

(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  
2020年12月30日(30.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/262371 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B60C 1/00* (2006.01)      *C08F 212/00* (2006.01)  
*C08F 8/00* (2006.01)      *C08L 15/00* (2006.01)  
*C08F 8/42* (2006.01)      *C08L 53/02* (2006.01)  
*C08F 36/04* (2006.01)      *C08K 3/013* (2018.01)  
*C08G 81/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/024577

(22) 国際出願日: 2020年6月23日(23.06.2020)

(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 2019-117636 2019年6月25日(25.06.2019) JP  
特願 2019-117688 2019年6月25日(25.06.2019) JP

(71) 出願人: 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 川辺 正直 (KAWABE Masanao); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 倉富格(KURATOMI Tadashi); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社内 Tokyo (JP).

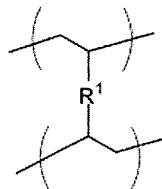
(74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町6番10号 丸森ビル7階 Tokyo (JP).

(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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

(54) Title: MODIFIED VINYLAROMATIC COPOLYMER, PRODUCTION METHOD THEREFOR, MODIFIED CONJUGATED-DIENE COPOLYMER OBTAINED THEREFROM AND COMPOSITION THEREOF, CROSSLINKED RUBBER OBJECT, AND TIRE MEMBER

(54) 発明の名称: 変性ビニル芳香族系共重合体及びその製造方法、それから得られる変性共役ジエン系共重合体、その組成物、ゴム架橋物及びタイヤ部材



(a 1)

(57) Abstract: Provided are: a modified vinylaromatic copolymer having reactivity and solubility which make the copolymer usable in producing copolymer rubbers; and a copolymer rubber material obtained from the modified vinylaromatic copolymer and having all of processability, strength, and homogeneity. This modified vinylaromatic copolymer is characterized by comprising structural units (a) derived from a divinylaromatic compound and structural units (b) derived from a monovinylaromatic compound, at least some of the structural units (a) being crosslinking structure units (a1), and by including an end modified with a modification group having at least one functional group selected from the group consisting of amino, hydroxyl, and alkoxy groups.



WO 2020/262371 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

---

(57) 要約：共重合体ゴムの製造に使用することのできる反応性と可溶性を有する変性ビニル芳香族共重合体と、これから得られる加工性、強度及び均質性を兼ね備えた共重合体ゴム材料を提供する。この変性ビニル芳香族系共重合体は、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位（a）と、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位（b）を含有し、構造単位（a）の少なくとも一部は下記の架橋構造単位（a1）であり、末端がアミノ基、水酸基及びアルコキシシリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する変性基により変性されていることを特徴とする共重合体である。

## 明 細 書

発明の名称：

変性ビニル芳香族系共重合体及びその製造方法、それから得られる変性共役ジエン系共重合体、その組成物、ゴム架橋物及びタイヤ部材

### 技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物を開始剤として用いる共役ジエン系重合体のリビング末端との反応において、反応性に優れる変性ビニル芳香族系共重合体及びその製造方法に関する。また、分岐構造を有する変性ビニル芳香族系共重合体及びその製造方法に関する。また、加工性に優れ、引張強度と耐摩耗性に優れる変性共役ジエン系共重合体、及び変性共役ジエン系共重合体からなる変性共役ジエン系共重合体組成物、それを架橋したゴム架橋物、及びタイヤ部材に関する。

### 背景技術

[0002] SBR（スチレンーブタジエンゴム）、BR（ブタジエンゴム）、IR（イソプレンゴム）、スチレンーイソプレンゴム等の共役ジエン系ゴムは、耐摩耗性、弾性、耐水性に優れ、成型材料、樹脂の改質剤等の様々な用途に用いられている。

[0003] この共役ジエン系ゴムの主要な用途の一つとして、自動車用のタイヤが挙げられる。タイヤにおいて要求される特性としては、機械的強度、耐摩耗性、ウェットグリップ性等（以下、併せて、強度等ともいう。）が挙げられる。更に近年では、省エネ性能、つまり低燃費性に優れるタイヤ（いわゆる、エコタイヤ）の開発が活発に行われてきている。このエコタイヤは、強度等に加え、転がり抵抗が小さいことが要求される。

[0004] タイヤの強度等を担保するために、共役ジエンゴムにカーボンブラックやシリカ等のフィラー（補強用充填剤）を添加することが知られているが、タイヤの強度等を更に向上させるとともに、優れた転がり抵抗を付与する材料として、末端変性溶液重合型SBR（末端変性S-SBR）が注目されてい

る。末端変性S-SBRは、SBRの分子末端に官能基を有し、この分子末端の官能基がフィラーと相互作用する。この相互作用により、SBR中のフィラーの分散性が向上するとともに、SBRの分子末端が拘束されて運動性が低下する。その結果、タイヤのヒステリシロス（内部摩擦）が低減し、転がり抵抗が低下する。この特性を活かし、強度等と低転がり抵抗を兼ね備えたエコタイヤの開発が行われている。

[0005] 例えば、特許文献1では、非極性溶媒中で有機リチウム化合物を開始剤として用い、リビングアニオン重合により、 $\alpha$ -メチルスチレンブロックとブタジエンブロックからなるブロック共重合体を合成し、更に必要により多官能性カップリング剤を反応させることで、高温特性とゴムの性質を兼ね備えたS-SBRを得ている。

また、特許文献2では、共役ジエン及びモノビニル芳香族モノマーのランダムコポリマーブロックと、ポリ共役ジエンブロックと、多官能性リチウム系開始剤由来の官能基とを有する、星形ブロックインターポリマーが開示され、転がり抵抗の低減やトラクション特性の改善といった優れた特性を有するタイヤトレッドの作製におけるゴムとして、広く使用することができることが開示されている。

特許文献1及び2の技術は、ゴム成分に分岐構造を導入することで、ゴムの加工性を担保する効果があると考えられる。しかし、強度を担保するためのフィラーとの相互作用については、特段の工夫はなく、強度に対する寄与は十分ではない。

[0006] また、特許文献3では、複数のジエン系ゴムを含むブレンドゴムに所定量のカーボンブラックを配合したゴム組成物に、分子鎖末端にカーボンブラックと相互作用のある官能基を有し、かつジエン系ゴムのゴム成分に類似するポリマー構造からなる低分子量の官能基含有ポリマーを配合してなるゴム組成物が開示されている。このゴム組成物は、カーボンブラックと相互作用を有する低分子化合物をゴムへ配合することにより、各ジエン系ゴム成分中へのカーボンブラック分配量を制御できる。そのため、各々のゴム成分の特長

を有効に発現させ、例えば転がり特性とウェット特性のような背反関係にあるゴム特性の両立を図ることができる。しかし、この技術は、低分子量化合物をゴムに対して配合するため、強度に対する寄与としては十分ではない。

また、特許文献4では、共役ジエン単位、芳香族ビニル単位及び少なくとも2個の重合性不飽和基を有する単位を含む架橋ゴム粒子、並びに特定の結合構造を有する共役ジエン単位を含む共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムを含有するゴム組成物が開示され、この架橋ゴム粒子はカルボン酸基、ヒドロキシル基及び／又はエポキシ基を有する単量体単位を含んでも良いと開示されている。この技術は、シリカ等の無機充填剤（フィラー）との適度な相互作用を有することから、無機充填剤の分散性や加工性に優れる。しかし、少なくとも2個の重合性不飽和基を有する単量体単位や、カルボン酸基、ヒドロキシル基及び／又はエポキシ基を有する単量体単位として開示されている物質は、いずれも低分子である。そのため、反応性が過剰に高く、架橋ゴム粒子及びゴム組成物においてゲル化が進行する恐れがあった。また、この技術は共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムとは別途架橋ゴムを合成した上で、その架橋ゴムを共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムと配合することが必須であり、工程の簡易性の観点で、改善が必要である。

[0007] そこで、本出願人は、上記課題に鑑み、分岐構造及びフィラーとの相互作用機能を併せ持つ、特定の多官能ビニル芳香族共重合体化合物を、共役ジエンゴムの構成単位とすることで、加工性、強度及び均質性を兼ね備えた共重合体ゴムを提供できることを見出した（特許文献5）。

しかし、この多官能ビニル芳香族共重合体化合物においては、ゲル化については大幅に改善されるものの、依然として、マイクロゲルが少量副生するといった問題があった。

[0008] なお、本出願人は、特許文献5で開示した多官能ビニル芳香族共重合体化合物の類似化合物について、特許文献6、7等で開示している。しかし、これらの類似化合物は、共重合体ゴムの構成単位として使用することを教えない。

また、特許文献8で開示した多官能ビニル芳香族共重合体は、分岐構造が著しく発達した高分子量体を多く含む分子量分布の広い共重合体であるために、共重合体ゴムの構成単位として使用した場合、マイクロゲルが少量副生するといった問題があった。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2003-73434号公報  
特許文献2：特表2004-517202号公報  
特許文献3：特開2005-213381号公報  
特許文献4：国際公開2002/000779号  
特許文献5：国際公開2018/084128号  
特許文献6：特開2004-123873号公報  
特許文献7：特開2018-39995号公報  
特許文献8：国際公開2018/181842号

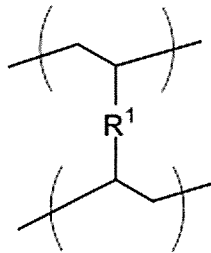
## 発明の概要

- [0010] 本発明は、かかる課題を解決し、マイクロゲルの少量副生もなく、変性共役ジエン系共重合体の製造に使用することの出来る反応性と可溶性を有する変性ビニル芳香族系共重合体と、加工性、強度及び均質性を兼ね備えた変性共役ジエン系共重合体組成物、それを架橋したゴム架橋物、及びタイヤ部材を提供することを目的とする。
- [0011] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定のジビニル芳香族化合物に由来する構造単位（a）と、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位（b）を含有する分岐を有するビニル芳香族系共重合体の活性末端を、アミノ基、アルコキシシリル類基又は水酸基で変性した共重合体が上記の課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。また、多官能ビニル芳香族共重合体の側鎖もしくは末端を、シラン系化合物で変性した変性ビニル芳香族系共重合体に変性共役ジエン系共重合体の製造に際し高い反応性を有していること、並びにこの変性共役ジエン系共重合体を変性共役ジエン系共重合体組成

物の構成単位として用いることで、上記の課題を解決することを見出し、本発明を完成した。

[0012] 本発明は、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (a) と、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (b) を含有する変性ビニル芳香族系共重合体であって、構造単位 (a) の少なくとも一部は下記の架橋構造単位 (a1) であり、

[化1]



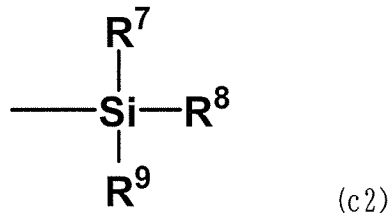
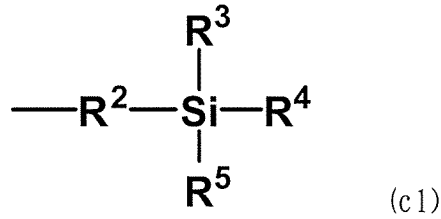
(a1)

(ここで、R<sup>1</sup>は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示す。)

末端の1個以上がアミノ基、アルコキシシリル基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する変性基により変性されていることを特徴とする変性ビニル芳香族系共重合体である。

[0013] また、本発明は、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (a) と、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (b) を含む共重合体であって、構造単位 (a) と構造単位 (b) の合計に対し、構造単位 (a) を0.5～95.0モル%含有し、構造単位 (b) を5.0～99.5モル%含有し、共重合体の側鎖又は末端に、下記式(c1) 又は式(c2)

[化2]



(ここで、 $\text{R}^2$ は炭素数1～6の2価のアルキレン基であり、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ はそれぞれ独立に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクトキシ基、ラウリルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、又はベンジル基を示す。但し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ の少なくとも1つ、又は $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ の少なくとも1つはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクトキシ基、ラウリルオキシ基、フェノキシ基、又はベンジルオキシ基である。)

で表されるシラン系官能基(c)を1種類以上含有し、

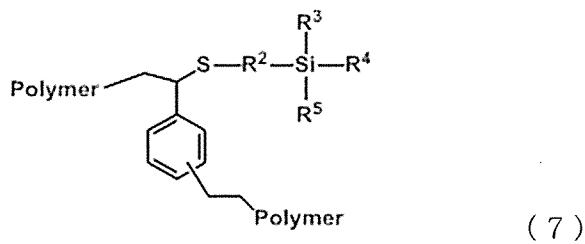
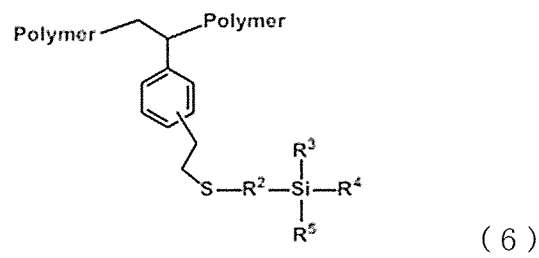
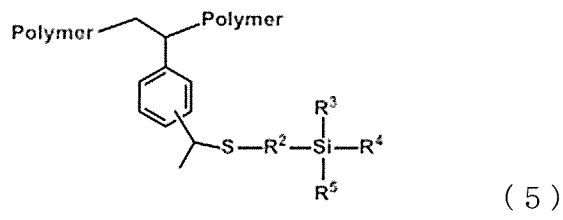
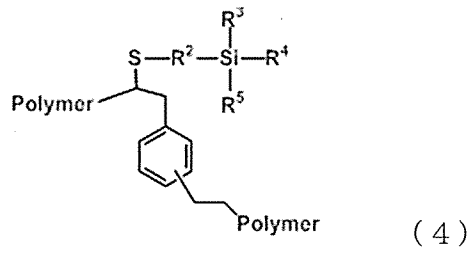
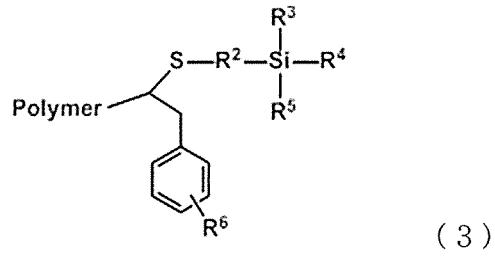
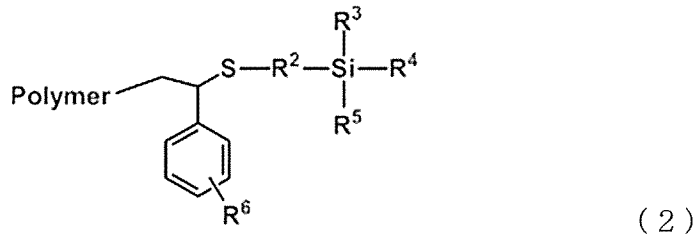
構造単位(a)に対する架橋構造単位(a1)のモル分率が、0.05～0.90の範囲であり、

シラン系官能基(c)を、一分子当たり1～20個有し、

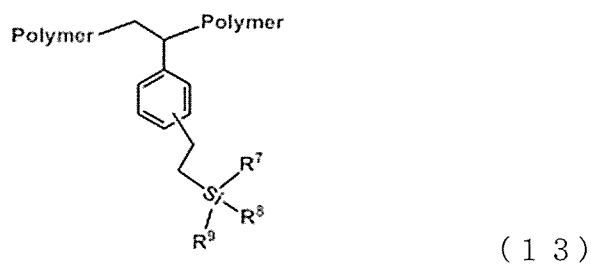
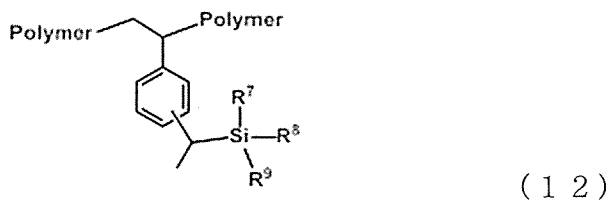
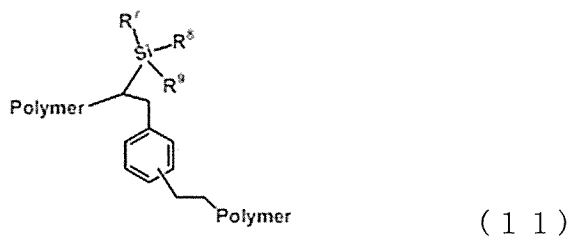
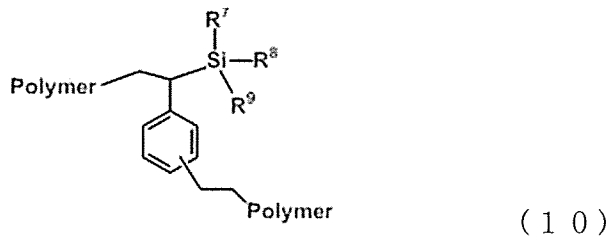
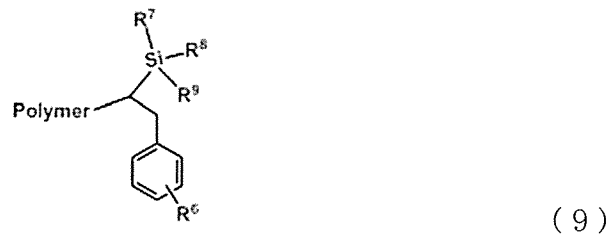
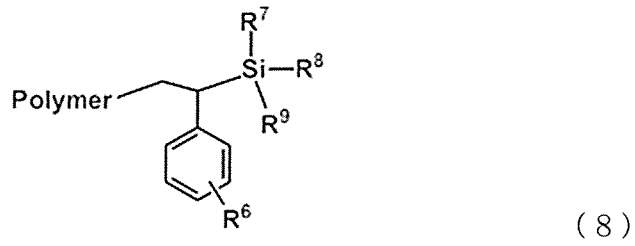
数平均分子量 $M_n$ が500～100,000であり、重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ の比で表される分子量分布( $M_w/M_n$ )が30.0以下であることを特徴とする変性ビニル芳香族系共重合体である。

[0014] 上記変性ビニル芳香族系共重合体は、下記式(2)～(13)のいずれかで表される共重合体を1種以上含むことがよい。

[化3]



[化4]

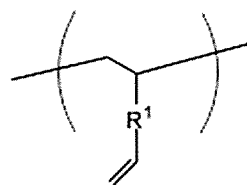


(式中、 $R^2$ は炭素数1～6の2価のアルキレン基であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は上記式(c1)と同意であり、 $R^6$ は炭素数1～6のアルキル基、ビニル基、又は水素である。Polymerは、共重合体鎖である。 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は上記式(c2)と同意である。但し、式中のベンゼン環は、任意の芳香族環であることができる。)

[0015] 上記モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位(b)としては、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-, *p*-ジメチルスチレン、*m*-エチルビニルベンゼン、インデン及び*p*-エチルビニルベンゼンからなる群から選ばれる1種以上の単量体に由来する構造単位が挙げられる。

[0016] また、本発明は多官能ビニル芳香族共重合体と、シラン系化合物とから上記の変性ビニル芳香族系共重合体を製造する方法であって、多官能ビニル芳香族共重合体が、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位(a)を0.5モル%以上、95.0モル%以下含有し、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位(b)を5.0モル%以上、99.5モル%以下含有し、構造単位(a)の少なくとも一部は上記架橋構造単位(a1)と、下記ビニル基含有構造単位(a2)であり、

[化5]

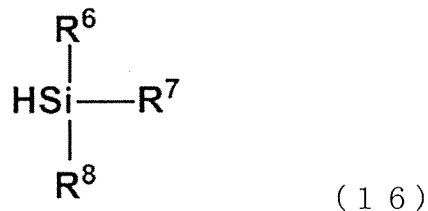
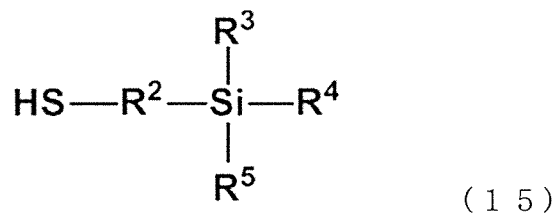


(a2)

(式中、 $R^1$ は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示す。)  
構造単位(a)に対する架橋構造単位(a1)のモル分率が、0.05～0.90の範囲であり、

構造単位 (a) 及び (b) の総和に対する上記ビニル基含有構造単位 (a 2) のモル分率が、0.001~0.80の範囲であり、  
 Mnが300~50,000であり、Mw/Mnが2.0以下である多官能ビニル芳香族共重合体であり、  
 シラン系化合物が、下記式(15)及び/又は式(16)で表されるシラン系化合物であり、

[化6]



(ここで、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は上記式(c1)と同意であり、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は上記式(c2)のR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>と同意である。)

上記多官能ビニル芳香族共重合体と、シラン系化合物を、炭化水素系溶剤に溶解させ、0~150℃の温度で、触媒の存在下で付加させることを特徴とする変性ビニル芳香族系共重合体の製造方法である。

[0017] 更に、本発明は活性末端を有する共役ジエン化合物(B)の重合体、又は活性末端を有する共役ジエン化合物(B)及び芳香族ビニル化合物(C)の共重合体に、上記の変性ビニル芳香族系共重合体(A)を変性剤として反応させて得られることを特徴とする変性共役ジエン系重合体である。

[0018] 上記変性共役ジエン系共重合体は、変性ビニル芳香族系共重合体(A)に由来する構造単位(A1)を0.001~6重量%、共役ジエン化合物(B)に由来する構造単位(B1)を29~99.999重量%及び芳香族ビニ

ル化合物（C）に由来する構造単位（C1）を0～70重量%含有することがよく、また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によって得られる微分分子量分布曲線において、全面積を100%とした場合に、最も低分子量側のピークの3倍以上の数平均分子量（Mn）を有する領域の面積が10%以上であることがよい。

[0019] また、本発明は上記変性共役ジエン系共重合体に、フィラー又はシリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンブラックからなる群より選ばれる少なくとも1種の補強性充填剤を配合したことを特徴とする変性共役ジエン系共重合体組成物であり、この組成物は更に架橋剤を含有することができる。

[0020] また、本発明は上記変性共役ジエン系共重合体組成物を架橋してなることを特徴とするゴム架橋物である。また、このゴム架橋物を含むことを特徴とするタイヤ部材である。

[0021] 更にまた、本発明はジビニル芳香族化合物に由来する構造単位（a）と、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位（b）を含有する変性ビニル芳香族系共重合体であって、構造単位（a）の95モル%以上が上記架橋構造単位（a1）であり、末端の2個以上がアミノ基、アルコキシシリル基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する変性基により変性されていることを特徴とする上記の変性ビニル芳香族系共重合体である。

[0022] 上記変性ビニル芳香族系共重合体は、構造単位（a）と構造単位（b）の合計に対し、構造単位（a）を0.5～95.0モル%含有し、構造単位（b）を5.0～99.5モル%含有していること、数平均分子量Mnが500～50,000であり、分子量分布（Mw/Mn）が10.0以下であること、一分子当たりの平均官能基数が2～20個の範囲であること、又はモノビニル芳香族化合物が、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-, *p*-ジメチルスチレン、*m*-エチルビニルベンゼン、インデン及び*p*-エチルビニルベンゼンからな

る群から選ばれる1種以上の単量体であることのいずれか1以上を満足することが好ましい。

[0023] また本発明は、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物をアニオン重合開始剤として用い、ジビニル芳香族化合物及びモノビニル芳香族化合物、又はジビニル芳香族化合物及びモノビニル芳香族化合物とこれらとアニオン共重合可能な単量体を共重合して、分岐構造と活性末端を有するビニル芳香族系共重合体を得る重合工程と、前記ビニル芳香族系共重合体の活性末端に、アミノ基、アルコキシシリル基、水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物、又はそれらの前駆体化合物を反応させて官能基を形成する末端変成工程とを含むことを特徴とする上記の変性ビニル芳香族系共重合体の製造方法である。

[0024] また本発明は、共役ジエン化合物の重合体、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物の共重合体に、上記の変性ビニル芳香族系共重合体を反応させて得られることを特徴とする変性共役ジエン系共重合体である。

[0025] 上記変性共役ジエン系共重合体は、変性ビニル芳香族系共重合体に由来する構造単位(A1)を0.001~6重量%、共役ジエン化合物に由来する構造単位(B1)を29~99.999重量%及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位(C1)を0~70重量%含有すること、又はGPC測定によって得られる微分分子量分布曲線において、全面積を100%とした場合に、最も低分子量側のピークの3倍以上の数平均分子量(Mn)を有する領域の面積が10%以上であることが好ましい。

[0026] 更に、本発明は上記の変性共役ジエン系共重合体100重量部に対し、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンブラックからなる群より選ばれる少なくとも1種の補強性充填剤を0.5~200重量部を含有することを特徴とするゴム組成物であり、このゴム組成物には更に架橋剤を含有することができる。

