(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年5月17日(17.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/088484 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 81/02 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08G 77/442* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/040455

(22) 国際出願日: 2017年11月9日(09.11.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-221408 2016年11月14日(14.11.2016) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (**ZEON CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 杉村 岳史 (**SUGIMURA, Takeshi**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 桑原 慎吾(**KUWABARA, Shingo**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 山岸 英哲(**YAMAGISHI, Hidenori**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 岸本 典久(**KISHIMOTO, Norihisa**); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸２番２ 東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP).

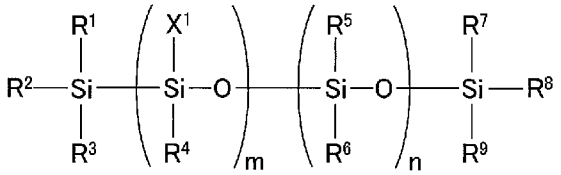
(74) 代理人: とこしえ特許業務法人 (**TOKOSHIE PATENT FIRM**); 〒1600023 東京都新宿区西新宿７丁目２２番２７号 西新宿ＫＮビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING MODIFIED CONJUGATED DIENE RUBBER

(54) 発明の名称： 変性共役ジエン系ゴムの製造方法



(1)

(57) **Abstract:** Provided is a method for producing a modified conjugated diene rubber, which comprises: a first step wherein a monomer containing at least a conjugated diene compound is polymerized in an inert solvent, while using an organic active metal compound as a polymerization initiator, so that a conjugated diene polymer having an active terminal is obtained; and a second step wherein the active terminal of the conjugated diene polymer having an active terminal is reacted with a compound represented by general formula (1). This method for producing a modified conjugated diene rubber is configured such that 0.15 mol or more of the compound represented by general formula (1) is used per 1 mol of metal atoms in the organic active metal compound. (In general formula (1), each of R^1-R^4 and R^6-R^9 independently represents a monovalent hydrocarbon group, a hydrogen atom or a hydroxyl group; R^5 represents an arbitrary organic group, a hydrogen atom or a hydroxyl group; X^1 represents a protected amino group-containing organic group that contains a primary amino group protected by a protecting group; m represents an integer of 1-500; n represents an integer of 0-499; and (m + n) is 2-500.)

WO 2018/088484 A1

［続葉有］

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：不活性溶媒中で、重合開始剤として有機活性金属化合物を用いて、少なくとも共役ジエン化合物を含んでなる単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る第１工程と、前記活性末端を有する共役ジエン系重合体の活性末端に、下記一般式（１）で表される化合物を反応させる第２工程と、を備え、前記一般式（１）で表される化合物の使用量を、前記有機活性金属化合物中の金属原子１モルに対して、０．１５モル以上とする変性共役ジエン系ゴムの製造方法を提供する。（上記一般式（１）中、R^1～R^4、R^6～R^9は、それぞれ独立して、１価炭化水素基、水素原子または水酸基であり、R^5は、任意の有機基、水素原子または水酸基であり、X^1は、保護基により保護された第１級アミノ基を含む保護アミノ基含有有機基であり、ｍは１～５００の整数、ｎは０～４９９の整数であり、ｍ＋ｎは２～５００である。）

明　細　書

発明の名称 ： 変性共役ジエン系ゴムの製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、変性共役ジエン系ゴムの製造方法に関し、より詳しくは、ウエットグリップ性および低発熱性に優れたゴム架橋物を与えることのできる変性共役ジエン系ゴムを製造するための方法に関する。また、本発明は、この製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴム、該変性共役ジエン系ゴムを含有するゴム組成物およびそのゴム架橋物にも関する。

背景技術

[0002]　近年、環境問題や資源問題から、自動車用のタイヤにも低発熱性が強く求められており、さらに安全性の面からは優れたウエットグリップ性が求められている。シリカを配合したゴム組成物から得られるタイヤは、通常使用されるカーボンブラックを配合したゴム組成物から得られるタイヤに比べて低発熱性に優れるため、これを用いることにより低燃費なタイヤを製造することができる。しかしその一方で、通常使用されているゴムにシリカを配合しても、シリカとの親和性に劣るため、分離が発生しやすく、結果として、低発熱性およびウエットグリップ性を向上させることができないという課題があった。

[0003]　このような課題に対し、ゴムとシリカとの親和性を高めるために、ゴムの重合活性末端等に変性剤を反応させることにより、シリカに対する親和性の高い官能基を導入する技術が知られている。

[0004]　たとえば、特許文献１には、共役ジエン系重合体の活性末端に、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシランなどの、保護された１級アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物を反応させることにより、共役ジエン系重合体とシリカとの親和性を高める試みが行われている。この特許文献１の技術では、得られる共役ジエン系重合体は、シリカに対する親和性がある程度向上したものとなるものの、シリカを配合した

際におけるシリカの分散性が必ずしも十分でなく、そのため、ウエットグリップ性および低発熱性の向上効果も限定的なものであった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００４－６７９８２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

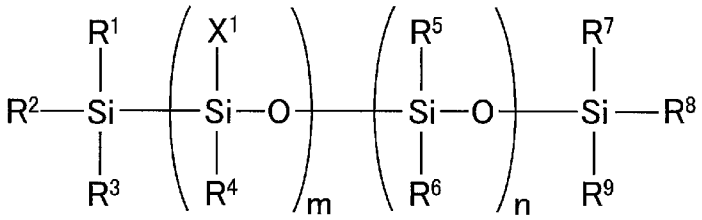
[0006] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、ウエットグリップ性および低発熱性に優れたゴム架橋物を与えることのできる変性共役ジエン系ゴムを製造するための方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、上記目的を達成するために、共役ジエン系重合体の活性末端を変性させるための変性剤ついて鋭意検討を行った結果、変性剤として、－Ｓｉ－Ｏ－で表されるシロキサン構造を主鎖構造に有し、かつ、保護基により保護された第１級アミノ基を備えた特定のシラン化合物を特定量用い、これを活性末端を有する共役ジエン系重合体の活性末端に反応させることにより得られる変性共役ジエン系ゴムが、シリカなどの充填剤を良好に分散可能であり、これにより、ウエットグリップ性および低発熱性に優れたゴム架橋物を与えることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明によれば、不活性溶媒中で、重合開始剤として有機活性金属化合物を用いて、少なくとも共役ジエン化合物を含んでなる単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る第１工程と、前記活性末端を有する共役ジエン系重合体の活性末端に、下記一般式（１）で表される化合物を反応させる第２工程と、を備え、前記一般式（１）で表される化合物の使用量を、前記有機活性金属化合物中の金属原子１モルに対して、０．１５モル以上とする変性共役ジエン系ゴムの製造方法が提供される。

[化1]

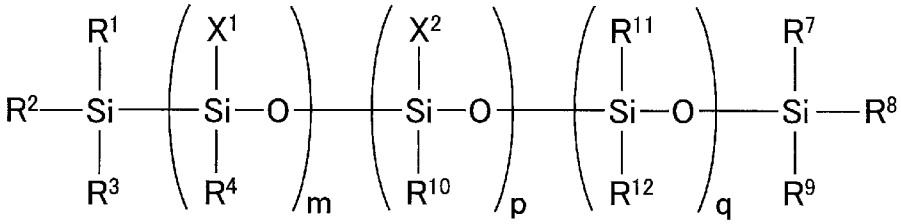


(1)

（上記一般式（１）中、R^1～R^4、R^6～R^9は、それぞれ独立して、１価炭化水素基、水素原子または水酸基であり、R^5は、任意の有機基、水素原子または水酸基であり、X^1は、保護基により保護された第１級アミノ基を含む保護アミノ基含有有機基であり、ｍは１～５００の整数、ｎは０～４９９の整数であり、ｍ＋ｎは２～５００である。）

[0009] 本発明において、前記一般式（１）で表される化合物が、下記一般式（２）で表される化合物であることが好ましい。

[化2]

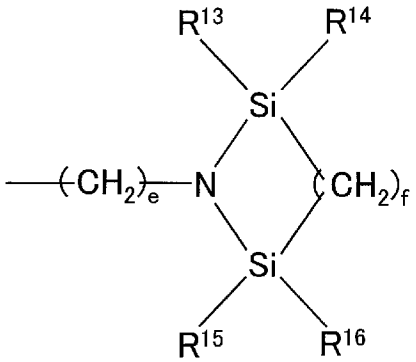


(2)

（上記一般式（２）中、R^1～R^4、R^7～R^{12}は、それぞれ独立して、１価炭化水素基、水素原子または水酸基であり、X^1は、保護基により保護された第１級アミノ基を含む保護アミノ基含有有機基であり、X^2は、アルコキシ基含有有機基またはエポキシ基含有有機基であり、ｍは１～４９９の整数、ｐは１～４９９の整数、ｑは０～４９８の整数であり、ｍ＋ｐ＋ｑは２～５００である。）

[0010] 本発明において、前記一般式（１）で表される化合物が、前記保護アミノ基含有有機基として、下記一般式（３）、または下記一般式（４）で表される基を含有するものであることが好ましい。

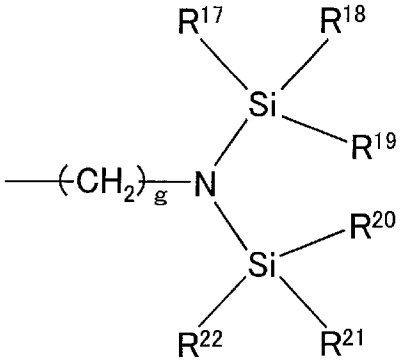
[化3]



(3)

（上記一般式（３）中、Ｒ^{13}～Ｒ^{16}は、それぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル基または炭素数６～１２のアリール基であり、ｅは１～１２の整数である。ｆは１～１２の整数である。）

[化4]

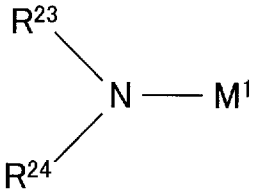


(4)

（上記一般式（４）中、Ｒ^{17}～Ｒ^{22}は、それぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル基または炭素数６～１２のアリール基であり、ｇは１～１２の整数である。）

[0011] 本発明において、前記重合開始剤として有機アルカリ金属アミド化合物を用いることが好ましく、前記有機アルカリ金属アミド化合物が、下記一般式（５）で表される化合物であることがより好ましい。

[化5]



(5)

（上記一般式（５）中、M^1はアルカリ金属原子を表し、R^{23}、R^{24}は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基の保護基、または加水分解して水酸基を生じうる基を表し、R^{23}およびR^{24}は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成してもよく、該環構造を形成する場合には、これらが結合する窒素原子に加えて、これらが結合する窒素原子以外のヘテロ原子とともに環構造を形成していてもよい。）

[0012] また、本発明によれば、上記いずれかの製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴムが提供される。

さらに、本発明によれば、上記変性共役ジエン系ゴムを含むゴム成分１００重量部に対して、シリカ１０～２００重量部を含有してなるゴム組成物が提供される。

本発明のゴム組成物は、架橋剤をさらに含有してなるものであることが好ましい。

[0013] また、本発明によれば、上記ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物、および該ゴム架橋物を含んでなるタイヤが提供される。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、ウエットグリップ性および低発熱性に優れたゴム架橋物を与えることのできる変性共役ジエン系ゴム、該変性共役ジエン系ゴムを含有するゴム組成物、該ゴム組成物を架橋してなる、ウエットグリップ性および低発熱性に優れたゴム架橋物、および、該ゴム架橋物を含んでなるタイヤを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] ＜変性共役ジエン系ゴムの製造方法＞

本発明の変性共役ジエン系ゴムの製造方法は、不活性溶媒中で、重合開始剤として有機活性金属化合物を用いて、少なくとも共役ジエン化合物を含んでなる単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る第１工程と、前記活性末端を有する共役ジエン系重合体の活性末端に、後述する一

般式（１）で表される化合物を反応させる第２工程と、を備え、

前記一般式（１）で表される化合物の使用量を、前記有機活性金属化合物中の金属原子１モルに対して、０．１５モル以上とするものである。

[0016] ＜第１工程＞

まず、本発明の製造方法における第１工程について説明する。本発明の製造方法における第１工程は、不活性溶媒中で、重合開始剤として有機活性金属化合物を用いて、少なくとも共役ジエン化合物を含んでなる単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る工程である。

