

(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
2015年5月28日(28.05.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/076064 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 15/00 (2006.01) *C08F 236/00* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01) *C08K 5/548* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078460
- (22) 国際出願日: 2014年10月27日(27.10.2014)
- (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 2013-242997 2013年11月25日(25.11.2013) JP
- (71) 出願人: 住友ゴム工業株式会社 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 西岡 和幸 (NISHIOKA Kazuyuki); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP). 上坂 憲市 (UESAKA Kenichi); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP). 河地 貴浩 (KAWACHI Takahiro); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP). 中谷 雅子 (NAKATANI Masako); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP). 田中 健宏 (TANAKA Tatsuhiko); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP). 加藤 史也 (KATO Fumiya); 〒6510072 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: 空気入りタイヤ

(57) Abstract: Provided is a pneumatic tire comprising a tread which is configured from a rubber composition that is capable of improving fuel consumption saving and wet grip performance in a balanced manner. The present invention relates to a pneumatic tire comprising a tread which is configured from a rubber composition containing a rubber component, silica and a specific silane coupling agent. A conjugated diene polymer which has a constituent unit based on a conjugated diene and a specific constituent unit, and which is obtained by modifying at least one end of a polymer with a specific compound is contained in an amount of 5% by mass or more per 100% by mass of the rubber component; and the silica is contained in an amount of 5-150 parts by mass per 100 parts by mass of the rubber component.

(57) 要約: 低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く改善できるゴム組成物で構成されるトレッドを備える空気入りタイヤを提供する。本発明は、ゴム成分、シリカ及び特定のシランカップリング剤を含有し、上記ゴム成分100質量%のうち、共役ジエンに基づく構成単位と特定の構成単位とを有し、特定の化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体の含有量が5質量%以上であり、上記ゴム成分100質量部に対する上記シリカの含有量が5~150質量部であるゴム組成物で構成されるトレッドを備える空気入りタイヤに関する。

WO 2015/076064 A1

明 細 書

発明の名称：空気入りタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物で構成されるトレッドを備える空気入りタイヤに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、環境問題への関心の高まりから、自動車に対して低燃費化の要求が強くなっており、自動車用タイヤに用いるゴム組成物に対しても、低燃費性に優れることが求められている。自動車タイヤ用のゴム組成物としては、ポリブタジエンやブタジエンスチレン共重合体などの共役ジエン系重合体と、カーボンブラックやシリカなどの充填剤とを含有するゴム組成物等が用いられている。

[0003] 低燃費性を改善する方法として、例えば、特許文献1では、アミノ基及びアルコキシ基を含有する有機ケイ素化合物で変性されたジエン系ゴムを用いる方法が提案されている。しかし、近年では、低燃費性の更なる改善が求められている。また、自動車タイヤ用のゴム組成物に要求される性能としては、ウェットグリップ性能もあげられるが、これらの性能は一般的に低燃費性と背反する関係にあり、それぞれの性能を高次元でバランス良く得ることは困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2000-344955号公報

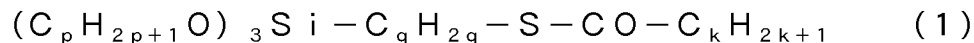
発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、前記課題を解決し、低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く改善できるゴム組成物で構成されるトレッドを備える空気入りタイヤを提供することを目的とする。

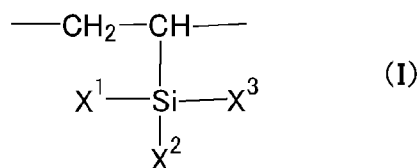
課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、ゴム成分、シリカ及び下記式（１）で表されるシランカップリング剤を含有し、前記ゴム成分１００質量％のうち、共役ジエンに基づく構成単位と下記式（Ⅰ）で表される構成単位とを有し、下記式（ⅠⅠ）で表される化合物、下記式（ⅠⅠⅠ）で表される基を有する化合物、下記式（ⅠⅤ）で表される化合物、下記式（Ⅴ）で表される基及び／又は下記式（ⅤⅠ）で表される基を有するケイ素化合物、並びに下記式（ⅤⅠⅠ）で表される基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体の含有量が５質量％以上であり、前記ゴム成分１００質量部に対する前記シリカの含有量が５～１５０質量部であることを特徴とするゴム組成物で構成されるトレッドを備える空気入りタイヤに関する。



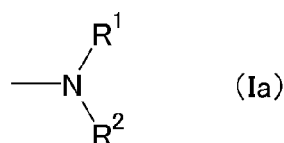
（式中、 p は１～３の整数、 q は１～５の整数、 k は５～１２の整数である。）

[化１]



〔式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に、下記式（Ⅰa）で表される基、水酸基、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも１つが、下記式（Ⅰa）で表される基又は水酸基である。〕

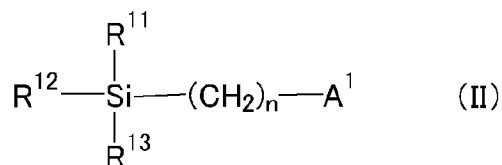
[化２]



〔式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～６のヒドロカル

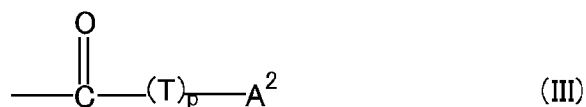
ビル基、炭素原子数が 1 ～ 6 の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、 R^{11} 及び R^{12} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。]

[化3]