[0027] また、本発明は上記ゴム組成物を架橋してなることを特徴とするゴム架橋物、及びこのゴム架橋物を含むことを特徴とするタイヤ部材である。

## 発明の効果

[0028] 本発明の変性ビニル芳香族系共重合体は、変性共役ジエン系共重合体の原料として使用することができる。更に、この変性共役ジエン系共重合体にフィラーを含有し、架橋させた架橋ゴム組成物は、フィラーの分散性に優れ、機械的強度、耐摩耗性に優れることから、タイヤ（特にタイヤトレッド）、免震用ゴム、ゴムホース、ゴムローラー、履物材料等のエラストマー材料として有用である。また、成型材料、樹脂の改質剤等に適用できる。電気・電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において、誘電材料、絶縁材料、耐熱材料、構造材料等として提供することができる。

また、本発明の変性ビニル芳香族系共重合体を含有する硬化性樹脂組成物をコーティングしたフィルム及びシートは、プラスチック光学部品、タッチパネル、フラットディスプレイ、フィルム液晶素子などで好適に使用される他、フィルム、シート及びプリプレグの主材として使用される熱可塑性樹脂又は硬化性樹脂組成物の耐熱性、誘電特性及び光学特性等の特性を改質する改質剤として使用することもできる。また、上記硬化性樹脂組成物を、フィルム、シート及びプリプレグに加工して使用することもできる他、光導波路や光学レンズを始めとする各種光学素子として使用することもできる。

## 図面の簡単な説明

[0029] [図1]変性共役ジエン系共重合体のGPCチャートである。

## 発明を実施するための形態

[0030] 本発明の変性ビニル芳香族系共重合体（以下、変性共重合体又は共重合体ともいう。）は、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位（a）と、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位（b）を含有する変性ビニル芳香族系共重合体であって、構造単位（a）の少なくとも一部は上記の架橋構造単位（a1）であり、共重合体の末端の1個以上、好ましくは1個以上がアミノ基、水酸基及びアルコキシシリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する変性基により変性されている。

[0031] アルコキシシリル基を含む変性基により変性されている変性ビニル芳香族

系共重合体（以下、変性共重合体又は共重合体Aともいう。）について説明する。（第一の態様）

この変性ビニル芳香族系共重合体は、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位（a）を0.5～95.0モル%含有し、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位（b）を5.0～99.5モル%以下含有する。そして、構造単位（a）の少なくとも一部として、上記架橋構造単位（a1）を含む。

更に、この共重合体の側鎖もしくは末端に、上記式(c1)又は(c2)で表されるアルコキシシリル基を有する。ここで、 $R^3R^4R^5$ 中の少なくとも1つ又は $R^7R^8R^9$ 中の少なくとも1つは、アルコキシ基である。ここで、アルコキシ基は、 $R^0$ -で表される基であり、Rはアルキル基、アラルキル基又はアリアル基であるが、好ましくはC1～12のアルキル基、ベンジル基、又はフェニル基である。

このアルコキシシリル基は、シラン系官能基であるので、シラン系官能基（c）又は構造単位（c）ともいう。

変性ビニル芳香族系共重合体の数平均分子量 $M_n$ が500～100,000であり、 $M_w/M_n$ が30.0以下である。

[0032] 構造単位（a）中の架橋構造単位（a1）のモル分率が、0.05～0.90の範囲であり、上記構造単位（c）の一分子当たりの数は1～20個の範囲であり、好ましくは2～20個である。

[0033] 構造単位（a）に対する架橋構造単位（a1）のモル分率（架橋度ともいう。）は、0.05～0.90の範囲であるが、好ましい下限は、0.06であり、より好ましくは、0.07である。また、好ましい上限は0.80であり、より好ましくは、0.70である。特に好ましくは、0.60であり、最も好ましくは0.50である。最適には0.20～0.50の範囲である。このモル分率が0.05より小さいと、共重合体の架橋度が小さいことに由来して、上記構造単位（c）を導入させる際に、共重合体の分子内での架橋反応が起こりやすく、共役ジエン化合物等との共重合の際にミクロゲ

ルが生成する傾向にある。一方、0.90よりも大きいと、共重合体自身の分子量の増大を招き、分子量分布が広がる傾向にあることから、耐摩耗性が低下する傾向にある。

[0034] 本発明の変性ビニル芳香族系共重合体は、未変性の多官能ビニル芳香族系共重合体と、上記式(15)及び/又は式(16)で表されるシラン系化合物と反応させるなどの手段により得ることができる。

式(15)、式(16)式中、 $R^2$ は炭素数1~6の2価のアルキレン基であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ はそれぞれ独立に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクトキシ基、ラウリルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、又はベンジル基を示す。但し、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ の少なくとも1つはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクトキシ基、ラウリルオキシ基、フェノキシ基、又はベンジルオキシ基であることがよい。

[0035] 上記式(15)で表されるシラン系化合物としては、例えば、メルカプトメチレンメチルジエトキシシラン、メルカプトメチレン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、2-メルカプトエチルメトキシジメチルシラン、2-メルカプトエチルエトキシジメチルシラン、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、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルジメトキシエチルシラン、3-メルカプトプロピルジエトキシエチルシラン、3-メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、3-メルカプトプロピルエトキシジメチルシランなどが挙げられる。これらシラン化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記式(15)で表されるシラン系化合物のメルカプト基(-SH)が、多官能ビニル芳香族系共重合体に含まれる炭素-炭素不飽和結合にラジカル

付加反応することにより、シラン系化合物に由来する構造単位 (c) を有する上記式 (2) ~ (7) で表される変性ビニル芳香族系共重合体が得られる。

[0036] 上記式 (16) で表されるシラン系化合物としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、ジメトキシクロロメチルシラン、メトキシジメチルシラン、ジメトキシフェニルシラン、1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-ヘプタメチル-1, 1-ジメトキシテトラシロキサン等のアルコキシシランなどが挙げられる。これらシラン化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中では、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランが好ましい。

上記シラン系化合物のヒドロシリル基 (-SiH) が、第8族遷移金属を含む触媒、炭素数が3個以上の有機基を2個以上有するキノン化合物、及びエステル基、エーテル基、チオエーテル基、アミド基、ウレア基、ウレタン基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を構造に有するフェノール系化合物の存在下で、炭素-炭素不飽和結合を有する未変性のビニル芳香族系共重合体に、付加 (ヒドロシリル化) することなどにより、具体的にはシラン系化合物に由来する構造単位 (c) を有する上記式 (8) ~ (13) で表される変性ビニル芳香族系共重合体が得られる。

[0037] 式 (2) ~ (13) において  $-R^2-Si-R^3R^4R^5$  又は  $-Si-R^7R^8R^9$  を、シラン系官能基 (c) 又は構造単位 (c) という。Polymerは共重合体鎖であり、これとシラン系官能基 (c) の間にある第三級炭素含有基及び第二級炭素含有基は共重合体鎖の末端、側鎖、及び/又は中央から生じる基である。なお、シラン系官能基 (c) と共重合体鎖の間に位置するベンゼン環は共重合体鎖から生じる単位に含まれるものであるため、共重合体鎖の一部でもあり、このベンゼン環は他の芳香族環であってもよい。

[0038] 一分子当たりの構造単位 (c) の平均の数は、1~20個であり、1~15個が好ましく、1~10個がより好ましく、1~9個がさらに好ましい。

この数が1未満である場合には、ゴム組成物とした場合、フィラー（C）との親和性が低く、ゴム組成物中のフィラー分散性を改善することができず、例えば耐摩耗性向上、操縦安定性などの物性の向上がない場合や、ドライグリップ性能とウェットグリップ性能が損なわれる場合がある。一方、20を超える場合には、そのゴム組成物から得られる架橋物でも、例えば耐摩耗性、又はウェットグリップ性能などの物性が悪化する傾向にある。

[0039] その詳細なメカニズムは不明であるが、変性ビニル芳香族系共重合体に適切な量の官能基が導入されていることにより、変性共役ジエン系共重合体（以下、ジエン系共重合体ともいう。）が補強性充填剤近傍に集中しやすくなり、補強性充填剤の補強効果が大きくなり、得られる架橋物の耐摩耗性の向上につながると推定される。また、変性ビニル芳香族系共重合体を介することで、ジエン系共重合体と補強性充填剤との親和性が向上し、ゴム組成物中の補強性充填剤等各成分の分散状態が得られる架橋物の物性向上（例えば、耐摩耗性の向上、操縦安定性の向上、ドライグリップ性能、ウェットグリップ性能）のためには理想的になると推定される。一方、変性ビニル芳香族系共重合体の官能基数が大きくなり過ぎると、補強性充填剤にジエン系共重合体中の変性ビニル芳香族系共重合体が過度に強く吸着するため、補強性充填剤の分散性が低下し、ジエン系共重合体と補強性充填剤からなる架橋物の特性向上（耐摩耗性、強度）に寄与しないものと推定される。

[0040] 一方、変性共重合体中の官能基数が大きくなり過ぎると、補強性充填剤に吸着した共重合体が過度に強く吸着されるので、補強性充填剤の分散性を低下させることとなり、変性ビニル芳香族系共重合体が、ジエン系共重合体と補強性充填剤からなる架橋物の特性向上（耐摩耗性、強度）に寄与しないものと推定される。

[0041] 本発明の共重合体一分子当たりの平均官能基数は、下記式により求めることができる。

$$\text{（一分子当たりの平均官能基数）} = \left[ \left( \text{数平均重合度} \right) * \left( 1 \text{ 繰返し単位の平均分子量} \right) \right] / \left( \text{官能基の当量} \right)$$

なお、官能基の当量は、官能基1個あたりに結合しているジビニル芳香族化合物単位及びモノビニル芳香族化合物の質量を意味する。官能基の当量は、 $^1\text{H-NMR}$ 又は $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて官能基由来のピークと重合体主鎖に由来するピークの面積比から算出することができる。なお、官能基由来のピークとは、アルコキシ基由来のピークを指す。

[0042] 本発明の変性ビニル芳香族系共重合体の製造方法において、前記式(15)及び/又は式(16)で表されるシラン系化合物の使用量は、多官能ビニル芳香族共重合体100質量部に対し1~200質量部が好ましく、1~100質量部がより好ましく、1~60質量部がさらに好ましく、1~50質量部がより好ましく、1~40質量部がさらに好ましい。

この使用量が200質量部より多い場合には、補強性充填剤の分散性効果に乏しく、加工性が悪化し、得られる架橋物の耐摩耗性も低下する傾向にある。1質量部より低い場合には、補強性充填剤の分散性効果に乏しく、補強性充填剤などの分散状態が得られる架橋物の物性向上のためには理想的にならない傾向にある。

なお、変性ビニル芳香族系共重合体中に付加されたシラン系化合物の量は、例えば核磁気共鳴分光法等の各種分析機器を用いて求めることができる。

[0043] 前記式(15)で表されるシラン系化合物を、多官能ビニル芳香族共重合体に付加させる方法は特に限定されず、例えば、多官能ビニル芳香族共重合体中に上記シラン系化合物、さらに必要に応じてラジカル触媒を加えて、有機溶媒の存在下又は非存在下に加熱する方法を採用することができる。使用するラジカル発生剤には特に制限はなく、通常市販されている有機過酸化物、アゾ系化合物、過酸化水素等が使用できる。

[0044] 上記有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シク

ロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (t-ブチルパーオキシ) ブタン、t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、パラメンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン2, 5-ジヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、ジt-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ビス (t-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル及びその置換体、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メタトルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチル-2-エチルヘキサノエート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシオクタノエート、t-ブチルパーオキシ3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシカーボネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート等が挙げられる。

[0045] 上記アゾ系化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2- (2-イミダゾリン-2-イル) プロパン)、2, 2'-アゾビス (2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロパン)、2, 2'-アゾビス (2-ヒドロキシメチルプロピオンニトリル)、4, 4'-アゾビス

(4-シアノバレリックアシッド)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。

[0046] 上記方法で使用される有機溶媒としては、一般的には炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒が挙げられる。これら有機溶媒の中でも、n-ブタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒が好ましい。

[0047] さらに、上記方法により変性化合物を付加する反応を行う時には、副反応を抑制する観点等から老化防止剤を添加してもよい。

この時に用いる好ましい老化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)(AO-40)、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(AO-80)、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-6-メチルフェノール(Irganox 1520L)、2, 4-ビス[(ドデシルチオ)メチル]-6-メチルフェノール(Irganox 1726)、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレート(Sumilizer GS)、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(Sumilizer GM)、6-t-ブチル-4-[3-(2, 4, 8, 10-テトラ-t-ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン-6-イルオキシ)プロピル]-2-メチルフェノール(Sumilizer GP)、亜リン酸トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル

) (Irgafos 168)、ジオクタデシル 3, 3'-ジチオビスプロピオネート、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、N-フェニル-N'-(1, 3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン (ノクラック 6C)、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート (LA-77Y)、N, N-ジオクタデシルヒドロキシルアミン (Irgastab FS042)、ビス(4-tert-オクチルフェニル)アミン (Irganox 5057) などが挙げられる。上記老化防止剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

老化防止剤の添加量は、未変性の多官能ビニル芳香族共重合体 100 質量部に対して 0~10 質量部が好ましく、0~5 質量部がより好ましい。

[0048] シラン系化合物を多官能ビニル芳香族共重合体に付加する反応を、ラジカル発生剤を使用せずに加熱のみによって行うことは望ましくない。例えば、加熱温度が低すぎる場合には付加する反応が十分に起こらず、一分子当たりの平均官能基数が所望の範囲とならない場合がある。また、加熱温度を高くした場合には、付加反応が進行する場合があるが、ポリマー主鎖上にラジカルが発生することによりポリマーの多量化反応も同時に進行する場合があるため、変性ビニル芳香族系共重合体の Mw が所望の範囲とならない場合、共重合体の粘度が所望の範囲とならない場合がある。付加反応時の温度が高いこれらの場合には、高粘度のために共重合体の取扱い性の悪化する場合、シリカとの反応性の低下により得られるタイヤ用ゴム組成物の物性への悪影響が出る場合がある。一方で、付加反応を、ラジカル発生剤を使用して行うと、比較的低い温度でも多量化反応等の副反応を十分に抑制しつつ、付加する反応が十分に進行する。

[0049] 変性ビニル芳香族系共重合体の GPC の測定から求めたポリスチレン換算の最大ピーク分子量を  $M_t$  としたとき、GPC 測定により得られる GPC クロマトグラムの共重合体由来の全面積を 100% として、分子量が  $M_t \times 1.45$  以上の領域にある重合体の割合が 0~40% の範囲にあることが好ましく、0~30% の範囲であることがより好ましく、0~20% の範囲であ

ることがさらに好ましく、0～10%の範囲であることが特に好ましい。

[0050] 本発明の変性ビニル芳香族系共重合体において、官能基が導入される位置については重合末端であってもよく、重合鎖の側鎖であってもよいが、複数の官能基を容易に導入できるという観点で、重合鎖の側鎖であることが好ましい。また上記官能基は1種単独で含まれていてもよく2種以上含まれていてもよい。したがって、共重合体は、変性化合物1種により変性されたものであってもよく、また2種以上の変性化合物で変性されていてもよい。

[0051] 未変性の多官能ビニル芳香族共重合体と前記式(15)で表されるシラン系化合物との混合割合は、例えば、共重合体一分子当たりの平均官能基数が所望の値とになるように適宜設定すればよいが、例えば、未変性の多官能ビニル芳香族共重合体とシラン系化合物との質量比(前者/後者)が0.3～100となるように混合すればよく、例えば0.3～50となるように混合してもよい。

[0052] 本発明の共重合体を製造する手法としては、前記式(15)で表されるシラン系化合物をラジカル付加する反応を適切な反応温度において、十分な反応時間で反応させることが有効である。例えば、多官能ビニル芳香族共重合体にシラン系化合物を付加させる反応における温度は10～200℃が好ましく、50℃～180℃がより好ましく、50℃～140℃がさらに好ましい。また反応時間は1～200時間が好ましく、1～100時間がより好ましく、1～50時間がさらに好ましく、1～25時間がよりさらに好ましい。

[0053] また、前記式(16)で表されるシラン系化合物を、多官能ビニル芳香族共重合体に付加させる方法は特に限定されず、例えば、多官能ビニル芳香族共重合体中に第8族遷移金属を含む触媒、炭素数が3個以上の有機基を2個以上有するキノン化合物、およびエステル基、エーテル基、チオエーテル基、アミド基、ウレア基、ウレタン基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を構造に有するフェノール系化合物の存在下で、不飽和基を有する未変性のビニル芳香族系共重合体に、シラン系化合物を、付加(ヒドロシ

リル化) させる方法を採用することができる。

式(16)で表されるシラン系化合物は、炭素-炭素不飽和結合を有する未変性のビニル芳香族系共重合体に、付加(ヒドロシリル化)され、未変性のビニル芳香族系共重合体に反応性ケイ素基を導入する役割を担う。

[0054] 前記式(16)で表されるシラン系化合物の使用量としては、多官能ビニル芳香族共重合体中の不飽和基に対する比率(モル比率)が重要となり、モル比(前記式(16)で表されるシラン系化合物のモル数/不飽和基のモル数)としては、0.1~2.0が好ましく、0.5~3がより好ましい。

多官能ビニル芳香族共重合体は、水素化ケイ素基と付加反応(ヒドロシリル化反応)が可能な不飽和基を、分子中に少なくとも1個有している多官能ビニル芳香族共重合体である。なお、前記不飽和基を、ヒドロシリル化活性のある不飽和基と呼ぶ場合もある。この多官能ビニル芳香族共重合体1分子中に存在するヒドロシリル化活性のある不飽和基の数は、1~20個であり、1~15個が好ましく、1~10個がさらにより好ましく、1~9個が特に好ましい。

[0055] 前記式(16)で表されるシラン系化合物を、炭素-炭素不飽和結合を有する多官能ビニル芳香族系共重合体に、付加(ヒドロシリル化)させる際に、使用される触媒は、第8族遷移金属を含む。第8族遷移金属としては、たとえばコバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、プラチナ(白金)などがあげられる。

[0056] 第8族遷移金属を含む触媒としては、前記の第8族遷移金属の金属単体、金属塩あるいは有機化合物との錯体があげられ、たとえば、アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどの担体に白金を担持させたもの、塩化白金酸; 塩化白金酸と、アルコールやアルデヒドやケトンなど、とからなる塩化白金酸錯体; 白金-オレフィン錯体 [例えば  $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$ ]; 白金-ビニルシロキサン錯体 [ $Pt\{(vinyl)Me_2SiOSiMe_2(vinyl)\}$ 、 $Pt\{Me(vinyl)SiO\}_4$ ]; 白金-ホスフィン錯体 [ $Ph(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ ];

白金－ホスファイト錯体  $[Pt \{P(OPh)_3\}_4]$  などが好ましい。

また、ジカルボニルジクロロ白金や、Ashbyの米国特許第3159601および3159662号明細書中に記載の白金－炭化水素複合体、Lamoureuxの米国特許第3220972号明細書中に記載の白金－アルコラート触媒も好ましい。

さらに、Modicの米国特許第3516946号明細書中に記載の塩化白金－オレフィン複合体も好ましい。

前記の第8族遷移金属を含む触媒のなかでも、塩化白金酸、白金－オレフィン錯体、白金－アセチルアセトナート錯体、白金－ビニルシロキサン錯体は、比較的反応活性が高いためより好ましい。

前記の触媒は反応系中に1種類のみを添加してもよく、複数種を組み合わせる添加しても良い。

[0057] 触媒の添加量は、炭素－炭素不飽和結合を有する未変性のビニル芳香族系共重合体の添加量に対する比率が重要となり、モル比（触媒のモル数／不飽和基のモル数）としては、 $10^{-1}$ から $10^{-8}$ が好ましく、 $10^{-3}$ から $10^{-6}$ がより好ましい。モル比（触媒のモル数／不飽和基のモル数）が $10^{-8}$ より少ない場合は、ヒドロシリル化反応が十分に進行しない場合がある。また、モル比が $10^{-1}$ を超えると、原料コストの増大や、触媒残渣の混入により製品の着色や透明度の低下などの問題が発生する場合がある。

触媒の添加方法としては、触媒を安定化すること、取扱が容易なこと、などにより、触媒を種々の溶媒に溶解して添加する方法が好ましい。触媒を溶媒に溶解して添加する場合に用いられる溶媒としては、特に限定されず、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶媒；ハロゲン化炭化水素；アルコール；グリコール類；エーテル類；エステル類などがあげられる。

[0058] キノン化合物は、触媒と併用して用いられ、触媒の助触媒としての働きを担う。

キノン化合物としては、特に限定されず、2,5-ジ-tert-ブチル

−1, 4−ベンゾキノ、2, 6−ジ−tert−ブチル−1, 4−ベンゾキノ、1, 4−ベンゾキノ、2−メチル−1, 4−ベンゾキノ、2, 6−ジメチル−1, 4−ベンゾキノ、2, 3, 5, 6, −テトラメチル−1, 4−ベンゾキノ、2−tert−ブチル−1, 4−ベンゾキノ、1, 4−ナフトキノ、2−メチル−1, 4−ナフトキノ (ビタミンK3) などが挙げられ、この中では、2, 5−ジ−tert−ブチル−1, 4−ベンゾキノ、2, 6−ジ−tert−ブチル−1, 4−ベンゾキノが反応性、着色抑制、毒性の面から好ましい。

[0059] 反応系中へのキノ化合物の添加方法としては、キノ化合物をそのまま添加しても良いが、取扱が容易なこと、反応液全体に均一に分散することが可能なことなどから、キノ化合物を溶媒で溶解させ、均一な希釈溶液にしたのち添加することが好ましい。また、添加方法としては、一括、分割、連続のどの方法でも良い。

キノ化合物を溶媒に希釈して添加する場合に用いられる溶媒としては、特に限定されず、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素系溶媒、あるいはハロゲン化炭化水素、アルコール、グリコール類、エーテル類、エステル類等が挙げられる。

なお、Jean Fisherらが (Chem. Eur. J., 4, 2008−2017, (1998)) 開示しているように、触媒と等モルのキノ化合物 (D) を添加した場合、触媒に対するキノ化合物の添加量が少なく、本発明の効果が十分に達成されない場合がある。

また、キノ化合物の添加量としては、炭素−炭素不飽和結合を有する未変性のビニル芳香族系共重合体の添加量に対する比率も重要となり、モル比 (キノ化合物のモル数 / 不飽和基のモル数) としては、0.00001~100倍が好ましく、0.0001~10倍がより好ましく、0.001~1倍が特に好ましい。

[0060] 本発明の製造方法では、エステル基、エーテル基、チオエーテル基、アミド基、ウレア基、ウレタン基からなる群から選択される少なくとも1種の官

能基を構造に有するフェノール系化合物を使用することができる。

フェノール系化合物は触媒と併用して用いられ、触媒の助触媒としての働きを担うと考えられる。フェノール系化合物を添加することにより、ヒドロシリル化反応を少量の酸素の添加条件下で、触媒とキノン化合物単独の従来の系に比較し、良好な反応速度で進行させることができる。さらには、副反応生成物の発生が抑制され、また、触媒やキノン化合物の添加量を減少させることが可能となる。

[0061] フェノール系化合物としては、エステル基、エーテル基、チオエーテル基、アミド基、ウレア基、ウレタン基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を構造に有していれば特に限定されず、さらにフェノール水酸基に対し、2位、6位に炭素数1~20のアルキル基を構造中に官能基として有していることが好ましい。そのような化合物としては、たとえば、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、イソオクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレートなどのエステル基含有フェノール系化合物；チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのチオエーテル基含有フェノール系化合物；N,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]などのアミド基含有フェノール系化合物；3,4-ジヒドロ-2,5,7,8-テトラメチル-2-(4,8,12-トリメチルトリデシル)-2H-ベンゾピラン-6-オールなどのエーテル基含有フェノール系化合物が挙げられ、これらの中では、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-

ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、イソオクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートが好ましい。

フェノール系化合物は、単独で用いてもよいが、2種もしくは3種の混合物であってもよい。

[0062] 反応系中へのフェノール系化合物の添加方法としては、フェノール系化合物をそのまま添加しても良いが、反応液全体に均一に分散することが可能なことなどから、フェノール系化合物を加熱溶融して液体として添加する方法、もしくはフェノール系化合物を溶媒で溶解させ、均一な希釈溶液にしたのち添加することが好ましい。また、添加方法としては、一括、分割、連続のどの方法でも良い。

フェノール系化合物を溶媒に希釈して添加する場合に用いられる溶媒としては、特に限定されず、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素系溶媒、あるいはハロゲン化炭化水素、アルコール、グリコール類、エーテル類、エステル類等が挙げられる。

[0063] フェノール系化合物の添加量としては、不飽和基を有する有機重合体の添加量に対する比率も重要となり、モル比（フェノール系化合物のモル数／不飽和基のモル数）としては、0.0002～1倍が好ましく、0.001～0.5倍がより好ましく、0.005～0.1倍が特に好ましい。

[0064] 上記ヒドロシリル化反応は、無溶媒系でも溶媒存在下でも実施可能である。ヒドロシリル化反応の際に使用される溶媒としては、特に限定されず、例えば炭化水素；ハロゲン化炭化水素；エーテル類；エステル類などが挙げられ、このなかでも、ヘプタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが好ましい。

[0065] ヒドロシリル化反応は、可燃性物質取扱上、安全性を確保するため窒素やヘリウムなどの不活性ガス下で実施される。ただし、ヒドロシリル化反応の促進効果があることから、爆発性混合組成を与えない範囲で不活性ガス中に