[0017] 第１工程において、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得るために、重合に用いる共役ジエン化合物としては、特に限定されず、たとえば、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、２－メチル－３－エチル－１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン、および１，３－シクロヘキサジエンなどを挙げることができる。これらのなかでも、１，３－ブタジエン、イソプレンおよび１，３－ペンタジエンが好ましく、１，３－ブタジエン、およびイソプレンが特に好ましい。なお、これらの共役ジエン化合物は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0018] また、本発明の製造方法においては、第１工程において製造する、活性末端を有する共役ジエン系重合体として、共役ジエン化合物に加えて、芳香族ビニル化合物を共重合してなるものであってもよい。芳香族ビニル化合物としては、特に限定されず、たとえば、スチレン、α－メチルスチレン、２－メチルスチレン、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、２－エチルスチレン、３－エチルスチレン、４－エチルスチレン、２，４－ジイソプロピルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、４－ｔ－ブチルスチレン、５－ｔ－ブチル－２－メチルスチレン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノメチルスチレン、およびジメチルアミノエチルスチレンなどを挙げることができる。これらのなかでも、スチレン、α－メチルスチレン、および４－メチルス

チレンが好ましく、スチレンが特に好ましい。なお。これらの芳香族ビニル化合物は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。第１工程において製造する、活性末端を有する共役ジエン系重合体は、共役ジエン単量体単位５０～１００重量％を含むものが好ましく、５５～１００重量％を含むものが特に好ましく、また、芳香族ビニル単量体単位０～５０重量％を含むものが好ましく、０～４５重量％を含むものが特に好ましい。

[0019] また、本発明の製造方法においては、活性末端を有する共役ジエン系重合体は、本発明の目的を損なわない範囲において、所望により、共役ジエン化合物に加えて、芳香族ビニル化合物以外の他の単量体を共重合してなるものであってもよい。他の単量体としては、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのα，β－不飽和ニトリル；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸または酸無水物；メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどの不飽和カルボン酸エステル；１，５－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエン、１，７－オクタジエン、ジシクロペンタジエン、５－エチリデン－２－ノルボルネンなどの非共役ジエン；などを挙げることができる。これらの単量体は、活性末端を有する共役ジエン系重合体中に、単量体単位として、１０重量％以下とするのが好ましく、５重量％以下とするのがより好ましい。

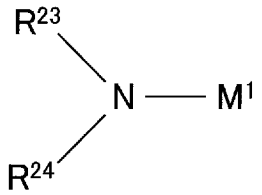
[0020] 本発明の製造方法の第１工程において用いられる不活性溶媒としては、溶液重合において通常使用されるものであり、重合反応を阻害しないものであれば特に限定されない。不活性溶媒の具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、２－ブテン等の鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；等が挙げられる。これらの不活性溶媒は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。不活性溶媒の使用量は、単量体濃度が、たとえば、１～５０重量％であり、好ましくは１０～４０重量％となる量である。

[0021] 重合開始剤として用いる有機活性金属化合物としては、共役ジエン化合物を含む単量体を重合させて、活性末端を有する共役ジエン系重合体を与えることができるものであれば、特に限定されないが、その具体例としては、有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ土類金属化合物、およびランタン系列金属化合物などを主触媒とする重合開始剤が好ましく使用される。有機アルカリ金属化合物としては、例えば、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔ－ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウムなどの有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、１，４－ジリチオブタン、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－トリス（リチオメチル）ベンゼンなどの有機多価リチウム化合物；ナトリウムナフタレンなどの有機ナトリウム化合物；カリウムナフタレンなどの有機カリウム化合物；などが挙げられる。また、有機アルカリ土類金属化合物としては、例えば、ジ－ｎ－ブチルマグネシウム、ジ－ｎ－ヘキシルマグネシウム、ジエトキシカルシウム、ジステアリン酸カルシウム、ジ－ｔ－ブトキシストロンチウム、ジエトキシバリウム、ジイソプロポキシバリウム、ジエチルメルカプトバリウム、ジ－ｔ－ブトキシバリウム、ジフェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ジステアリン酸バリウム、ジケチルバリウムなどが挙げられる。ランタン系列金属化合物を主触媒とする重合開始剤としては、例えば、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ガドリニウムなどのランタン系列金属と、カルボン酸、およびリン含有有機酸などとからなるランタン系列金属の塩を主触媒とし、これと、アルキルアルミニウム化合物、有機アルミニウムハイドライド化合物、有機アルミニウムハライド化合物などの助触媒とからなる重合開始剤などが挙げられる。これらの重合開始剤の中でも、有機モノリチウム化合物、および有機多価リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましく、ｎ－ブチルリチウムが特に好ましい。これらの重合開始剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0022] なお、有機アルカリ金属化合物は、予め、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、およびヘプタメチレンイミンなどの２級アミン化合物と反応させて、有機アルカリ金属アミド化合物として使用してもよい。有機アルカリ金属アミド化合物を重合開始剤として用いることにより、得られるゴム架橋物を、低発熱性およびウエットグリップ性により優れたものとすることができる。

[0023] 有機アルカリ金属アミド化合物としては、たとえば、有機アルカリ金属化合物に、２級アミン化合物を反応させたものなどが挙げられ、なかでも、下記一般式（５）で表される化合物を好適に用いることができる。

[化6]



(5)

（上記一般式（５）中、M^1はアルカリ金属原子を表し、R^{23}、R^{24}は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基の保護基、または加水分解して水酸基を生じうる基を表し、R^{23}およびR^{24}は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成してもよく、該環構造を形成する場合には、これらが結合する窒素原子に加えて、これらが結合する窒素原子以外のヘテロ原子とともに環構造を形成していてもよい。）

[0024] アルキル基としては、特に限定されないが、炭素数１～２０のアルキル基が好ましく、炭素数１～１０のアルキル基がより好ましい。このようなアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基などが挙げられる。

[0025] シクロアルキル基としては、特に限定されないが、炭素数３～２０のシクロアルキル基が好ましく、炭素数３～１２のシクロアルキル基がより好まし

い。このようなシクロアルキル基としては、たとえば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基などが挙げられる。

[0026] アリール基としては、特に限定されないが、炭素数６～１２のアリール基が好ましく、炭素数６～１０のアリール基がより好ましい。このようなアリール基としては、たとえば、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基などが挙げられる。

[0027] アラルキル基としては、特に限定されないが、炭素数７～１３のアラルキル基が好ましく、炭素数７～９のアラルキル基がより好ましい。このようなアラルキル基としては、たとえば、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

[0028] アミノ基の保護基としては、特に限定されず、アミノ基の保護基、より具体的には、第１級アミノ基（すなわち、$-NH_2$）または第２級アミノ基（すなわち、＞ＮＨ）の保護基として作用する基であればよいが、たとえば、アルキルシリル基などが挙げられる。このようなアルキルシリル基としては、たとえば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、エチルメチルフェニルシリル基、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル基などが挙げられる。

[0029] 加水分解して水酸基を生じうる基としては、特に限定されず、たとえば、酸などの存在下で加水分解することで、水酸基を生成する基であればよいが、たとえば、アルコキシアルキル基、エポキシ基を含有する基などが挙げられる。

アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ブトキシエチル基、プロポキシエチル基などが挙げられる。

また、エポキシ基を含有する基としては、たとえば下記一般式（６）で表される基などが挙げられる。

$-Z^1-Z^2-E^1$ （６）

一般式（６）中、Z^1は炭素数１～１０のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、Z^2はメチレン基、硫黄原子または酸素原子であり、E^1はグリシジル基である。

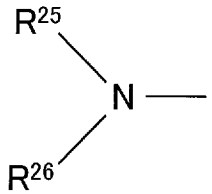
[0030] また、R^{23}およびR^{24}は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成していてもよく、この場合における、R^{23}およびR^{24}と、これと結合する窒素原子とで形成される構造の具体例としては、アゼチジン環（R^{23}およびR^{24}が、プロピレン基）、ピロリジン環（R^{23}およびR^{24}が、ブチレン基）、ピペリジン環（R^{23}およびR^{24}が、ペンチレン基）、ヘキサメチレンイミン環（R^{23}およびR^{24}が、ヘキシレン基）などが挙げられる。

R^{23}およびR^{24}が互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成する場合、環構造は、４～８員環構造であることが好ましい。

[0031] また、上記一般式（５）中、M^1はアルカリ金属原子であり、このようなアルカリ金属原子としては、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子などが挙げられるが、これらの中でも、重合活性の観点より、リチウム原子が好ましい。

[0032] 本発明の製造方法の第１工程において、重合開始剤として、上記一般式（５）で表される化合物を用いた場合、有機アルカリ金属アミド化合物を形成するアミン構造が、重合体鎖の重合開始末端に結合した状態で残存することとなる。そのため、重合開始剤として、上記一般式（５）で表される化合物を用いると、得られる共役ジエン系ゴムを形成する重合体鎖の一方の末端に、下記一般式（７）で表される構造が導入される。

[化7]



(7)

（上記一般式（７）中、R^{25}、R^{26}は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基の保護

基、または加水分解して水酸基を生じうる基を表し、R^{25}およびR^{26}は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成してもよく、該環構造を形成する場合には、これらが結合する窒素原子に加えて、これらが結合する窒素原子以外のヘテロ原子とともに環構造を形成していてもよい。）

[0033] R^{25}、R^{26}となりうるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基の保護基、または加水分解して水酸基を生じうる基としては、上記一般式（５）におけるR^{23}、R^{24}と同様のものを挙げることができ、また、R^{25}およびR^{26}は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成する場合にも、上記一般式（５）におけるR^{23}、R^{24}と同様とすることができる。

なお、R^{25}、R^{26}となりうる水素原子は、アミノ基の保護基が外れることにより、導入される。

[0034] 本発明の製造方法の第１工程において、重合開始剤として、有機アルカリ金属アミド化合物を用いた場合、得られる共役ジエン系ゴムを、一方の末端にアミン構造を有し、かつ、他方の末端に、上記一般式（１）で表される化合物に由来する特定の変性構造を有するものとすることができる。その結果、このようなアミン構造の効果により、得られる共役ジエン系ゴムを用いたゴム架橋物は、より低発熱性およびウエットグリップ性に優れたものとなる。

[0035] 重合開始剤としての有機アルカリ金属アミド化合物を重合系に添加する方法としては、特に限定されず、予め、有機アルカリ金属化合物に、２級アミン化合物を反応させて、有機アルカリ金属アミド化合物を得て、これを共役ジエン化合物を含む単量体と混合して、重合反応を進行させる方法を採用することができる。あるいは、有機アルカリ金属化合物と、２級アミン化合物とを別々に重合系に添加し、これらを共役ジエン化合物を含む単量体と混合することで、重合系において、有機アルカリ金属アミド化合物を生成させることで、重合反応を進行させる方法を採用してもよい。反応温度等の反応条

件は、特に限定されるものではなく、たとえば、目的とする重合反応条件に従えばよい。

[0036] ２級アミン化合物の使用量は、目的とする重合開始剤の添加量に応じて決定すればよいが、有機アルカリ金属化合物１ミリモル当り、通常０．０１～１．５ミリモル、好ましくは０．１～１．４ミリモル、より好ましくは０．５～１．３ミリモルの範囲である。

[0037] 重合開始剤の使用量は、目的とする共役ジエン系重合体鎖の分子量に応じて決定すればよいが、単量体１０００ｇ当り、通常１～５０ミリモル、好ましくは１．５～２０ミリモル、より好ましくは２～１５ミリモルの範囲である。

[0038] 本発明の製造方法の第１工程における、重合温度は、通常、－８０～＋１５０℃、好ましくは０～１００℃、より好ましくは３０～９０℃の範囲である。重合様式としては、回分式、連続式などのいずれの様式をも採用できるが、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合させる場合は、共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位との結合のランダム性を制御しやすい点で、回分式が好ましい。

[0039] 本発明の製造方法において、活性末端を有する共役ジエン系重合体が、２種以上の単量体単位から構成されている場合、その結合様式は、たとえば、ブロック状、テーパー状、ランダム状など種々の結合様式とすることができるが、ランダム状の結合様式であることが好ましい。ランダム状にすることにより、得られるゴム架橋物は低発熱性に優れたものとなる。

[0040] また、本発明の製造方法においては、活性末端を有する共役ジエン系重合体における共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量を調節するために、重合に際し、不活性有機溶媒に極性化合物を添加することが好ましい。極性化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、２，２－ジ（テトラヒドロフリル）プロパンなどのエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミンなどの第三級アミン；アルカリ金属アルコキシド；ホスフィン化合物；などが挙げられる。これらの中でも、エーテル化合物、および

