問題があった。

【0007】

【特許文献1】特開昭60-72907号公報

【特許文献2】特許第2540901号公報

30

【特許文献3】特公平6-53768号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

かかる状況において、本発明が解決しようとする課題は、優れた反撥弾性を有する両末端変性重合体ゴム及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

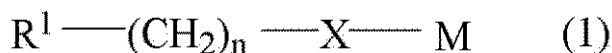
【0009】

すなわち本発明のうち第一の発明は、以下の工程から得られる、両末端が変性されたジエン系重合体ゴムに係るものである。

40

工程1：下式(1)で表される化合物の存在下に、共役ジエンモノマー又は共役ジエンモノマーと芳香族ビニルモノマーとを重合させて、アルカリ金属末端を有する活性重合体を製造する工程

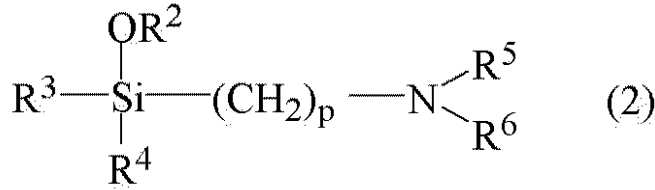
工程2：該活性重合体と、下式(2)で表される化合物を反応させて、両末端が変性された変性重合体ゴムの製造する工程



(式(1)中、 R^1 はN,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジプロピルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基、モルホリノ基またはイミダゾリル基を

50

表し、Xは共役ジエンモノマー又は芳香族ビニルモノマーmユニットの重合からなる飽和又は不飽和炭化水素を表し、mは0～10の整数を表し、nは1～10の整数を表し、Mはアルカリ金属を表す。)



10

(式(2)中、R²は炭素数1～4のアルキル基を表し、R³及びR⁴はそれぞれ独立の炭素数が1～4のアルキル基又はアルコキシ基を表し、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立の炭素数が1～6のアルキル基を表し、pは0または1～10の整数を表す。)

本発明のうち第二の発明は、上記の工程による両末端変性重合体ゴムの製造方法に係るものである。

本発明のうち第三の発明は、該変性重合体ゴムを、ゴム成分中10重量%以上含有するゴム組成物に係るものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明により、省燃費性に優れた変性ジエン系重合体ゴム、その製造方法及び該重合体ゴムを用いたゴム組成物を提供することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明で用いられる共役ジエンモノマーとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン(ピペリン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエン等を例示することができる。これらの中でも、入手容易性や、得られる変性重合体ゴムの物性の観点から、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

【0012】

本発明で用いられる芳香族ビニルモノマーとしては、スチレン、 -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、及びジビニルナフタレン等を例示することができる。中でも、入手容易性や、得られる変性重合体ゴムの物性の観点から、スチレンが好ましい。

30

【0013】

式(1)中、R¹はN,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジプロピルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基、モルホリノ基、イミダゾリル基である。

【0014】

式(1)中、Xは共役ジエンモノマー又は芳香族ビニルモノマーmユニットの重合からなる飽和又は不飽和炭化水素を表し、mは0以上10以下の整数を表すが、mは0以上5以下の整数が好ましい。mが0の場合、溶液中での会合が強く、炭化水素溶媒への溶解性が悪化するため重合速度が遅くなることもある。mが5以上の場合、分子量が大きくなるため、使用量が増大するため好ましくない。特に炭化水素溶媒への溶解性に優れ、安定に取り扱えるイソプレンモノマー2ユニットの重合体からなる不飽和炭化水素の場合が好ましい。

40

【0015】

式(1)中、nは1以上10以下の整数であるが、3以上10以下の整数が好ましい。3以下の場合、該化合物の反応性が高いため、合成が難しく、また重合も制御しにくい。

【0016】

式(1)中、Mはアルカリ金属を表し、Li、Na、K、Cs等を例示することができるが、炭化水素溶媒への溶解性が高いLiが好ましい。

50

【0017】

式(1)で表される化合物としては、3-(N,N-ジメチルアミノ)-1-プロピルリチウム、3-(N,N-ジエチルアミノ)-1-プロピルリチウム、3-(N,N-ジプロピルアミノ)-1-プロピルリチウム、3-(N,N-ジブチルアミノ)-1-プロピルリチウム、3-モルホリノ-1-プロピルリチウム、3-イミダゾリル-1-プロピルリチウム、及びこれらをブタジエン、イソプレン、又はスチレン1~10ユニットにより鎖延長した化合物等があげられるが、分子量分布の狭い活性重合体が迅速な反応で得られ、また得られる重合体は省燃費性を著しく改良できるという観点から3-(N,N-ジメチルアミノ)-1-プロピルリチウム及び3-(N,N-ジメチルアミノ)-1-プロピルリチウムにイソプレンモノマー2ユニットを重合させた活性炭化水素が好ましい。さらに工業的には炭化水素溶媒への溶解性に優れる、3-(N,N-ジメチルアミノ)-1-プロピルリチウムにイソプレンモノマー2ユニットを重合させた活性炭化水素が好ましい。