酸素を混合することが好ましい。

反応容器中の気相部に含まれる酸素の体積分率としては、0.1%以上が好ましく、0.5~10%がより好ましい。酸素の体積分率が0.1%未満の場合、ヒドロシリル化反応の促進効果が発現しない場合がある。ヒドロシリル化反応の反応温度は、30℃以上200℃以下が好ましく、50℃以上150℃以下がより好ましい。反応時間は特に限定されないが、30分以上15時間以下が好ましく、30分以上10時間以下がより好ましく、さらには30分以上6時間以下が最も好ましい。

[0066] 本発明の変性ビニル芳香族共重合体は、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (a) を0.5~95.0モル%含有する。

構造単位が、構造単位 (a)、及び (b) だけからなる場合は、構造単位 (a) のモル分率は、構造単位 (a)、及び (b) の総和に対して0.005~0.95となる。このモル分率は、下記式 (7) で計算される。

$$(a) / [(a) + (b)] \quad (7)$$

(ここで、(a) : ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (a) のモル分率、及び (b) : モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (b) のモル分率である。)

上記モル分率は、好ましい下限は0.006、より好ましくは0.007である。また、好ましい上限は、0.80、より好ましくは0.70である。最適には、0.01~0.60である。

なお、構造単位 (a)、及び (b) 以外の構造単位を含む場合においては、好ましい含有率の下限は0.2モル%、より好ましくは0.4モル%であり、更に好ましくは0.6モル%である。また、好ましい上限は、70モル%、より好ましくは60モル%であり、更に好ましくは50モル%である。

[0067] 本発明の変性ビニル芳香族共重合体は、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (b) を5.0~99.5モル%含有する。モル分率で言えば、0.05~0.995である。好ましい下限は0.20である。より好ましい下限は0.30である。また、好ましい上限は、0.994、より好まし

くは0.993である。最適には、0.40~0.99である。

[0068] 構造単位 (b) のモル分率は、構造単位 (a)、(b) 及び (c) だけからなる場合は、下記式 (8) で計算される。

$$(b) / [(a) + (b)] \quad (8)$$

(ここで、(a)、及び (b) は、式 (7) と同義である。)

なお、構造単位 (a)、及び (b) 以外の構造単位を含む場合においても、構造単位 (b) の好ましいモル分率は、上記の範囲である。

[0069] ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (a) は、共役ジエン系化合物との共重合反応性を発現させるための分岐成分としてのビニル基を含み、一方、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (b) は、硬化反応に関与するビニル基を有しないため、成形性や相溶性等を与える。

さらに、構造単位 (a) のモル分率が0.005に満たないと硬化物の耐熱性が不足し、0.95を超えると成形加工性が低下する。また、構造単位 (b) のモル分率が0.995を超えると耐熱性が低下し、0.05に満たないと成形加工性が低下する。

[0070] 本発明の共重合体には、上記構造単位に加えて、他の構造単位を含有することができる。他の構造単位の詳細は製造方法の説明から理解される。

[0071] 本発明の共重合体のM<sub>n</sub> (ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定される標準ポリスチレン換算の数平均分子量) は、500~100,000であり、好ましくは600~50,000、より好ましくは700~40,000である。更に好ましくは、800~30,000であり、最も好ましくは900~20,000である。最適には900~10,000である。M<sub>n</sub>が300未満であると共重合体中に含まれる単官能の共重合体の量が増えるため、共役ジエン化合物との共重合反応性が低下する傾向にあり、また、100,000を超えると、ゲルが生成しやすくなる他、成形加工性や引張破断伸びが低下する傾向にある。分子量分布は、30.0以下、好ましくは25.0以下、より好ましくは、1.3~20.0である。最適には2.0~15.0である。M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が30.0を超えると、共重合ゴムの加工特性

が悪化する傾向にある他、ゲルが発生する傾向にある。

[0072] 本発明の共重合体は、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジクロロエタン又はクロロホルムから選ばれる溶剤に可溶であるが、有利には上記溶剤のいずれにも可溶である。溶剤に可溶で、多官能な共重合体であるためには、ジビニルベンゼンのビニル基の一部は架橋せずに、適度な分岐度であることが必要である。かかる共重合体又はその製造方法は上記特許文献等で知られている。そして、溶剤100gに50g以上溶解するものであることがよい。より好ましくは80g以上溶解するものである。

[0073] 次に、本発明の変性ビニル芳香族共重合体の前駆体である未変性の多官能ビニル芳香族共重合体（未変性共重合体ともいう。）の製造方法について説明する。この製造方法により、本発明の共重合体を有利に製造することができる。

上記未変性共重合体の製造方法では、ジビニル芳香族化合物、及びモノビニル芳香族化合物を含む重合原料を誘電率2.0～15.0の溶媒に溶解させた均一溶媒中、ルイス酸触媒の存在下で、0～120℃の温度で重合させる。

[0074] ジビニル芳香族化合物は共重合体を分岐させ、多官能とさせると共に、共重合体を共役ジエン化合物と共重合する際に分岐を生成させるための架橋成分として重要な役割を果たす。ジビニル芳香族化合物の例としては、ジビニルベンゼン（各異性体含む）、ジビニルナフタレン（各異性体を含む）、ジビニルビフェニル（各異性体を含む）が好ましく使用されるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独又は2種以上を組み合わせることができる。成形加工性の観点から、より好ましくはジビニルベンゼン（*m*-体、*p*-体又はこれらの異性体混合物）である。

[0075] モノビニル芳香族化合物は、共重合体の溶剤可溶性、相溶性、及び加工性を改善する。モノビニル芳香族化合物の例としては、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*、*p*

ージメチルスチレン、*o*-エチルビニルベンゼン、*m*-エチルビニルベンゼン、*p*-エチルビニルベンゼンなどの核アルキル置換ビニル芳香族化合物；インデン、アセナフチレン、ベンゾチオフェン、クマロンなどの環状ビニル芳香族化合物などが挙げられるが、これらに制限されるものではない。共重合体のゲル化を防ぎ、溶媒への溶解性、相溶性、加工性の改善するために、特にスチレン、エチルビニルベンゼン（各異性体含む）、エチルビニルピフェニル（各異性体を含む）、エチルビニルナフタレン（各異性体を含む）、及びインデンがコスト及び入手の容易さの観点から、好まれて使用される。相溶性とコストの観点から、より好ましくは、スチレン、エチルビニルベンゼン（*m*-体、*p*-体又はこれらの異性体混合物）、インデンである。

[0076] また、上記製造方法では、ジビニル芳香族化合物、及びモノビニル芳香族化合物の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、トリビニル芳香族化合物、トリビニル脂肪族化合物やジビニル脂肪族化合物及びモノビニル脂肪族化合物、シクロオレフィン化合物等の他の単量体を使用し、これらの他の単量体由来する構造単位（e）を共重合体中に導入することができる。

[0077] 上記他の単量体の具体例としては、好ましくは、1, 3, 5-トリビニルベンゼン、1, 3, 5-トリビニルナフタレン、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン、エチレングリコールジアクリレート、ブタジエン、イソブチレン、ジイソブチレン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、1-メチル-1-シクロペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、1-メチル-1-シクロヘキセン、2-メチル-1-ヘプテン、2-メチル-1-オクテン、2-メチル-1-ノネン、2-メチル-1-デセン、2-メチル-1-ドデセン、2-メチル-1-テトラデセン、2-メチル-1-ヘキサデセン、2-メチル-1-オクタデセン、2-メチル-1-エイコセン、2-メチル-1-ドコセン、2-メチル-1-テトラコセン等が挙げられるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。他の単量体は、全単量体の30モル%未満の範囲内で使用されることがよい。それにより、他の単量体由来する構造単位（e

)は、共重合体中の構造単位の総量に対して30モル%未満の範囲内とされる。

[0078] 未変性共重合体の製造方法では、ジビニル芳香族化合物、及びモノビニル芳香族化合物、又は必要により更に他の単量体を含むモノマーを、ルイス酸触媒の存在下に重合することにより共重合体を製造する。

[0079] モノマーとなる各成分の使用割合は、ジビニル芳香族化合物、及びモノビニル芳香族化合物の合計100モル%に対し、次の範囲とすることがよい。

ジビニル芳香族化合物；0.5～95モル%、好ましくは0.3～65モル%、より好ましくは0.4～55モル%、最適には5～50モル%。

モノビニル芳香族化合物；7～99モル%、好ましくは10～95モル%、より好ましくは15～90モル%。

[0080] ここで使用されるルイス酸触媒としては、金属イオン（酸）と配位子（塩基）からなる化合物であって、電子対を受け取ることのできるものであれば特に制限なく使用できる。ルイス酸触媒の中でも得られる共重合体の耐熱分解性の観点から、金属フッ化物又はその錯体が好ましく、特にB、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Ti、W、Zn、Fe及びV等の2～6価の金属フッ化物又はその錯体が好ましい。これらの触媒は、単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。得られる共重合体の分子量及び分子量分布の制御及び重合活性の観点から、三フッ化ホウ素のエーテル錯体が最も好ましく使用される。ここで、エーテル錯体のエーテルとしては、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル等がある。

[0081] ルイス酸触媒は、全モノマー成分の合計100モルに対し、ルイス酸触媒を0.001～100モルの範囲内で使用することがよく、より好ましくは0.01～50モルである。最も好ましくは0.1～10モルである。100モルを越えると、重合速度が大きくなりすぎるため、分子量分布の制御が困難となる。また、0.001モルに満たないと、重合速度が小さくなりすぎるため、コストの増大を招き、工業的实施には適さなくなる。

[0082] 上記製造方法では、所望により助触媒として、1種以上のルイス塩基化合

物を使用することができる。

上記ルイス塩基化合物の具体例としては、次の化合物が挙げられる。

- 1) 酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル等のエステル系化合物、
- 2) メチルメルカプトプロピオン酸、エチルメルカプトプロピオン酸等のチオエステル系化合物、
- 3) メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンゾフェノン等のケトン系化合物、
- 4) メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等のアミン系化合物、
- 5) ジエチルエーテル、テトラヒドロラン等のエーテル系化合物、
- 6) ジエチルスルフィド、ジフェニルスルフィド等のチオエーテル系化合物、及び
- 7) トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、ビニルホスフィン、プロペニルホスフィン、シクロヘキセニルホスフィン、ジアルケニルホスフィン、トリアルケニルホスフィンなどのホスフィン系化合物。

これらの中でも、ルイス酸触媒と相乗的に作用して、重合速度及び重合体の分子量分布を容易に制御できる点からエステル系化合物及びケトン系化合物が好ましく使用される。

これらのルイス塩基化合物は、1種又は2種以上を使用することができる。

[0083] 助触媒成分であるルイス塩基化合物は、重合反応時に、対アニオンであるルイス酸触媒に配位することによって、活性種であるカルボカチオンと対アニオンの相互作用を制御することによって、成長反応と連鎖移動反応との間の相対的な反応頻度を調節し、分量制御に寄与する。通常、ルイス塩基化合物を添加することによって、活性種であるカルボカチオンと対アニオンの

相互作用が強まるため、ジビニル芳香族化合物及びモノビニル芳香族化合物が過度に挿入反応を起こすのを抑え、モノマーの挿入反応後の連鎖移動反応を生じ易くして、分子量が過度に増大するのを抑え、分子量の制御が容易となる。

[0084] 助触媒としてのルイス塩基化合物は、好ましくは、全モノマーの合計100モルに対し0.005~500モル、より好ましくは0.01~200モル、より好ましくは0.1~100モルである。上記範囲内であれば、重合速度が適切に保持されると同時に、モノマー間の反応の選択性が向上して、生産性に優れると共に、分子量の過度な増大や低下が抑えられ、成型加工性に優れる共重合体が得られる。

[0085] 重合反応は、上記モノマーの混合物とルイス酸触媒を含む重合原料を、誘電率2.0~15.0の溶媒に溶解させた均一溶媒中、20~120℃の温度でカチオン共重合させる。

[0086] 上記溶媒としては、カチオン重合を本質的に阻害しない化合物であり、かつ触媒、重合添加剤、助触媒、単量体及び生成するビニル芳香族共重合体を溶解して、均一溶液を形成するもので、誘電率が2.0~15.0の範囲内である有機溶媒がよく、単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。溶媒の誘電率が2.0未満であると、分子量分布が広がるため好ましくなく、15.0を超えると重合速度が低下する。

[0087] 有機溶媒としては、重合活性、溶解性のバランスの観点からトルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン又はエチルシクロヘキサンが特に好ましい。また、溶媒の使用量は、得られる重合溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、重合終了時において重合溶液中の共重合体の濃度が1~90wt%、好ましくは10~80wt%、特に好ましくは20~70wt%となるように決定される。この濃度が1wt%に満たない場合は、重合効率が低いことに起因して、コストの増大を招き、90wt%を越えると、分子量及び分子量分布が増大し、成形加工性の低下を招く。

[0088] 未変性共重合体を製造する際、20~120℃の温度で重合させることが

必要である。好ましくは、40～100℃である。重合温度が120℃を超えると、反応の選択性が低下するため、分子量分布の増大やゲルの発生といった問題点が生じ、20℃未満で重合を行うと、触媒活性が著しく低下するので、多量の触媒を添加する必要がある。

[0089] 重合反応停止後、共重合体を回収する方法は特に限定されず、例えば、加熱濃縮法、スチームストリッピング法、貧溶媒での析出などの通常用いられる方法を用いればよい。

[0090] 上記製造方法で得られる未変性共重合体は、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位（a）、及びモノビニル芳香族化合物に由来する構造単位（b）を含有すると共に、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位（a）の内、少なくとも一部が、上記式（1）で表されるビニル基含有構造単位（a1）として存在する。そして、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジクロロエタン又はクロロホルムに可溶である。

未変性共重合体から合成される本発明の共重合体は、反応性のシラン系官能基を有するので、単独で成形、硬化させてもよいが、他の重合性樹脂を変性及び高分子量の多分岐成分合成に利用することがよい。特に、本発明の変性ビニル芳香族共重合体は、共役ジエン化合物単独、及び／又は共役ジエン化合物と他の単量体と共重合させた共役ジエン系共重合体（ゴム）を得る際に、変性及び高分子量の多分岐成分合成のために使用される。

[0091] 次に、末端の2個以上がアミノ基、アルコキシシリル基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する変性基により変性されている変性ビニル芳香族共重合体について説明する。（第二の態様）

上記本発明の変性ビニル芳香族系共重合体（以下、変性共重合体又は共重合体A'ともいう。）は、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位（a）と、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位（b）を含有する共重合体であって、構造単位（a）の95モル%以上が上記式（1）で表される架橋構造単位（a1）となっている。そして、この末端の2個以上が、上記官能基を有する変性基により変性されている。

[0092] 上記変性ビニル芳香族系共重合体に含まれるジビニル芳香族化合物単位 (a) は共重合体を分岐させ、多官能とさせる架橋成分として重要な役割を果たす。多官能な変性ビニル芳香族系共重合体を使用して、共役ジエン化合物の重合体類の変性を行うと、高分子量の多分岐成分を生成し、耐摩耗性の向上が可能となる。

ジビニル芳香族化合物の例としては、ジビニルベンゼン（各異性体含む）、ジビニルナフタレン（各異性体を含む）、ジビニルビフェニル（各異性体を含む）が好ましく使用されるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。成形加工性の観点から、より好ましくはジビニルベンゼン（*m*-体、*p*-体又はこれらの異性体混合物）である。

[0093] 一方、モノビニル芳香族化合物は、共重合体の溶剤可溶性、相溶性、及び加工性を改善する。モノビニル芳香族化合物の例としては、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*，*p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルビニルベンゼン、*m*-エチルビニルベンゼン、*p*-エチルビニルベンゼンなどの核アルキル置換ビニル芳香族化合物；インデン、アセナフチレン、ベンゾチオフェン、クマロンなどの環状ビニル芳香族化合物などが挙げられるが、これらに制限されるものではない。共重合体のゲル化を防ぎ、溶媒への溶解性、相溶性、加工性の改善するために、特にスチレン、エチルビニルベンゼン（各異性体含む）、エチルビニルビフェニル（各異性体を含む）、エチルビニルナフタレン（各異性体を含む）、及びインデンがコスト及び入手の容易さの観点から、好まれて使用される。相溶性とコストの観点から、より好ましくは、スチレン、エチルビニルベンゼン（*m*-体、*p*-体又はこれらの異性体混合物）、インデンである。

[0094] 上記変性共重合体は、本発明の製造方法により製造することができる。

本発明の製造方法は、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を

アニオン重合開始剤として用い、ジビニル芳香族化合物及びモノビニル芳香族化合物、又はジビニル芳香族化合物及びモノビニル芳香族化合物とこれらとアニオン共重合可能な単量体を共重合して、分岐構造と活性末端を有するビニル芳香族系共重合体を得る重合工程と、このビニル芳香族系共重合体の活性末端に、上記官能基を形成する末端変成工程を含む。

ここで、アニオン共重合可能な単量体は、共重合体の靱性、相溶性を改善する。アニオン共重合可能な単量体としては、ブタジエン、イソプレン；2，3-ジメチルブタジエン、2-フェニルブタジエン、1，3-ペンタジエン、2-メチル-1，3-ペンタジエン、1，3-ヘキサジエン、1，3-オクタジエン、1，3-シクロヘキサジエン、2-メチル-1，3-オクタジエン、1，3，7-オクタトリエン、ミルセン、及びクロロプレン等のブタジエン及びイソプレン以外の共役ジエン（b1）が挙げられる。本発明の変性ビニル芳香族系共重合体に含まれるアニオン共重合可能な単量体としては、工業的実施の容易さから、ブタジエン及びイソプレンが好ましい。

[0095] 上記分岐構造と活性末端を有するビニル芳香族系共重合体は、活性末端が未変性の多分岐ビニル芳香族共重合体であって、本発明の変性共重合体の前駆体でもある。この分岐構造と活性末端を有するビニル芳香族共重合体の製造方法では、ジビニル芳香族化合物、及びモノビニル芳香族化合物の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、トリビニル芳香族化合物等の他の単量体を使用し、これらの他の単量体に由来する構造単位（e）を共重合体中に導入することができる。

[0096] 上記他の単量体の具体例としては、好ましくは、1，3，5-トリビニルベンゼン、1，3，5-トリビニルナフタレン等が挙げられるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。他の単量体は、全単量体の30モル%未満の範囲内で使用されることがよい。それにより、他の単量体に由来する構造単位（e）は、共重合体中の構造単位の総量に対して30モル%未満の範囲内とされる。

[0097] 上記未変性の多官能ビニル芳香族共重合体の製造方法では、ジビニル芳香

族化合物、及びモノビニル芳香族化合物、又は必要により更に他のモノマーを含む単量体を、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物からなる重合開始剤の存在下に重合することにより共重合体を製造する。

[0098] 上記構造単位 (a) の少なくとも一部は上記式 (1) で表される架橋構造単位 (a1) となっているが、構造単位 (a) に対するジビニル芳香族化合物に由来する架橋構造単位 (a1) の占める割合を示すモル分率 (架橋度もいう。) が0.95以上である。

架橋構造単位 (a1) の上記架橋度は、0.95以上の範囲であるが、好ましい下限は、0.98以上であり、より好ましくは、0.99以上である。

[0099] 上記の架橋度は、任意に制御して変えられるパラメーターであるが、この架橋度が0.95より小さいと、本発明の変性共重合体中に反応性高いペンダントビニル基が多く残ることに由来して、共役ジエン系 (共) 重合体の変性にこの重合体を使用した場合、その後の工程での熱履歴等により、この共重合体に残存するペンダントビニル基を起点とする分子内での架橋反応が起こりやすく、コンパウンドや加硫の際にマイクロゲルが生成する傾向を生じる。

[0100] 上記変性共重合体の製造方法は、上記のように重合工程と末端変性工程を含む。

重合工程で使用されるアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物からなる重合開始剤について、説明する。

重合開始剤として用いるアルカリ金属化合物は、特に制限されないが、例えば、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、低分子量有機リチウム化合物、可溶化したオリゴマーの有機リチウム化合物のうちいずれでもよい。有機基とリチウムの結合様式において炭素-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、錫-リチウム結合を有する化合物等が挙げられる。有機リチウム化合物を用いると、開始効率がよく、重合体のリビング率もよい。有機リチウム化合物としては、特に制

限されないが、例えば、有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物が挙げられる。有機基としては官能基を含む炭化水素が好適であり、その場合は有機溶剤への溶解性が優れる利点があり、さらに開始速度も優れる。また、窒素-リチウム結合を有する化合物、錫-リチウム結合を有する化合物を用いることにより、開始末端に官能基を含む変性基を付与することもできる。

有機リチウム化合物の他の有機アルカリ金属化合物としては、特に限定されないが、例えば、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物、有機ルビジウム化合物、有機セシウム化合物等が挙げられる。より具体的には、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン等が挙げられる。その他にも、リチウム、ナトリウム及びカリウム等のアルコキサイド、スルフォネート、カーボネート、アミド等が挙げられる。また、他の有機金属化合物と併用してもよい。

[0101] アルカリ土類金属化合物としては、有機マグネシウム化合物、有機カルシウム化合物、有機ストロンチウム化合物等が挙げられる。また、アルカリ土類金属のアルコキサイド、スルフォネート、カーボネート、アミド等の化合物を用いてもよい。これらの有機アルカリ土類金属化合物は、前記アルカリ金属化合物や、その他有機金属化合物と併用してもよい。

[0102] 重合開始剤として用いることができる官能基を有するアルカリ金属化合物としては、特に限定されないが、例えば、第2級アミンの水素をリチウム化して得られるリチウムアミド化合物、また、前記官能基が結合したアルキルリチウム等がある。これらにより共役ジエン系共重合体の重合開始末端に官能基を付与することができる。官能基としては、特に限定されないが、アルカリ金属に対し不活性な官能基が好ましく、例えば、2置換アミノ基、すなわち第3級アミン、保護された1置換アミノ基、保護されたアミノ基が好ましい。なお、保護された1置換アミノ基又は保護されたアミノ基としては、例えば、1置換アミノ基の1個の水素又はアミノ基の2個の水素をトリアルキルシリル基でそれぞれ置換したものが挙げられる。

[0103] 有機リチウム化合物としては、特に限定されず、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*-プロピルリチウム、*iso*-プロピルリチウム、ベンジルリチウム等のモノ有機リチウム化合物；1,4-ジリチオブタン、1,5-ジリチオペンタン、1,6-ジリチオヘキサン、1,10-ジリチオデカン、1,1-ジリチオジフェニレン、ジリチオポリブタジエン、ジリチオポリイソプレン、1,4-ジリチオベンゼン、1,2-ジリチオ-1,2-ジフェニルエタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン、1,3,5-トリリチオ-2,4,6-トリエチルベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物が挙げられる。それらの中でも、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムのモノ有機リチウム化合物が好ましい。

[0104] 官能基を有する重合開始剤としては、特に限定されないが、具体的には、下記に示す化合物が挙げられる。なお、重合体に付与することができる官能基の種類をカッコ内に記載する。

例えば、ジプロピルアミノリチウム、ジイソプロピルアミノリチウム、ジブチルアミノリチウム、テトラメチレンイミノリチウム、ペンタメチレンイミノリチウム、ヘキサメチレンイミノリチウム、ヘプタメチレンイミノリチウム、2-ジメチルアミノエチルリチウム、3-ジメチルアミノプロピルリチウム、3-ジエチルアミノプロピルリチウム、4-ジメチルアミノブチルリチウム（以上は2置換アミノ基）、2-トリメチルシリルエチルアミノエチルリチウム、3-トリメチルシリルメチルアミノプロピルリチウム（以上は1置換アミノ基）、2-ビストリメチルシリルアミノエチルリチウム、3-ビストリメチルシリルアミノプロピルリチウム（以上はアミノ基）がある。

[0105] また、重合開始剤としては、各種のリチウム系開始剤と単量体とが反応したオリゴマー開始剤を用いることができる。その際に、その単量体にアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の

官能基を有する単量体を用いることができる。オリゴマー開始剤としては、特に限定されないが、分子量は1000以下が工業的に取り扱いやすく好ましい。官能基を有する重合開始剤を用いて重合又は共重合を行い、次の工程でビニル芳香族系共重合体の活性末端に、アミノ基、アルコキシシリル基、水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物、又はアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を形成する化合物を導入することが可能である。

[0106] 多官能開始剤としては、特に限定されないが、具体的には、有機リチウム化合物、有機ポリリチウム化合物がある。有機基としては特に限定されないが、炭化水素が好適である。これにより、有機溶剤への溶解性が優れる利点があり、さらに開始速度も優れる。

[0107] また、多官能開始剤の調製方法としては、特に限定されないが、金属リチウムのディスパーションとポリハロゲン化炭化水素化合物の反応による方法が挙げられる。

[0108] 上記重合工程では、極性化合物を添加してもよい。極性化合物を添加することにより、開始反応と成長反応に関与し、分子量・分子量分布の制御や、重合反応の促進等にも効果がある。

極性化合物としては、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、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。

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。通常、重合開始剤又は多官能開始剤1モルに対して0.01~100モルであることが好ましい。このような極性化合物は共重合体の開始反応と成長反応の調節剤として、所望の分子量、分子量分布に応じて、適量用いることができる。多くの極性化合物は、同時にジビニル芳香族化合物と、モノビニル芳香族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剤として用いることができる。