第三級アミンが好ましく、第三級アミンがより好ましく、テトラメチルエチレンジアミンが特に好ましい。これらの極性化合物は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。極性化合物の使用量は、目的とするビニル結合含有量に応じて決定すればよく、重合開始剤として用いる有機活性金属化合物１モルに対して、好ましくは０．００１～１００モル、より好ましくは０．０１～１０モルである。極性化合物の使用量がこの範囲にあると、共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量の調節が容易であり、かつ重合開始剤の失活による不具合も発生し難い。

[0041] 以上のようにして、本発明の製造方法における第１工程によれば、共役ジエン化合物を含んでなる単量体を重合することで、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることができる。

[0042] 本発明の製造方法の第１工程で得られる活性末端を有する共役ジエン系重合体における共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量は、好ましくは１～９０モル％であり、より好ましくは５～８５モル％である。ビニル結合量が上記範囲にあると、得られるゴム架橋物は低発熱性に優れたものとなる。

[0043] 本発明の製造方法の第１工程で得られる活性末端を有する共役ジエン系重合体の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下、ＧＰＣとも言う）により検出されるピークトップ分子量は、ポリスチレン換算の値として、１０，０００～１，０００，０００であることが好ましく、５０，０００～８５０，０００であることがより好ましく、１００，０００～７００，０００であることが特に好ましい。なお、共役ジエン系重合体のピークが複数認められる場合は、ＧＰＣにより検出される共役ジエン系重合体に由来する、分子量の最も小さいピークのピークトップ分子量を、活性末端を有する共役ジエン系重合体のピークトップ分子量とする。活性末端を有する共役ジエン系重合体のピークトップ分子量が上記範囲にあると、得られるゴム架橋物は低発熱性に優れたものとなる。

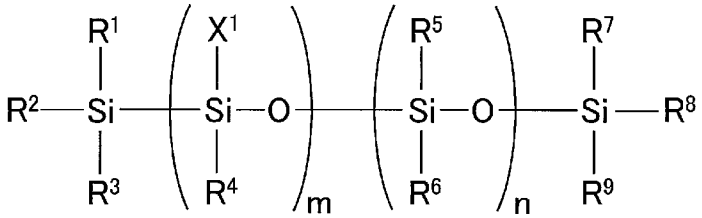
[0044] 本発明の製造方法の第１工程で得られる活性末端を有する共役ジエン系重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比（Ｍｗ／Ｍｎ

）で表わされる分子量分布は、好ましくは１．０～１．５、より好ましくは１．０～１．４、特に好ましくは１．０～１．３である。この分子量分布の値（Ｍｗ／Ｍｎ）が上記範囲にあると、得られるゴム架橋物は低発熱性に優れたものとなる。

[0045] ＜第２工程＞

次いで、本発明の製造方法における第２工程について説明する。本発明の製造方法における第２工程は、上述した第１工程で得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体の活性末端に、下記一般式（１）で表される化合物を反応させることにより、変性共役ジエン系ゴムを得る工程である。

[化8]



(1)

（上記一般式（１）中、R^1～R^4、R^6～R^9は、それぞれ独立して、１価炭化水素基、水素原子または水酸基であり、R^5は、任意の有機基、水素原子または水酸基であり、X^1は、保護基により保護された第１級アミノ基を含む保護アミノ基含有有機基であり、ｍは１～５００の整数、ｎは０～４９９の整数であり、ｍ＋ｎは２～５００である。）

[0046] 本発明の製造方法においては、上述した第１工程で得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体の活性末端に、上記一般式（１）で表される化合物を反応させることにより、共役ジエン系ゴムを改質し、シリカなどの充填剤に対する親和性を改良し、シリカなどの充填剤を配合した際における、シリカなどの充填剤の分散性を高めることができ、これにより、低発熱性およびウエットグリップ性を備えたゴム架橋物を与えることのできるものとすることができる。

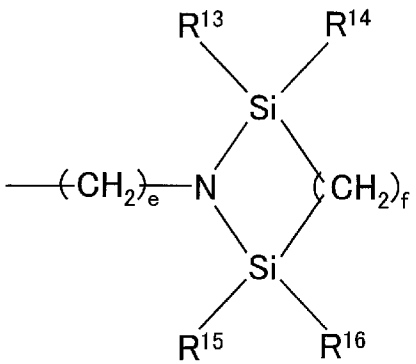
[0047] 上記一般式（１）中、ｍは１～５００の整数であり、好ましくは１～２５０の整数、より好ましくは１～１００の整数である。ｎは０～４９９の整数

であり、好ましくは０～２４９の整数、より好ましくは０～９９の整数である。また、ｍ＋ｎは２～５００であり、好ましくは２～２５０、より好ましくは２～１００である。

[0048] 上記一般式（１）中、X^1は、保護基により保護された第１級アミノ基を含む保護アミノ基含有有機基（以下、単に「保護アミノ基含有有機基」とも言う。）である。保護基により保護された第１級アミノ基を含む保護アミノ基含有有機基としては、第１級アミノ基（すなわち、$-NH_2$）の２つの水素原子を、アミノ基の保護基として作用する基で置換された構造を有する保護アミノ基を含有する有機基であり、保護基としては、酸や塩基を用いる方法や、加水分解反応により脱保護可能であり、かつ、脱保護することにより第１級アミノ基を与える基であればよく、特に限定されないが、たとえば、シリル基などが挙げられる。なお、このような保護アミノ基含有有機基は、保護基が脱保護することで、第１級アミノ基を含有するものとなり、これにより、主としてシリカなどの充填剤との親和性を向上させるために作用すると考えられる。

[0049] このような保護アミノ基含有有機基としては、たとえば、下記一般式（３）、または下記一般式（４）で表される基などが好適に挙げられる。なお、上記一般式（１）中、ｍが２以上の場合、X^1は複数存在することとなるが、複数の保護アミノ基含有有機基は、互いに同じであっても異なっていてもよい。

[化9]

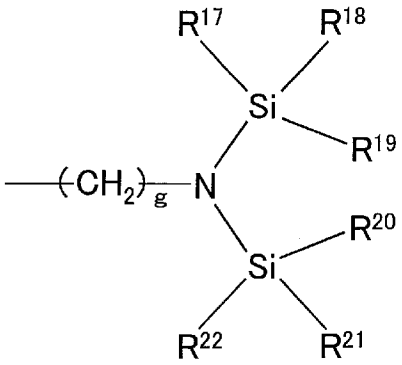


(3)

（上記一般式（３）中、R^{13}～R^{16}は、それぞれ独立して、炭素数１～６

のアルキル基または炭素数６～１２のアリール基であり、好ましくは炭素数１～４のアルキル基である。ｅは１～１２の整数であり、好ましくは１～６の整数、より好ましくは１～４の整数である。ｆは１～１２の整数であり、好ましくは１～６の整数、より好ましくは１～４の整数である。）

[化10]



(4)

（上記一般式（４）中、R^{17}～R^{22}は、それぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル基または炭素数６～１２のアリール基であり、好ましくは炭素数１～４のアルキル基である。ｇは１～１２の整数であり、好ましくは１～６の整数、より好ましくは１～４の整数である。）

[0050] なお、上記一般式（３）で表される基中において、$-SiR^{13}R^{14}-(CH_2)_f-SiR^{15}R^{16}-$で表される基が、酸や塩基を用いる方法や、加水分解反応により脱保護可能な保護基として作用するものである。同様に、上記一般式（４）で表される基中において、$-SiR^{17}R^{18}R^{19}$で表される基、および$-SiR^{20}R^{21}R^{22}$で表される基が、酸や塩基を用いる方法や、加水分解反応により脱保護可能な保護基として作用するものである。

[0051] 保護アミノ基含有有機基としては、保護基として良好に作用し、しかも、脱保護反応も良好に行えるという点より、保護基としてシリル基を有するものが好ましく、上記式（３）で表される基、および上記式（４）で表される基が好ましく、上記式（４）で表される基がより好ましい。

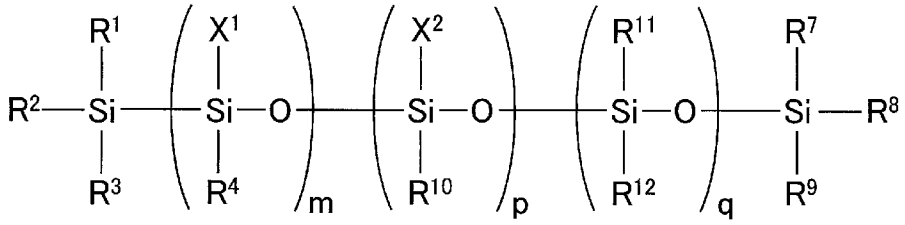
[0052] 保護アミノ基含有有機基を構成する保護アミノ基の具体例としては、ビス（トリメチルシリル）アミノ基、ビス（トリエチルシリル）アミノ基、ビス（トリイソプロピルシリル）アミノ基、ビス（トリフェニルシリル）アミノ

基、ビス（ジメチルフェニルシリル）アミノ基、ビス（t－ブチルジメチルシリル）アミノ基、ビス（t－ブチルジフェニルシリル）アミノ基、ビス（ジ－ｔ－ブチルメチルシリル）アミノ基、ビス（ジ－ｔ－ブチルイソブチルシリル）アミノ基、２，２，５，５－テトラメチル－１，２，５－アザジシロリジン基などが挙げられる。

[0053] 上記一般式（１）中、R^1～R^4、R^6～R^9は、それぞれ独立して、１価炭化水素基、水素原子または水酸基であり、好ましくは１価炭化水素基である。１価炭化水素基としては、炭素数１～６のアルキル基または炭素数６～１２のアリール基であることが好ましく、より好ましくは炭素数１～４のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基である。R^5は、任意の有機基、水素原子または水酸基であり、任意の有機基としては、アルコキシ基含有有機基、エポキシ基含有有機基、または１価炭化水素基などである。なお、上記一般式（１）中、ｎが２以上の場合、R^5は複数存在することとなるが、複数のR^5は、互いに同じであっても異なっていてもよい。

[0054] また、上記一般式（１）で表される化合物としては、共役ジエン系ゴムの改質効果、具体的には、シリカなどの充填剤に対する親和性を改良し、シリカなどの充填剤を配合した際における、シリカなどの充填剤の分散性を高める効果が高く、これにより、得られるゴム架橋物を、低発熱性およびウエットグリップ性により優れたものとすることができるという点より、下記一般式（２）で表される化合物が好ましい。

[化11]



(2)

（上記一般式（２）中、R^1～R^4、R^7～R^{12}は、それぞれ独立して、１価炭化水素基、水素原子または水酸基であり、X^1は、保護基により保護された第１級アミノ基を含む保護アミノ基含有有機基であり、X^2は、アルコキシ基

含有有機基またはエポキシ基含有有機基であり、ｍは１～４９９の整数、ｐは１～４９９の整数、ｑは０～４９８の整数であり、ｍ＋ｐ＋ｑは２～５００である。）

[0055] 上記一般式（２）中、ｍは１～４９９の整数であり、好ましくは１～２４９の整数、より好ましくは１～９９の整数である。ｐは１～４９９の整数であり、好ましくは１～２４９の整数、より好ましくは１～９９の整数であり、ｑは０～４９８の整数であり、好ましくは０～２４８の整数、より好ましくは０～９８の整数であり、さらに好ましくはｑは０である。また、ｍ＋ｐ＋ｑは２～５００であり、好ましくは２～２５０、より好ましくは２～１００である。

[0056] 上記一般式（２）中、X^1は、上記一般式（１）と同様であり、好ましい態様についても、上記一般式（１）と同様である。

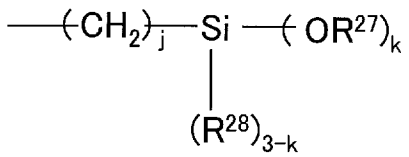
[0057] また、上記一般式（２）中、X^2は、アルコキシ基含有有機基またはエポキシ基含有有機基であり、アルコキシ基含有有機基であることが好ましい。なお、上記一般式（２）中、ｐが２以上の場合、X^2は複数存在することとなるが、複数のX^2は、互いに同じであっても異なっていてもよい。

[0058] アルコキシ基含有有機基としては、アルコキシ基を含有する基であればよく、特に限定されないが、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基や、アルコキシシリル基などが挙げられるが、共役ジエン系ゴムの改質効果、具体的には、シリカなどの充填剤に対する親和性を改良し、シリカなどの充填剤を配合した際における、シリカなどの充填剤の分散性を高める効果が高く、これにより、得られるゴム架橋物を、低発熱性およびウエットグリップ性により優れたものとすることができるという点より、アルコキシシリル基を含有するものが好ましい。