10

【0018】

本発明における工程1で共役ジエンモノマーと芳香族ビニルモノマーとの組合せを用いる場合、共役ジエンモノマー/芳香族ビニルモノマーの重量比は50/50~90/10が好ましく、55/45~85/15がさらに好ましい。該比が50/50未満であると、得られる活性重合体が炭化水素溶媒に不溶となり、その結果、均一な重合が不可能となる場合がある。該比が90/10を越えると、得られる活性重合体の強度が低下する場合がある。

20

【0019】

工程1における重合方法は特に制限されず、公知の方法であってもよい。該工程においては、炭化水素溶媒；ラングマイザー；および、得られる活性重合体中のビニル結合（共役ジエンモノマーに由来する）の含有量を調節するための添加剤、のような通常使用されている公知の溶媒や添加剤を用いてもよい。

【0020】

上記の、炭化水素溶媒は、式(1)で表される化合物を失活させない溶媒である。適した溶媒として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、および脂環族炭化水素を例示することができる。特に適した溶媒は炭素数2~12の溶媒である。溶媒として、プロパン、n-ブタン、iso-ブタン、n-ペンタン、iso-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、iso-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、及びエチルベンゼン、ならびに、これらの少なくとも2種の組合せを例示することができる。

30

【0021】

上記の、ビニル結合の含有量を調節するための添加剤として、ルイス塩基性化合物を例示することができる。該化合物として、工業的に実施する際の入手容易性の観点から、エーテルまたは第三級アミンが好ましい。

【0022】

上記エーテルとして、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、及び1,4-ジオキサンのような環状エーテル；ジエチルエーテル及びジブチルエーテルのような脂肪族モノエーテル；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、及びジエチレングリコールジブチルエーテルのような脂肪族ジエーテル；ならびにジフェニルエーテル及びアニソールのような芳香族エーテル、を例示することができる。

40

【0023】

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

【0024】

50

式(2)中、好ましい R^2 はメチル基、又はエチル基である。 R^3 及び R^4 は同じであっても異なってもよく、好ましい R^3 及び R^4 はメチル基、エチル基、メトキシ基、又はエトキシ基である。

【0025】

式(2)中、 R^5 及び R^6 は同じであっても異なってもよく、好ましい R^5 及び R^6 はメチル基、又はエチル基である。

【0026】

式(2)中、好ましい p は3又は4である。 p が2以下のものは、 p が3又は4の場合に比較して、得られるゴム組成物の少燃費性が低い。さらに p が1及び2のものは製造上、合成が難しい。また p が5以上の場合には、(2)の分子量が大きくなるため、製造過程において蒸留精製が困難になる。

10

【0027】

式(2)で表される化合物としては、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[(3-メチル-3-エチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[(3-メチル-3-エチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]エチルジメトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]エチルジメトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]ジメチルメトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]ジエチルメトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]ジメチルメトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]ジエチルメトキシシラン、[(3-メチル-3-エチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、[(3-メチル-3-エチルアミノ)プロピル]エチルジメトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メチルジエトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]メチルジエトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]エチルジエトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]ジメチルエトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]ジエチルエトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]ジメチルエトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]ジエチルエトキシシラン、[(3-メチル-3-エチルアミノ)プロピル]メチルジエトキシシラン、[(3-メチル-3-エチルアミノ)プロピル]エチルジエトキシシラン、{3-[ジ(トリメチルシリル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、{3-[ジ(トリメチルシリル)アミノ]プロピル}トリエトキシシラン、{3-[ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、{3-[ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]プロピル}トリエトキシシラン、{3-[ジ(トリメチルシリル)アミノ]プロピル}メチルジメトキシシラン、{3-[ジ(トリメチルシリル)アミノ]プロピル}メチルジエトキシシラン、{3-[ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]プロピル}メチルジメトキシシラン、{3-[ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]プロピル}メチルジエトキシシラン、{3-[ジ(トリメチルシリル)アミノ]プロピル}ジメチルメトキシシラン、{3-[ジ(トリメチルシリル)アミノ]プロピル}ジメチルメトキシシラン、{3-[ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]プロピル}ジメチルエトキシシラン等を例示することができる。中でも、省燃費性を著しく改良できるという観点から、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]ジメチルメトキシシランが好ましい。