[0109] ジビニル芳香族化合物と、モノビニル芳香族化合物を含む単量体の共重合は、不活性溶媒中で溶液重合により行うことが好ましい。重合溶媒としては、特に限定されず、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用いられる。具体的には、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、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリ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系溶媒が挙げられる。

上記単量体及び重合溶媒は、それぞれ単独であるいはこれらの混合液を、有機金属化合物を用いて処理しておくことが好ましい。これにより、ジビニル芳香族化合物と、モノビニル芳香族化合物等の単量体や、重合溶媒に含まれているアレン類やアセチレン類を処理できる。その結果、高濃度の活性末端を有する重合体を得られるようになり、高い変性率を達成できるようになる。

[0110] 共重合する際の重合温度はリビングアニオン重合が進行する温度であれば、特に限定されないが、生産性の観点から、0℃以上であることが好ましく、重合終了後に末端変性工程において、活性末端の反応量を十分に確保する観点から、120℃以下であることが好ましい。より好ましくは50~100℃である。

[0111] 上記重合反応の様式としては、特に限定されないが、回分式（「バッチ式

」ともいう。) 、連続式等の重合様式で行うことができる。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。反応器は、攪拌機付きの槽型、管型等のものが用いられる。回分式では、得られる重合体の分子量分布が一般に狭く、 $M_w/M_n$ では1.0以上、1.8未満となりやすい。また、連続式では一般に分子量分布が広く、 $M_w/M_n$ では1.8以上、3以下となりやすい。

[0112] 〔末端変性工程〕

本発明の製造方法では、重合工程で分岐構造と活性末端を有するビニル芳香族系共重合体(未変性共重合体ともいう。)を得た後、この活性末端に、アミノ基、アルコキシシリル基、水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物、又はアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を形成する化合物を反応させて、前記官能基を導入する末端変性工程に付す。

[0113] 上記活性末端に上記の官能基を有する化合物(前駆体を含む)を反応させる際の、反応温度、反応時間等については、特に限定されないが、0~120℃で、30秒以上反応させることが好ましい。

上記官能基を有する化合物の添加量は、特に限定されないが、重合開始剤又は多官能開始剤のモル数、すなわち重合体分子に対して、官能基を有する化合物の合計モル数が、0.01~6倍となる範囲であることが好ましく、0.02~3倍となる範囲であることがより好ましく、0.05~2倍となる範囲であることがさらに好ましい。添加量が0.05倍以上であれば、目的とする変性ビニル芳香族共重合体において十分な変性率を得る観点から好ましい。

このような場合、上記官能基を有する化合物の添加量は、重合開始剤又は多官能開始剤のモル数すなわち重合体分子数に対して、官能基当量として、0.7倍以下が好ましい。

[0114] 末端変性工程は、重合工程が回分式の場合は、重合工程で用いた反応器中で続いて変性反応を行っても、次の反応器に移送して行ってもよい。重合工

程が連続式の場合は次の反応器に移送して行う。末端変性工程は、好ましくは重合工程に引き続いて、直ちに行い、好ましくは5分以内に変性剤を混合して反応を行わせる。変性反応のための反応器は十分な攪拌が行われるものが好ましい。具体的には、スタティックミキサー型反応器、攪拌機付槽型反応器等がある。

[0115] 末端変性工程は、未変性共重合体の活性末端に、アミノ基、アルコキシシリル基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物（その前駆体を含み、これらを変性化合物ともいう。）を反応させて結合を形成するか、またはこれらの変性化合物を反応させ、終了末端を変性する工程である。この工程で用いる変性化合物において、共役ジエン系重合体の活性末端と結合する官能基としては、特に限定されないが、具体的には、ハロゲン基、二重結合、ケトン基、エステル基、アミド基、エポキシ基、アルコキシシリル基等が挙げられる。

[0116] 変性化合物のうち、アミノ基を有する化合物としては、特に限定されないが、具体的には、分子内にアミノ基及び重合体活性末端と結合する官能基を有し、好ましくは活性水素を有しない化合物が挙げられる。アミノ基としては、特に限定されないが、具体的には、アルカリ金属に対し不活性な官能基が好ましく、2置換アミノ基、すなわち第3級アミン、保護された1置換アミノ基、2個の水素が保護されたアミノ基が好ましい。なお、保護された1置換アミノ基又は2個の水素が保護されたアミノ基の例としては、1置換アミノ基の1個の水素又はアミノ基の2個の水素をトリアルキシルシリル基でそれぞれ置換したものが挙げられる。

[0117] アルコキシシリル基を有する化合物としては、特に限定されないが、具体的には、分子内に複数のアルコキシシリル基を有する化合物（これには複数のアルコキシ基が結合したシリル基を有する化合物を含む）、及び分子内にアルコキシシリル基及び重合体活性末端と結合する官能基を有する化合物が挙げられる。なお、これらは、活性水素を有しない化合物であることが好ましい。

[0118] 水酸基を形成する化合物としては、特に限定されないが、具体的には、重合体活性末端と結合する官能基であって、結合反応後に水酸基が生成する官能基を有する化合物、重合体活性末端と結合しない官能基であって、後に加水分解等の反応によって水酸基が生成する官能基を有する化合物が挙げられ、活性水素を有しない化合物であることが好ましい。

上記結合反応後に水酸基が生成する官能基を有する化合物としては、ケトン基、エステル基、アミド基、エポキシ基等を有する化合物が挙げられる。また、結合反応後に加水分解等の反応によって水酸基が生成する官能基を有する化合物としては、アルコキシシリル基、アミノシリル基等を有する化合物が挙げられる。

[0119] 変性化合物の具体的な例を以下に示す。未変性共重合体の活性末端と結合して重合体の末端にアミノ基を形成する化合物としては、特に限定されないが、N, N' -ジシクロヘキシルカルボジイミド等のC=N二重結合化合物が例示される。

共重合体の末端にアミノ基及び水酸基を形成する化合物としては、特に限定されないが、N, N, N', N' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン (ミヒラーズケトン)、N, N, N', N' -テトラエチル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン等のアミノ基を有するケトン化合物；N, N' -ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等の環状尿素化合物；環状アミド、すなわちラクタム化合物；N, N, N', N' -テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等のアミノ基含有エポキシ化合物；JP2001-131227Aに記載の含窒素複素環式基を有するエポキシ化合物等が例示される。

共重合体の末端にアルコキシシリル基を形成する化合物としては、特に限定されないが、トリメトキクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、ジフェノキシジクリロシラン等のハロゲン化アルコキシシラン化合物；ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)エタン等の多官能アルコキシシラン化合物等が例示される。

共重合体の末端にアルコキシシリル基及び水酸基を形成する化合物としては、特に限定されないが、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランエポキシ基及びアルコキシシリル基を分子内に有するポリシロキサン化合物等が例示される。

[0120] 共重合体の末端にアミノ基及びアルコキシシリル基を形成する化合物としては、特に限定されないが、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルジメトキシメチルシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)メチルアミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)メチルアミン等のアミノ置換基を有するアルキル基が結合したアルコキシシラン化合物；N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-N, N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-エタン-1, 2-ジアミン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジニル)プロピルトリエトキシシラン等のWO 2007/034785号に記載の保護された1置換アミノ基が結合したアルコキシシラン化合物；N-[2-(トリメトキシシラニル)エチル]-N, N', N'-トリメチルエタン-1, 2-ジアミン、1-[3-(トリエトキシシラニル)プロピル]-4-メチルピペラジン、2-(トリメトキシシラニル)-1, 3-ジメチルイミダゾリジン、ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-ジメトキシシラン等のWO 2008/013090Aに記載の複数の置換アミノ基が結合したアルコキシシラン化合物；1, 4-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ピペラジン、1, 4-ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ピペラジン等のWO 2011/040312Aに記載の含窒素複素環が結合したアルコキシシラン化合物；3-[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、3-[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、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、2, 2-ジエトキシ-1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン等のWO 2011/12

9425Aに記載のアザシラン基が結合したアルコキシシラン化合物等が例示される。

共重合体の末端に水酸基を形成する化合物としては、特に限定されないが、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のエポキシ化合物；ベンゾフェノン等のケトン化合物等が例示される。

[0121] 本発明の変性共重合体又は上記の製造方法によって得られる本発明の変性ビニル芳香族共重合体は、反応性の官能基を有するので、単独で成形、硬化させてもよいが、他の重合性樹脂を官能基変性及び高分子量の多分岐成分合成に利用することがよい。特に、この変性共重合体は、共役ジエン化合物単独、及び／又は共役ジエン化合物と他の単量体と共重合させて、共役ジエン系共重合体（変性ゴムともいう。）を得る際に、官能基変性及び高分子量の多分岐成分合成のために使用される。

[0122] 本発明の変性共重合体は、共役ジエン系（共）重合体（ゴム）の改質剤として優れる。その詳細なメカニズムは不明であるが、本発明の変性共重合体に適切な量の官能基が導入されていることにより、上記ゴムが改質されて、変性共役ジエン系共重合体（変性ゴム）となり、これが補強性充填剤近傍に集中しやすくなり、補強性充填剤の補強効果が大きくなり、得られる架橋物の耐摩耗性の向上につながると推定される。

また、上記変性ゴムを介することで、本発明の変性共重合体と補強性充填剤との親和性が向上し、ゴム組成物中の補強性充填剤等各成分の分散状態が、得られる架橋物の物性向上（例えば、耐摩耗性の向上、操縦安定性の向上、ドライグリップ性能、ウェットグリップ性能）のためには理想的になると推定される。

一方、変性ゴムとしてその官能基数が大きくなり過ぎると、補強性充填剤に吸着した変性ゴム同士の相互作用が強すぎるために、補強性充填剤を分散させる効果が小さくなってしまふこととなり、本発明の変性共重合体が、変性ゴムと補強性充填剤との親和性向上に寄与する効果が低下してしまふものと推定される。

[0123] 変性ビニル芳香族系共重合体一分子当たりの平均官能基数は、2～20個の範囲が好ましい。

[0124] 変性ビニル芳香族系共重合体における上記変性化合物の付加量は、未変性の多官能ビニル芳香族共重合体100質量部に対し1～200質量部が好ましく、1～100質量部がより好ましく、1～60質量部がさらに好ましく、1～50質量部がよりさらに好ましく、1～40質量部であってもよい。変性化合物量が200質量部より多い場合には、補強性充填剤の分散性効果に乏しく、加工性が悪化し、得られる架橋物の耐摩耗性も低下する傾向にある。1質量部より低い場合には、補強性充填剤の分散性効果に乏しく、補強性充填剤などの分散状態が得られる架橋物の物性向上のためには理想的にならない傾向にある。なお、変性ビニル芳香族系共重合体中に付加されたアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基から選ばれる官能基を有する変性化合物の付加量は、例えば、核磁気共鳴分光法等の各種分析機器を用いて求めることができる。

[0125] 本発明の変性ビニル芳香族共重合体は、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位(a)を0.5～95.0モル%含有する。

構造単位が、構造単位(a)、及び(b)だけからなる場合は、構造単位(a)のモル分率は、構造単位(a)、及び(b)の総和に対して0.005～0.95となる。このモル分率は、下記式(7)で計算される。

$$(a) / [(a) + (b)] \quad (7)$$

(ここで、(a)：ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位(a)のモル分率、及び(b)：モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位(b)のモル分率である。)

上記モル分率は、好ましい下限は0.006、より好ましくは0.007である。また、好ましい上限は、0.80、より好ましくは0.70である。最適には、0.01～0.60である。

なお、構造単位(a)、及び(b)以外の構造単位を含む場合においては、好ましい含有率の下限は0.2モル%、より好ましくは0.4モル%であ

り、更に好ましくは0.6モル%である。また、好ましい上限は、70モル%、より好ましくは60モル%であり、更に好ましくは50モル%である。

[0126] 本発明の変性ビニル芳香族共重合体は、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (b) を5.0~99.5モル%含有する。モル分率で言えば、0.05~0.995である。好ましい下限は0.20である。より好ましい下限は0.30である。また、好ましい上限は、0.994、より好ましくは0.993である。最適には、0.40~0.99である。

[0127] 構造単位 (b) のモル分率は、構造単位 (a)、(b) 及び (c) だけからなる場合は、下記式 (8) で計算される。

$$(b) / [(a) + (b)] \quad (8)$$

(ここで、(a)、及び (b) は、式 (7) と同義である。)

なお、構造単位 (a)、及び (b) 以外の構造単位を含む場合においても、構造単位 (b) の好ましいモル分率は、上記の範囲である。

[0128] ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (a) は、共役ジエン系化合物との共重合反応性を発現させるための分岐成分としてのビニル基を含み、一方、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (b) は、硬化反応に関与するビニル基を有しないため、成形性や相溶性等を与える。

さらに、構造単位 (a) のモル分率が0.005に満たないと硬化物の耐熱性が不足し、0.95を超えると成形加工性が低下する。また、構造単位 (b) のモル分率が0.995を超えると耐熱性が低下し、0.05に満たないと成形加工性が低下する。

[0129] 本発明の変性ビニル芳香族共重合体には、上記構造単位に加えて、他の構造単位を含有することができる。他の構造単位の詳細は製造方法の説明から理解される。

[0130] 本発明の変性ビニル芳香族共重合体のM<sub>n</sub> (ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定される標準ポリスチレン換算の数平均分子量) は、500~100,000であり、好ましくは600~50,000、より好ましくは700~40,000である。更に好ましくは、800~30,000であり

、最も好ましくは900~20,000である。最適には900~10,000である。M<sub>n</sub>が300未満であると共重合体中に含まれる官能基量が減るため、共役ジエン系共重合体の活性末端との反応性が低下する傾向にあり、また、100,000を超えると、ゲルが生成しやすくなる他、成形加工性や引張破断伸びが低下する傾向にある。分子量分布は、30.0以下、好ましくは25.0以下、より好ましくは、1.3~20.0である。最適には1.6~15.0である。M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が30.0を超えると、共重合ゴムの加工特性が悪化する傾向にある他、ゲルが発生する傾向にある。

[0131] 本発明の変性ビニル芳香族共重合体は、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジクロロエタン又はクロロホルムから選ばれる溶剤に可溶であるが、有利には上記溶剤のいずれにも可溶である。溶剤に可溶で、多官能な共重合体であるためには、ジビニルベンゼンのビニル基の一部は架橋せずに官能基変性のために残し、適度な分岐度であることが必要である。かかる共重合体又はその製造方法は上記特許文献等で知られている。そして、溶剤100gに50g以上溶解するものであることがよい。より好ましくは80g以上溶解するものである。

[0132] 前記製造方法によって得られる本発明の変性ビニル芳香族共重合体は、反応性の、アミノ基、アルコキシシリル基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有するので、単独で成形、硬化させてもよいが、他の重合性樹脂を官能基変性及び高分子量の多分岐成分合成に利用することがよい。特に、本発明の変性ビニル芳香族共重合体は、共役ジエン化合物単独、及び／又は、共役ジエン化合物と他の単量体と共重合させた共役ジエン系共重合体（ゴム）を得る際に、官能基変性及び高分子量の多分岐成分合成のために使用される。

[0133] 次に、本発明の共役ジエン系共重合体について、説明する。

変性共役ジエン系重合体は、活性末端を有する共役ジエン化合物（B）の重合体、又は活性末端を有する共役ジエン化合物（B）及び芳香族ビニル化合物（C）の共重合体に、本発明の変性ビニル芳香族系共重合体（A）又は

(A') を変性剤として反応させて得られる。以下、共役ジエン化合物 (B) の重合体、又は活性末端を有する共役ジエン化合物 (B) 及び芳香族ビニル化合物 (C) の共重合体を、まとめてジエン系重合体ともいう。

第一の態様の変性ビニル芳香族系共重合体 (A) と、第二の態様の変性ビニル芳香族系共重合体 (A') は、同様にして使用することができるので、以下両者を変性ビニル芳香族系共重合体 (A) ともいう。

[0134] 原料として本発明の変性ビニル芳香族系共重合体 (A) と、1) 共役ジエン化合物 (B)、又は2) 共役ジエン化合物 (B) 及び芳香族ビニル化合物 (C) を共重合させることにより、本発明の変性ビニル芳香族系共重合体に基づく分岐高分子型変性基を有する変性共役ジエン系共重合体が得られる。芳香族ビニル化合物 (C) を使用しない場合は、ブタジエンゴムやイソプレンゴムのような変性ジエン系ゴムを得ることができ、芳香族ビニル化合物 (C) を使用することにより SBR のような変性共役ジエン系共重合体を得ることができる。これらの変性共役ジエン系共重合体は、ゴムの特性を示すので、変性共重合体ゴムともいう。

[0135] 本発明の変性共役ジエン系共重合体を得る重合工程は、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を重合開始剤として用い、共役ジエン化合物 (B) を重合、又は、共役ジエン化合物 (B) 及び芳香族ビニル化合物 (C) と、を共重合して、活性末端を有する共役ジエン系共重合体を得る重合工程と、前記変性ビニル芳香族系共重合体に基づく分岐高分子型変性基を導入する末端変性工程とからなっている。

[0136] 共役ジエン化合物 (B) としては、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-ヘプタジエン、1, 3-ヘキサジエン等が挙げられる。これらの中で、1, 3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0137] 芳香族ビニル化合物 (C) としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、1

ービニルナフタレン、3-ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ビニルキシレン、4-シクロヘキシルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、tert-ブトキシジメチルシリルスチレンおよびイソプロポキシジメチルシリルスチレンなどを、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができるが、これらの中では、特にスチレンが好ましい。

[0138] 共役ジエン化合物 (B) として、1, 3-ブタジエンを使用し、芳香族ビニル化合物としてスチレンを使用する場合は、いわゆるスチレン-ブタジエンゴム (SBR) が得られる。また、芳香族ビニル化合物としてスチレンを使用しない場合で、共役ジエン化合物 (B) として、1, 3-ブタジエンを使用する場合は、いわゆるブタジエンゴム (BR) が得られる。共役ジエン化合物 (B) としてイソプレンを使用し、芳香族ビニル化合物 (C) の構造単位がない場合は、イソプレンゴム (IR) となる。中でもスチレン-ブタジエンゴム (SBR) 構造を有すると、耐摩耗性、耐熱性、耐老化性に優れ、特に好ましい。

[0139] [重合開始剤を使用した重合工程]

重合開始剤として用いるアルカリ金属化合物は、特に制限されないが、例えば、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、低分子量有機リチウム化合物、可溶化したオリゴマーの有機リチウム化合物のうちいずれでもよい。有機基とリチウムの結合様式において炭素-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、錫-リチウム結合を有する化合物等が挙げられる。有機リチウム化合物を用いると、開始効率がよく、重合体のリビング率もよい。有機リチウム化合物としては、特に制限されないが、例えば、有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物が挙げられる。有機基としては官能基を含む炭化水素が好適であり、その場合は有機溶剤への溶解性が優れる利点があり、さらに開始速度も優れる。また、窒素-リチウム結合を有する化合物、錫-リチウム結合を有する化合物を用いることにより、開始末端に官能基を含む変性基を付与することもできる。

[0140] 有機リチウム化合物の他の有機アルカリ金属化合物としては、特に限定されないが、例えば、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物、有機ルビジウム化合物、有機セシウム化合物等が挙げられる。より具体的には、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン等が挙げられる。その他にも、リチウム、ナトリウム及びカリウム等のアルコキサイド、スルフォネート、カーボネート、アミド等が挙げられる。また、他の有機金属化合物と併用してもよい。

重合開始剤として用いるアルカリ土類金属化合物としては、有機マグネシウム化合物、有機カルシウム化合物、有機ストロンチウム化合物等が挙げられる。また、アルカリ土類金属のアルコキサイド、スルフォネート、カーボネート、アミド等の化合物を用いてもよい。これらの有機アルカリ土類金属化合物は、前記アルカリ金属化合物や、その他有機金属化合物と併用してもよい。

[0141] 重合開始剤として用いることができる官能基を有するアルカリ金属化合物としては、特に限定されないが、例えば、第2級アミンの水素をリチウム化して得られるリチウムアミド化合物、また、前記官能基が結合したアルキルリチウム等がある。これらにより共役ジエン系共重合体の重合開始末端に官能基を付与することができる。官能基としては、特に限定されないが、アルカリ金属に対し不活性な官能基が好ましく、例えば、2置換アミノ基、すなわち第3級アミン、保護された1置換アミノ基、保護されたアミノ基が好ましい。なお、保護された1置換アミノ基又は保護されたアミノ基としては、例えば、1置換アミノ基の1個の水素又はアミノ基の2個の水素をトリアルキルシリル基でそれぞれ置換したものが挙げられる。

[0142] 開始剤として用いられる有機リチウム化合物としては、特に限定されず、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*-プロピルリチウム、*iso*-プロピルリチウム、ベンジルリチウム等のモノ有機リチウム化合物；1,4-ジリチオブタン、1,5-ジリチオペンタン、1,6-ジリチオヘキサン、1,10-ジリチオデカン、

1, 1-ジリチオジフェニレン、ジリチオポリブタジエン、ジリチオポリイソプレン、1, 4-ジリチオベンゼン、1, 2-ジリチオ-1, 2-ジフェニルエタン、1, 4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリリチオベンゼン、1, 3, 5-トリリチオ-2, 4, 6-トリエチルベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物が挙げられる。それらの中でも、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムのモノ有機リチウム化合物が好ましい。

[0143] 官能基を有する重合開始剤としては、特に限定されないが、具体的には、下記に示す化合物が挙げられる。なお、重合体に付与することができる官能基の種類をカッコ内に記載する。例えば、ジプロピルアミノリチウム、ジイソプロピルアミノリチウム、ジブチルアミノリチウム、テトラメチレンイミノリチウム、ペンタメチレンイミノリチウム、ヘキサメチレンイミノリチウム、ヘプタメチレンイミノリチウム、2-ジメチルアミノエチルリチウム、3-ジメチルアミノプロピルリチウム、3-ジエチルアミノプロピルリチウム、4-ジメチルアミノブチルリチウム（以上は2置換アミノ基）、2-トリメチルシリルエチルアミノエチルリチウム、3-トリメチルシリルメチルアミノプロピルリチウム（以上は1置換アミノ基）、2-ビストリメチルシリルアミノエチルリチウム、3-ビストリメチルシリルアミノプロピルリチウム（以上はアミノ基）がある。

[0144] また、重合開始剤としては、各種のリチウム系開始剤と単量体とが反応したオリゴマー開始剤を用いることができる。その際に、その単量体にアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する単量体を用いることができる。オリゴマー開始剤としては、特に限定されないが、分子量は1000以下が工業的に取り扱いやすく好ましい。官能基を有する重合開始剤を用いて重合又は共重合を行い、次の工程で終末端に本発明の変性ビニル芳香族系共重合体に由来する分岐高分子型変性基を導入することが可能である。

[0145] さらに、多官能開始剤を用いる場合の重合工程は、多官能開始剤を用いて

共役ジエン化合物（B）を重合、又は、共役ジエン化合物（B）及び芳香族ビニル化合物（C）と、を共重合して、活性末端を有する共役ジエン系共重合体を得る工程である。

その後、活性末端を有する共役ジエン系共重合体に、2以上の末端に官能基を導入する方法として、前記共役ジエン系共重合体の2以上の活性末端に変性ビニル芳香族系共重合体を反応させて、前記変性ビニル芳香族系共重合体に基づく分岐高分子型変性基（A）を2以上導入する末端変性工程を行う。

[0146]（多官能開始剤）

多官能開始剤としては、特に限定されないが、具体的には、有機リチウム化合物、有機ポリリチウム化合物がある。有機基としては特に限定されないが、炭化水素が好適である。これにより、有機溶剤への溶解性が優れる利点があり、さらに開始速度も優れる。

また、多官能開始剤の調製方法としては、特に限定されないが、具体的には、金属リチウムのディスパーションとポリハロゲン化炭化水素化合物の反応による方法、金属リチウムとジエン化合物の反応による方法、有機モノリチウム化合物と多官能性化合物の反応による方法が挙げられる。この中でも、有機モノリチウム化合物と多官能性化合物の反応によるものが好ましい。多官能性化合物としては、特に限定されないが、具体的には、芳香族化合物であって芳香族基に隣接する二重結合を複数個有する化合物、リチウムに置換し得る活性な水素を複数個有する化合物が挙げられる。有機モノリチウム化合物とこれらの多官能性化合物を反応させる際に、共役ジエン化合物、芳香族ビニル化合物を存在させて、オリゴマーとすることも可能である。また、有機モノリチウム化合物の反応性を高めるため、エーテル化合物、第3級アミン化合物等の極性化合物を存在させてもよい。芳香族化合物であって芳香族基に隣接する二重結合を複数有する化合物としては、特に限定されないが、例えば、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルベンゼン等がある。リチウムに置換し得る活性な水素を複数有する化合物としては、特に限定されな

いが、例えば、1, 3, 5-トリメチルベンゼン等がある。

[0147] 上記炭化水素ジリチウム化合物としては、特に限定されないが、例えば、セカンダリー又はターシャリーブチルリチウムとジイソプロペニルベンゼンとの反応から得られる、1, 3-ビス(1-リチオ-1, 3-ジメチルペンチル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-リチオ-1, 3-ジメチルペンチル)ベンゼン、1, 3-ビス(1-リチオ-1, 3, 3-トリメチルブチル)ベンゼン、及び1, 4-ビス(1-リチオ-1, 3, 3-トリメチルブチル)ベンゼン等が挙げられる。