[0059] アルコキシシリル基含有有機基としては、アルコキシシリル基を含有する基であればよく、特に限定されないが、アルコキシシリル基として、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基のいず

れを含有するものであってもよく、たとえば、下記一般式（８）で表される基が挙げられる。

[化12]



(8)

上記一般式（８）中、R^{27}は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基であり、好ましくは炭素数１～１０のアルキル基であり、R^{28}は、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数６～２０のアリロキシ基、またはハロゲン原子である。ｊは１～２０の整数であり、好ましくは１～１０の整数であり、ｋは１～３の整数である。なお、ｋが２または３である場合、R^{27}は、複数存在することとなるが、複数のR^{27}は互いに同じであっても異なっていてもよい。同様に、ｋが１である場合、R^{28}は、複数存在することとなるが、複数のR^{28}は互いに同じであっても異なっていてもよい。

[0060] アルコキシシリル基含有有機基に含まれるアルコキシシリル基の具体例としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基などのトリアルコキシシリル基；ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジメトキシエチルシリル基、ジエトキシエチルシリル基などのジアルコキシアルキルシリル基；メトキシジメチルシリル基、エトキシジメチルシリル基、メトキシジエチルシリル基、エトキシジエチルシリル基などのモノアルコキシジアルキルシリル基；などが挙げられる。これらのなかでも、共役ジエン系ゴムの改質効果、具体的には、シリカなどの充填剤に対する親和性を改良し、シリカなどの充填剤を配合した際における、シリカなどの充填剤の分散性を高める効果が高く、これにより、得られるゴム架橋物を、低発熱性およびウエットグリップ性により優れたものとすることができるという点より、トリアルコキシシリル基が好ましく、トリメトキシシリル基がより好ましい。

[0061] また、エポキシ基含有有機基としては、エポキシ基を含有する有機基であ

ればよく、特に限定されないが、２－グリシドキシエチル基、３－グリシドキシプロピル基、４－グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；２－(３,４－エポキシシクロヘキシル)エチル基、３－(３,４－エポキシシクロヘキシル)プロピル基、２－(３,４－エポキシノルボルニル)エチル基、２－(３,４－エポキシ－３－メチルシクロヘキシル)－２－メチルエチル基等のエポキシシクロアルキルアルキル基；４－オキシラニルブチル基、８－オキシラニルオクチル基等のオキシラニルアルキル基；等が挙げられる。これらの中でも、グリシドキシアルキル基が好ましく、３－グリシドキシプロピル基が特に好ましい。

[0062] また、R^1～R^4、R^7～R^{12}は、それぞれ独立して、１価炭化水素基、水素原子または水酸基であり、好ましくは１価炭化水素基である。１価炭化水素基としては、炭素数１～６のアルキル基または炭素数６～１２のアリール基であることが好ましく、より好ましくは炭素数１～４のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基である。

[0063] なお、上記一般式（２）で表される化合物中、保護アミノ基含有有機基と、アルコキシ基含有有機基および／またはエポキシ基含有有機基との含有割合は、特に限定されないが、「保護アミノ基含有有機基／（アルコキシ基含有有機基および／またはエポキシ基含有有機基）」のモル比率で、好ましくは１／３０～３０／１であり、より好ましくは１／２０～２０／１、さらに好ましくは１／１０～１０／１である。保護アミノ基含有有機基と、アルコキシ基含有有機基および／またはエポキシ基含有有機基との含有割合を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物のウエットグリップ性および低発熱性をより適切に高めることができる。

[0064] また、上記一般式（１）で表される化合物としては、互いに異なる構造を有する化合物が複数混合されたものを用いてもよい。すなわち、たとえば、ｍ＝７、ｍ＋ｎ＝１４である化合物と、ｍ＝８、ｍ＋ｎ＝１６である化合物が混合されたものを用いてもよいし、あるいは、ｍ＝７、ｍ＋ｎ＝１４であり、X^1が異なる２以上の化合物が混合されたものを用いてもよい。さらには

、ｍ＝７、ｍ＋ｎ＝１４であり、Ｘ[1]が異なる２以上の化合物と、ｍ＝８、ｍ＋ｎ＝１６であり、Ｘ[1]が異なる２以上の化合物とが混合されたものを用いてもよい。

[0065] また、本発明の製造方法においては、第２工程における、上記一般式（１）で表される化合物の使用量は、上述した第１工程において重合開始剤として用いた有機活性金属化合物中の金属原子１モルに対して、０．１５モル以上であり、０．１５～２０モルの割合とすることが好ましく、０．１５～１５モルの割合とすることがより好ましく、０．１５～１０モルの割合とすることがさらに好ましい。上記一般式（１）で表される化合物の使用量が少なすぎると、上記一般式（１）で表される化合物による変性効果が不十分となり、ゴム架橋物とした場合における、ウエットグリップ性および低発熱性の向上効果が不十分となる。一方、多すぎると、上記一般式（１）で表される化合物による副反応・不純物が発生し、結果として、ゴム架橋物とした場合における、ウエットグリップ性および低発熱性が悪化する場合がある。

[0066] 本発明においては、変性共役ジエン系ゴムを製造する際に用いる変性剤として、上記一般式（１）に示すように、－Ｓｉ－Ｏ－で表されるシロキサン構造からなる主鎖構造を有し、かつ、このような主鎖構造に、保護アミノ基含有有機基が導入されてなる化合物を特定量用いるものであり、そのため、－Ｓｉ－Ｏ－で表されるシロキサン構造からなる主鎖構造を有しない場合と比較して、上述した保護基により保護された第１級アミノ基を含む保護アミノ基含有有機基による作用を十分に発揮させることができるものである。そして、これにより、シリカなどの充填剤に対する親和性の向上効果をより十分なものとすることができ、その結果として、得られるゴム架橋物を、ウエットグリップ性および低発熱性に優れたものとすることができるものである。

[0067] 本発明の製造方法の第２工程において、上述した第１工程で得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体の活性末端に、上記一般式（１）で表される化合物を反応させる方法としては、特に限定されないが、上述した第１工

程で得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体と、上記一般式（１）で表される化合物とを、これらを溶解可能な溶媒中で、混合する方法などが挙げられる。この際に用いる溶媒としては、上述した共役ジエン系重合体の重合に用いる溶媒として例示したものなどを用いることができる。また、この際においては、上述した第１工程で得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体を、その重合に用いた重合溶液のままの状態とし、ここに上記一般式（１）で表される化合物を添加する方法が簡便であり好ましい。また、この際においては、上記一般式（１）で表される化合物は、上述した重合に用いる不活性溶媒に溶解して重合系内に添加することが好ましく、その溶液濃度は、１～５０重量％の範囲とすることが好ましい。第２工程における反応温度は、特に限定されないが、通常、０～１２０℃であり、反応時間は、特に限定されないが、通常、１分～１時間である。

[0068] 活性末端を有する共役ジエン系重合体を含有する溶液に、上記一般式（１）で表される化合物を添加する時期は特に限定されないが、重合反応が完結しておらず、活性末端を有する共役ジエン系重合体を含有する溶液が単量体をも含有している状態、より具体的には、活性末端を有する共役ジエン系重合体を含有する溶液が、１００ｐｐｍ以上、より好ましくは３００～５０，０００ｐｐｍの単量体を含有している状態で、この溶液に上記一般式（１）で表される化合物を添加することが望ましい。上記一般式（１）で表される化合物の添加をこのように行なうことにより、活性末端を有する共役ジエン系重合体と重合系中に含まれる不純物等との副反応を抑制して、反応を良好に制御することが可能となる。

[0069] なお、活性末端を有する共役ジエン系重合体に、上記一般式（１）で表される化合物を反応させる前に、本発明の効果を阻害しない範囲で、共役ジエン系重合体の活性末端の一部を、従来から通常使用されているカップリング剤や変性剤などを重合系内に添加して、不活性化してもよい。

[0070] 活性末端を有する共役ジエン系重合体に、上記一般式（１）で表される化合物を反応させた後に、未反応の活性末端が残存している場合、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または水等の、重合停止剤を重合溶液に添加して、未反応の活性末端を失活させることが好ましい。

[0071] 以上のようにして得られる変性共役ジエン系ゴムの溶液には、所望により、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤などの老化防止剤を添加してもよい。老化防止剤の添加量は、その種類などに応じて適宜決定すればよい。さらに、所望により、伸展油を配合して、油展ゴムとしてもよい。伸展油としては、たとえば、パラフィン系、芳香族系及びナフテン系の石油系軟化剤、植物系軟化剤、ならびに脂肪酸等が挙げられる。石油系軟化剤を用いる場合には、ＩＰ３４６の方法（英国のＴＨＥ　ＩＮＳＴＩＴＵＴＥ　ＰＥＴＲＯＬＥＵＭの検査方法）により抽出される多環芳香族の含有量が３％未満であることが好ましい。伸展油を使用する場合、その使用量は、変性共役ジエン系ゴム１００重量部に対して、通常５～１００重量部である。

[0072] そして、このようにして得られた変性反応後の変性共役ジエン系ゴムは、スチームストリッピングにより、溶媒を除去することにより、反応混合物から分離することで、固形状の変性共役ジエン系ゴムを得ることができる。また、この際においては、スチームストリッピングにより、上述したように、変性反応後の変性共役ジエン系ゴム中に導入された、上記一般式（１）で表される化合物由来の保護基により保護された第１級アミノ基を含む保護アミノ基含有有機基中の、保護基が加水分解により脱保護することで、第１級アミノ基が生成するものと考えられる。

[0073] 本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴムの重量平均分子量（Ｍｗ）は、特に限定されないが、ポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定される値として、通常、１，０００～３，０００，０００、好ましくは１０，０００～２，０００，０００、より好ましくは１００，０００～１，５００，０００の範囲である。変性共役ジエン系ゴムの重量平均分子量を上記範囲とすることにより、変性共役ジエン系ゴムへのシリカの配合が容易となり、ゴム組成物は加工性に優れたものとなる。

[0074] また、本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴムの重量平均

分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）で表わされる分子量分布も、特に限定されないが、好ましくは１．０～５．０、特に好ましくは１．０～３．０である。変性共役ジエン系ゴムの分子量分布を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物は低発熱性により優れたものとなる。

[0075] また、本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴムのムーニー粘度（$ML_{1+4,}$ １００℃）も、特に限定されないが、通常、２０～２００、好ましくは３０～１５０の範囲である。変性共役ジエン系ゴムのムーニー粘度を上記範囲とすることにより、ゴム組成物の加工性が優れたものとなる。なお、変性共役ジエン系ゴムを油展ゴムとする場合は、その油展ゴムのムーニー粘度を上記の範囲とすることが好ましい。

[0076] このようにして得られた変性共役ジエン系ゴムは、充填剤および架橋剤などの配合剤を添加した上で、種々の用途に好適に用いることができる。特に、充填剤としてシリカを配合した場合に、ウエットグリップ性および低発熱性に優れたゴム架橋物を得るために好適に用いられるゴム組成物を与える。

[0077] ＜ゴム組成物＞

本発明のゴム組成物は、上述した本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴムを含むゴム成分１００重量部に対して、シリカ１０～２００重量部を含有してなる組成物である。

[0078] 本発明で用いるシリカとしては、たとえば、乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカ、沈降シリカなどが挙げられる。これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが好ましい。また、カーボンブラック表面にシリカを担持させたカーボン－シリカデュアル・フェイズ・フィラーを用いてもよい。これらのシリカは、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。用いるシリカの窒素吸着比表面積（ＡＳＴＭ　Ｄ３０３７－８１に準じＢＥＴ法で測定される）は、好ましくは５０～３００m^2／ｇ、より好ましくは８０～２２０m^2／ｇ、特に好ましくは１００～１７０m^2／ｇである。また、シリカの

ｐＨは、５～１０であることが好ましい。

[0079] 本発明のゴム組成物におけるシリカの配合量は、ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対して、１０～２００重量部であり、好ましくは３０～１５０重量部、より好ましくは５０～１００重量部である。シリカの配合量を上記範囲とすることにより、ゴム組成物の加工性が優れたものとなり、得られるゴム架橋物のウエットグリップ性および低発熱性が優れたものとなる。

[0080] 本発明のゴム組成物には、低発熱性をさらに改良するという観点より、さらにシランカップリング剤を配合してもよい。シランカップリング剤としては、たとえば、ビニルトリエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－オクタチオ－１－プロピル－トリエトキシシラン、ビス（３－（トリエトキシシリル）プロピル）ジスルフィド、ビス（３－（トリエトキシシリル）プロル）テトラスルフィド、γ－トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、およびγ－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィドなどを挙げることができる。これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。シランカップリング剤の配合量は、シリカ１００重量部に対して、好ましくは０．１～３０重量部、より好ましくは１～１５重量部である。