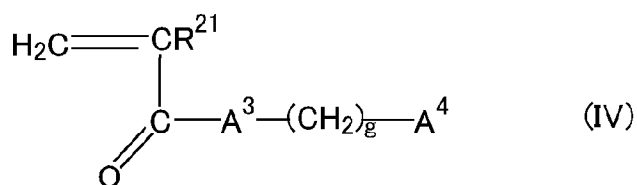
[式中、 n は 1 ～ 10 の整数を表し、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、炭素原子数が 1 ～ 4 のヒドロカルビル基又は炭素原子数が 1 ～ 4 のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} の少なくとも 1 つがヒドロカルビルオキシ基であり、 A^1 は窒素原子を有する官能基を表す。]

[化4]



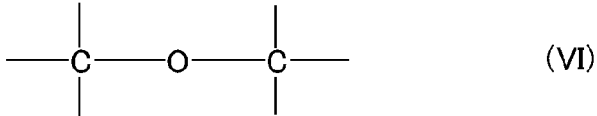
[式中、 p は 0 又は 1 の整数を表し、 T は、炭素原子数が 1 ～ 20 のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が 1 ～ 20 の置換ヒドロカルビレン基を表し、 A^2 は窒素原子を有する官能基を表す。]

[化5]

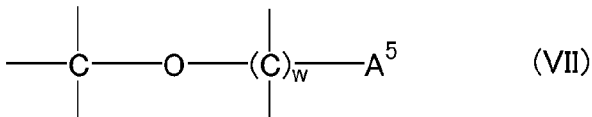


[式中、 g は、1 ～ 10 の整数を表し、 R^{21} は、水素原子、炭素原子数が 1 ～ 6 のヒドロカルビル基又は炭素原子数が 1 ～ 6 の置換ヒドロカルビル基を表し、 A^3 は、酸素原子又は $-NR^{22}-$ 基 (R^{22} は、水素原子又は炭素原子数が 1 ～ 10 のヒドロカルビル基を表す。) を表し、 A^4 は、窒素原子及び／又は酸素原子を有する官能基を表す。]

[化6]



[化7]



[式中、wは1～11の整数を表し、A⁵は窒素原子を有する官能基を表す。

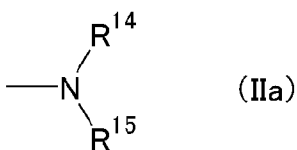
]

[0007] 式(Ⅰa)のR¹及びR²が炭素原子数1～6のヒドロカルビル基であることが好ましい。

[0008] 式(Ⅰ)のX¹、X²及びX³の2つが式(Ⅰa)で表される基又は水酸基であることが好ましい。

[0009] 式(ⅠⅠ)のA¹が下記式(ⅠⅠa)で表される基であることが好ましい。

[化8]



[式中、R¹⁴及びR¹⁵は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の基を表し、R¹⁴及びR¹⁵は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、R¹⁴及びR¹⁵は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。]

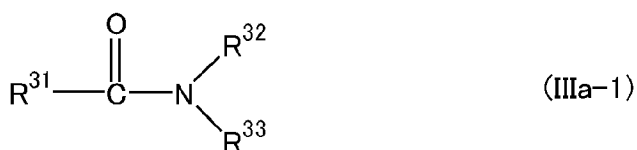
[0010] 式(ⅠⅠⅠ)で表される基が、下記式(ⅠⅠⅠa)で表される基であることが好ましい。

[化9]



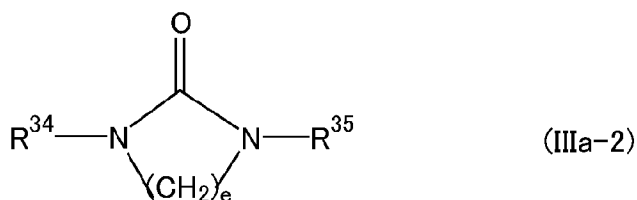
[0011] 式 (IIIa) で表される基を有する化合物が、下記式 (IIIa-1) で表される化合物、下記式 (IIIa-2) で表される化合物及び下記式 (IIIa-3) で表される化合物からなる化合物群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることが好ましい。

[化10]



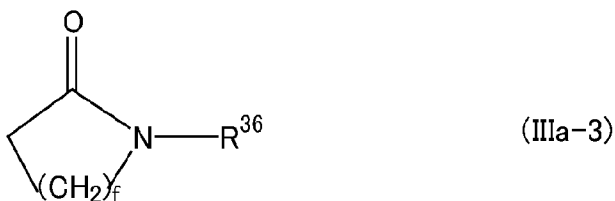
[式中、 R^{31} は、水素原子、炭素原子数が 1～10 のヒドロカルビル基、炭素原子数が 1～10 の置換ヒドロカルビル基、又は、窒素原子及び／若しくは酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基を表し、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有していてもよい炭素原子数が 1～10 の基を表し、 R^{32} 及び R^{33} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{32} 及び R^{33} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。]

[化11]



[式中、 e は 0～10 の整数を表し、 R^{34} 及び R^{35} は、それぞれ独立に、炭素原子数が 1～20 のヒドロカルビル基又は炭素原子数が 1～20 の置換ヒドロカルビル基を表す。]

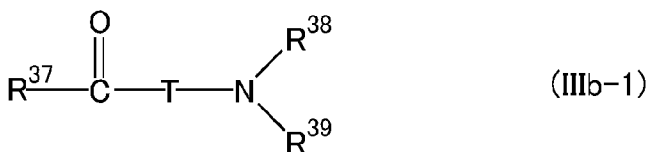
[化12]