また、上記炭化水素ポリリチウム化合物としては、特に限定されないが、例えば、*n*-ブチルリチウム、ジビニルベンゼン及び1, 3-ブタジエンの反応生成物、セカンダリー又はターシャリーブチルリチウムと1, 3, 5-トリメチルベンゼンとの反応生成物等が挙げられる。

これらの多官能開始剤の使用量は、目的とするブタジエン系重合体の分子量により調節され、単量体100質量部に対し、0.01~0.2質量部を用いることができる。好ましくは0.02~0.15質量部である。この際に、単量体及び溶媒中の水分及び不純物による失活、不純物による連鎖移動、重合末端の金属ハイドライドの生成による失活等を考慮することが好ましい。

[0148] 共役ジエン系共重合体を製造する際、極性化合物を添加してもよい。極性化合物を添加することにより、ビニル芳香族化合物を、1, 3-ブタジエン等の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る。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。また、重合反応の促進等にも効果がある。

極性化合物としては、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、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。

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。通常、重合開始剤又は多官能開始剤1モルに対して0.01~100モルであることが好ましい。このような極性化合物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剤として用いることができる。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、スチレンの全量と共役ジエン化合物(B)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共役ジエン化合物(B)を連続的又は断続的に添加する方法を用いてもよい。

[0149] この重合は、共役ジエン化合物(B)の重合又は共重合は、不活性溶媒中で溶液重合により行うことが好ましい。重合溶媒としては、特に限定されず、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用いられる。具体的には、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、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリ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系溶媒が挙げられる。

上記した共役ジエン系化合物及び重合溶媒は、それぞれ単独であるいはこれらの混合液を、有機金属化合物を用いて処理しておくことが好ましい。こ

れにより、共役ジエン化合物や重合溶媒に含まれているアレン類やアセチレン類を処理できる。その結果、高濃度の活性末端を有する重合体が得られるようになり、高い変性率を達成できるようになる。

[0150] 共役ジエン化合物 (B) 又は、共役ジエン化合物 (B) と芳香族ビニル化合物 (C) とを共重合する際の重合温度はリビングアニオン重合が進行する温度であれば、特に限定されないが、生産性の観点から、 $0^{\circ}\text{C}$  以上であることが好ましく、重合終了後の活性末端に対する、本発明の前記式 (2) 及び／又は式 (3) で表されるシラン系官能基からなる構造単位 (c) を有する変性ビニル芳香族系共重合体の反応量を十分に確保する観点から、 $120^{\circ}\text{C}$  以下であることが好ましい。より好ましくは  $50\sim 100^{\circ}\text{C}$  である。

共役ジエン化合物 (B) 又は、共役ジエン化合物 (B) と芳香族ビニル化合物 (C) とを共重合する際の重合様式としては、特に限定されないが、回分式 (「バッチ式」ともいう。)、連続式等の重合様式で行うことができる。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。反応器は、攪拌機付きの槽型、管型等のものが用いられる。回分式では、得られる重合体の分子量分布が一般に狭く、 $M_w/M_n$  では 1.0 以上、1.8 未満となりやすい。また、連続式では一般に分子量分布が広く、 $M_w/M_n$  では 1.8 以上、3 以下となりやすい。

[0151] [末端変性工程]

末端変性工程は、前記共役ジエン系共重合体の活性末端に、本発明の変性ビニル芳香族系共重合体を反応させて、前記官能基を導入すると共に、多分岐の高分子量体を合成する工程である。この工程は、重合開始剤を用いる場合も、前記多官能開始剤を用いる場合も同様である。

上記変性ビニル芳香族系共重合体を、重合体活性末端に反応させる際の、反応温度、反応時間等については、特に限定されないが、 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$  で、30秒以上反応させることが好ましい。変性ビニル芳香族系共重合体の添加量は、特に限定されないが、重合開始剤又は多官能開始剤のモル数すなわち重合体分子数に対して、変性ビニル芳香族系共重合体 (A) の合計モル数が

、0.01～6倍となる範囲であることが好ましく、0.02～3倍となる範囲であることがより好ましく、0.05～2倍となる範囲であることがさらに好ましい。添加量が0.05倍以上であれば、目的とする変性共役ジエン系重合体において十分な変性率を得る観点から好ましい。また、加工性改良のために重合体末端同士がカップリングした分岐状重合体成分の分岐度と生成量を任意に変性ビニル芳香族系共重合体(A)の構造によってコントロールとすることもでき、その場合には、変性ビニル芳香族系共重合体(A)として官能基度の高い変性ビニル芳香族系共重合体(A)を用いることができる。このような変性ビニル芳香族系共重合体(A)の添加量は、重合開始剤又は多官能開始剤のモル数すなわち重合体分子数に対して、官能基当量として、0.7倍以下が好ましい。

[0152] 末端変性工程は、重合工程が回分式の場合は、重合工程で用いた反応器中で続いて変性反応を行っても、次の反応器に移送して行ってもよい。重合工程が連続式の場合は次の反応器に移送して行う。末端変性工程は、好ましくは重合工程に引き続いて、直ちに行い、好ましくは5分以内に変性剤を混合して反応を行わせる。変性反応のための反応器は十分な攪拌が行われるものが好ましい。具体的には、スタティックミキサー型反応器、攪拌機付槽型反応器等がある。

また、変性ビニル芳香族系共重合体の官能基同士が結合する副反応を防止する目的や、異なった種類のフィラーとの親和性の向上を目的として、共役ジエン系共重合体の活性末端に、変性ビニル芳香族系共重合体とは異なる官能基を1種以上導入することもできる。

[0153] 共役ジエン系共重合体の活性末端に変性ビニル芳香族系共重合体とは異なる官能基を導入する場合には、共役ジエン系共重合体の活性末端に、アミノ基、アルコキシシリル基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する変性化合物を反応させて結合を形成するか、またはこれらの官能基を形成する化合物を反応させ、終了末端を変性させる。この場合に用いる変性化合物において、共役ジエン系重合体の活性末端と結合する官能基としては、

特に限定されないが、具体的には、ハロゲン基、二重結合、ケトン基、エステル基、アミド基、エポキシ基、アルコキシシリル基等が挙げられる。

[0154] (変性化合物)

末端変性工程は、前記ブタジエン系共重合体の活性末端に、アミノ基、アルコキシシリル基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する変性化合物を反応させて結合を形成するか、またはこれらの官能基を形成する化合物を反応させ、終了末端を変性する工程である。この工程で用いる変性化合物において、共役ジエン系重合体の活性末端と結合する官能基としては、特に限定されないが、具体的には、ハロゲン基、二重結合、ケトン基、エステル基、アミド基、エポキシ基、アルコキシシリル基等が挙げられる。

[0155] 変性化合物のうち、アミノ基を有する化合物としては、特に限定されないが、具体的には、分子内にアミノ基及び重合体活性末端と結合する官能基を有し、好ましくは活性水素を有しない化合物が挙げられる。アミノ基としては、特に限定されないが、具体的には、アルカリ金属に対し不活性な官能基が好ましく、2置換アミノ基、すなわち第3級アミン、保護された1置換アミノ基、2個の水素が保護されたアミノ基が好ましい。なお、保護された1置換アミノ基又は2個の水素が保護されたアミノ基の例としては、1置換アミノ基の1個の水素又はアミノ基の2個の水素をトリアルキルシリル基でそれぞれ置換したものが挙げられる。

[0156] 変性剤のうち、アルコキシシリル基を有する化合物としては、特に限定されないが、具体的には、分子内に複数のアルコキシシリル基を有する化合物（これには複数のアルコキシ基が結合したシリル基を有する化合物を含む）、及び、分子内にアルコキシシリル基及び重合体活性末端と結合する官能基を有する化合物が挙げられる。なお、これらは、活性水素を有しない化合物であることが好ましい。

変性剤のうち、水酸基を形成する化合物としては、特に限定されないが、具体的には、重合体活性末端と結合する官能基であって、結合反応後に水酸基が生成する官能基を有する化合物、重合体活性末端と結合しない官能基で

あって、後に加水分解等の反応によって水酸基が生成する官能基を有する化合物が挙げられ、活性水素を有しない化合物であることが好ましい。

[0157] 上記結合反応後に水酸基が生成する官能基を有する化合物としては、ケトン基、エステル基、アミド基、エポキシ基等を有する化合物が挙げられる。また、結合反応後に加水分解等の反応によって水酸基が生成する官能基を有する化合物としては、アルコキシシリル基、アミノシリル基等を有する化合物が挙げられる。

[0158] 変性化合物の具体的な例を以下に示す。重合体活性末端と結合して重合体の末端にアミノ基を形成する化合物としては、特に限定されないが、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド等のC=N二重結合化合物が例示される。

重合体活性末端と結合して重合体の末端にアミノ基及び水酸基を形成する化合物としては、特に限定されないが、N, N, N', N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーズケトン）、N, N, N', N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン等のアミノ基を有するケトン化合物；N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等の環状尿素化合物；環状アミド、すなわちラクタム化合物；N, N, N', N'-テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等のアミノ基含有エポキシ化合物；特開2001-131227に記載の含窒素複素環式基を有するエポキシ化合物等が例示される。

重合体活性末端と結合して重合体の末端にアルコキシシリル基を形成する化合物としては、特に限定されないが、トリメトキクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、ジフェノキシジクリロロシラン等のハロゲン化アルコキシシラン化合物；ビス（トリメトキシシリル）エタン、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）エタン等の多官能アルコキシシラン化合物等が例示される。

重合体活性末端と結合して重合体の末端にアルコキシシリル基及び水酸基を形成する化合物としては、特に限定されないが、3-グリシドキシプロピ

ルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランエポキシ基及びアルコキシシリル基を分子内に有するポリシロキサン化合物等が例示される。

[0159] 重合体活性末端と結合して重合体の末端にアミノ基及びアルコキシシリル基を形成する化合物としては、特に限定されないが、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルジメトキシメチルシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)メチルアミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)メチルアミン等のアミノ置換基を有するアルキル基が結合したアルコキシシラン化合物；N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-N,N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-エタン-1,2-ジアミン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジニル)プロピルトリエトキシシラン等のWO2007/034785Aに記載の保護された1置換アミノ基が結合したアルコキシシラン化合物；N-[2-(トリメトキシシラニル)-エチル]-N,N',N'-トリメチルエタン-1,2-ジアミン、1-[3-(トリエトキシシラニル)プロピル]-4-メチルピペラジン、2-(トリメトキシシラニル)-1,3-ジメチルイミダゾリジン、ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-ジメトキシシラン等のWO2008/013090号に記載の複数の置換アミノ基が結合したアルコキシシラン化合物；1,4-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ピペラジン、1,4-ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ピペラジン等のWO2011/040312に記載の含窒素複素環が結合したアルコキシシラン化合物；3-[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、3-[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、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、2,2-ジエトキシ-1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン等のWO2011/129425に記載のアザシラン基が結合したアルコキ

シラン化合物等が例示される。

重合体活性末端と結合して重合体の末端に水酸基を形成する化合物としては、特に限定されないが、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のエポキシ化合物；ベンゾフェノン等のケトン化合物等が例示される。

[0160]〔主鎖変性工程〕

主鎖変性工程は、上記の末端が変性された変性共役ジエン系重合体の主鎖のビニル基と、アミノ基、アルコキシシリル基、水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する珪素化合物、又はアミノ基、アルコキシシリル基、又は水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を形成する珪素化合物とをヒドロシリル化反応させることにより、主鎖を変性する工程である。この工程は、重合開始剤を用いる場合も、前記多官能開始剤を用いる場合も同様である。

ヒドロシリル化反応は、有機溶剤溶液中又は重合体のまま（溶剤なしの状態）で、混練機中で、行なうことができる。具体的には、前記官能基を有するヒドロシラン化合物等の珪素化合物を触媒存在下に反応させ、共役ジエン系共重合体の主鎖のビニル基の変性を行なうことができる。溶液重合における重合工程後に、さらに上述のように重合体の末端部を変性した重合体溶液をそのまま用いることが好ましい。

[0161] 上記珪素化合物としては、特に限定されず、具体的にはヒドロシラン化合物を挙げることができる。このようなヒドロシラン化合物としては、特に限定されず、具体的にはアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有するヒドロシラン化合物であればいずれでもよい。その中でも、好ましくは、一般式  $\text{HSiR}'_3\text{X}_n$ 、（ $\text{R}'$  は特に限定されないが、炭素数1～20の炭化水素基を表し、 $\text{X}$ はアミノ基、アルコキシ基、水酸基又はアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭化水素又はオルガノシラン化合物基を表し、 $n$ は1～3である。）であらわされるヒドロシラン化合物が挙げられる。より好ましくは $n$ が1であり、また、好ましくは $\text{R}'$

' が炭素数 1 ~ 3 の炭化水素を表す。ヒドロシラン化合物がこのような構成を有している場合、ヒドロシリル化反応の収率が高い。

また、ヒドロシラン化反応の後に加水分解等を行うことで、上記の官能基を形成する珪素化合物であってもよい。このような珪素化合物としては、特に限定されず、具体的には加水分解等を行うことで、アミノ基、アルコキシシリル基、又は水酸基の少なくとも 1 種の官能基を形成する官能基を有するヒドロシラン化合物を挙げることができる。より具体的には、保護化 1 置換アミノ基、保護化 2 置換アミノ基、保護化水酸基などを有するヒドロシラン化合物を挙げることができる。

[0162] アルコキシ基を有する珪素化合物としては、特に限定されないが、具体的には、ジメチルモノメトキシシラン、ジメチルモノエトキシシラン、ジメチルモノプロポキシシラン、ジメチルモノブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジプロポキシシラン、エチルジエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン等、分子中に H-Si 基及びアルコキシシリル基を有するオルガノシロキサン化合物が挙げられる。

2 置換アミノ基を有する珪素化合物としては、特に限定されないが、具体的には、ジメチルアミノジメチルシラン、ジエチルアミノジメチルシラン、ジエチルアミノジエチルシラン、3-ジエチルアミノプロピルジメチルシラン、4-ジメチルアミノブチルジメチルシラン、6-ジエチルアミノヘキシルジメチルシランが挙げられる。

保護化 1 置換アミノ基を有する珪素化合物としては、特に限定されないが、具体的には、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノジメチルシラン、N-エチル-N-トリメチルシリルアミノジエチルシランが挙げられる。

[0163] 保護化 2 置換アミノ基を有する珪素化合物としては、特に限定されないが、具体的には、N, N-ビストリメチルシリルアミノジメチルシラン、N, N-ビストリメチルシリルアミノジエチルシランが挙げられる。

[0164] 水酸基を有する珪素化合物としては、特に限定されないが、具体的には、

ジメチルヒドロキシシラン、ジエチルヒドロキシシラン、ジブチルヒドロキシシランが挙げられる。

[0165] 加水分解により水酸基を形成する珪素化合物としては、特に限定されないが、具体的には、ジメチルモノメトキシシラン、ジメチルモノエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどのアルコキシシラン化合物；ジメチルグリシジルシラン、ジエチルグリシジルシランなどのエポキシ基を有するシラン化合物が挙げられる。

[0166] 変性共役ジエン系共重合体の主鎖のビニル基を変性する際、反応するヒドロシラン化合物の量は、目的に応じて任意であるが、好ましくは共重合体の主鎖1モルに対し1～10モルである。主鎖1モルに対して1～10モルを変性することにより、後述するように、変性ジエン系共重合体と、シリカとを混合してゴム組成物を得る際、良好な親和性が得られ、加工性に優れたものとなる。より好ましくは、主鎖1モルに対し、2～5モルである。

[0167] ヒドロシリル化反応を行う際には、所定の触媒を用いてもよい。触媒としては、特に制限されないが、例えば、白金又は白金含有触媒が主に用いられる。好ましくは、均一系白金触媒が好適に用いられ、例えば、塩化白金酸溶液（すなわちSpeier触媒）、Pt<sub>2</sub>（ジビニルテトラメチルジシロキサン）<sub>3</sub>溶液（すなわちKarstedt触媒）、ジクロロ（η<sup>4</sup>-シクロ-1,5-ジエン）Pt（I）等がある。反応に使う白金触媒の量は、好ましくはヒドロシラン化合物当たり0.01～10mmol/mol、より好ましくは0.1～1mmol/molである。

[0168] そのほか、ヒドロシリル化反応を行う際に用いる触媒としては、例えば、Ti、Zr、Hf、Ni、Co、Ru、Rhのうちいずれかを含むメタロセン化合物が挙げられ、特にチタノセン化合物と有機リチウム又は有機アルミニウムとの反応物が好適である。

[0169] ヒドロシリル化反応は好ましくは20～150℃の範囲で行い、より好ましくは50～120℃の範囲で行う。この範囲では適度な反応時間で実施可能であり、ゲル化などの副反応が少なく、実用的である。なお、重合溶液を

そのまま用い、末端変性反応に続いてヒドロシリル化反応を行う場合は、重合温度と同じ温度で行うことができる。溶液状態では、反応時間は10分～5時間が好ましく、より好ましくは30分～2時間の範囲である。

[0170] 本発明の変性共役ジエン系共重合体の重量平均分子量（ポリスチレン換算）は、加工性や物性を考慮して10万～200万が好ましく、15万～100万がより好ましい。重量平均分子量は、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを用いたGPCを使用してクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用した検量線により求めることができる。

[0171] 本発明の変性共役ジエン系共重合体の構造単位の組成に関して、芳香族ビニル化合物（C）を使用しない場合は、多官能ビニル芳香族共重合体（A）と共役ジエン化合物（B）との割合は、下記の範囲とすることが好ましい。

前記式（2）及び／又は式（3）で表されるシラン系官能基からなる構造単位（c）を有する変性ビニル芳香族系共重合体（A）に由来する構造単位（A1）は、0.001～6重量%であり、好ましくは0.001～5重量%、より好ましくは0.005～5重量%、更に好ましくは0.01～5重量%、最適には0.001～1重量%である。共役ジエン化合物（B）に由来する構造単位（B1）は、29～99.999重量%であり、好ましくは80～99.999重量%であり、より好ましくは90～99.995重量%、更に好ましくは95～99.99重量%である。

[0172] 芳香族ビニル化合物（C）を使用する場合は、上記割合は下記の範囲とすることが好ましい。構造単位（A1）は、上記と同様の範囲であり、構造単位（B1）は30～97.999重量%、好ましくは45～94.995重量%であり、更に好ましくは55～89.99重量%である。芳香族ビニル化合物（C）に由来する構造単位（C1）は、2～50重量%、好ましくは5～45重量%であり、更に好ましくは10～40重量%である。

[0173] また、変性共役ジエン系共重合体のマイクロ構造（シス、トランス、ビニル結合量）は極性化合物等の使用により任意に変えることができるが、末端が変性される前の状態において、共役ジエン単位中に占めるビニル結合（1，

2-結合)の含有量は、10~80モル%が好ましい。本発明の変性共役ジエン系共重合体を後述するゴム組成物とし、更にこれを架橋させて、自動車タイヤとして使用する場合、転がり抵抗性能と耐摩耗性を高度にバランスさせるには、20~75モル%が好ましく、30~75モル%がより好ましく、40~70モル%が更に好ましい。このとき、共役ジエン結合単位中に占めるシス結合とトランス結合との質量比は、シス結合/トランス結合=1/1.1~1.5が好ましい。

[0174] 上述した重合方法により得られる変性共役ジエン系共重合体の重合体溶液に、必要に応じて反応停止剤を添加してもよい。反応停止剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；ステアリン酸、ラウリン酸、オクタン酸等の有機酸；水等が使用できる。

[0175] また、変性共役ジエン系共重合体の重合反応を行った後、必要に応じて重合体に含まれる金属類を脱灰してもよい。脱灰の方法としては、例えば、水、有機酸、無機酸、過酸化水素等の酸化剤等を、重合体溶液に接触させて金属類を抽出し、その後水層を分離する方法が用いられる。

[0176] [後処理]

上述のようにして、末端変性及び主鎖変性がなされた、変性共役ジエン系重合体は、溶液として得られる場合、必要に応じて酸化防止剤、添加剤を加えた後、通常の方法で溶媒の除去、乾燥を行うことができる。これにより、後述するゴム組成物の原料とすることができる。具体的には、スチームストリッピング及び脱水乾燥による方法、ドラムドライヤー、フラッシング及びベント押し機による直脱法などである。

[0177] 酸化防止剤としては、特に限定されず、公知のものを用いることができる。酸化防止剤としては、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤等が挙げられる。具体的に例示を行うと、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。

[0178] また、必要に応じ、添加剤として、イオン性物質を除去、あるいは中和するために、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を加えたり、ステアリン酸、オレイン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、デカン酸、クエン酸、リンゴ酸等のカルボン酸、無機酸水溶液、炭酸ガス等を加えたりしてもよい。

[0179] 本発明の変性共役ジエン系共重合体は、GPC測定によって得られる微分分子量分布曲線において、全面積を100%とした場合に、最も低分子量側のピークの3倍以上の数平均分子量 ( $M_n$ ) を有する領域の面積が10%以上であることがよい。

これを、図1を参照して説明する。

図1は、GPC溶出曲線の典型例と、ピークトップ $M_p$ 及びピークトップの3倍の分子量 $3M_p$ の位置を示す。最も低分子量側のピークの数平均分子量 $M_p$ の3倍の数平均分子量 $3M_p$ 領域（図1では、 $3M_p$ より右側の領域）の面積が10面積%以上であることがよい。これは比較的高分子量成分が多いことを意味する。

[0180] 本発明の変性ビニル芳香族系共重合体（A）は、それ自体がゴム組成物の改質用として使用できる。この共重合体（A）をゴム組成物に配合することにより、ゴム組成物の加工性が良好となり、また得られるゴム組成物中の補強性充填剤の親和性が向上するため、ゴム組成物を作製する際に補強性充填剤の近傍に存在しやすくなり、その結果ゴム組成物中の補強性充填剤などの分散状態が得られる架橋物の物性向上（例えば、ドライグリップ性能、ウェットグリップ性能）のためには理想的になると推定される。また、その変性ビニル芳香族系共重合体に基づく分岐高分子型変性基が補強性充填剤の近傍に存在しやすくなる結果、耐摩耗性に優れた架橋物が得られる。

[0181] 次に、本発明の変性共役ジエン系共重合体組成物（以下、ゴム組成物ともいう。）について説明する。

上記ゴム組成物は、前記変性共役ジエン系重合体とフィラーを含有する。

本発明のゴム組成物の他の態様は、前記変性共役ジエン系重合体100質量部

に対し、補強性充填剤を0.5~200質量部含有する。

本発明のゴム組成物の他の態様は、前記変性共役ジエン系重合体を20質量部以上含む原料ゴム100質量部と、フィラー5~200質量部を含有する。

[0182] 〔原料ゴム〕

原料ゴム100質量部中の変性共役ジエン系重合体含有量は、20質量部以上であり、好ましくは40質量部以上、より好ましくは50質量部以上、さらに好ましくは60質量部以上である。20質量部以上であると、本発明の目的とする分散性が優れ、本実施形態のゴム組成物を加硫化組成物とした場合、引っ張り特性、粘弾性特性などの性能が優れ、タイヤ用の材料として用いた場合、優れた燃費性能、グリップ性能、耐摩耗性、剛性が得られる。また、変性共役ジエン系重合体の含有量は、好ましくは90質量部以下、より好ましくは80質量部以下である。90質量部以下とすることにより、本発明の未加硫の変性共役ジエン系共重合体組成物のムーニー粘度を下げ加工性が向上する。

[0183] 変性ブタジエン系重合体以外の原料ゴムとしては、特に限定されず、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、その他の共役ジエン系共重合体又はその水素添加物、非ジエン系重合体、天然ゴム等が挙げられる。

[0184] 共役ジエン系重合体又はその水素添加物の具体例としては、特に制限されず、例えば、ブタジエンゴム又はその水素添加物、イソプレンゴム又はその水素添加物等が挙げられる。

[0185] 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の具体例としては、特に制限されず、例えば、スチレン-ブタジエン共重合ゴム又はその水素添加物が挙げられる。

[0186] 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

水素添加物の具体例としては、特に制限されず、例えば、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が挙げられる。

[0187] その他の共役ジエン系共重合体又はその水素添加物の具体例としては、特に制限されず、例えば、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等が挙げられる。

[0188] また、非ジエン系重合体としては、特に制限されず、例えば、エチレンープロピレンゴム、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、エチレンーブテンゴム、エチレンーヘキセンゴム、エチレンーオクテンゴ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、シリコンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 $\alpha$ 、 $\beta$ -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、ウレタンゴム、多硫化ゴム等が挙げられる。

[0189] 本発明において、変性共役ジエン系重合体の変性スチレンーブタジエンゴムである場合は他のゴムとしてはポリブタジエンが好ましい。また、変性ブタジエン系重合体の変性ポリブタジエンである場合は他のゴムとしては天然ゴム又はポリイソプレンゴムが好ましい。

[0190] 上述した各種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、2,000~2,000,000であることが好ましく、5,000~1,500,000であることがより好ましい。また、低分子量の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。ここでいう重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定によって得られるポリスチレン換算の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）である。

[0191] 原料ゴムに対してフィラーの使用量は、フィラーを多く用いると、硬さ、モジュラスが上昇し、用途に応じ所望の物性となるように調整される。この範囲内であればフィラーの分散が良く加工性が良い。タイヤ用途では好ましくは、フィラーは5~150質量部であり、履物用途では、好ましくは30