[0081] また、本発明のゴム組成物には、さらに、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、およびグラファイトなどのカーボンブラックを配合してもよい。これらのなかでも、ファーネスブラックが好ましい。これらのカーボンブラックは、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。カーボンブラックの配合量は、ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対して、通常、１２０重量部以下である。

[0082] なお、本発明の変性共役ジエン系ゴムを含むゴム成分に、シリカを添加する方法としては特に限定されず、固形のゴム成分に対して添加して混練する

方法（乾式混練法）や変性共役ジエン系ゴムを含む溶液に対して添加して凝固・乾燥させる方法（湿式混練法）などを適用することができる。

[0083] また、本発明のゴム組成物は、架橋剤をさらに含有していることが好ましい。架橋剤としては、たとえば、硫黄、ハロゲン化硫黄などの含硫黄化合物、有機過酸化物、キノンジオキシム類、有機多価アミン化合物、メチロール基を有するアルキルフェノール樹脂などが挙げられる。これらの中でも、硫黄が好ましく使用される。架橋剤の配合量は、ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対して、好ましくは０．１～１５重量部、より好ましくは０．５～５重量部、特に好ましくは１～４重量部である。

[0084] さらに、本発明のゴム組成物には、上記成分以外に、常法に従って、架橋促進剤、架橋活性化剤、老化防止剤、充填剤（上記シリカおよびカーボンブラックを除く）、活性剤、プロセス油、可塑剤、滑剤、粘着付与剤、などの配合剤をそれぞれ必要量配合できる。

[0085] 架橋剤として、硫黄または含硫黄化合物を用いる場合には、架橋促進剤および架橋活性化剤を併用することが好ましい。架橋促進剤としては、たとえば、スルフェンアミド系架橋促進剤；グアニジン系架橋促進剤；チオウレア系架橋促進剤；チアゾール系架橋促進剤；チウラム系架橋促進剤；ジチオカルバミン酸系架橋促進剤；キサントゲン酸系架橋促進剤；などが挙げられる。これらのなかでも、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが好ましい。これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。架橋促進剤の配合量は、ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対して、好ましくは０．１～１５重量部、より好ましくは０．５～５重量部、特に好ましくは１～４重量部である。

[0086] 架橋活性化剤としては、たとえば、ステアリン酸などの高級脂肪酸；酸化亜鉛；などを挙げることができる。これらの架橋活性化剤は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いられる。架橋活性化剤の配合量は、ゴム組成物中のゴム成分１００重量部に対して、好ましくは０．０５～２０重量部、特に好ましくは０．５～１５重量部である。

[0087] また、本発明のゴム組成物には、上述した本発明の製造方法によって得られる変性共役ジエン系ゴム以外のその他のゴムを配合してもよい。その他のゴムとしては、たとえば、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、乳化重合スチレン－ブタジエン共重合ゴム、溶液重合スチレン－ブタジエン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム（高シス－ＢＲ、低シスＢＲであってもよい。また、１，２－ポリブタジエン重合体からなる結晶繊維を含むポリブタジエンゴムであってもよい。）、スチレン－イソプレン共重合ゴム、ブタジエン－イソプレン共重合ゴム、スチレン－イソプレン－ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル－ブタジエン共重合ゴム、およびアクリロニトリル－スチレン－ブタジエン共重合ゴムなどのうち、上述した変性共役ジエン系ゴム以外のものをいう。これらのなかでも、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、および溶液重合スチレン－ブタジエン共重合ゴムが好ましい。これらのゴムは、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0088] 本発明のゴム組成物において、本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴムは、ゴム組成物中のゴム成分の１０～１００重量％を占めることが好ましく、５０～１００重量％を占めることが特に好ましい。このような割合で、本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴムをゴム成分中に含めることにより、低発熱性およびウエットグリップ性に優れたゴム架橋物を得ることができる。

[0089] 本発明のゴム組成物を得るためには、常法に従って各成分を混練すればよく、たとえば、架橋剤や架橋促進剤などの熱に不安定な成分を除く成分と変性共役ジエン系ゴムとを混練後、その混練物に架橋剤や架橋促進剤などの熱に不安定な成分を混合して目的の組成物を得ることができる。熱に不安定な成分を除く成分と変性共役ジエン系ゴムとの混練温度は、好ましくは８０～２００℃、より好ましくは１２０～１８０℃であり、その混練時間は、好ましくは３０秒～３０分である。また、その混練物と熱に不安定な成分との混合は、通常１００℃以下、好ましくは８０℃以下まで冷却した後に行われる

。

[0090] ＜ゴム架橋物＞

本発明のゴム架橋物は、上述した本発明のゴム組成物を架橋してなるものである。

本発明のゴム架橋物は、本発明のゴム組成物を用い、たとえば、所望の形状に対応した成形機、たとえば、押出機、射出成形機、圧縮機、ロールなどにより成形を行い、加熱することにより架橋反応を行い、架橋物として形状を固定化することにより製造することができる。この場合においては、予め成形した後に架橋しても、成形と同時に架橋を行ってもよい。成形温度は、通常、１０～２００℃、好ましくは２５～１２０℃である。架橋温度は、通常、１００～２００℃、好ましくは１３０～１９０℃であり、架橋時間は、通常、１分～２４時間、好ましくは２分～１２時間、特に好ましくは３分～６時間である。

[0091] また、ゴム架橋物の形状、大きさなどによっては、表面が架橋していても内部まで十分に架橋していない場合があるので、さらに加熱して二次架橋を行ってもよい。

[0092] 加熱方法としては、プレス加熱、スチーム加熱、オーブン加熱、熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる一般的な方法を適宜選択すればよい。

[0093] このようにして得られる本発明のゴム架橋物は、上述した本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴムを用いて得られるものであるため、ウエットグリップ性および低発熱性に優れたものである。特に、本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴムは、変性剤として、上記一般式（１）で表される化合物を特定量用い、これを反応させることにより得られたものであるため、上述したように、シリカなどの充填剤に対する親和性が高く、しかも、シリカなどの充填剤を良好に分散させることができるものである。したがって、このような本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴムを用いて得られる、本発明のゴム架橋物は、ウエットグリップ性および低発熱性に優れたものとなる。

[0094] そして、本発明のゴム架橋物は、このような特性を活かし、たとえば、タイヤにおいて、キャップトレッド、ベーストレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部などのタイヤ各部位の材料；ホース、ベルト、マット、防振ゴム、その他の各種工業用品の材料；樹脂の耐衝撃性改良剤；樹脂フィルム緩衝剤；靴底；ゴム靴；ゴルフボール；玩具；などの各種用途に用いることができる。とりわけ、本発明のゴム架橋物は、ウエットグリップ性および低発熱性に優れることから、タイヤの材料、特に低燃費タイヤの材料として好適に用いることができ、トレッド用途に最適である。

実施例

[0095] 以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。なお、以下において、「部」は、特に断りのない限り重量基準である。また、試験および評価は下記に従った。

[0096] 〔変性共役ジエン系ゴムの分子量〕

ゴムの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによりポリスチレン換算分子量として求めた。具体的な測定条件は、以下のとおりとした。

測定器：高速液体クロマトグラフ（東ソー社製、商品名「ＨＬＣ－８３２０」）

カラム：東ソー社製、商品名「ＧＭＨ－ＨＲ－Ｈ」を二本直列に連結した。

検出器：示差屈折計（東ソー社製、商品名「ＲＩ－８３２０」）

溶離液：テトラヒドロフラン

カラム温度：４０℃

[0097] 〔変性共役ジエン系ゴムのミクロ構造〕

^{1}Ｈ－ＮＭＲにより測定した。

測定器：（ＪＥＯＬ社製、商品名「ＪＮＭ－ＥＣＡ－４００ＷＢ」

測定溶媒：重クロロホルム

[0098] 〔低発熱性〕

長さ５０ｍｍ、幅１２．７ｍｍ、厚さ２ｍｍとした試験片について、粘弾

性測定装置（レオメトリックス社製、製品名「ＡＲＥＳ」）を用い、動的歪み２．５％、１０Ｈｚの条件で６０℃におけるｔａｎδを測定した。このｔａｎδの値については、比較例１の測定値を１００とする指数で示した。この指数が大きいものほど、低発熱性に優れる。

[0099] 〔ウエットグリップ性〕

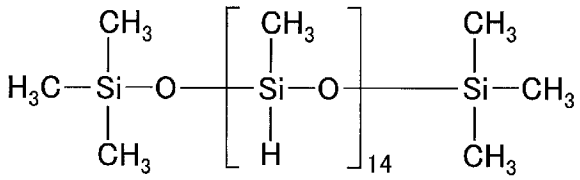
長さ５０ｍｍ、幅１２．７ｍｍ、厚さ２ｍｍとした試験片について、粘弾性測定装置（レオメトリックス社製、製品名「ＡＲＥＳ」）を用い、動的歪み０．５％、１０Ｈｚの条件で０℃におけるｔａｎδを測定した。このｔａｎδの値については、比較例１の測定値を１００とする指数で示した。この指数が大きいものほど、ウエットグリップ性に優れる。

[0100] 〔実施例１〕

〔変性剤１の製造〕

反応器に下記式（９）で表されるメチルハイドロジェンポリシロキサン３８．０ｇを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら４０℃まで加温した。

[化13]

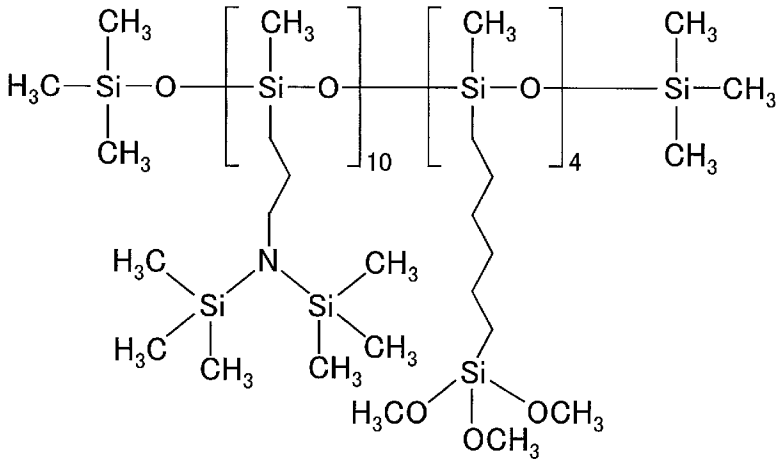


(9)

次いで、白金－１，３－ジビニル－１，３－ジメチルジシロキサン錯体のトルエン溶液（Ｐｔ濃度０．１７ｗｔ％）を０．９ｇ添加し、Ｎ－アリル－Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミン７９．７ｇを反応温度４０～８０℃に保つように滴下した。滴下終了後に８０℃で攪拌を１．５時間継続した後、反応液を０．５ｇ採取し、アルカリ分解ガス発生法（残存したＳｉ－Ｈ基をＫＯＨのエタノール／水溶液によって分解し、発生した水素ガスの体積から反応率を計算する）により反応率が約７０％であることを確認した。次に、５－ヘキセニルトリメトキシシラン４５．０ｇを反応温度８０～９０℃に保つように滴下した。滴下終了後、白金－１，３－ジビニル－１，３－ジメチルジシロキサン錯体のトルエン溶液（Ｐｔ濃度０．１７ｗｔ％）を０．

９ｇ添加し、９０～１００℃で攪拌を１２時間継続した。反応液を０．５ｇ採取し、アルカリ分解ガス発生法により反応が完結したことを確認した。反応液を減圧下で１５０℃に加熱して３．５時間低沸分を溜去したのち、下記式（１０）で表される変性剤１を１３８．６ｇ得た。下記式（１０）で表される構造は^{1}Ｈ－ＮＭＲによっても確認された。得られた変性剤１について、２５℃においてウベローデ型粘度管を使用してＪＩＳ－Ｚ－８８０３に沿って粘度を測定したところ、１０４０ｍｍ^{2}／ｓであった。

[化14]



(10)