20

30

40

【0028】

式(2)化合物の使用量は、活性重合体1モルあたり、通常0.1~10モルであり、好ましくは0.5~2モルである。該使用量が0.1モル未満であると、省燃費性改良の

50

効果が小さく、該使用量が10モルを超えると、未反応のアミン化合物が溶媒中に残存するので、経済的に好ましくない。なぜなら、該溶媒をリサイクルして再使用する場合、該溶媒中のアミン化合物を分離する工程が必要であるからである。

【0029】

工程2の反応は迅速に進行する。該反応の温度や時間は制限されず、それぞれ一般に、室温～80℃、数秒～数時間である。式(1)化合物と活性重合体との好ましい接触方法として、工程1で得られる重合反応混合物中に式(1)化合物を添加する方法を例示することができる。

【0030】

変性重合体ゴムの混練加工性の観点から、工程2の前又は後に、活性重合体に対して下式(式中R'はアルキル基、アルコキシ基、アリル基、アルケニル基、シクロアルケニル基又は芳香族炭化水素基、M'はケイ素又はスズ原子、Yはハロゲン原子、bは0～2の整数、cは2～4の整数を表す)で示されるカップリング剤を添加してもよい。



【0031】

上記カップリング剤の添加量は、活性重合体1モル当たり、通常0.005～0.4モルであり、好ましくは0.01～0.3モルである。該添加量が0.005モル未満であると、変性重合体ゴムの加工性の改良効果が少ない。該添加量が0.3モルを超えると、アミン化合物と反応する活性重合体の割合が少なくなるので、省燃費性の改良効果が低下する。また溶液の粘性が非常に高くなることがある。

【0032】

工程2で得られる反応混合物中の変性重合体ゴムは、溶液重合法によるゴムの製造において通常実施されている(1)凝固剤を添加する方法、又は、(2)スチームを添加する方法のような凝固法によって、凝固される。凝固温度は特に制限されない。

【0033】

凝固された変性重合体ゴムは、バンドドライヤーや押出型ドライヤーのような、合成ゴムの製造で用いられている公知の乾燥機で乾燥される。乾燥温度は特に制限されない。

【0034】

得られる変性重合体ゴムのムーニー粘度(M_{L1+4})は、好ましくは10～200、更に好ましくは20～150である。該粘度が10未満であると、その加硫物の引張り強度のような機械物性が低下する場合がある。該粘度が200を超えると、それを他のゴムと組合せた組成物として使用する場合の混和性が悪化するので加工しにくくなり、その結果、得られるゴム組成物の加硫物の機械物性が低下する場合がある。

【0035】

得られる変性重合体ゴムの、共役ジエンモノマー単位に由来するビニル結合の含有量は、好ましくは10～70%、更に好ましくは15～60%である。該含有量が10%未満であると、該重合体ゴムのガラス転移温度が低下し、その結果、該重合体ゴムからなるタイヤのグリップ性能が劣る場合がある。該含有量が70%を超えると、該重合体ゴムのガラス転移温度が上昇し、その結果、該重合体ゴムの反撥弾性が劣る場合がある。

【0036】

得られる変性重合体ゴムは、他のゴムや添加剤のような成分と組合せて用いてもよい。

【0037】

上記他のゴムとして、乳化重合法で得られるスチレン-ブタジエン共重合体ゴム；アニオン重合触媒やziegler型触媒のような触媒を用いる溶液重合法で得られる、ポリブタジエンゴム、ブタジエン-イソプレンゴム共重合体ゴム、及び、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム；天然ゴム；ならびに、これらゴムの少なくとも2種の組合せ、を例示することができる。

【0038】

他のゴムと変性重合体ゴムとからなるゴム組成物中の後者の割合は、両者の合計量を100重量%として、好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重量%以上である。

10

20

30

40

50

該割合が10重量%未満であると、得られるゴム組成物の反撥弾性が改良され難く、加工性も良くなるらない。

【0039】

上記添加剤の種類や添加量は、得られるゴム組成物の使用目的に応じて決めればよい。添加剤として、ゴム工業で常用されている、硫黄のような加硫剤；ステアリン酸；亜鉛華；チアゾール系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤およびスルフェンアミド系加硫促進剤等のような加硫促進剤；有機過酸化物；HAF及びISAFのようなグレードのカーボンブラックの如き補強剤；シリカ；炭酸カルシウム及びタルクのような充填剤；伸展油；加工助剤；並びに、老化防止剤、を例示することができる。