～200質量部である。本実施形態の範囲では、柔らかいものから硬いものまで広く対応可能である。

[0192] [補強性充填剤]

本発明の他の態様としてのゴム組成物では、前記変性共役ジエン系重合体100質量部に対し、好ましくは上記原料ゴム100質量部に対して、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンブラックからなる群より選ばれる少なくとも1種の補強性充填剤を0.5～200質量部含む。

[0193] ゴム組成物に含有されるシリカ系無機充填剤としては、 $\text{SiO}_2$ 又はケイ酸塩を構成単位の主成分とする固体粒子を使用することが好ましい。ここで、主成分とは、全体の50質量%以上を占める成分を意味し、好ましくは70質量%以上を占める成分であり、より好ましくは90質量%以上を占める成分である。

[0194] シリカ系無機充填剤の具体例としては、シリカ、クレイ、タルク、マイカ、珪藻土、ウォラスナイト、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等が挙げられる。シリカ系無機充填剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。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使用できる。これらの中で、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。

[0195] シリカとしては、乾式シリカ、湿式シリカ、合成ケイ酸塩シリカ等が使用できるが、それらの中でも、破壊特性の改良とウェットスキッド抵抗性能との両立がより優れている点から、湿式シリカが好ましい。

[0196] 本発明のゴム組成物では、さらに他の補強性充填剤を併用して用いることができる。本発明の変性共役ジエン系共重合体の種々の官能基の組み合わせ効果により、シリカ及び他の補強性充填剤双方の分散が良くなって、すぐれた補強効果が得られる。

[0197] 上記補強性充填剤として用いられるシリカとしては、BET比表面積が50～500 $\text{m}^2/\text{g}$ のシリカが使用される。このようなシリカを配合すること

によって、優れた低燃費性、耐摩耗性、ウェットスキッド性能及び操縦安定性が得られる。

[0198] 本発明のゴム組成物においては、シリカの分散性が良好なため、高い比表面積のシリカすなわち微粒径シリカを用いてもよく分散させることが可能である。

[0199] シリカ系無機充填剤は、微粒径シリカであることができ、微粒径シリカとしては、C T A B比表面積が $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、B E T比表面積が $185\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカを含有することができる。このような微粒径シリカを配合することによって、優れた低燃費性、耐摩耗性、ウェットスキッド性能及び操縦安定性のゴム組成物が得られる。

[0200] 微粒径シリカのC T A B（セチルトリメチルアンモニウムブロミド）比表面積は、特に制限されず、好ましくは $190\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $195\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $197\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。C T A B比表面積が $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると耐摩耗性が優れるゴム組成物が得られる。この比表面積の上限は、特に制限されず、好ましくは $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。C T A B比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、加工性が優れるゴム組成物が得られる。より好ましくはC T A B比表面積が $190\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ である。なお、C T A B比表面積は、A S T M D 3 7 6 5 - 9 2 に準拠して測定される。

[0201] 微粒径シリカのB E T比表面積は、特に制限されず、好ましくは $190\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $195\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $210\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。B E T比表面積が $185\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、耐摩耗性が優れるゴム組成物が得られる。B E T比表面積の上限は、特に制限されず、好ましくは $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $260\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。B E T比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、加工性が優れる変性共役ジエン系共重合体組成物が得られる。なお、シリカのB E T比表面積は、A S T M D 3 0 3 7 - 8 1 に準じて測定される。

- 。
- [0202] 微粒径シリカのアグリゲートサイズは、特に制限されず、30 nm以上とすることができ、好ましくは35 nm以上、より好ましくは40 nm以上、さらに好ましくは45 nm以上、さらにより好ましくは50 nm以上、よりさらに好ましくは55 nm以上である。また、該アグリゲートサイズは、特に制限されず、好ましくは100 nm以下、より好ましくは80 nm以下、さらに好ましくは70 nm以下、特に好ましくは65 nm以下である。このようなアグリゲートサイズを有することにより、良好な分散性を有しながら、優れた補強性、低燃費性、耐摩耗性、ウェットスキッド性能及び操縦安定性を与えることができる。アグリゲートサイズは、凝集体径又は最大頻度ストークス相当径とも呼ばれているものであり、複数の一次粒子が連なって構成されるシリカの凝集体を一つの粒子と見なした場合の粒子径に相当するものである。アグリゲートサイズは、例えば、B I - X D C (Brookhaven Instruments Corporation製)等のディスク遠心沈降式粒度分布測定装置を用いて測定できる。具体的には特開2011-132307号工法に記載されている方法により測定できる。
- [0203] 微粒径シリカの平均一次粒子径は、特に制限されず、好ましくは25 nm以下、より好ましくは22 nm以下、さらに好ましくは17 nm以下、特に好ましくは14 nm以下である。該平均一次粒子径の下限は特に限定されないが、好ましくは3 nm以上、より好ましくは5 nm以上、さらに好ましくは7 nm以上である。この範囲であると、分散性と補強性に優れる。なお、微粒径シリカの平均一次粒子径は、透過型又は走査型電子顕微鏡により観察し、視野内に観察されたシリカの一次粒子を400個以上測定し、その平均により求めることができる。
- [0204] 本発明のゴム組成物における、上記微粒径シリカの配合量は、特に制限されず、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは15質量部以上、さらに好ましくは20質量部以上、さらにより好ましくは25質量部以上、よりさらに好ましくは30質量部以上である。5質

量部以上であれば、上記微粒子シリカを配合した効果が十分に得られる。微粒径シリカの配合量の上限は、200質量部以下、好ましくは100質量部以下、より好ましくは80質量部以下、さらに好ましくは60質量部以下、さらにより好ましくは55質量部以下である。200質量部以下であれば、実質上良好な加工性が得られる。

[0205] 本発明のゴム組成物は、好ましくは、さらに補強性充填剤としてBET比表面積 $185\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のシリカ又はカーボンブラックを5～100質量部含むことがよい。

[0206] 更に、補強性充填剤としてBET法窒素吸着比表面積(N<sub>2</sub>S<sub>A</sub>)が $185\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のシリカが好ましく用いられ、さらに好ましくは $150\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のシリカが用いられ、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が用いられる。この範囲において補強性と分散性のバランスが良い。また、用途に応じて、好適な粒径のものが用いられる。

[0207] カーボンブラックとしては、ASTMによるゴム用カーボンブラックの分類からN110、N220、N330、N339、N550、N660等があり、用途に応じて選択される。カーボンブラックを併用することにより、補強性を高めることができるとともに、タイヤトレッド用途に用いた場合においてドライグリップ性能を向上させることができる。カーボンブラックはBET法窒素吸着比表面積(N<sub>2</sub>S<sub>A</sub>)が、好ましくは $185\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のものが用いられ、好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $50\sim 130\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。この範囲において補強性と分散性のバランスが良い。タイヤトレッド用途に用いた場合においてさらに好ましくはN220、N330、N339である。

[0208] 補強性充填剤としては、上述したシリカなどの他、さらに他の補強性充填剤を用いることができる。他の補強性充填剤としては、特に制限されないが、補強性充填剤としての金属酸化物は、化学式 $\text{M}\times\text{O}\text{y}$  (Mは金属原子を表し、x、yは各々1～6の整数を表す。)を有する成分を主成分とする固体粒子であることが好ましい。ここで、主成分とは、全体の50質量%以上を

占める成分を意味し、好ましくは70質量%以上を占める成分であり、より好ましくは90質量%以上を占める成分である。

金属酸化物としては、例えば、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等を用いることができる。

[0209] 補強性充填剤としての金属水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム等が挙げられる。

[0210] 上記のその他の補強性充填剤としての金属酸化物や金属水酸化物は、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。また、これら以外の無機充填剤との混合物も使用できる。

[0211] また、本発明のゴム組成物においては、シランカップリング剤を用いてもよい。シランカップリング剤としては、特に制限されないが、例えば、分子中にシリカ親和部とポリマー親和部の両方を有する化合物であり、例えば、スルフィド系化合物、メルカプト系化合物、ビニル系化合物、アミノ系化合物、グリシドキシ系化合物、ニトロ系化合物、クロロ系化合物等が挙げられる。

[0212] スルフィド系化合物としては、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(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、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-トリメ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(3-トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、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-トリメ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ー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チアゾー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、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0213] メルカプト系化合物としては、例えば、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などが挙げられる。

ビニル系化合物としては、例えばビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどが挙げられる。

アミノ系化合物としては、例えば、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0214] グリシドキシ系化合物としては、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

ニトロ系化合物としては、例えば、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0215] クロロ系化合物としては、例えば、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

その他の化合物としては、例えば、オクチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0216] これらシランカップリング剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらシランカップリング剤の中でも、補強効果が大きい観点から、スルフィド系化合物及びメルカプト系化合物等の硫黄を含有するシ

ランカップリング剤が好ましく、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランがより好ましい。

[0217] シランカップリング剤の配合量は、シリカ100質量部に対し、1~20質量部、好ましくは2~15質量部である。シランカップリング剤をこの範囲で配合すると、シリカの分散性がより改善され、加工性が良くなり、さらに耐摩耗性が向上する等加硫ゴムの性能が改良される。

[0218] また、本発明のゴム組成物において、可塑剤を用いることにより、硬さ、モジュラスの調整は可能である。可塑剤としては、特に制限されないが、例えば、上記の伸展油と同様のオイルが使用可能であり、そのほかに、種々の天然物オイル、合成オイル、低分子量重合体等を用いることができる。また、公知の加工助剤を用いることができる。

[0219] （架橋剤）

本発明のゴム組成物は、架橋剤、配合剤等を加えて、架橋処理をさらに施したゴム組成物としてもよい。このような架橋剤としては、特に制限されないが、例えば、硫黄系加硫剤、有機過酸化物等が用いられる。

[0220] 硫黄系加硫剤としては、特に制限されないが、例えば、硫黄、モルホリンジスルフィド等が用いられ、有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等が用いられる。

[0221] また、必要に応じて加硫促進剤を配合してもよく、加硫促進剤としては、特に制限されないが、例えば、スルフェンアミド系、チアゾール系、チウラム系、チオウレア系、グアジニン系、ジチオカルバミン酸系、アルデヒド-アミン系又はアルデヒド-アンモニア系、イミダゾリン系、もしくは、キサンテート系加硫促進剤のうち少なくとも1つを含有するものを使用することができる。

[0222] さらに、必要に応じて加硫助剤を配合してもよく、加硫助剤としては、特

に制限されないが、例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸等を使用することができる。またさらに、老化防止剤を用いることができる。

[0223] 本発明の変性共役ジエン系共重合体組成物は、上記各成分を混合することにより製造することができる。

[0224] 変性共役ジエン系共重合体と、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンブラックからなる群より選ばれる少なくとも1種の補強性充填剤、及び、所望によりシランカップリング剤とを混合する方法については、特に限定されるものではない。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等が挙げられる。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、ゴム成分と各種配合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。

[0225] 本発明において、充填材表面へのポリマー濃縮能の程度については、変性共役ジエン系重合体の25℃におけるバウンドラバー量で表すことができる。上述した混練終了後のゴム組成物中のバウンドラバー量は、耐摩耗性及び破壊強度の改善の観点から、15質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましい。

[0226] 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、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、硫黄化合物が使用できる。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。

[0227] 加硫剤の使用量は、特に限定されないが、共役ジエン系共重合体100質量部に対し、0.01~20質量部であることが好ましく、0.1~15質量部がより好ましい。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、例えば、120℃~200℃であることが好ましく、140℃~1

80℃がより好ましい。

- [0228] 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、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等の加硫促進剤が挙げられる。加硫助剤としては、亜鉛華、ステアリン酸等を使用できる。
- [0229] 加硫促進剤の使用量は、特に限定されないが、共役ジエン系共重合体100質量部に対し、0.01～20質量部であることが好ましく、0.1～15質量部がより好ましい。
- [0230] 本発明のゴム組成物には、加工性の改良を図るために、ゴム用軟化剤を配合してもよい。ゴム用軟化剤としては、鉱物油、液状若しくは低分子量の合成軟化剤が好適である。
- [0231] ゴムの軟化、増容、加工性の改良を図るために使用され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30～45%のものがナフテン系、芳香族炭素数が30%を超えるものが芳香族系と呼ばれている。本実施の形態において用いるゴム用軟化剤としては、ナフテン系及び／又はパラフィン系のものが好ましい。
- [0232] ゴム用軟化剤の配合量は、特に限定されないが、共役ジエン系共重合体100質量部に対し、10～80質量部であることが好ましく、20～50質量部がより好ましい。
- [0233] ゴム組成物には、本実施の形態の目的を損なわない範囲内で、上述した以外の軟化剤や充填剤、更に耐熱安定剤、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。充填剤としては、具体的には炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム等が挙げられる。

目的とする製品の硬さや流動性を調節するために、必要に応じて配合する

軟化剤としては、例えば、流動パラフィン、ヒマシ油、アマニ油等が挙げられる。耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、滑剤としては、公知の材料を適用できる。

[0234] 本発明の架橋ゴムは、本発明の架橋剤を配合したゴム組成物を架橋処理することにより得ることができる。

[0235] 本発明のタイヤ部材は、ゴム架橋物から得られる。例えば、タイヤは、上記のゴム組成物をタイヤの形状（具体的には、トレッドの形状）に応じて押し出し加工し、成形し、これを加硫機中で加熱加圧することによって、トレッドを製造し、このトレッドと他の部品を組み立てることにより、目的とするタイヤを製造することができる。

[0236] 本発明のゴム組成物は、ゴム架橋物とした場合、機械的強度および耐摩耗性に優れる。そのため、上述の通り、低燃費タイヤ、大型タイヤ、高性能タイヤなどのタイヤのトレッドや、サイドウォール部材等のタイヤ部材に好適に適用できる。また、前記タイヤ部材の他にも、ゴムベルト、ゴムホース、履物用材料等にも好適に使用できる。

## 実施例

[0237] 以下、本発明について実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各例中の部は特に記載がない場合いずれも重量部であり、各物性の評価は以下に示す方法によって行った。

[0238] 1) 分子量及び分子量分布

分子量及び分子量分布測定は、GPC（東ソー製、HLC-8220GPC）を使用し、溶媒にテトラヒドロフラン（THF）、流量1.0ml/min、カラム温度38℃、単分散ポリスチレンによる検量線を用いて行った。

[0239] 2) 多官能ビニル芳香族共重合体の構造

日本電子製JNM-LA600型核磁気共鳴分光装置を用い、 $^{13}\text{C}$ -NMR及び $^1\text{H}$ -NMR分析により決定した。溶媒としてクロロホルム- $d_1$ を使用し、テトラメチルシランの共鳴線を内部標準として使用した。

## [0240] 3) ムーニー粘度 (ML (1+4) 100°C)

JIS K6300-1に従って、L形ローター、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100°Cで求めた。

## [0241] 4) Haze

共重合体 0.5gをトルエン 100gに溶解させたサンプルを石英セルに入れ、そのHaze(濁り度)を、トルエンを基準サンプルとして、積分球式光線透過率測定装置(日本電色社製、SZ-Σ90)を用いHaze値を測定した。

## [0242] 5) ガラス転移温度(Tg)

乾燥後の厚さが20μmになるように、ガラス基板に多官能ビニル芳香族共重合体をトルエンに溶解させた溶液を均一に塗布し、ホットプレートを用いて90分で30分間加熱し、乾燥させた。ガラス基板とともに得られた樹脂膜はTMA(熱機械分析装置)にセットし、窒素気流下、昇温速度10°C/分で220°Cまで昇温し、更に220°Cで20分間加熱処理することにより残存する溶媒を除去するとともに多官能ビニル芳香族共重合体を硬化させた。ガラス基板を室温まで放冷した後、TMA測定装置中の試料に分析用プローブを接触させ、窒素気流下、昇温速度10°C/分で30°Cから360°Cまでスキャン測定を行い、接線法で軟化温度を求めた。

## [0243] 6) 溶剤可溶性

共重合体が、トルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン、ジクロロメタン、およびクロロホルムに可溶で、前記各溶媒100gに対し、共重合体が100g以上溶解し、ゲルの生成は認められなかった場合を、溶剤可溶性○とした。

## [0244] 7) 共役ジエン系共重合体の共役ジエン単位のビニル結合の含有量

試料を二硫化炭素溶液とし、溶液セルを用いて、赤外線スペクトルを600~1000cm<sup>-1</sup>の範囲で測定し、所定の波数における吸光度によりハンブトン(スチレン-ブタジエン共重合体)の方法の計算式に従いビニル結合量を求めた。装置は、パーキンエルマー社製のSpectrum100を用い

た。

[0245] 8) バウンドラバー量 (%)

変性共役ジエン系重合体100質量部と湿式シリカ（BET法比表面積：205±10m<sup>2</sup>/g、東ソウ・シリカ株式会社製、商品名「ニプシルAQ」）60質量部とを混練室内容積2リットルの密閉式混練装置を使用して、{（混練されているゴム組成物の体積/混練室内容積）×100}が60%にて混練りし、最高混練温度160℃に達した時点で、当該ゴム混練り物を排出して、バウンドラバー量測定用ゴム組成物Mを得る。

このゴム組成物M0.2gを1mm角に裁断して質量を測定した後、トルエン25mL中に加えて、25℃にて48時間放置した後、ADVANTEC社製ガラス繊維フィルターでろ過し、トルエン不溶分を分離した後、分離したトルエン不溶分を25℃にて真空乾燥した後秤量し、下記式によりバウンドラバー量を求める。

バウンドラバー量 (%) = { (トルエン不溶分の質量 - ゴム組成物M中の湿式シリカの質量) / (ゴム組成物Mの質量 - ゴム組成物M中の湿式シリカの質量) } × 100

なお、シリカのBET法比表面積は、ISO 5794/1に準拠して測定する。

[0246] 9) 引張強度

JIS K6251の引張試験法により300%モジュラスを測定し、実施例7で得られた架橋ゴムの測定値を100として、指数化した。指数値が大きいほど引張り強度に優れることを示す。

[0247] 10) 耐摩耗性

JIS K6264に準拠したランボーン型摩耗試験機を使用した方法を用い、スリップ率が30%の摩耗量を測定し、実施例10で得られた架橋ゴムの測定値を100として、指数化した。指数値が大きいほど耐摩耗性は良好である。

[0248] 実施例で使用した原料またはその略号は次のとおり。

DVB-630 ; ジビニルベンゼン成分 (DVB) とエチルビニルベンゼン成分 (EVB) の混合物、DVBとEVBは (m-体とp-体の混合物) ; DVB含有率63.0wt%、日鉄ケミカル&マテリアル製)

BHT ; 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール

BTESPA ; ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) メチルアミン

[0249] 合成例1

DVB-630 31.00g (DVB 0.150モル、EVB 0.088モル)、スチレン 65.72g (0.631モル)、ジイソブチレン 70.80g (0.631モル)、酢酸n-プロピル 60ミリモル (6.90mL)、トルエン 48.55g (0.527モル) を500mLの反応器内に投入し、70℃で、15.2ミリモルの三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 (1.91mL) を添加し、2.0時間反応させた。重合溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で停止させた後、純水で3回油層を洗浄し、60℃で減圧脱揮し、共重合体を回収し、多官能ビニル芳香族共重合体 (共重合体A-1) 60.6gを得た。

[0250] 共重合体A-1のMnは941、Mwは2850、Mw/Mnは3.03であった。また、DVB由来の構造単位を19.0モル% (21.8wt%)、EVB由来の構造単位を8.3モル% (9.6wt%)、スチレンに由来する構造単位を48.6モル% (44.6wt%)、及びジイソブチレンに由来する構造単位を24.2モル% (24.0wt%) 含有していた。前記架橋構造単位 (a1) は4.6モル% (5.2wt%) であり、架橋度 (a1/a) は0.24であった。また、残存ビニル基を持つ構造単位 (a2) は、14.4モル% (16.5wt%) であり、構造単位 (a)、(b)、及び、(c) の総和に対する構造単位 (a2) のモル分率は、0.144であった。

また、硬化物のTgは167℃で、軟化温度は280℃以上であった。350℃における重量減少は1.41wt%であった。

また多官能ビニル芳香族共重合体 (A-1) 0.5gをトルエン100gに溶解させたサンプルを石英セルに入れ、そのHaze (濁り度) を、トルエ

ンを基準サンプルとして、積分球式光線透過率測定装置を用い測定したときのHaze値は、0.02であった。

#### [0251] 実施例 1

上記共重合体 A-1 50.0 g、エチルシクロヘキサン 50.0 g を 300 mL の三口フラスコに仕込み、60°C で 3 時間攪拌をしながら窒素脱気をした。t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート 0.032 g と (3-メルカプトプロピル) トリメトキシシラン (MPTMS) 30.6 g を添加し、90°C で 8 時間反応させて、変性ビニル芳香族系共重合体 (共重合体 A-2) を固形分換算で 80.6 g 得た。

#### [0252] 実施例 2

窒素置換されたオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 200 g、2,2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン 6.2 mg (0.032 mmol) を含むシクロヘキサン溶液 5 g を装入し、50°C において、n-ブチルリチウムを純分として 10 mg (0.16 mmol) を含むシクロヘキサン溶液 5 g を添加した後、予め不純物を除去したスチレン 10 g、1,3-ブタジエン 40 g を添加して重合を開始した。重合熱により反応溶液の温度が上昇し、最高温度は 81°C に達した。

重合反応終了後、反応器に変性剤として実施例 1 で得られた共重合体 A-2 0.031 g を含むシクロヘキサン溶液 5 g を添加し、変性反応を実施した、50°C の温度条件で 30 分間の変性反応を実施して重合体溶液を得た。

さらに B T E S P A を 0.08 mmol 添加して 30 分間変性反応させ、変性共役ジエン系共重合体含有ポリマー溶液を得た。

得られた重合溶液に、酸化防止剤として 2,6-ジ-tert-4-ヒドロキシトルエンを 0.045 g 添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、真空乾燥を経て、変性共役ジエン系共重合体 (共重合体 A-3) を得た。

#### [0253] 合成例 2

DVB-630 46.49 g (DVB 0.225モル、EVB 0.132モル)、スチレン 53.33 g (0.512モル)、ジイソブチレン 70.80 g (0.631モル)、酢酸n-プロピル 60ミリモル (6.90 mL)、トルエン 48.55 g (0.527モル) を500 mLの反応器内に投入し、70°Cで、10.0ミリモルの三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 (1.26 mL) を添加し、2.0時間反応させた。重合溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で停止させた後、純水で3回油層を洗浄し、60°Cで減圧脱揮し、共重合体を回収し、多官能ビニル芳香族共重合体 (共重合体B-1) 66.4 gを得た。

[0254] 共重合体B-1のMnは1240、Mwは4980、Mw/Mnは4.02であった。また、DVB由来の構造単位を28.2モル% (31.5wt%)、EVB由来の構造単位を12.2モル% (13.8wt%)、スチレンに由来する構造単位を37.6モル% (33.6wt%)、及びジイソブチレンに由来する構造単位を22.0モル% (21.1wt%) 含有していた。また、架橋構造単位 (a1) は7.6モル% (8.5wt%) で、架橋度は0.27であった。また、構造単位 (a2) は、20.6モル% (23.0wt%) で、構造単位 (a2) のモル分率は、0.206であった。

また、硬化物のTgは176°Cであり、軟化温度は280°C以上であり、350°Cにおける重量減少は1.32wt%であった。また、上記Haze値は、0.03であった。

[0255] 実施例3

合成例2で得た共重合体B-1 50.0 g、エチルシクロヘキサン 50.0 gを300 mLの三口フラスコに仕込み、60°Cで3時間攪拌をしながら窒素脱気をした。t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート 0.036 gと (3-メルカプトプロピル) トリメトキシシラン 34.5 gを添加し、90°Cで8時間反応させて、変性ビニル芳香族系共重合体 (共重合体B-2) を固形分換算で84.5 g得た。

[0256] 実施例4

窒素置換されたオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン200g、2,2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン6.2mg(0.032mmol)を含むシクロヘキサン溶液5gを装入し、50℃において、n-ブチルリチウムを純分として10mg(0.16mmol)を含むシクロヘキサン溶液5gを添加した後、予め不純物を除去したスチレン10g、1,3-ブタジエン40gを添加して重合を開始した。重合熱により反応溶液の温度が上昇し、最高温度は81℃に達した。重合反応終了後、反応器に変性剤として実施例3で得られた共重合体B-2 0.027gを含むシクロヘキサン溶液5gを添加し、変性反応を実施した、50℃の温度条件で30分間の変性反応を実施して重合体溶液を得た。

さらにBTESPAを0.08mmol添加して30分間変性反応させ、変性共役ジエン系共重合体含有ポリマー溶液を得た。

得られた重合溶液に、酸化防止剤として2,6-ジ-tert-4-ヒドロキシトルエンを0.045g添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、真空乾燥を経て、変性共役ジエン系共重合体(共重合体B-3)を得た。