[0101] 〔変性共役ジエン系ゴム１の製造〕

窒素雰囲気下、オートクレーブに、シクロヘキサン８００部、１，３－ブタジエン９４．８部、スチレン２５．２部、およびテトラメチルエチレンジアミン０．１８７部を仕込んだ後、ｎ－ブチルリチウム０．０４２部を添加し、６０℃で重合を開始した。６０分間重合反応を継続し、重合転化率が９５％から１００％の範囲になったことを確認してから、上記にて得られた変性剤１（上記式（１０）で表される化合物）０．５８９部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、０．３倍モル）を添加し、３０分間反応させた後、重合停止剤としてメタノール０．０６４部を添加して、共役ジエン系重合体を含有する溶液を得た。そして、得られた重合体成分１００部に対して、老化防止剤として２，４－ビス［（オクチルチオ）メチル］－ｏ－クレゾール（チバスペシャルティケミカルズ社製、商品名「イルガノックス１５２０」

）０．１５部を溶液に添加した後、スチームストリッピングにより、溶媒を除去し、６０℃で２４時間真空乾燥して、固形状の変性共役ジエン系ゴム１を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム１の重量平均分子量（Ｍｗ）は４１０，０００であった。また、この変性共役ジエンゴム１のスチレン単位の含有量は２１．２重量％、ブタジエン単位中のビニル結合含有量は６２．８モル％であった。

[0102]〔ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

容量２５０ｍｌのブラベンダータイプミキサー中で、上記にて得られた変性共役ジエン系ゴム１　１００部を３０秒素練りし、次いでシリカ（ローディア社製、商品名「Ｚｅｏｓｉｌ１１６５ＭＰ」）５３部、プロセスオイル（新日本石油社製、商品名「アロマックス　Ｔ－ＤＡＥ」）３０部、およびシランカップリング剤：ビス（３－（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド（デグッサ社製、商品名「Ｓｉ６９」）６．４部を添加して、１１０℃を開始温度として１．５分間混練後、シリカ（ローディア社製、商品名「Ｚｅｏｓｉｌ１１６５ＭＰ」）２７部、酸化亜鉛３部、ステアリン酸２部および老化防止剤：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（大内新興化学工業社製、商品名「ノクラック６Ｃ」）２部を添加し、更に２．５分間混練し、ミキサーから混練物を排出させた。混練終了時の混練物の温度は１５０℃であった。そして、得られた混練物を、室温まで冷却した後、再度ブラベンダータイプミキサー中で、１１０℃を開始温度として２分間混練した後、ミキサーから混練物を排出させた。次いで、５０℃のオープンロールで、得られた混練物に、硫黄１．５部、架橋促進剤：Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（商品名「ノクセラーＣＺ－Ｇ」、大内新興化学工業社製）１．８部、および架橋促進剤：１，３－ジフェニルグアニジン（商品名「ノクセラーＤ」、大内新興化学工業社製）１．５部を加えてこれらを混練した後、シート状のゴム組成物を取り出した。

次いで、得られたゴム組成物を、１６０℃で２０分間プレス架橋して、ゴ

ム架橋物の試験片を作製し、この試験片について、低発熱性およびウエットグリップ性の評価を行なった。結果を表１に示す。

[0103] 〔実施例２〕

〔変性共役ジエン系ゴム２、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

変性剤１の使用量を０．５８９部から１．４７３部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、０．７５倍モル）に変更した以外は、実施例１と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム２を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム２の重量平均分子量（Ｍｗ）は４３２，０００であった。

そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム２を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0104] 〔実施例３〕

〔変性共役ジエン系ゴム３、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

変性剤１の使用量を０．５８９部から１．９６３部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、１．００倍モル）に変更した以外は、実施例１と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム３を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム３の重量平均分子量（Ｍｗ）は４４４，０００であった。

そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム３を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

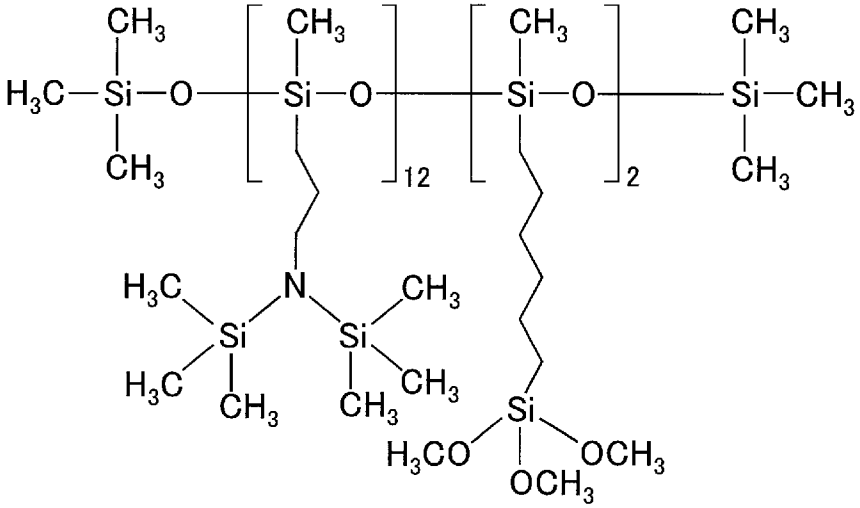
[0105] 〔実施例４〕

〔変性剤２の製造〕

Ｎ－アリル－Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミンと５－ヘキセニルトリメトキシシランの使用量を、モル比で６：１となるように変更した以外は、実施例１と同様にして、下記式（１１）で表される変性剤２を得た。なお、下記式（１１）で表される構造は^{1}Ｈ－ＮＭＲによっても確認された。そして、得られた変性剤２について、２５℃においてウベローデ型粘度管を使用してＪＩＳ－Ｚ－８８０３に沿って粘度を測定したところ、１９４０ｍｍ^{2}

／ｓであった。

[化15]



(11)

[0106] 〔変性共役ジエン系ゴム４、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

変性剤１に代えて、上記にて得られた変性剤２（上記式（１１）で表される化合物）２．５５６部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、１．００倍モル）を使用した以外は、実施例１と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム４を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム４の重量平均分子量（Ｍｗ）は３９５，０００であった。

そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム４を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

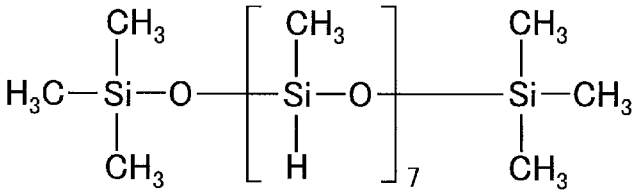
[0107] 〔実施例５〕

〔変性剤３の製造〕

上記式（９）で表されるメチルハイドロジェンポリシロキサンに代えて、下記式（１２）で表されるメチルハイドロジェンポリシロキサン４４．０ｇを使用するとともに、Ｎ－アリル－Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミンの使用量を７５．４ｇ、５－ヘキセニルトリメトキシシランの使用量を２５．５ｇとし、これらの割合をモル比で３：１となるように変更した以外は、実施例１と同様にして、下記式（１３）で表される変性剤３を得た。なお、下記式（１３）で表される構造は^{1}Ｈ－ＮＭＲによっても確認された。そし

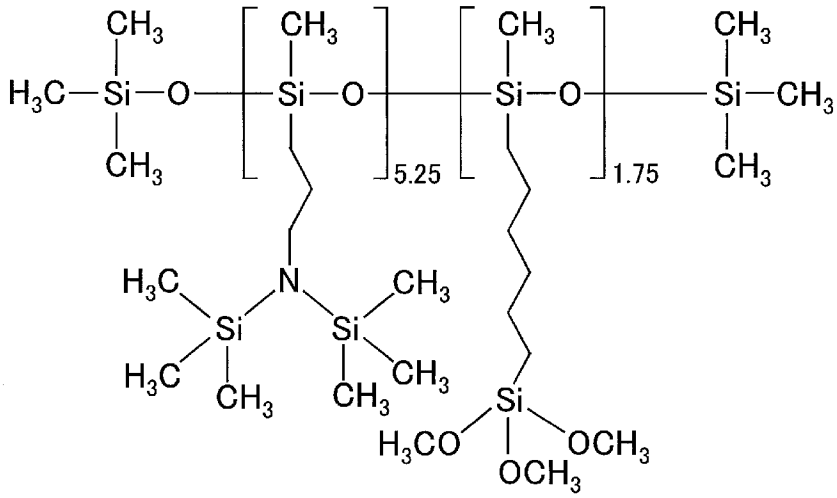
て、得られた変性剤３について、２５℃においてウベローデ型粘度管を使用してＪＩＳ－Ｚ－８８０３に沿って粘度を測定したところ、２３０ｍｍ^2／ｓであった。

[化16]



(12)

[化17]



(13)

[0108] 〔変性共役ジエン系ゴム５、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

変性剤１に代えて、上記にて得られた変性剤３（上記式（１３）で表される化合物）１．８０９部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、１．００倍モル）を使用した以外は、実施例１と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム５を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム５の重量平均分子量（Ｍｗ）は４２０，０００であった。

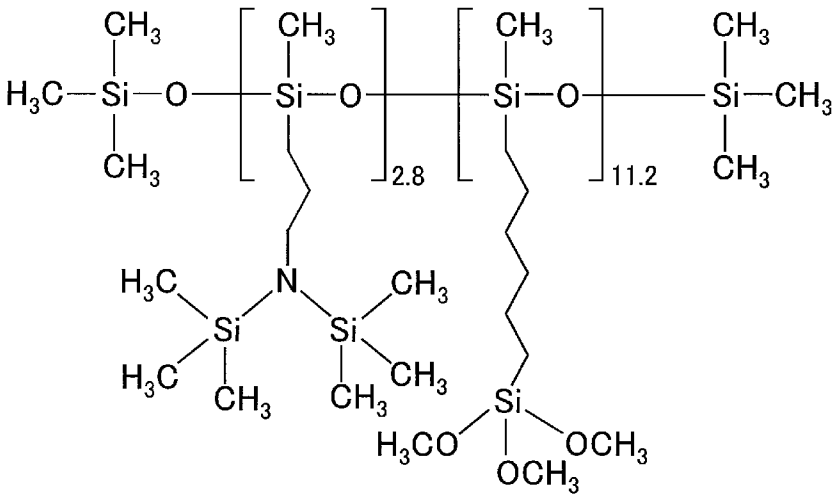
そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム５を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0109] 〔実施例６〕

〔変性剤４の製造〕

Ｎ－アリル－Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミンと５－ヘキセニルトリメトキシシランの使用量を、モル比で１：４となるように変更した以外は、実施例１と同様にして、下記式（１４）で表される変性剤４を得た。なお、下記式（１４）で表される構造は^{1}Ｈ－ＮＭＲによっても確認された。そして、得られた変性剤４について、２５℃においてウベローデ型粘度管を使用してＪＩＳ－Ｚ－８８０３に沿って粘度を測定したところ、２５０ｍｍ^{2}／ｓであった。

[化18]



(14)

[0110] 〔変性共役ジエン系ゴム６、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

変性剤１に代えて、上記にて得られた変性剤４（上記式（１４）で表される化合物）２．５７４部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、１．００倍モル）を使用した以外は、実施例１と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム６を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム６の重量平均分子量（Ｍｗ）は６１１，０００であった。

そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム６を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

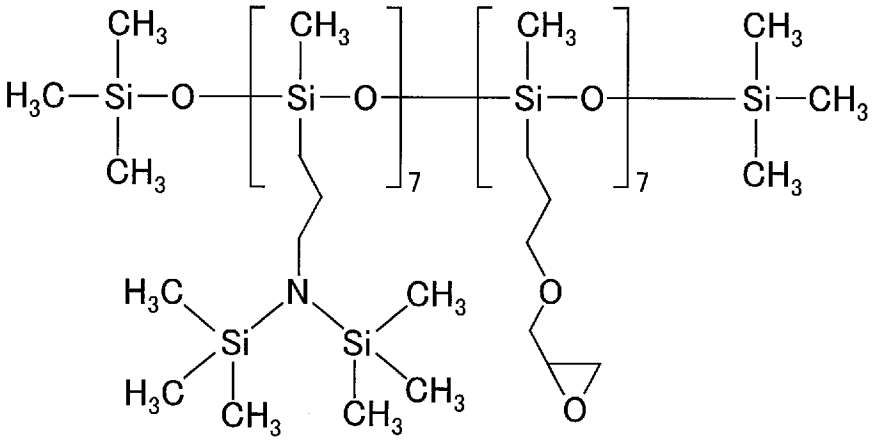
[0111] 〔実施例７〕

〔変性剤５の製造〕

５－ヘキセニルトリメトキシシランの代わりに、アリルグリシジルエーテ

ル４５．３ｇを用いるとともに、Ｎ－アリル－Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミンの使用量を、Ｎ－アリル－Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミンとアリルグリシジルエーテルとのモル比が１：１となるように変更した以外は実施例１と同様して、下記式（１５）で表される変性剤５を得た。なお、下記式（１５）で表される構造は^{1}Ｈ－ＮＭＲによっても確認された。そして、得られた変性剤５について、２５℃においてウベローデ型粘度管を使用してＪＩＳ－Ｚ－８８０３に沿って粘度を測定したところ、８９０ｍｍ^{2}／ｓであった。