【0040】

上記ゴム組成物の製造方法は制限されない。該製造方法として、各成分をロールやパンバリーのような公知の混合機で混練する方法を例示することができる。得られるゴム組成物は通常加硫され、加硫されたゴム組成物として使用される。

【0041】

本発明の変性重合体ゴムは反撥弾性および加工性に優れているので、該ゴムからなるゴム組成物は、省燃費性に優れた自動車タイヤ用ゴムとして最適である。該ゴム組成物はまた、靴底用、床剤用および防振ゴム用のような用途として使用することができる。

【実施例】

【0042】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

実施例1

内容積20リットルのステンレス製重合反応機を洗浄・乾燥した後、反応機を乾燥室素で置換した。次いで、これに3-(N,N-ジメチルアミノ)-1-プロピルリチウムにイソプレンモノマー2ユニットを重合させた活性炭化水素(FMC社製、AI-200CE、シクロヘキサン溶液)11.3mmolと、1,3-ブタジエン1520gと、スチレン480gと、テトラヒドロフラン324gと、ヘキサン10.2kgとを仕込み、攪拌下に65で3時間重合させた。得られた重合反応混合物に[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン(式(2)化合物)11.3mmolを添加し、攪拌下に65でさらに30分間反応させた。得られた反応混合物にメタノール10mlを加えて、65でさらに5分間攪拌した。得られた反応混合物を取り出し、これに10gの2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(住友化学製のスマライザーBHT:以下同様)を加えた後、ヘキサンの大部分を蒸発させ、次いで、55で12時間減圧乾燥し、両末端が変性された重合体ゴムを得た。

【0043】

実施例2

1,3-ブタジエン1560gと、スチレン440gを用いたこと、及び3-(N,N-ジメチルアミノ)-1-プロピルリチウムにイソプレンモノマー2ユニットを重合させた活性炭化水素(FMC社製、AI-200CE、シクロヘキサン溶液)の添加量を11.7mmolに変更したこと、及び、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシランの代わりに[3-(ジメチルアミノ)プロピル]ジエトキシメチルシラン11.7mmolを用いたこと以外、実施例1と同じに行い、両末端が変性された重合体ゴムを得た。

【0044】

比較例1

3-(N,N-ジメチルアミノ)-1-プロピルリチウムにイソプレンモノマー2ユニットを重合させた活性炭化水素(FMC社製、AI-200CE、シクロヘキサン溶液)11.3mmolをn-ブチルリチウム(n-ヘキサン溶液)11.3mmolに変更したこと以外、実施例1と同じに行い、変性重合体ゴムを得た。

【0045】

比較例2

3-(N,N-ジメチルアミノ)-1-プロピルリチウムにイソプレンモノマー2ユニ

10

20

30

40

50

ットを重合させた活性炭化水素（FMC社製、AI-200CE、シクロヘキサン溶液）11.3mmolをn-ブチルリチウム（n-ヘキサン溶液）11.3mmolに変更した以外、実施例2と同じに行い、重合体ゴムを得た。

【0046】

比較例3

1,3-ブタジエン1404gと、スチレン396gを用いたことn-ブチルリチウム（n-ヘキサン溶液）の添加量を8.70mmolに変更したこと、四塩化スズ（カップリング剤）を0.17mmol添加したこと、及び[3-（ジエチルアミノ）プロピル]トリメトキシシランを添加しなかったこと以外、比較例1と同じに行い、重合体ゴムを得た。

10

【0047】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
スチレン含量 wt%	23	23	23	23	23
ビニル含量 %	58	59	58	61	60
ML ₁₊₄ 100°C	74	53	59	48	66
カップリング	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	アリ(60%)
式(1)化合物*1	I	I	ナシ	ナシ	ナシ
式(2)化合物*2	II	III	II	III	ナシ
反撥弾性 @60°C %	65	67	63	59	52

20

【0048】

*1 式(1)で表される化合物

I : 3-（N,N-ジメチルアミノ）-1-プロピルリチウムにイソブレンモノマー2ユニットを重合させた活性炭化水素（FMC社製、AI-200CE、シクロヘキサン溶液を使用）

30

*2 変性剤

II : [3-（ジエチルアミノ）プロピル]トリメトキシシラン

III : [3-（ジメチルアミノ）プロピル]ジエトキシメチルシラン

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-331940(JP,A)
特開2003-246817(JP,A)
特開2001-158834(JP,A)
特開2001-131230(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F8/00-8/50