#### [0257] 合成例3

DVB-630 62.00g(DVB 0.300mol、EVB 0.176mol)、スチレン 40.92g(0.393mol)、ジイソブチレン 70.80g(0.631mol)、酢酸n-プロピル 60ミリモル(6.90mL)、トルエン 48.55g(0.527mol)を500mLの反応器内に投入し、70℃で、8.2ミリモルの三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体(1.03mL)を添加し、1.5時間反応させた。重合溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で停止させた後、純水で3回油層を洗浄し、60℃で減圧脱揮し、共重合体を回収し、多官能ビニル芳香族共重合体(共重合体C-1) 56.3gを得た。

[0258] 得られた共重合体C-1のMnは1430、Mwは5490、Mw/Mnは3.84であった。また、DVB由来の構造単位を39.4モル%(42.6

w t % )、EVB由来の構造単位を15.9モル%(17.4 w t %)、スチレンに由来する構造単位を25.7モル%(22.2 w t %)、及び、ジイソブチレンに由来する構造単位を19.1モル%(17.8 w t %)含有していた。架橋構造単位(a1)は11.4モル%(12.3 w t %)であり、架橋度は0.29であった。また、構造単位(a2)は、28.0モル%(30.2 w t %)であり、そのモル分率は、0.280であった。

また、硬化物のT<sub>g</sub>は183℃であり、軟化温度は280℃以上であった。350℃における重量減少は1.28 w t %であった。また、Haze値は、0.05であった。

#### [0259] 実施例5

合成例3で得た共重合体C-1 50.0 g、エチルシクロヘキサン 50.0 gを300 mLの三口フラスコに仕込み、60℃で3時間攪拌をしながら窒素脱気をした。t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート 0.044 gと(3-メルカプトプロピル)トリメトキシシラン(MPTMC) 42.3 gを添加し、90℃で8時間反応させて、変性ビニル芳香族系共重合体(共重合体C-2)を固形分換算で92.3 g得た。

#### [0260] 実施例6

窒素置換されたオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン200 g、2,2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン6.2 mg(0.032 mmol)を含むシクロヘキサン溶液5 gを装入し、50℃において、n-ブチルリチウムを純分として10 mg(0.16 mmol)を含むシクロヘキサン溶液5 gを添加した後、予め不純物を除去したスチレン10 g、1,3-ブタジエン40 gを添加して重合を開始した。重合熱により反応溶液の温度が上昇し、最高温度は81℃に達した。重合反応終了後、反応器に変性剤として実施例5で得られた共重合体C-2 0.023 gを含むシクロヘキサン溶液5 gを添加し、変性反応を実施した、50℃の温度条件で30分間の変性反応を実施して重合体溶液を得た。

さらにBTESPAを0.08 mmol添加して30分間変性反応させ、

変性共役ジエン系共重合体含有ポリマー溶液を得た。

得られた重合溶液に、酸化防止剤として2, 6-ジ-tert-4-ヒドロキシトルエンを0.045 g 添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、真空乾燥を経て、変性共役ジエン系共重合体（共重合体C-3）を得た。

#### [0261] 比較例 1

窒素置換されたオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン200 g、2, 2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン6.2 mg (0.032 mmol) を含むシクロヘキサン溶液5 g を装入し、50℃において、n-ブチルリチウムを純分として10 mg (0.16 mmol) を含むシクロヘキサン溶液5 g を添加した後、予め不純物を除去したスチレン10 g、1, 3-ブタジエン40 g を添加して重合を開始した。重合熱により反応溶液の温度が上昇し、最高温度は81℃に達した。重合反応終了後、反応器に分岐剤として合成例3で得られた共重合体(C-1) 0.021 g を含むシクロヘキサン溶液5 g を添加し、分岐反応を実施した、50℃の温度条件で30分間の変性反応を実施して重合体溶液を得た。

さらにBTESPAを0.16 mmol 添加して30分間変性反応させ、変性共役ジエン系共重合体含有ポリマー溶液を得た。

得られた重合溶液に、酸化防止剤として2, 6-ジ-tert-4-ヒドロキシトルエンを0.045 g 添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、真空乾燥を経て、変性共役ジエン系共重合体（共重合体D-3）を得た。

#### [0262] 比較例 2

窒素置換されたオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン200 g、2, 2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン6.2 mg (0.032 mmol) を含むシクロヘキサン溶液5 g を装入し、50℃において、n-ブチルリチウムを純分として10 mg (0.16 mmol) を含むシクロヘキサン溶液5 g を添加した後、予め不純物を除去したスチレン10 g、1, 3-ブ

タジエン40gを添加して重合を開始した。重合熱により反応溶液の温度が上昇し、最高温度は81℃に達した。重合反応終了後、反応器に、BTESPAを0.16mmol添加して30分間変性反応させ、変性共役ジエン系共重合体含有ポリマー溶液を得た。

得られた重合溶液に、酸化防止剤として2,6-ジ-tert-4-ヒドロキシトルエンを0.045g添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、真空乾燥を経て、変性共役ジエン系共重合体E-3を得た。

各共重合体の分析結果を表1及び表2に示す。

[0263]

[表1]

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	
ビニル芳香族共重合体	A - 1	B - 1	C - 1	
Mn (g/mol)	941	1240	1430	
Mw (g/mol)	2850	4980	5490	
Mw/Mn ( - )	3.03	4.02	3.83	
ビニル当量 (g/eq.)	389	346	282	
DVB 含有量 (wt%)	21.8	31.5	42.6	
EVB 含有量 (wt%)	9.6	13.8	17.4	
スチレン含有量 (wt%)	44.6	33.6	22.2	
ジイソブチレン含有量 (wt%)	24.0	21.1	17.8	
架橋度 (a1/a) (%)	0.24	0.27	0.29	
残存ビニル分率 (a2/(a+b)) (%)	0.144	0.206	0.280	
TGA <sub>350</sub> (wt%)	1.41	1.32	1.28	
Haze ( - )	0.02	0.03	0.05	
	実施例 1	実施例 3	実施例 5	実施例 6
変性剤	MPTMS	MPTMS	MPTMC	—
変性ビニル芳香族 共重合体	A - 2	B - 2	C - 2	C - 3
Mn (g/mol)	4440	3630	3250	941
Mw (g/mol)	68300	54200	35600	2850
Mw/Mn ( - )	15.4	14.9	11.0	3.03
DVB 含有量 (wt%)	14.5	20.1	25.1	21.8
EVB 含有量 (wt%)	6.4	8.8	10.3	9.6
スチレン含有量 (wt%)	29.6	21.4	13.1	44.6
ジイソブチレン含有量 (wt%)	15.9	13.5	10.5	24.0
変性基含有量 (wt%)	33.5	36.2	41.1	0.0
Haze ( - )	0.03	0.03	0.05	0.02

[0264]

[表2]

	実施例 2	実施例 4	実施例 6	比較例 1	比較例 2
変性ビニル芳香族共重合体	A-2	B-2	C-2	A-1	—
変性剤	BTESPA	BTESPA	BTESPA	BTESPA	BTESPA
変性共役ジエン共重合体	A-3	B-3	C-3	D-3	E-3
Mw (万)	4.8	4.9	5.1	3.1	2.7
多分岐成分の面積 (%)	58.5	51.5	49.5	7.3	
3Mp以上の面積 (%)	32.1	27.3	33.7	3.1	
ビニル結合量 (%)	39	36	38	46	48
ムーニー粘度	62	61	65	51	47
Haze (-)	0.01	0.02	0.01	0.08	0.05

## [0265] 実施例7

実施例2で得た共重合体A-3（共重合体ゴム）、プロセスオイル、カーボンブラック、酸化亜鉛、ステアリン酸及び老化防止剤を配合し、ラボプラストミルを用い、155℃、60rpmで4分間混練した。

上記混練で得られた混練物に、硫黄と加硫促進剤を加え、ラボプラストミルを用い、70℃、60rpmで1分間混練し、加硫して架橋ゴムAを得た。

。

配合割合（重量部）を表3に示す。また、架橋ゴムAの物性を表4に示す。

。

## [0266] [表3]

共重合体ゴム	100.0
プロセスオイル	37.5
シリカ	65.0
カーボンブラック	5.0
酸化亜鉛	3.0
ステアリン酸	1.0
老化防止剤	1.0
硫黄	1.8
加硫促進剤	1.5

[0267] 使用した添加剤は、以下のとおり。

プロセスオイル：出光興産製 ダイナプロセスオイル AC-12

シリカ：デグサ社製、ULTRASIL VN3

カーボンブラック：新日化カーボン製 ニテロン#300

酸化亜鉛：三井金属鉱業製 亜鉛華1号

ステアリン酸：日油製

老化防止剤：大内新興化学工業製 ノクセラーNS

硫黄：鶴見化学工業製 粉末硫黄

加硫促進剤：N-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド

[0268] 実施例8～9、比較例3～4

変性共役ジエン系共重合体A-3の代わりに、上記実施例4及び実施例6、又は比較例1～2で合成した変性共役ジエン系共重合体B-3、C-3、D-3又はE-3を使用した以外は、実施例7と同様の手法で架橋ゴムB～Fを得た。

使用した変性共役ジエン系共重合体の種類と、得られた架橋ゴムB～Eの物性を表4に示す。

[0269] [表4]

	変性共役ジエン共重合体	架橋ゴム	バウンドラバー量 (%)	引張強度指数	耐摩耗性指数
実施例7	A-3	A	67	100	100
実施例8	B-3	B	71	109	116
実施例9	C-3	C	76	117	121
比較例3	D-3	D	41	84	81
比較例4	E-3	E	47	79	79

[0270] 表4より、本発明の共重合体を使用したゴム架橋物は公知の分岐剤であるジビニルベンゼンを用いた場合と比較して、同等以上のシリカの分散性と界面での密着性を与えることから、加硫ゴムにおいて、引張強度、耐摩耗性に優れることが分かる。

[0271] 実施例11

シクロヘキサン 270ml (210.3g)、N, N, N', N'-テ

トラメチルエチレンジアミン 1.05 g (9.0 mmol) を含むシクロヘキサン溶液5 g を装入し、50℃において、*n*-ブチルリチウムを純分として2.88 g (45.0 mmol) を含むシクロヘキサン溶液50 g を添加した後、予め不純物を除去したDVB-630 4.73 g (DVB 22.9 mmol、EVB 13.4 mmol)、スチレン 27.96 g (269 mmol)、を添加して重合を開始した。重合熱により反応溶液の温度が上昇し、最高温度は81℃に達した。重合反応終了後、反応器に変性剤として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS) 10.63 g (45.0 mmol) を添加して30分間変性反応させ、変性ビニル芳香族系共重合体含有ポリマー溶液を得た。

得られた重合溶液を脱揮することにより濃縮し、変性ビニル芳香族系共重合体 (共重合体A-11) を固形分換算の収量で42.89 g (収率: 99.0 wt%) を得た。

[0272] 共重合体A-11のM<sub>n</sub>は4520、M<sub>w</sub>は8870、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は1.96であった。また、DVB由来の構造単位を6.55モル% (6.88 wt%)、EVB由来の構造単位を3.79モル% (4.04 wt%)、スチレンに由来する構造単位を76.8モル% (64.5 wt%)、及び3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランに由来する構造単位を12.9モル% (24.5 wt%) 含有していた。また、架橋構造単位 (a<sub>1</sub>) は6.55モル% (6.88 wt%) で、架橋度 (a<sub>1</sub>/a) は1.00であった。また、残存ビニル基を持つ構造単位 (a<sub>2</sub>) は、0.0モル%であった。

また、350℃における重量減少は1.25 wt%で、上記Haze値は、0.02であった。

[0273] 実施例12

シクロヘキサン 270 ml (210.3 g)、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン 1.05 g (9.0 mmol) を含むシクロヘキサン溶液5 g を装入し、50℃において、*n*-ブチルリチウムを純分として2.88 g (45.0 mmol) を含むシクロヘキサン溶液50 g を添

加した後、予め不純物を除去したDVB-630 4.73 g (ジビニルベンゼン (m-体とp-体の混合物) 成分22.9 mmol、エチルビニルベンゼン (m-体とp-体の混合物) 成分13.4 mmol)、スチレン 27.96 g (269 mmol)、を添加して重合を開始した。重合熱により反応溶液の温度が上昇し、最高温度は81℃に達した。重合反応終了後、反応器に変性剤としてトリエトキシシリルチオプロピルトリメトキシシラン (TES TPTMS) 16.14 g (45.0 mmol) を添加して30分間変性反応させ、変性ビニル芳香族系共重合体 (共重合体B-11) 含有ポリマー溶液を得た。

得られた重合溶液を脱揮することにより濃縮し、変性ビニル芳香族系共重合体B-11を固形分換算の収量で48.34 g (収率: 99.0 wt%) を得た。

[0274] 共重合体B-11のMnは2190、Mwは3620、Mw/Mnは1.65であった。また、DVB由来の構造単位を6.56モル% (6.10 wt%)、EVB由来の構造単位を3.78モル% (3.58 wt%)、スチレンに由来する構造単位を76.8モル% (57.3 wt%)、及び、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランに由来する構造単位を12.8モル% (33.1 wt%) 含有していた。また、架橋構造単位 (a1) は6.55モル% (6.09 wt%) で、架橋度は1.00であった。また、構造単位 (a2) は、0.0モル%であった。

また、350℃における重量減少は1.39 wt%で、Haze値は、0.03であった。

実施例11及び12の共重合体の分析結果を表5に示す。

[0275]

[表5]

	実施例 1 1	実施例 1 2	合成例 1 1
変性ビニル芳香族共重合体	A - 11	B - 11	C - 11
変性剤	GPTMS	TESTPTMS	—
Mn (g/mol)	4520	2190	941
Mw (g/mol)	8870	3620	2850
Mw/Mn ( - )	1.96	1.65	3.03
DVB 含有量 (wt%)	6.88	6.10	21.8
EVB 含有量 (wt%)	4.04	3.58	9.6
スチレン含有量 (wt%)	64.5	57.3	44.6
ジイソブチレン含有量 (wt%)			24.0
変性基含有量 (wt%)	24.5	33.1	-
架橋度 (a1/a) (%)	1.00	1.00	0.24
残存ビニル分率 (a2/(a+b)) (%)	0.00	0.00	0.14
TGA <sub>350</sub> (wt%)	1.25	1.39	1.41
Haze ( - )	0.02	0.03	0.02

## [0276] 実施例 1 3

窒素置換されたオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 200 g、2, 2-ジ (2-テトラヒドロフリル) プロパン 6. 2 mg (0. 032 mmol) を含むシクロヘキサン溶液 5 g を装入し、50℃において、n-ブチルリチウムを純分として 10 mg (0. 16 mmol) を含むシクロヘキサン溶液 5 g を添加した後、予め不純物を除去したスチレン 10 g、1, 3-ブタジエン 40 g を添加して重合を開始した。重合熱により反応溶液の温度が上昇し、最高温度は 81℃に達した。重合反応終了後、反応器に変性剤として実施例 1 1 で得られた変性ビニル芳香族系共重合体 (A-11) 0. 076 g を含むシクロヘキサン溶液 5 g を添加し、変性反応を実施した、50℃の温度条件で 30 分間の変性反応を実施して重合体溶液を得た。

さらに BTESPA を 0. 08 mmol 添加して 30 分間変性反応させ、変性共役ジエン系共重合体含有ポリマー溶液を得た。

得られた重合溶液に、酸化防止剤として 2, 6-ジ-tert-4-ヒドロキシトルエンを 0. 045 g 添加した後、スチームストリッピングにより

溶媒を除去し、真空乾燥を経て、変性共役ジエン系共重合体（共重合体A-12）を得た。

[0277] 実施例 14

窒素置換されたオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 200 g、2,2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン 6.2 mg (0.032 mmol) を含むシクロヘキサン溶液 5 g を装入し、50℃において、*n*-ブチルリチウムを純分として 10 mg (0.16 mmol) を含むシクロヘキサン溶液 5 g を添加した後、予め不純物を除去したスチレン 10 g、1,3-ブタジエン 40 g を添加して重合を開始した。重合熱により反応溶液の温度が上昇し、最高温度は 81℃に達した。重合反応終了後、反応器に変性剤として実施例 12 で得られた共重合体B-11 0.085 g を含むシクロヘキサン溶液 5 g を添加し、変性反応を実施した、50℃の温度条件で 30 分間の変性反応を実施して重合体溶液を得た。

さらに B T E S P A を 0.08 mmol 添加して 30 分間変性反応させ、変性共役ジエン系共重合体含有ポリマー溶液を得た。

得られた重合溶液に、酸化防止剤として 2,6-ジ-*tert*-4-ヒドロキシトルエンを 0.045 g 添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、真空乾燥を経て、変性共役ジエン系共重合体（共重合体B-12）を得た。

[0278] 合成例 11

DVB-630 31.00 g (DVB 0.150 mol、EVB 0.088 mol)、スチレン 65.72 g (0.631 mol)、ジイソブチレン 70.80 g (0.631 mol)、酢酸 *n*-プロピル 60 ミリモル (6.90 mL)、トルエン 48.55 g (0.527 mol) を 500 mL の反応器内に投入し、70℃で、15.2 ミリモルの三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 (1.91 mL) を添加し、2.0 時間反応させた。重合溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で停止させた後、純水で 3 回油層を洗浄し、60℃で減圧脱揮し、共重合体を回収し、ビニル芳香族共重合体（共重合体C-11）

60.6 gを得た。

[0279] 得られた共重合体C-11のMnは941、Mwは2850、Mw/Mnは3.03であった。また、DVB由来の構造単位を19.0モル% (21.8wt%)、EVB由来の構造単位を8.3モル% (9.6wt%)、スチレンに由来する構造単位を48.6モル% (44.6wt%)、及びジイソブチレンに由来する構造単位を24.2モル% (24.0wt%) 含有していた。また、架橋構造単位 (a1) は4.6モル% (5.2wt%) で、架橋度は0.24であった。また、構造単位 (a2) は、14.4モル% (16.5wt%) で、そのモル分率は、0.144であった。

また、硬化物のTgは167°Cであり、軟化温度は280°C以上であった。350°Cにおける重量減少は1.41wt%であった。Haze値は、0.02であった。

[0280] 比較例11

窒素置換されたオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン200g、2,2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン6.2mg (0.032mmol) を含むシクロヘキサン溶液5gを装入し、50°Cにおいて、n-ブチルリチウムを純分として10mg (0.16mmol) を含むシクロヘキサン溶液5gを添加した後、予め不純物を除去したスチレン10g、1,3-ブタジエン40gを添加して重合を開始した。重合熱により反応溶液の温度が上昇し、最高温度は81°Cに達した。重合反応終了後、反応器に分岐剤として合成例11で得られた共重合体C-11 0.021gを含むシクロヘキサン溶液5gを添加し、分岐反応を実施した、50°Cの温度条件で30分間の変性反応を実施して重合体溶液を得た。

さらにBTESPAを0.16mmol添加して30分間変性反応させ、変性共役ジエン系共重合体含有ポリマー溶液を得た。

得られた重合溶液に、酸化防止剤として2,6-ジ-tert-4-ヒドロキシトルエンを0.045g添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、真空乾燥を経て、変性共役ジエン系共重合体 (共重合体C-12

)を得た。

[0281] 比較例 1 2

比較例 2 と同様にして変性共役ジエン系共重合体（共重合体D-12）を得た。

。

得られた共重合体の分析結果を表 6 に示す。

[0282] [表6]

	実施例 1 3	実施例 1 4	比較例 1 1	比較例 1 2
変性ビニル芳香族 共重合体	A - 1 1	B - 1 1	C - 1 1	-
変性剤	BTESPA	BTESPA	BTESPA	BTESPA
変性共役ジエン共重合体	A - 1 2	B - 1 2	C - 1 2	D - 1 2
Mw (万)	51	48	31	27
多分岐成分の面積 (%)	43.9	31.7	7.3	-
3Mp 以上の面積 (%)	26.7	11.2	3.1	-
ビニル結合量 (%)	40	35	46	48
ムーニー粘度	65	63	51	47
Haze (-)	0.02	0.03	0.08	0.05

[0283] 実施例 1 5

実施例 1 3 で得た共重合体A-12（共重合体ゴム）、プロセスオイル、カーボンプラック、酸化亜鉛、ステアリン酸及び老化防止剤を配合し、ラボプラストミルを用い、155℃、60rpmで4分間混練した。

上記混練で得られた混練物に、硫黄と加硫促進剤を加え、ラボプラストミルを用い、70℃、60rpmで1分間混練し、加硫して架橋ゴムAを得た。

。

配合割合及び使用した添加剤は、実施例 7 及び表 3 と同じである。

[0284] 実施例16、比較例 1 3～1 4

変性共役ジエン系共重合体A-12の代わりに、上記実施例 1 4、又は比較例 1 1～1 2 で得た共重合体B-12、C-12又はD-12を使用した以外は、実施例 1 5 と同様の手法で架橋ゴムB～Dを得た。

使用した変性共役ジエン系共重合体の種類と、得られた架橋ゴムB～Dの

物性を表 7 に示す。

[0285] [表7]

	変性共役 ジエン 共重合体	架橋ゴム	バウンド ラバー量 (%)	引張強度 指数	耐摩耗性 指数
実施例 15	A-12	A	76	117	121
実施例 16	B-12	B	73	100	100
比較例 13	C-12	C	43	82	80
比較例 14	D-12	D	46	76	78

[0286] 実施例 17

反応器にエチルシクロヘキサン 240ml (186.96g)、2,2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン 2.31g (12.0mmol) を装入し、50℃において、*n*-ブチルリチウムを純分として3.84g (60.0mmol) を含む*n*-ヘキサン溶液37.5gを添加した後、予め不純物を除去したDVB-630 6.37g (DVB 30.0mmol、EVB 18.9mmol)、スチレン 38.65g (371.1mmol) を添加して重合を開始した。重合熱により反応溶液の温度が上昇し、最高温度は67℃に達した。重合反応終了後、反応器に変性剤として3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン (GPTEs) 16.94g (60.9mmol) を添加して60分間変性反応させ、官能基変性ビニル芳香族系共重合体含有ポリマー溶液を得た。得られた重合溶液を、コハク酸を使用して中和した後、ろ過を行った。

得られた重合溶液を脱揮することにより濃縮し、官能基変性ビニル芳香族系共重合体 (共重合体 F-2) を固形分換算の収量で61.34g (収率: 99.0wt%) を得た。

共重合体 F-2 の分析結果を表 8 に示す。

[0287] 共重合体 F-2 には、ジビニルベンゼン由来の構造単位を6.24モル% (6.30wt%)、エチルビニルベンゼン由来の構造単位を3.93モル% (3.98wt%)、スチレンに由来する構造単位を77.17モル% (62.38wt%)、及びGPTEsに由来する構造単位を12.66モル

% (27.34 wt%) 含有していた。架橋構造単位 (a1) は6.05モル% (6.11 wt%) であり、架橋度 (a1/a) は0.97であった。また、残存ビニル基を持つジビニルベンゼン由来の構造単位 (a2) は、0.19モル% (0.19 wt%) であることから、構造単位 (a)、及び、(b) の総和に対する構造単位 (a2) のモル分率は、0.0021であった。

[0288] 実施例18

エチルシクロヘキサン 240 ml (186.96 g)、2,2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン 2.31 g (12.0 mmol) を装入し、50℃において、*n*-ブチルリチウムを純分として3.84 g (60.0 mmol) を含む *n*-ヘキサン溶液37.5 g を添加した後、予め不純物を除去したDVB-630 8.92 g (DVB 42.0 mmol、EV 26.5 mmol)、スチレン 42.86 g (411.5 mmol)、を添加して重合を開始した。重合熱により反応溶液の温度が上昇し、最高温度は65℃に達した。重合反応終了後、反応器に変性剤としてGPTES 16.94 g (60.9 mmol) を添加して60分間変性反応させ、官能基変性ビニル芳香族系共重合体含有ポリマー溶液を得た。得られた重合溶液を、コハク酸を使用して中和した後、ろ過を行った。

得られた重合溶液を脱揮することにより濃縮し、変性ビニル芳香族系共重合体 (共重合体G-2) を固形分換算の収量で68.31 g (収率: 99.4 wt%) を得た。

共重合体G-2の分析結果を表8に示す。

[0289] 共重合体G-2には、DVB由来の構造単位を7.77モル% (7.96 wt%)、EVB由来の構造単位を4.90モル% (5.02 wt%)、スチレンに由来する構造単位を76.09モル% (62.37 wt%)、及びGPTESに由来する構造単位を11.25モル% (24.66 wt%) 含有していた。架橋構造単位 (a1) は7.45モル% (7.64 wt%) であり、架橋度 (a1/a) は0.96であった。また、構造単位 (a2) は、0.31

モル% (0.32 wt%) であり、構造単位 (a)、及び、(b) の総和に対する構造単位 (a<sup>2</sup>) のモル分率は、0.0035であった。

[0290] [表8]

	実施例 17	実施例 18
変性ビニル芳香族共重合体	F-2	G-2
変性剤	GPTES	GPTES
Mn (g/mol)	3650	3920
Mw (g/mol)	8300	13000
Mw/Mn (-)	2.27	3.31
DVB 含有量 (wt%)	6.30	7.96
EVB 含有量 (wt%)	3.98	5.02
スチレン含有量 (wt%)	62.38	62.37
変性基含有量 (wt%)	27.34	24.66
架橋度 (a <sup>1</sup> /a) (-)	0.97	0.96
残存ビニル分率 (a <sup>2</sup> /(a+b)) (-)	0.0021	0.0035
TGA <sub>350</sub> (wt%)	1.34	1.06