[化19]



(15)

[0112] 〔変性共役ジエン系ゴム７、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

変性剤１に代えて、上記にて得られた変性剤５（上記式（１５）で表される化合物）１．６６５部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、１．００倍モル）を使用した以外は、実施例１と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム７を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム７の重量平均分子量（Ｍｗ）は５５２，０００であった。

そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム７を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0113] 〔実施例８〕

〔変性共役ジエン系ゴム８、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

変性剤５の使用量を１．６６５部から２．４９８部（ｎ－ブチルリチウム

の使用量に対して、１．５０倍モル）に変更した以外は、実施例７と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム８を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム８の重量平均分子量（Ｍｗ）は５３６，０００であった。

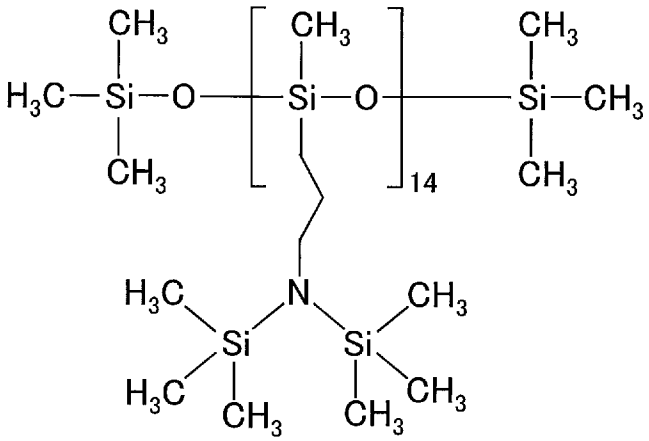
そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム８を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0114] 〔実施例９〕

〔変性剤６の製造〕

５－ヘキセニルトリメトキシシランを使用せず、Ｎ－アリル－Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミンの使用量を１１７．１ｇとした以外は、実施例１と同様に合成して、下記式（１６）で表される変性剤６を得た。なお、下記式（１６）で表される構造は^{1}Ｈ－ＮＭＲによっても確認された。そして、得られた変性剤６について、２５℃においてウベローデ型粘度管を使用してＪＩＳ－Ｚ－８８０３に沿って粘度を測定したところ、４４１０ｍｍ^{2}／ｓであった。

[化20]



(16)

[0115] 〔変性共役ジエン系ゴム９、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

変性剤１に代えて、上記にて得られた変性剤６（上記式（１６）で表される化合物）２．５４７部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、１．００倍モル）を使用した以外は、実施例１と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム９を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム９の重量平均分子量

（Ｍｗ）は２９２，０００であった。

そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム９を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0116]〔実施例１０〕

〔変性共役ジエン系ゴム１０の製造〕

窒素雰囲気下、オートクレーブに、シクロヘキサン８００部、１，３－ブタジエン９４．８部、スチレン２５．２部、およびテトラメチルエチレンジアミン０．１８７部、ピペリジン０．０５９部を仕込んだ後、ｎ－ブチルリチウム０．０４２部を添加し、６０℃で重合を開始した。６０分間重合反応を継続し、重合転化率が９５％から１００％の範囲になったことを確認してから、実施例１において得られた変性剤１（上記式（１０）で表される化合物）１．９６３部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、１．００倍モル）を添加し、３０分間反応させた後、重合停止剤としてメタノール０．０６４部を添加して、共役ジエン系重合体を含有する溶液を得た。そして、得られた重合体成分１００部に対して、老化防止剤として２，４－ビス［（オクチルチオ）メチル］－ｏ－クレゾール（チバスペシャルティケミカルズ社製、商品名「イルガノックス１５２０」）０．１５部を溶液に添加した後、スチームストリッピングにより、溶媒を除去し、６０℃で２４時間真空乾燥して、固形状の変性共役ジエン系ゴム１０を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム１０の重量平均分子量（Ｍｗ）は３９０，０００であった。

[0117]〔ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、上記にて得られた変性共役ジエン系ゴム１０を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表２に示す。

[0118]〔実施例１１〕

〔変性共役ジエン系ゴム１１、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

ピペリジンに代えて、アゼパン０．０７１部を使用した以外は、実施例１

０と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム１１を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム１１の重量平均分子量（Ｍｗ）は３５９，０００であった。

そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム１１を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表２に示す。

[0119]〔実施例１２〕

〔変性共役ジエン系ゴム１２、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

ピペリジンに代えて、ジヘキシルアミン０．１５３部を使用した以外は、実施例１０と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム１２を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム１２の重量平均分子量（Ｍｗ）は４２１，０００であった。

そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム１２を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表２に示す。

[0120]〔実施例１３〕

〔変性共役ジエン系ゴム１３、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

ピペリジンに代えて、ジヘキシルアミン０．１５３部を使用するとともに、変性剤１に代えて、実施例７で得られた変性剤５（上記式（１５）で表される化合物）２．４９８部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、１．５０倍モル）を使用した以外は、実施例１０と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム１３を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム１３の重量平均分子量（Ｍｗ）は５０９，０００であった。

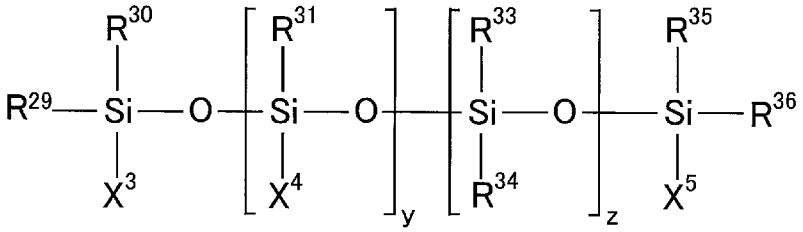
そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム１３を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表２に示す。

[0121]〔比較例１〕

〔変性共役ジエン系ゴム１４の製造〕

変性剤１に代えて、下記式（１７）で示される変性剤７　０．２０７部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、０．２０倍モル）を使用した以外は、実施例１と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム１４を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム１４の重量平均分子量（Ｍｗ）は４５５，０００であった。

[化21]



(17)

X^4 : $-C_3H_6-O-CH_2-CH(O)-CH_2$

X^3, X^5, R^{29}～ R^{31}, R^{33}～ R^{36} : $-CH_3$

y=80, z=120

[0122] 〔ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、上記にて得られた変性共役ジエン系ゴム１４を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表３に示す。

[0123] 〔比較例２〕

〔変性共役ジエン系ゴム１５の製造、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

変性剤１の使用量を０．５８９部から０．１３７部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、０．０７倍モル）に変更した以外は、実施例１と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム１５を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム１５の重量平均分子量（Ｍｗ）は３５５，０００であった。

そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム１５を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表３に示す。

[0124] 〔比較例３〕

〔変性共役ジエン系ゴム１６の製造、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

変性剤１の使用量を０．５８９部から０．２７５部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、０．１４倍モル）に変更した以外は、実施例１と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム１６を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム１６の重量平均分子量（Ｍｗ）は３８３，０００であった。

そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム１６を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表３に示す。

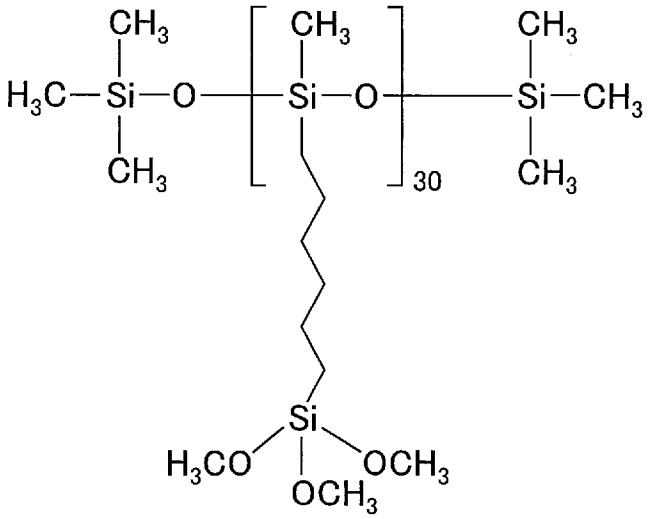
[0125] 〔比較例４〕

〔変性共役ジエン系ゴム１７、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

変性剤１に代えて、下記式（１８）で示される変性剤８　５．３１０部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、１．００倍モル）を使用した以外は、実施例１と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム１７を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム１７の重量平均分子量（Ｍｗ）は３８３，０００であった。

そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム１７を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表３に示す。

[化22]



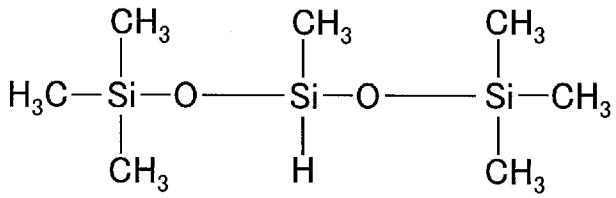
(18)

[0126] 〔比較例５〕

〔変性剤９の製造〕

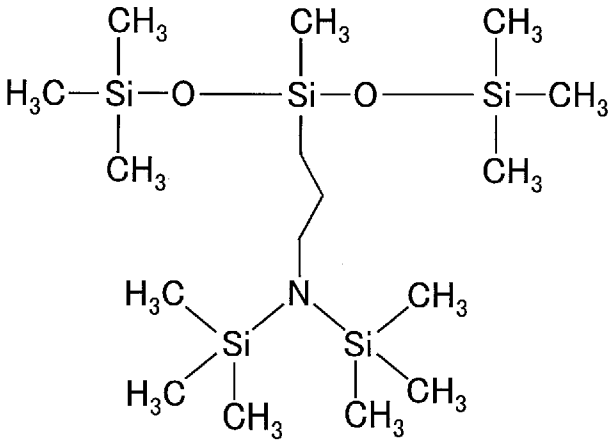
上記式（９）で表されるメチルハイドロジェンポリシロキサンに代えて、下記式（１９）で表されるメチルハイドロジェンシロキサン７５．２ｇを使用するとともに、５－ヘキセニルトリメトキシシランを使用せずＮ－アリル－Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミンの使用量を７４．９ｇとした以外は、実施例１と同様にして、下記式（２０）で表される変性剤９を得た。なお、下記式（２０）で表される構造は^{1}Ｈ－ＮＭＲによっても確認された。そして、得られた変性剤９について、２５℃においてウベローデ型粘度管を使用してＪＩＳ－Ｚ－８８０３に沿って粘度を測定したところ、６ｍｍ^{2}／ｓであった。

[化23]



(19)

[化24]



(20)

[0127] 〔変性共役ジエン系ゴム１８、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

変性剤１に代えて、上記にて得られた変性剤９（上記式（２０）で表される化合物）０．２８４部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、１．００倍モル）を使用した以外は、実施例１と同様に操作して、固形状の変性共役

ジエン系ゴム１８を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム１８の重量平均分子量（Ｍｗ）は２２９，０００であった。

そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム１８を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表３に示す。

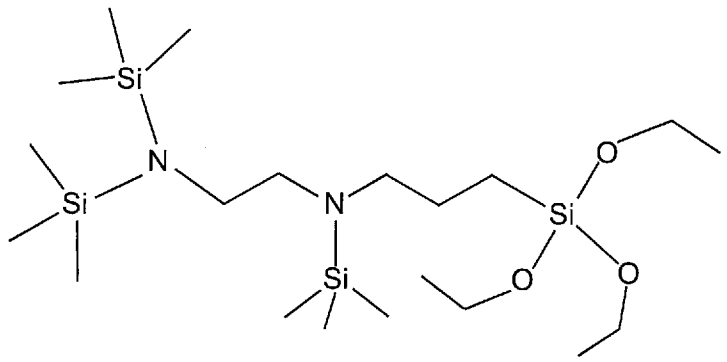
[0128] 〔比較例６〕

〔変性共役ジエン系ゴム１９、ゴム組成物およびゴム架橋物の製造〕

変性剤１に代えて、下記式（２１）で表される変性剤１０　０．３１５部（ｎ－ブチルリチウムの使用量に対して、１．００倍モル）を使用した以外は、実施例１と同様に操作して、固形状の変性共役ジエン系ゴム１９を得た。得られた変性共役ジエン系ゴム１９の重量平均分子量（Ｍｗ）は３８３，０００であった。