[式中、f は0～10の整数を表し、R³⁶は、炭素原子数が1～20のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～20の置換ヒドロカルビル基を表す。]

[0012] 式(III)で表される基を有する化合物が、下記式(IIIb-1)で表される化合物であることが好ましい。

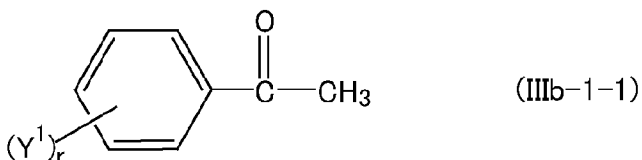
[化13]



[式中、R³⁷は、水素原子、炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～10の置換ヒドロカルビル基、又は、窒素原子及び／若しくは酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基を表し、R³⁸及びR³⁹は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～10の基を表し、R³⁸及びR³⁹は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、R³⁸及びR³⁹は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよく、Tは、炭素原子数が1～20のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が1～20の置換ヒドロカルビレン基を表す。]

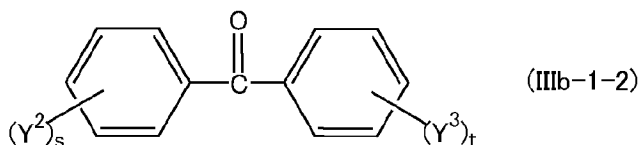
[0013] 式(IIIb-1)で表される化合物が、下記式(IIIb-1-1)で表される化合物及び下記式(IIIb-1-2)で表される化合物からなる化合物群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

[化14]



[式中、 r は 1 又は 2 の整数を表し、 Y^1 はベンゼン環上の置換基であって、窒素原子を有する官能基を表し、 Y^1 が複数ある場合、複数ある Y^1 は、同一でも異なってもよい。]

[化15]



[式中、 s は 1 又は 2 の整数を表し、 t は 0 ～ 2 の整数を表し、 Y^2 及び Y^3 は、ベンゼン環上の置換基であって、窒素原子を有する官能基を表し、 Y^2 が複数ある場合、複数ある Y^2 は、同一でも異なってもよく、 Y^3 が複数ある場合、複数ある Y^3 は、同一でも異なってもよい。]

[0014] 式 (IV) の A^4 が、下記式 (IVa) で表される基又は水酸基であることが好ましい。

[化16]



[式中、 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有していてもよい炭素原子数が 1 ～ 6 の基を表し、 R^{23} 及び R^{24} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{23} 及び R^{24} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。]

[0015] ケイ素化合物が下記式 (V) で表される基を有することが好ましい。

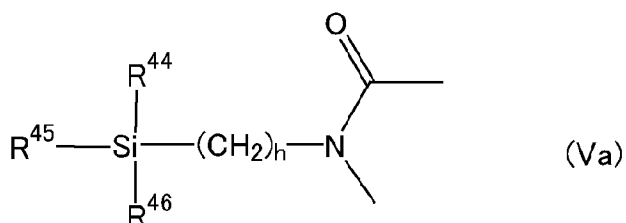
[化17]



[式中、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～4のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～4のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基である。]

[0016] ケイ素化合物が下記式(Va)で表される基を有することが好ましい。

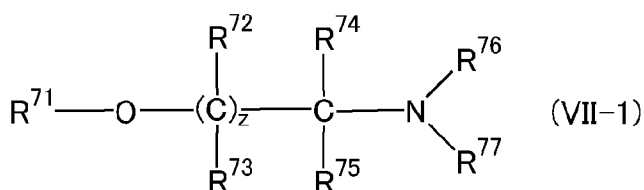
[化18]



[式中、 h は1～10の整数を表し、 R^{44} 、 R^{45} 及び R^{46} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～4のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～4のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{44} 、 R^{45} 及び R^{46} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基である。]

[0017] 式(VII)で表される基を有する化合物が下記式(VII-1)で表される化合物であることが好ましい。

[化19]



[式中、 z は0～10の整数を表し、 R^{71} は炭素原子数が1～5のヒドロカルビル基を表し、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 及び R^{75} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数が1～5のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～5の置換ヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～5のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{72} 及び R^{73} が複数ある場合は、複数ある R^{72} 及び複数ある R^{73} はそれぞれ同じであっても異なってもよく、 R^{76} 及び R^{77} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の基を表し、 R^{76} 及び R^{77} は

結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{76} 及び R^{77} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。]

[0018] 式(V I I - 1)の R^{74} 及び R^{75} の一方が水素原子であることが好ましい。

[0019] 共役ジエン系重合体のビニル結合量が、共役ジエンに基づく構成単位の含有量を100モル%として、10モル%以上80モル%以下であることが好ましい。

[0020] ゴム成分が天然ゴム及び／又はブタジエンゴムを含有することが好ましい。

[0021] シリカの窒素吸着比表面積が40～400 m²/gであることが好ましい。

[0022] シリカ100質量部に対する前記式(1)で表されるシランカップリング剤の含有量が0.05～30質量部であることが好ましい。

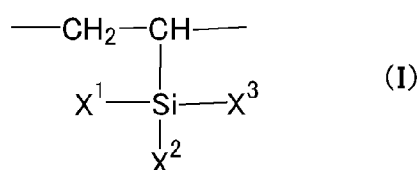
発明の効果

[0023] 本発明によれば、特定の共役ジエン系重合体と、シリカと、特定のシランカップリング剤とを配合したゴム組成物であるので、低燃費性及びウェットグリップ性能がバランス良く改善された空気入りタイヤを提供できる。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明に係るゴム組成物は、共役ジエンに基づく構成単位及び下記式(I)で表される構成単位を有し、下記式(II)で表される化合物、下記式(III)で表される基を有する化合物、下記式(IV)で表される化合物、下記式(V)で表される基及び／又は下記式(VI)で表される基を有するケイ素化合物、並びに下記式(VII)で表される基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体と、シリカと、特定のシランカップリング剤とを含む。