## [0291] 実施例 19

窒素置換されたオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン200g、2, 2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン6.2mg (0.032mmol) を含むシクロヘキサン溶液5gを装入し、50℃において、n-ブチルリチウムを純分として10mg (0.16mmol) を含むシクロヘキサン溶液5gを添加した後、予め不純物を除去したスチレン10g、1, 3-ブタジエン40gを添加して重合を開始した。重合熱により反応溶液の温度が上昇し、最高温度は76℃に達した。重合反応終了後、反応器に変性剤として実施例17で得られた共重合体F-2 0.081gを含むシクロヘキサン溶液5gを添加し、変性反応を実施した、50℃の温度条件で60分間の変性反応を実施して重合体溶液を得た。

さらにBTESPABTESPAを0.08mmol添加して30分間変性反応させ、変性共役ジエン系共重合体含有ポリマー溶液を得た。

得られた重合溶液に、酸化防止剤として2, 6-ジ-tert-4-ヒド

ロキシトルエンを0.045 g 添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、真空乾燥を経て、変性共役ジエン系共重合体（共重合体F-3）を得た。

[0292] 実施例20

窒素置換されたオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン200 g、2,2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン6.2 mg (0.032 mmol) を含むシクロヘキサン溶液5 g を装入し、50°Cにおいて、n-ブチルリチウムを純分として10 mg (0.16 mmol) を含むシクロヘキサン溶液5 g を添加した後、予め不純物を除去したスチレン10 g、1,3-ブタジエン40 g を添加して重合を開始した。重合熱により反応溶液の温度が上昇し、最高温度は77°Cに達した。重合反応終了後、反応器に変性剤として実施例18で得られた共重合体G-2 0.090 g を含むシクロヘキサン溶液5 g を添加し、変性反応を実施した、50°Cの温度条件で60分間の変性反応を実施して重合体溶液を得た。

さらにビス(3-トリエトキシシリルプロピル)メチルアミンを0.08 mmol 添加して30分間変性反応させ、変性共役ジエン系共重合体含有ポリマー溶液を得た。

得られた重合溶液に、酸化防止剤として2,6-ジ-tert-4-ヒドロキシトルエンを0.045 g 添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、真空乾燥を経て、変性共役ジエン系共重合体（共重合体G-3）を得た。

得られた共重合体の分析結果を表9に示す。

[0293]

[表9]

	実施例 19	実施例 20
変性ビニル芳香族共重合体	F-2	G-2
変性剤	BTESPA	BTESPA
変性共役ジエン共重合体	F-3	G-3
Mw (万)	49	47
多分岐成分の面積 (%)	41.2	38.6
3Mp 以上の面積 (%)	28.2	24.6
ビニル結含量 (%)	32	27
ムーニー粘度	67	65
Haze (-)	0.04	0.06

## 実施例 21～22

共重合体 F-3 又は G-3 を使用した以外は、実施例 15 と同様の手法で架橋ゴム F～G を得た。

使用した変性共役ジエン系共重合体の種類と、得られた架橋ゴム F～G の物性を表 10 に示す。

[0294] [表10]

	変性共役ジエン共重合体	架橋ゴム	バウンドラバー量 (%)	引張強度指数	耐摩耗性指数
実施例 21	F-3	F	72	118	122
実施例 22	G-3	G	69	116	120

## 産業上の利用可能性

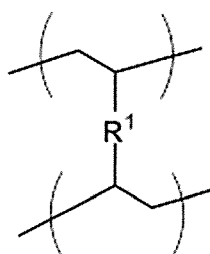
[0295] 本発明の変性ビニル芳香族共重合体は、共役ジエン系共重合体の原料として使用することができる。更に、この共役ジエン系共重合体にフィラーを含有し、架橋させた架橋ゴム組成物は、フィラーの分散性に優れ、機械的強度、耐摩耗性に優れることから、タイヤ（特にタイヤトレッド）、免震用ゴム、ゴムホース、ゴムローラー、履物材料等のエラストマー材料として有用である。また、重合体又はこれを含む組成物は、成型材料、樹脂の改質剤、誘

電材料、絶縁材料、耐熱材料、構造材料、光学材料等として有用である。

## 請求の範囲

[請求項1] ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (a) と、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (b) を含有する変性ビニル芳香族系共重合体であって、構造単位 (a) の少なくとも一部は下記の架橋構造単位 (a1) であり、

[化1]

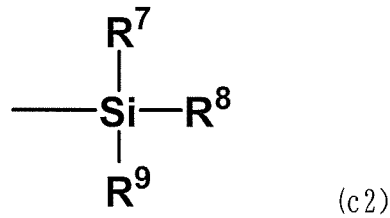
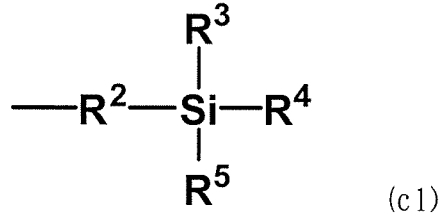


(a1)

(ここで、R<sup>1</sup>は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示す。) 末端の1個以上がアミノ基、アルコキシシリル基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する変性基により変性されていることを特徴とする変性ビニル芳香族系共重合体。

[請求項2] ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (a) と、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (b) を含む共重合体であって、構造単位 (a) と構造単位 (b) の合計に対し、構造単位 (a) を0.5モル%～95.0モル%含有し、構造単位 (b) を5.0モル%～99.5モル%含有し、共重合体の側鎖又は末端に、下記式(c1) 又は式(c2)

[化2]



(ここで、R<sup>2</sup>は炭素数1～6の2価のアルキレン基であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はそれぞれ独立に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクトキシ基、ラウリルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、又はベンジル基を示す。但し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>の少なくとも1つ、又はR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>の少なくとも1つはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクトキシ基、ラウリルオキシ基、フェノキシ基、又はベンジルオキシ基である。)

で表されるシラン系官能基(c)を1種類以上含有し、

構造単位(a)に対する架橋構造単位(a1)のモル分率が、0.05～0.90の範囲であり、

シラン系官能基(c)を、一分子当たり1～20個有し、

数平均分子量M<sub>n</sub>が500～100,000であり、重量平均分子量

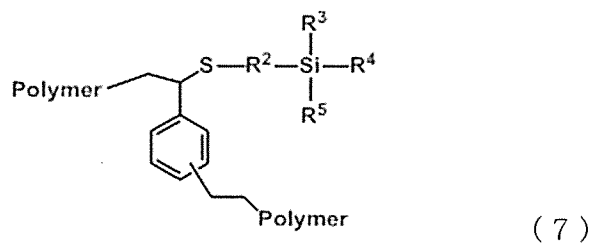
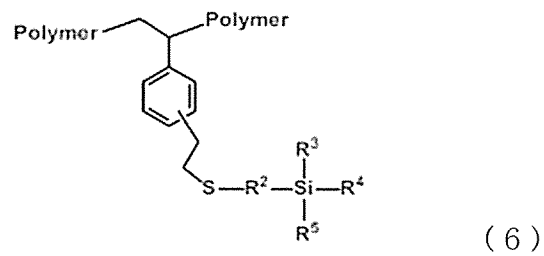
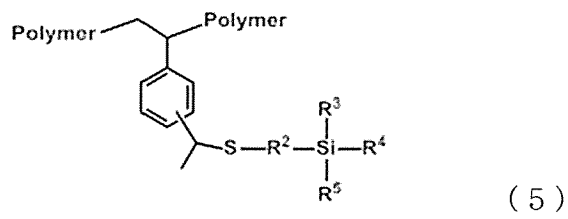
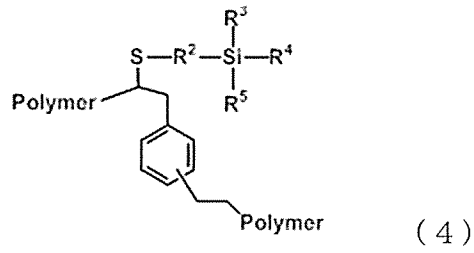
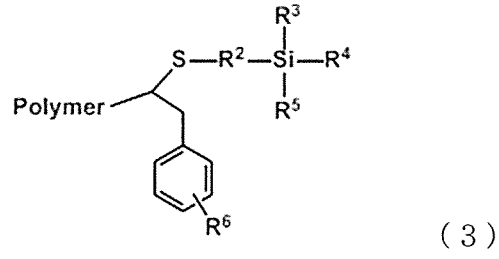
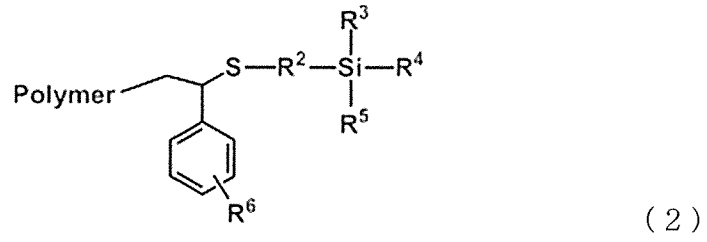
M<sub>w</sub>と数平均分子量M<sub>n</sub>の比で表される分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が

30.0以下であることを特徴とする請求項1に記載の変性ビニル芳

香族系共重合体。

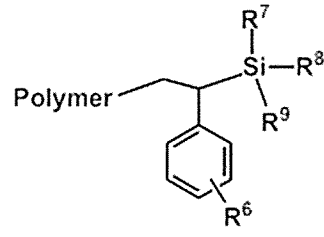
[請求項3]           下記式（2）～（13）のいずれかで表される共重合体を1種以上含むことを特徴とする請求項2に記載の変性ビニル芳香族系共重合体。

[化3]

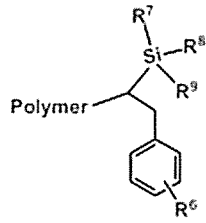


(式中、 $R^2$ は炭素数1～6の2価のアルキレン基であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ はそれぞれ独立に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクトキシ基、ラウリルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、又はベンジル基を示す。但し、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ の少なくとも1つはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクトキシ基、ラウリルオキシ基、フェノキシ基、又はベンジルオキシ基である。 $R^6$ は炭素数1～6のアルキル基、ビニル基、又は水素である。Polymerは、共重合体鎖である。但し、式中のベンゼン環は、任意の芳香族環であることができる。)

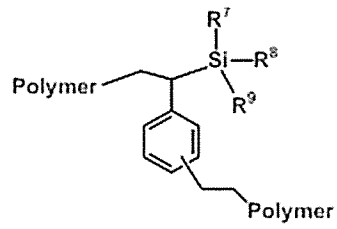
[化4]



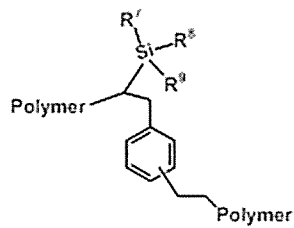
( 8 )



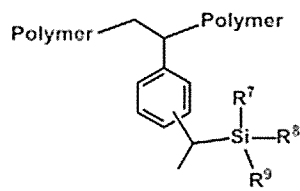
( 9 )



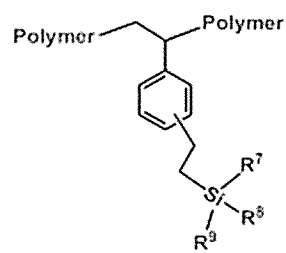
( 1 0 )



( 1 1 )



( 1 2 )



( 1 3 )

(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ はそれぞれ独立に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクトキシ基、ラウリルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、又はベンジル基を示す。但し、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ の少なくとも1つはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクトキシ基、ラウリルオキシ基、フェノキシ基、又はベンジルオキシ基である。 $R^6$ は炭素数1~6のアルキル基、ビニル基、又は水素である。また、Polymerは、共重合体鎖である。)

## [請求項4]

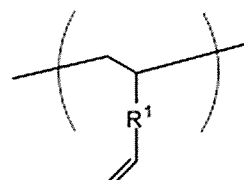
モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (b) が、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*、*p*-ジメチルスチレン、*m*-エチルビニルベンゼン、インデン及び*p*-エチルビニルベンゼンからなる群から選ばれる1種以上の単量体に由来する構造単位である請求項2又は3に記載の変性ビニル芳香族系共重合体。

## [請求項5]

多官能ビニル芳香族共重合体と、シラン系化合物とから請求項2~4のいずれか一項に記載の変性ビニル芳香族系共重合体を製造する方法であって、

多官能ビニル芳香族共重合体が、ジビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (a) を0.5モル%以上、95.0モル%以下含有し、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位 (b) を5.0モル%以上、99.5モル%以下含有し、構造単位 (a) の少なくとも一部は上記架橋構造単位 (a1) と、下記ビニル基含有構造単位 (a2) であり、

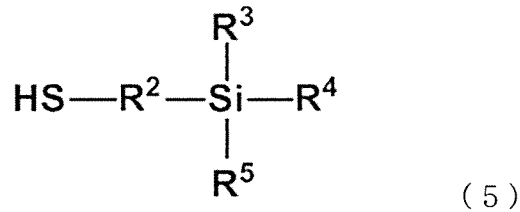
## [化5]



(a2)

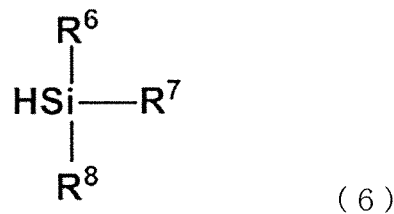
(式中、R<sup>1</sup>は炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示す。)  
 構造単位(a)に対する架橋構造単位(a1)のモル分率が、0.05～0.90の範囲であり、  
 構造単位(a)及び(b)の総和に対する上記ビニル基含有構造単位(a2)のモル分率が、0.001～0.80の範囲であり、  
 Mnが300～50,000であり、Mw/Mnが20.0以下である多官能ビニル芳香族共重合体であり、  
 シラン系化合物が、下記式(5)及び/又は式(6)で表されるシラン系化合物であり、

[化6]



(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は上記式(c1)と同じである。)

[化7]



(式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は上記式(c2)のR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>と同じである。)

上記多官能ビニル芳香族共重合体と、シラン系化合物を、炭化水素系溶剤に溶解させ、0～150℃の温度で、触媒の存在下で付加させることを特徴とする変性ビニル芳香族系共重合体の製造方法。

- [請求項6] 活性末端を有する共役ジエン化合物（B）の重合体、又は活性末端を有する共役ジエン化合物（B）及び芳香族ビニル化合物（C）の共重合体に、請求項2～4のいずれか一項に記載の変性ビニル芳香族系共重合体（A）を変性剤として反応させて得られることを特徴とする変性共役ジエン系重合体。
- [請求項7] 変性ビニル芳香族系共重合体（A）に由来する構造単位（A1）を0.001～6重量%、共役ジエン化合物（B）に由来する構造単位（B1）を29～99.999重量%及び芳香族ビニル化合物（C）に由来する構造単位（C1）を0～70重量%含有する請求項6に記載の変性共役ジエン系共重合体。
- [請求項8] ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によって得られる微分分子量分布曲線において、全面積を100%とした場合に、最も低分子量側のピークの3倍以上の数平均分子量（Mn）を有する領域の面積が10%以上である請求項6又は7に記載の変性共役ジエン系共重合体。
- [請求項9] 請求項6～8のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系共重合体に、フィラー又はシリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンブラックからなる群より選ばれる少なくとも1種の補強性充填剤を配合したことを特徴とする変性共役ジエン系共重合体組成物。
- [請求項10] 架橋剤を更に含有する請求項9に記載の変性共役ジエン系共重合体組成物。
- [請求項11] 請求項10に記載の変性共役ジエン系共重合体組成物を架橋してなることを特徴とするゴム架橋物。
- [請求項12] 請求項11に記載のゴム架橋物を含むことを特徴とするタイヤ部材。
- [請求項13] 構造単位（a）の95モル%以上が上記架橋構造単位（a1）であり、  
末端の2個以上がアミノ基、アルコキシシリル基及び水酸基からなる

群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する変性基により変性されていることを特徴とする請求項1に記載の変性ビニル芳香族系共重合体。

[請求項14] 構造単位(a)と構造単位(b)の合計に対し、構造単位(a)を0.5モル%~95.0モル%含有し、構造単位(b)を5.0~99.5モル%含有している請求項13に記載の変性ビニル芳香族系共重合体。

[請求項15] 数平均分子量 $M_n$ が500~50,000であり、分子量分布( $M_w/M_n$ )が10.0以下である請求項13又は14に記載の変性ビニル芳香族系共重合体。

[請求項16] 一分子当たりの平均官能基数は2~20個の範囲である請求項13~15のいずれか一項に記載の変性ビニル芳香族系共重合体。

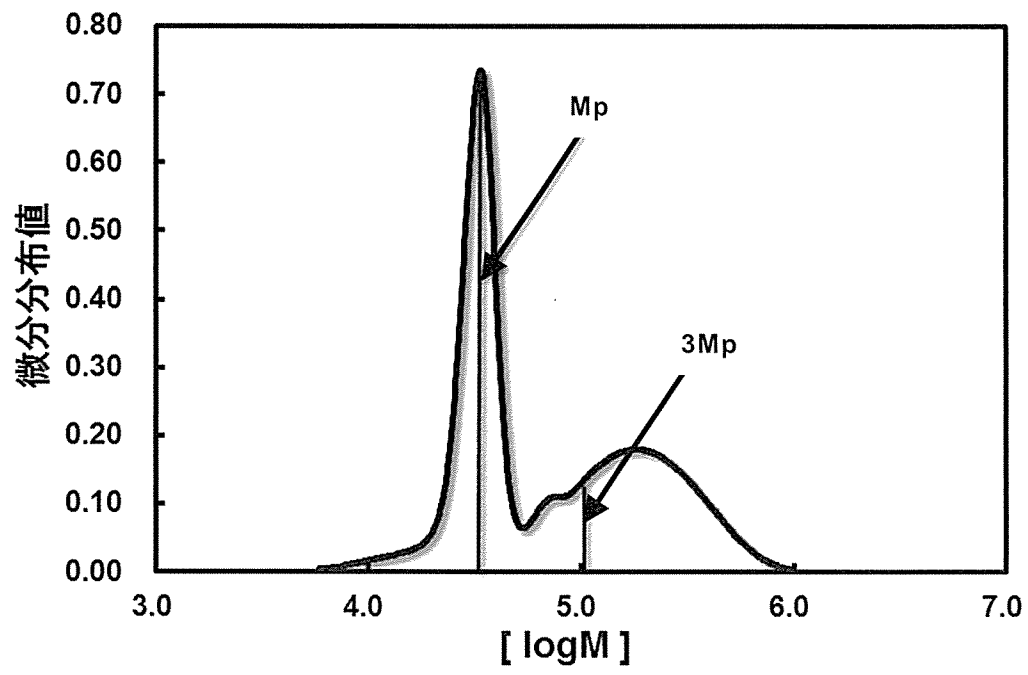
[請求項17] モノビニル芳香族化合物が、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-, *p*-ジメチルスチレン、*m*-エチルビニルベンゼン、インデン及び*p*-エチルビニルベンゼンからなる群から選ばれる1種以上の単量体である請求項13~16のいずれか一項に記載の変性ビニル芳香族系共重合体。

[請求項18] アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物をアニオン重合開始剤として用い、ジビニル芳香族化合物及びモノビニル芳香族化合物、又はジビニル芳香族化合物及びモノビニル芳香族化合物とこれらとアニオン共重合可能な単量体を共重合して、分岐構造と活性末端を有するビニル芳香族系共重合体を得る重合工程と、

前記ビニル芳香族系共重合体の活性末端に、アミノ基、アルコキシシリル基、水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物、又はそれらの前駆体化合物を反応させて官能基を形成する末端変成工程と、を含むことを特徴とする請求項13~17のいずれかに記載の変性ビニル芳香族系共重合体の製造方法。

- [請求項19] 共役ジエン化合物の重合体、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物の共重合体に、請求項13～17のいずれか一項に記載の変性ビニル芳香族系共重合体を反応させて得られることを特徴とする変性共役ジエン系共重合体。
- [請求項20] 変性ビニル芳香族系共重合体に由来する構造単位(A1)を0.001～6重量%、共役ジエン化合物に由来する構造単位(B1)を29～99.999重量%及び芳香族ビニル化合物に由来する構造単位(C1)を0～70重量%含有する請求項19に記載の変性共役ジエン系共重合体。
- [請求項21] ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によって得られる微分分子量分布曲線において、全面積を100%とした場合に、最も低分子量側のピークの3倍以上の数平均分子量(Mn)を有する領域の面積が10%以上である請求項19又は20に記載の変性共役ジエン系共重合体。
- [請求項22] 請求項19～21のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系共重合体100重量部に対し、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物及びカーボンブラックからなる群より選ばれる少なくとも1種の補強性充填剤を0.5～200重量部を含有することを特徴とするゴム組成物。
- [請求項23] 架橋剤を更に含有する請求項22に記載のゴム組成物。
- [請求項24] 請求項23に記載のゴム組成物を架橋してなることを特徴とするゴム架橋物。
- [請求項25] 請求項24に記載のゴム架橋物を含むことを特徴とするタイヤ部材。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/024577

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B60C 1/00(2006.01)i; C08F 8/00(2006.01)i; C08F 8/42(2006.01)i; C08F 36/04(2006.01)i; C08G 81/02(2006.01)i; C08F 212/00(2006.01)i; C08L 15/00(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i  
 FI: C08F8/00; C08F8/42; C08F36/04; C08G81/02; C08L53/02; C08K3/013;  
 B60C1/00 Z; C08L15/00; C08F212/00

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)

B60C1/00; C08F8/00; C08F8/42; C08F36/04; C08G81/02; C08F212/00;  
 C08L15/00; C08L53/02; C08K3/013

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2013-155268 A (JSR CORPORATION) 15.08.2013 (2013-08-15) claims, paragraphs [0016], [0026]- [0027], [0038], examples 11-25	1, 2, 4, 13-18 3, 5, 18 6-12, 19-25
X Y A	JP 7-207029 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 08.08.1995 (1995-08-08) claims, paragraph [0014], examples	1-5, 13-17 3, 5, 18 6-12, 19-25
X Y A	JP 2016-530361 A (TRINSEO EUROPE GMBH) 29.09.2016 (2016-09-29) claims, paragraphs [0067]-[0070], [0170], example 8, tables 2-4	1, 2, 4, 13- 19, 21-25 3, 5, 18 6-12, 20

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  
13 August 2020 (13.08.2020)

Date of mailing of the international search report  
25 August 2020 (25.08.2020)

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/JP2020/024577

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-259584 A (CIBA-GEIGY AKTIENGESELLSCHAFT) 08.10.1996 (1996-10-08) example C1	1, 13-17

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/024577

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2013-155268 A	15 Aug. 2013	(Family: none)	
JP 7-207029 A	08 Aug. 1995	(Family: none)	
JP 2016-530361 A	20 Sep. 2016	US 2016/0159956 A1 claims, example 8, tables 2-4	
		WO 2015/010710 A1	
		EP 3024855 A2	
		CN 105431463 A	
		KR 10-2016-0033105 A	
JP 8-259584 A	08 Oct. 1996	US 5627293 A example C1	
		US 5783715 A	
		EP 729969 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B60C 1/00(2006.01)i; C08F 8/00(2006.01)i; C08F 8/42(2006.01)i; C08F 36/04(2006.01)i; C08G 81/02(2006.01)i; C08F 212/00(2006.01)i; C08L 15/00(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i FI: C08F8/00; C08F8/42; C08F36/04; C08G81/02; C08L53/02; C08K3/013; B60C1/00 Z; C08L15/00; C08F212/00		
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）） B60C1/00; C08F8/00; C08F8/42; C08F36/04; C08G81/02; C08F212/00; C08L15/00; C08L53/02; C08K3/013 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
X Y A	JP 2013-155268 A (JSR株式会社) 15.08.2013 (2013-08-15) 特許請求の範囲, [0016], [0026]-[0027], [0038], 実施例11-25	1, 2, 4, 13-18 3, 5, 18 6-12, 19-25
X Y A	JP 7-207029 A (日本合成ゴム株式会社) 08.08.1995 (1995-08-08) 特許請求の範囲, [0014], 実施例	1-5, 13-17 3, 5, 18 6-12, 19-25
X Y A	JP 2016-530361 A (トリンゼオ ヨーロッパ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテ ル ハフツング) 29.09.2016 (2016-09-29) 請求の範囲, [0067]-[0070], [0170], 実施例8, 表2~4	1, 2, 4, 13-19, 21-25 3, 5, 18 6-12, 20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “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抵触するものではなく、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		
国際調査を完了した日	13.08.2020	国際調査報告の発送日 25.08.2020
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  堀 洋樹 4J 3034  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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 8-259584 A (チパーガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 08.10.1996 (1996 - 10 - 08) 実施例 C 1	1,13-17
.....		

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2020/024577

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-155268 A	15.08.2013	(ファミリーなし)	
JP 7-207029 A	08.08.1995	(ファミリーなし)	
JP 2016-530361 A	29.09.2016	US 2016/0159956 A1 請求の範囲, 実施例8, 表2~4 WO 2015/010710 A1 EP 3024855 A2 CN 105431463 A KR 10-2016-0033105 A	
JP 8-259584 A	08.10.1996	US 5627293 A 実施例C 1 US 5783715 A EP 729969 A1	