そして、変性共役ジエン系ゴム１に代えて、得られた変性共役ジエン系ゴム１９を使用した以外は、実施例１と同様にして、ゴム組成物およびゴム架橋物を得て、同様に評価を行った。結果を表３に示す。

[化25]

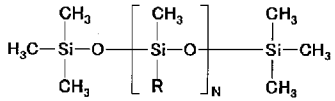
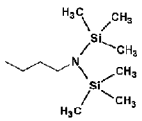
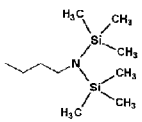
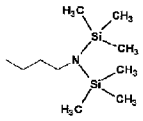
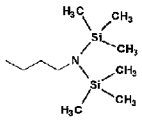
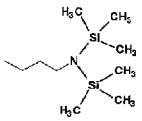
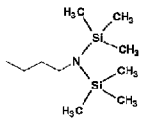
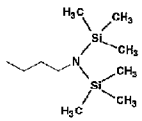
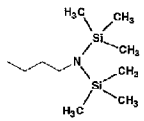
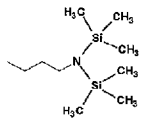
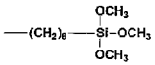
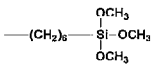
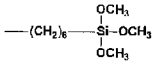
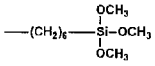
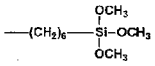
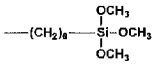
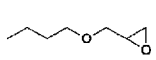
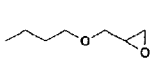


(21)

[0129]

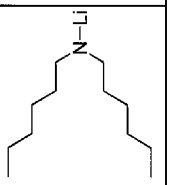
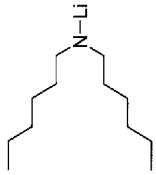
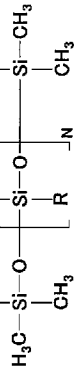
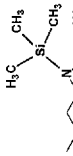
[表1]

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
重合開始剤	n-BuLi								
シロキサン構造	 R=R1,R2								
N	14	14	14	14	7	14	14	14	14
R1									
R2									–
R1／R2（モル比）	5／2	5／2	5／2	6／1	3／1	1／4	1／1	1／1	–
変性剤／Li（モル比）	0.30	0.75	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.50	1.00
ウエットグリップ性	101	106	107	108	109	112	101	103	103
低発熱性	105	115	122	139	123	116	118	123	111

[0130] [表2]

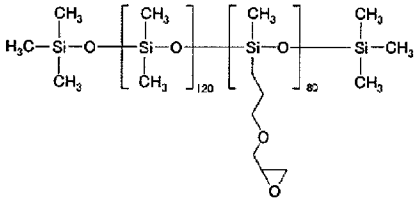
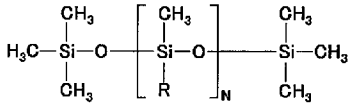
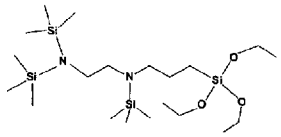
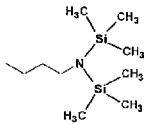
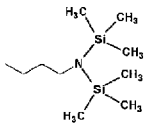
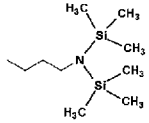
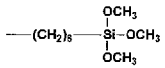
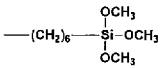
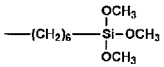
表 2

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
重合開始剤				
シロキサン構造	 R=R1,R2			
N	14	14	14	14
R1				
R2				
R1／R2（モル比）	5／2	5／2	5／2	1／1
変性剤／Li（モル比）	1.00	1.00	1.00	1.50
ウエットグリップ性	108	109	115	117
低発熱性	130	124	117	120

[0131]

[表3]

表 3

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
重合開始剤	n-BuLi					
シロキサン構造		 R=R1,R2				
N		14	14	30	1	
R1				–		
R2					–	
R1／R2（モル比）		5／2	5／2	–	–	
変性剤／Li（モル比）	0.20	0.07	0.14	1.00	1.00	1.00
ウエットグリップ性	100	88	100	100	81	98
低発熱性	100	88	98	77	61	101

[0132] 表１、表２、表３より、変性共役ジエン系ゴムを合成する際に、変性剤として、上記一般式（１）で表される化合物を特定量用いた場合には、得られるゴム架橋物は、いずれも、ウエットグリップ性および低発熱性に優れたものであった（実施例１～１３）。

一方、変性共役ジエン系ゴムを合成する際に、変性剤として、保護アミノ基含有有機基を有しないものを用いた場合には、得られるゴム架橋物はウエットグリップ性および低発熱性に劣るものであった（比較例１，４）。

また、変性共役ジエン系ゴムを合成する際に、変性剤として、上記一般式（１）で表される化合物を用いた場合でも、その使用量が少なすぎると、得られるゴム架橋物はウエットグリップ性および低発熱性の向上効果が得られなかった（比較例２，３）。

さらに、変性共役ジエン系ゴムを合成する際に、変性剤として、保護アミノ基含有有機基を有するものの、上記一般式（１）で表される化合物に該当しないものを用いた場合にも、得られるゴム架橋物はウエットグリップ性および低発熱性に劣るものであった（比較例５，６）。

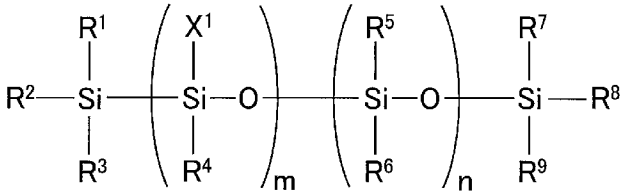
請求の範囲

[請求項1] 不活性溶媒中で、重合開始剤として有機活性金属化合物を用いて、少なくとも共役ジエン化合物を含んでなる単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る第１工程と、

前記活性末端を有する共役ジエン系重合体の活性末端に、下記一般式（１）で表される化合物を反応させる第２工程と、を備え、

前記一般式（１）で表される化合物の使用量を、前記有機活性金属化合物中の金属原子１モルに対して、０．１５モル以上とする変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

[化26]

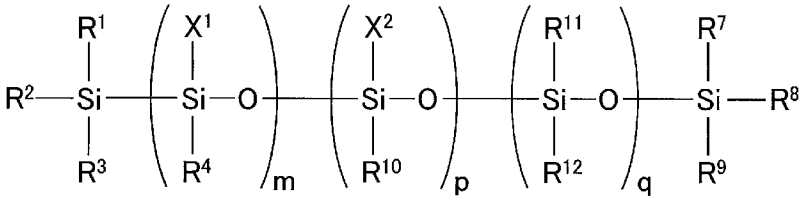


(1)

（上記一般式（１）中、R^1～R^4、R^6～R^9は、それぞれ独立して、１価炭化水素基、水素原子または水酸基であり、R^5は、任意の有機基、水素原子または水酸基であり、X^1は、保護基により保護された第１級アミノ基を含む保護アミノ基含有有機基であり、ｍは１～５００の整数、ｎは０～４９９の整数であり、ｍ＋ｎは２～５００である。）

[請求項2] 前記一般式（１）で表される化合物が、下記一般式（２）で表される化合物である請求項１に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

[化27]



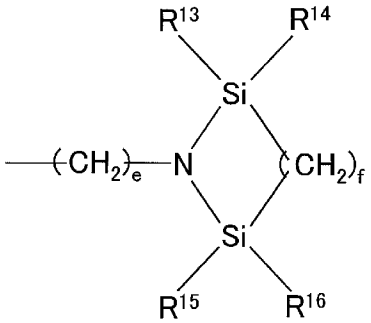
(2)

（上記一般式（２）中、R^1～R^4、R^7～R^{12}は、それぞれ独立して、１価炭化水素基、水素原子または水酸基であり、X^1は、保護基

により保護された第１級アミノ基を含む保護アミノ基含有有機基であり、X^2は、アルコキシ基含有有機基またはエポキシ基含有有機基であり、ｍは１～４９９の整数、ｐは１～４９９の整数、ｑは０～４９８の整数であり、ｍ＋ｐ＋ｑは２～５００である。）

[請求項3] 前記一般式（１）で表される化合物が、前記保護アミノ基含有有機基として、下記一般式（３）、または下記一般式（４）で表される基を含有する請求項１または２に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

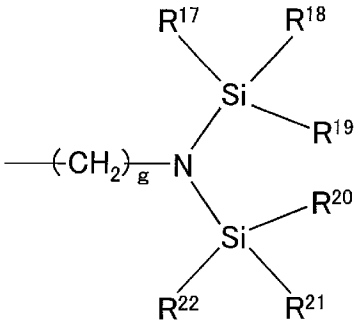
[化28]



(3)

（上記一般式（３）中、R^{13}～R^{16}は、それぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル基または炭素数６～１２のアリール基であり、ｅは１～１２の整数である。ｆは１～１２の整数である。）

[化29]



(4)

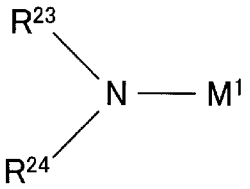
（上記一般式（４）中、R^{17}～R^{22}は、それぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル基または炭素数６～１２のアリール基であり、ｇは１～１２の整数である。）

[請求項4] 前記重合開始剤として有機アルカリ金属アミド化合物を用いる請求

項１～３のいずれかに記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。

[請求項5] 前記有機アルカリ金属アミド化合物が、下記一般式（５）で表される化合物である請求項４に記載の共役ジエン系ゴムの製造方法。

[化30]



(5)

（上記一般式（５）中、M^1はアルカリ金属原子を表し、R^{23}、R^{24}は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基の保護基、または加水分解して水酸基を生じうる基を表し、R^{23}およびR^{24}は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成してもよく、該環構造を形成する場合には、これらが結合する窒素原子に加えて、これらが結合する窒素原子以外のヘテロ原子とともに環構造を形成していてもよい。）

[請求項6] 請求項１～５のいずれかに記載の製造方法により得られる変性共役ジエン系ゴム。

[請求項7] 請求項６に記載の変性共役ジエン系ゴムを含むゴム成分１００重量部に対して、シリカ１０～２００重量部を含有してなるゴム組成物。

[請求項8] 架橋剤をさらに含有してなる請求項７に記載のゴム組成物。

[請求項9] 請求項８に記載のゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。

[請求項10] 請求項９に記載のゴム架橋物を含んでなるタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/040455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C08G81/02(2006.01)i, C08C19/25(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08G77/442(2006.01)n

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)
Int. Cl. C08G81/00-81/02, C08C19/00-19/44, C08F2/00-299/08, C08G77/00-77/62, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16, B60C1/00

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-193277 A (JSR CORP.) 11 October 2012, claims, paragraph [0031], embodiment column (Family: none)	1-10 1-10
Y	JP 2014-129514 A (CHI MEI CORP.) 10 July 2014, claims, embodiment column & US 2014/0187723 A1, claims, examples & TW 201425396 A & CN 103910884 A	1-10
A	JP 2009-286822 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 10 December 2009 (Family: none)	1-10

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

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

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/040455

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-179754 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 13 August 2009, production example 4 (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４０４５５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G81/02(2006.01)i, C08C19/25(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08G77/442(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G81/00－81/02,　C08C19/00－19/44,　C08F2/00－299/08,　C08G77/00－77/62, C08K3/00－13/08,　C08L1/00－101/16,　B60C1/00

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2012-193277 A（ＪＳＲ株式会社）2012.10.11, 特許請求の範囲,[0031],実施例欄（ファミリーなし）	1－10 1－10
Y	JP 2014-129514 A（奇美實業股▲分▼有限公司）2014.07.10, 特許請求の範囲,実施例欄 & US 2014/0187723 A1 ,claims,examples & TW 201425396 A & CN 103910884 A	1－10
A	JP 2009-286822 A（横浜ゴム株式会社）2009.12.10（ファミリーなし）	1－10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０５．０２．２０１８	１３．０２．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｊ	９４５６
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	前田　孝泰 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７		

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2009-179754 A (日本ゼオン株式会社) 2009.08.13, [製造例4] (ファミリーなし)	1－10