[化20]

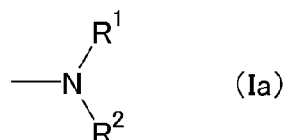


[式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に、下記式(Ia)で表される基

、水酸基、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも1つが、下記式(Ⅰa)で表される基又は水酸基である。

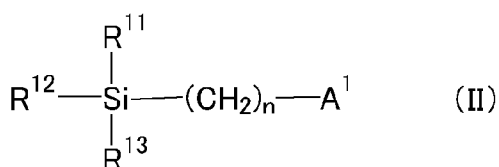
]

[化21]



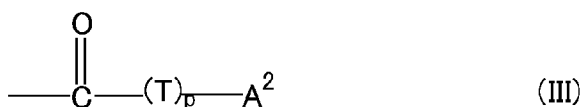
[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～6のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～6の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、 R^1 及び R^2 は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。]

[化22]



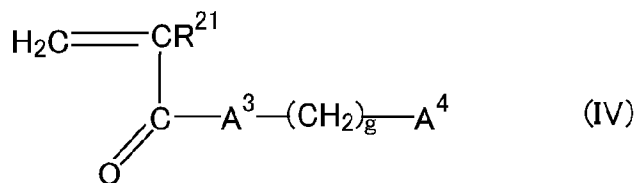
[式中、 n は1～10の整数を表し、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～4のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～4のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基であり、 A^1 は窒素原子を有する官能基を表す。]

[化23]



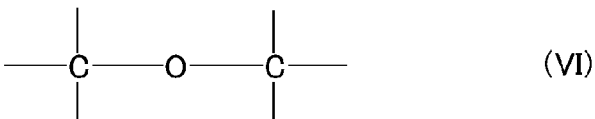
[式中、 p は0又は1の整数を表し、 T は、炭素原子数が1～20のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が1～20の置換ヒドロカルビレン基を表し、 A^2 は窒素原子を有する官能基を表す。]

[化24]

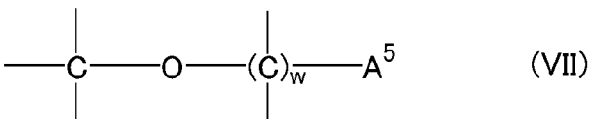


[式中、 g は、1～10の整数を表し、 R^{21} は、水素原子、炭素原子数が1～6のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～6の置換ヒドロカルビル基を表し、 A^3 は、酸素原子又は $-\text{NR}^{22}-$ 基（ R^{22} は、水素原子又は炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基を表す。）を表し、 A^4 は、窒素原子及び／又は酸素原子を有する官能基を表す。]

[化25]



[化26]



[式中、 w は1～11の整数を表し、 A^5 は窒素原子を有する官能基を表す。]

[0025] 共役ジエンに基づく構成単位の共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどをあげることができ、これらは1種でもよく、2種以上でもよい。入手容易性の観点から、1, 3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

[0026] 式(Ⅰ)で表される構成単位の式(Ⅰ)の X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に、式(Ⅰa)で表される基、水酸基、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも1つは、式(Ⅰa)で表され

る基又は水酸基である。

[0027] 式 (I a) の R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数が 1 ～ 6 のヒドロカルビル基、炭素原子数が 1 ～ 6 の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、 R^1 及び R^2 は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。

[0028] 本明細書では、ヒドロカルビル基は 1 価の炭化水素残基を表す。ここで、炭化水素残基とは、炭化水素から水素を除いた基を表す。置換ヒドロカルビル基は、1 価の炭化水素残基の 1 つ以上の水素原子が置換基で置換されている基を表す。ヒドロカルビルオキシ基は、ヒドロキシル基の水素原子がヒドロカルビル基で置換されている基を表し、置換ヒドロカルビルオキシ基は、ヒドロカルビルオキシ基の 1 つ以上の水素原子が置換基で置換されている基を表す。ヒドロカルビレン基は、2 価の炭化水素残基を表す。置換ヒドロカルビレン基は、2 価の炭化水素残基の 1 つ以上の水素原子が置換基で置換されている基を表す。また、置換シリル基は、シリル基の 1 つ以上の水素原子が置換基で置換されている基を表す。

[0029] R^1 及び R^2 の炭素原子数が 1 ～ 6 のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などをあげることができる。

[0030] R^1 及び R^2 の炭素原子数が 1 ～ 6 の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも 1 種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができ、ケ

イ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。

[0031] R^1 及び R^2 の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基などをあげることができる。

[0032] R^1 及び R^2 が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～12の2価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基； $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

[0033] R^1 及び R^2 が結合した基としては、含窒素基が好ましく、 $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基がより好ましい。

[0034] R^1 及び R^2 のヒドロカルビル基としては、アルキル基が好ましく、炭素原子数が1～4のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基が更に好ましく、エチル基、*n*-ブチル基が特に好ましい。 R^1 及び R^2 の置換ヒドロカルビル基としては、アルコキシアルキル基が好ましく、炭素原子数が1～4のアルコキシアルキル基がより好ましい。 R^1 及び R^2 の置換シリル基としては、トリアルキルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基がより好ましい。

[0035] R^1 及び R^2 としては、好ましくは、アルキル基、アルコキシアルキル基、置換シリル基又は R^1 及び R^2 が結合した含窒素基であり、より好ましくは、アルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、より更に好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基である。

[0036] 式 (I a) で表される基としては、非環状アミノ基、環状アミノ基をあげる

ことができる。

[0037] 該非環状アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ（*n*-プロピル）アミノ基、ジ（イソプロピル）アミノ基、ジ（*n*-ブチル）アミノ基、ジ（*sec*-ブチル）アミノ基、ジ（*tert*-ブチル）アミノ基、ジ（ネオペンチル）アミノ基、エチルメチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジ（メトキシメチル）アミノ基、ジ（メトキシエチル）アミノ基、ジ（エトキシメチル）アミノ基、ジ（エトキシエチル）アミノ基などのジ（アルコキシアルキル）アミノ基；ジ（トリメチルシリル）アミノ基、ジ（*t*-ブチルジメチルシリル）アミノ基などのジ（トリアルキルシリル）アミノ基などをあげることができる。

[0038] 該環状アミノ基としては、1-ピロリジニル基、1-ピペリジノ基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-ヘプタメチレンイミノ基、1-オクタメチレンイミノ基、1-デカメチレンイミノ基、1-ドデカメチレンイミノ基などの1-ポリメチレンイミノ基をあげることができる。また、環状アミノ基としては、1-イミダゾリル基、4, 5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-イミダゾリジニル基、1-ピペラジニル基、モルホリノ基などもあげることができる。

[0039] 式（I a）で表される基としては、経済性及び入手容易性から、好ましくは、非環状アミノ基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノ基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基で置換されたジアルキルアミノ基であり、より更に好ましくは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ（*n*-プロピル）アミノ基、ジ（*n*-ブチル）アミノ基である。

[0040] 式（I）の $X^1 \sim X^3$ のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などのアルキル基をあげることができる。また、置換ヒドロカルビル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

[0041] $X^1 \sim X^3$ のヒドロカルビル基としては、アルキル基が好ましく、炭素原子数

が1～4のアルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましい。また、 $X^1 \sim X^3$ の置換ヒドロカルビル基としては、アルコキシアルキル基が好ましく、炭素原子数が1～4のアルコキシアルキル基がより好ましい。

[0042] $X^1 \sim X^3$ のヒドロカルビル基及び置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基又はアルコキシアルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基又は炭素原子数が1～4のアルコキシアルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、より更に好ましくは、メチル基又はエチル基である。

[0043] 式(1)の X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも1つは、式(1a)で表される基又は水酸基である。好ましくは、 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つ以上が、式(1a)で表される基又は水酸基であり、より好ましくは、 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つが、式(1a)で表される基又は水酸基である。また、低燃費性及びウェットグリップ性能を高次元でバランス良く得られるという点から、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも1つが水酸基であることが好ましく、 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つ以上が水酸基であることがより好ましく、 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つが水酸基であることが更に好ましい。

[0044] 低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、式(1)で表される構成単位としては、 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つが非環状アミノ基又は水酸基である構成単位が好ましい。 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つが非環状アミノ基である構成単位としては、ビス(ジアルキルアミノ)アルキルビニルシラン単位が好ましく、ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン単位、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン単位、ビス(ジ(n-プロピル)アミノ)メチルビニルシラン単位、ビス(ジ(n-ブチル)アミノ)メチルビニルシラン単位がより好ましい。 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つが水酸基である構成単位としては、ジヒドロキシアルキルビニルシラン単位が好ましく、ジヒドロキシメチルビニルシラン単位がより好ましい。

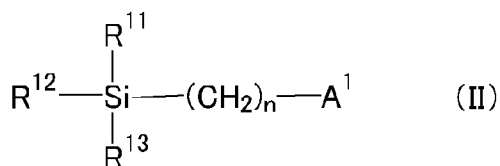
[0045] 共役ジエン系重合体中の式(1)で表される構成単位の含有量は、低燃費性

及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、重合体単位質量あたり、好ましくは、 0.001 mmol/g 重合体以上 0.1 mmol/g 重合体以下である。より好ましくは、 0.002 mmol/g 重合体以上 0.07 mmol/g 重合体以下である。更に好ましくは、 0.003 mmol/g 重合体以上 0.05 mmol/g 重合体以下である。

[0046] 上記共役ジエン系重合体は、特定の化合物（変性剤 1～5）によって重合体の少なくとも一端が変性されている。これにより、シリカとの相互作用が生じ、低燃費性及びウェットグリップ性能をバランスよく改善できる。

[0047] 以下、下記式（ⅠⅠ）で表される化合物（変性剤 1）について説明する。

[化27]



[式中、 n は 1～10 の整数を表し、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、炭素原子数が 1～4 のヒドロカルビル基又は炭素原子数が 1～4 のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} の少なくとも 1 つがヒドロカルビルオキシ基であり、 A^1 は窒素原子を有する官能基を表す。]

[0048] 式（ⅠⅠ）の R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、炭素原子数が 1～4 のヒドロカルビル基又は炭素原子数が 1～4 のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} の少なくとも 1 つがヒドロカルビルオキシ基である。

[0049] R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} のヒドロカルビル基としては、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、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。また、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} のヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。

[0050] R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基

であり、より好ましくは、炭素原子数が1～3のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} のヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくは、アルコキシ基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～3のアルコキシ基であり、更に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

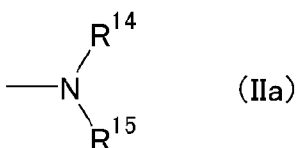
[0051] R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} としては、低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、好ましくは、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} の少なくとも2つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} の3つがヒドロカルビルオキシ基である。

[0052] 式(11)のnは1～10の整数を表す。低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、好ましくは3以上であり、経済性を高める観点から、好ましくは4以下である。特に好ましくは3である。

[0053] 式(11)の A^1 は窒素原子を有する官能基であり、アミノ基、イソシアノ基、シアノ基、ピリジル基、ピペリジル基、ピラジニル基、モルホリノ基などをあげることができる。

[0054] A^1 としては、下記式(11a)で表される基が好ましい。

[化28]



[式中、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の基を表し、 R^{14} 及び R^{15} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{14} 及び R^{15} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。]

[0055] 式(11a)の R^{14} 及び R^{15} としては、炭素原子数が1～6のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～6の置換ヒドロカルビル基、置換シリル基などをあげることができる。

[0056] R^{14} 及び R^{15} のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などをあげることができる。

[0057] R^{14} 及び R^{15} の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；エポキシ基、テトラヒドロフラン基などのアルキレンオキシド基；グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基などのアルキレンオキシドアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。

なお、本明細書において、アルキレンオキシド基は、環状エーテル化合物の環から水素原子を除いた1価の基を表す。また、アルキレンオキシドアルキル基は、アルキル基の1つ以上の水素原子がアルキレンオキシド基で置換されている基を表す。

[0058] R^{14} 及び R^{15} の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基；トリメトキシシリル基などのトリアルコキシシリル基などをあげることができる。

[0059] R^{14} 及び R^{15} が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が2～12の2価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オ

キシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基； $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

[0060] R^{14} 及び R^{15} が結合した基としては、含窒素基が好ましく、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ で表される基がより好ましい。

[0061] R^{14} 及び R^{15} の窒素に二重結合で結合する同一の基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が2～12の2価の基があげられる。例えば、エチリデン基、1-メチルプロピリデン基、1,3-ジメチルブチリデン基、1-メチルエチリデン基、4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン基などをあげることができる。

[0062] R^{14} 及び R^{15} のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基であり、より更に好ましくは、メチル基、エチル基である。 R^{14} 及び R^{15} の置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルコキシアルキル基、アルキレンオキシド基、アルキレンオキシドアルキル基である。 R^{14} 及び R^{15} の置換シリル基としては、好ましくは、トリアルキルシリル基、トリアルコキシシリル基であり、より好ましくは、トリアルキルシリル基であり、更に好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基である。

[0063] R^{14} 及び R^{15} としては、好ましくは、 R^{14} 及び R^{15} が結合した含窒素基、アルキル基、アルコキシアルキル基、アルキレンオキシド基、アルキレンオキシドアルキル基、置換シリル基であり、より好ましくは、アルキル基、アルキレンオキシド基、アルキレンオキシドアルキル基、トリアルキルシリル基である。

[0064] 式(IIa)で表される基としては、非環状アミノ基、環状アミノ基をあげることができる。

[0065] 該非環状アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ（*n*-プロピル）アミノ基、ジ（イソプロピル）アミノ基、ジ（*n*-ブチル）アミノ基、ジ（*sec*-ブチル）アミノ基、ジ（*tert*-ブチル）アミノ基、ジ（ネオペンチル）アミノ基、エチルメチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジ（メトキシメチル）アミノ基、ジ（メトキシエチル）アミノ基、ジ（エトキシメチル）アミノ基、ジ（エトキシエチル）アミノ基などのジ（アルコキシアルキル）アミノ基；ジ（トリメチルシリル）アミノ基、ジ（*t*-ブチルジメチルシリル）アミノ基などのジ（トリアルキルシリル）アミノ基などをあげることができる。また、ジ（エポキシ）アミノ基、ジ（テトラヒドロフラニル）アミノ基などのジ（アルキレンオキシド）アミノ基；ジ（グリシジル）アミノ基、ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノ基などのジ（アルキレンオキシドアルキル）アミノ基をあげることができる。更には、エチリデンアミノ基、1-メチルプロピリデンアミノ基、1,3-ジメチルブチリデンアミノ基、1-メチルエチリデンアミノ基、4-*N*, *N*-ジメチルアミノベンジリデンアミノ基などもあげることができる。

なお、本明細書において、ジ（アルキレンオキシド）アミノ基は、窒素原子に結合している2つの水素原子が2つのアルキレンオキシド基に置換されたアミノ基を表し、ジ（アルキレンオキシドアルキル）アミノ基は、窒素原子に結合している2つの水素原子が2つのアルキレンオキシドアルキル基に置換されたアミノ基を表す。

[0066] 該環状アミノ基としては、1-ピロリジニル基、1-ピペリジノ基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-ヘプタメチレンイミノ基、1-オクタメチレンイミノ基、1-デカメチレンイミノ基、1-ドデカメチレンイミノ基などの1-ポリメチレンイミノ基をあげることができる。また、環状アミノ基としては、1-イミダゾリル基、4,5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-イミダゾリジニル基、1-ピペラジニル基、モルホリノ基などもあげることができる。

[0067] 式（I I a）で表される基としては、低燃費性、ウェットグリップ性能、化

合物の長期安定性及び入手容易性から、好ましくは、非環状アミノ基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノ基、ジ（アルキレンオキシド）アミノ基、ジ（アルキレンオキシドアルキル）アミノ基、ジ（トリアルキルシリル）アミノ基である。

[0068] 式（ⅠⅠ）で表される化合物としては、式（ⅠⅠa）が、ジアルキルアミノ基、ジ（アルコキシアルキル）アミノ基、ジ（アルキレンオキシド）アミノ基、ジ（アルキレンオキシドアルキル）アミノ基、トリアルキルシリル基などの非環状アミノ基である化合物をあげることができる。

[0069] 式（ⅠⅠa）がジアルキルアミノ基である化合物としては、

[3－（ジメチルアミノ）プロピル] トリメトキシシラン、
[3－（ジエチルアミノ）プロピル] トリメトキシシラン、
[3－（エチルメチルアミノ）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] トリエトキシシラン、
[3－（ジエチルアミノ）プロピル] トリエトキシシラン、
[3－（エチルメチルアミノ）プロピル] トリエトキシシランなどの
[3－（ジアルキルアミノ）プロピル] トリアルコキシシラン；

[0070] [3－（ジメチルアミノ）プロピル] メチルジメトキシシラン、
[3－（ジエチルアミノ）プロピル] メチルジメトキシシラン、
[3－（エチルメチルアミノ）プロピル] メチルジメトキシシラン、
[3－（ジメチルアミノ）プロピル] エチルジメトキシシラン、
[3－（ジエチルアミノ）プロピル] エチルジメトキシシラン、
[3－（エチルメチルアミノ）プロピル] エチルジメトキシシラン、
[3－（ジメチルアミノ）プロピル] メチルジエトキシシラン、
[3－（ジエチルアミノ）プロピル] メチルジエトキシシラン、
[3－（エチルメチルアミノ）プロピル] メチルジエトキシシラン、
[3－（ジメチルアミノ）プロピル] エチルジエトキシシラン、
[3－（ジエチルアミノ）プロピル] エチルジエトキシシラン、
[3－（エチルメチルアミノ）プロピル] エチルジエトキシシランなどの

[3 - (ジアルキルアミノ) プロピル] アルキルジアルコキシシラン ;
[0071] [3 - (ジメチルアミノ) プロピル] ジメチルメトキシシラン、
[3 - (ジエチルアミノ) プロピル] ジメチルメトキシシラン、
[3 - (ジメチルアミノ) プロピル] ジエチルメトキシシラン、
[3 - (ジエチルアミノ) プロピル] ジエチルメトキシシラン、
[3 - (ジメチルアミノ) プロピル] ジメチルエトキシシラン、
[3 - (ジエチルアミノ) プロピル] ジメチルエトキシシラン、
[3 - (ジメチルアミノ) プロピル] ジエチルエトキシシラン、
[3 - (ジエチルアミノ) プロピル] ジエチルエトキシシランなどの
[3 - (ジアルキルアミノ) プロピル] ジアルキルアルコキシシランをあげ
ることができる。

[0072] 式 (I I a) がジ (アルコキシアルキル) アミノ基である化合物としては、
{3 - [ジ (メトキシメチル) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、
{3 - [ジ (エトキシメチル) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、
{3 - [ジ (メトキシエチル) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、
{3 - [ジ (エトキシエチル) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、
{3 - [ジ (メトキシメチル) アミノ] プロピル} トリエトキシシラン、
{3 - [ジ (エトキシメチル) アミノ] プロピル} トリエトキシシラン、
{3 - [ジ (メトキシエチル) アミノ] プロピル} トリエトキシシラン、
{3 - [ジ (エトキシエチル) アミノ] プロピル} トリエトキシシランなど
の
{3 - [ジ (アルコキシアルキル) アミノ] プロピル} トリアルコキシシラ
ン ;

[0073] {3 - [ジ (メトキシメチル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン
、
{3 - [ジ (エトキシメチル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン
、
{3 - [ジ (メトキシエチル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン

、
 {3－[ジ（エトキシエチル）アミノ]プロピル}メチルジメトキシシラン
、
 {3－[ジ（メトキシメチル）アミノ]プロピル}エチルジメトキシシラン
、
 {3－[ジ（エトキシメチル）アミノ]プロピル}エチルジメトキシシラン
、
 {3－[ジ（メトキシエチル）アミノ]プロピル}エチルジメトキシシラン
、
 {3－[ジ（エトキシエチル）アミノ]プロピル}エチルジメトキシシラン
、
 {3－[ジ（メトキシメチル）アミノ]プロピル}メチルジエトキシシラン
、
 {3－[ジ（エトキシメチル）アミノ]プロピル}メチルジエトキシシラン
、
 {3－[ジ（メトキシエチル）アミノ]プロピル}メチルジエトキシシラン
、
 {3－[ジ（エトキシエチル）アミノ]プロピル}メチルジエトキシシラン
、
 {3－[ジ（メトキシメチル）アミノ]プロピル}エチルジエトキシシラン
、
 {3－[ジ（エトキシメチル）アミノ]プロピル}エチルジエトキシシラン
、
 {3－[ジ（メトキシエチル）アミノ]プロピル}エチルジエトキシシラン
、
 {3－[ジ（エトキシエチル）アミノ]プロピル}エチルジエトキシシラン
などの
 {3－[ジ（アルコキシアルキル）アミノ]プロピル}アルキルジアルコキ

シシラン；

- [0074] {3－[ジ（メトキシメチル）アミノ]プロピル}ジメチルメトキシシラン、
{3－[ジ（エトキシメチル）アミノ]プロピル}ジメチルメトキシシラン、
{3－[ジ（メトキシエチル）アミノ]プロピル}ジメチルメトキシシラン、
{3－[ジ（エトキシエチル）アミノ]プロピル}ジメチルメトキシシラン、
{3－[ジ（メトキシメチル）アミノ]プロピル}ジエチルメトキシシラン、
{3－[ジ（エトキシメチル）アミノ]プロピル}ジエチルメトキシシラン、
{3－[ジ（メトキシエチル）アミノ]プロピル}ジエチルメトキシシラン、
{3－[ジ（エトキシエチル）アミノ]プロピル}ジエチルメトキシシラン、
{3－[ジ（メトキシメチル）アミノ]プロピル}ジメチルエトキシシラン、
{3－[ジ（エトキシメチル）アミノ]プロピル}ジメチルエトキシシラン、
{3－[ジ（メトキシエチル）アミノ]プロピル}ジメチルエトキシシラン、
{3－[ジ（エトキシエチル）アミノ]プロピル}ジメチルエトキシシラン、
{3－[ジ（メトキシメチル）アミノ]プロピル}ジエチルエトキシシラン、
{3－[ジ（エトキシメチル）アミノ]プロピル}ジエチルエトキシシラン

、
 {3- [ジ (メトキシエチル) アミノ] プロピル} ジエチルエトキシシラン
 、
 {3- [ジ (エトキシエチル) アミノ] プロピル} ジエチルエトキシシラン
 などの
 {3- [ジ (アルコキシアルキル) アミノ] プロピル} ジアルキルアルコキシシランをあげることができる。

[0075] 式 (I I a) がジ (アルキレンオキシド) アミノ基である化合物としては、
 {3- [ジ (エポキシ) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、
 {3- [ジ (エポキシ) アミノ] プロピル} トリエトキシシラン、
 {3- [ジ (エポキシ) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン、
 {3- [ジ (エポキシ) アミノ] プロピル} エチルジメトキシシラン、
 {3- [ジ (エポキシ) アミノ] プロピル} メチルジエトキシシラン、
 {3- [ジ (エポキシ) アミノ] プロピル} エチルジエトキシシラン、
 {3- [ジ (エポキシ) アミノ] プロピル} ジメチルメトキシシラン、
 {3- [ジ (エポキシ) アミノ] プロピル} ジエチルメトキシシラン、
 {3- [ジ (エポキシ) アミノ] プロピル} ジメチルエトキシシラン、
 {3- [ジ (エポキシ) アミノ] プロピル} ジエチルエトキシシランなどの
 式 (I I a) がジ (エポキシ) アミノ基である化合物；

[0076] {3- [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、
 {3- [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} トリエトキシシラン、
 {3- [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン、
 {3- [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} エチルジメトキシシラン、
 {3- [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} メチルジエトキシシラン、

シラン、

{3- [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} エチルジエトキシ

シラン、

{3- [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} ジメチルメトキシ

シラン、

{3- [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} ジエチルメトキシ

シラン、

{3- [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} ジメチルエトキシ

シラン、

{3- [ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ] プロピル} ジエチルエトキシ

シランなどの

式 (I I a) がジ (テトラヒドロフラニル) アミノ基である化合物をあげることができる。

[0077] 式 (I I a) がジ (アルキレンオキシドアルキル) アミノ基である化合物としては、

{3- [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、

{3- [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} トリエトキシシラン、

{3- [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン、

{3- [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} エチルジメトキシシラン、

{3- [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} メチルジエトキシシラン、

{3- [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} エチルジエトキシシラン、

{3- [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} ジメチルメトキシシラン、

{3- [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} ジエチルメトキシシラン、

{3- [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} ジメチルエトキシシラン、

{3- [ジ (グリシジル) アミノ] プロピル} ジエチルエトキシシランなどの

の

式 (I I a) がジ (グリシジル) アミノ基である化合物；

[0078] {3- [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル} トリメトキシシ

ラン、

{3- [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル} トリエトキシシ

ラン、

{3- [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル} メチルジメトキ

シシラン、

{3- [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル} エチルジメトキ

シシラン、

{3- [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル} メチルジエトキ

シシラン、

{3- [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル} エチルジエトキ

シシラン、

{3- [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル} ジメチルメトキ

シシラン、

{3- [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル} ジエチルメトキ

シシラン、

{3- [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル} ジメチルエトキ

シシラン、

{3- [ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ] プロピル} ジエチルエトキ

シシランなどの

式 (I I a) がジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ基である化合物をあげることができる。

[0079] 式 (I I a) がトリアルキルシリル基である化合物としては、

{3- [ジ (トリメチルシリル) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、

{3- [ジ (t-ブチルジメチルシリル) アミノ] プロピル} トリメトキシ

シラン、

{3- [ジ (トリメチルシリル) アミノ] プロピル} トリエトキシシラン、

{3- [ジ (t-ブチルジメチルシリル) アミノ] プロピル} トリエトキシ

シランなどの

{3- [ジ (トリアルキルシリル) アミノ] プロピル} トリアルコキシシラン ;

[0080] {3- [ジ (トリメチルシリル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン、

{3- [ジ (t-ブチルジメチルシリル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン、

{3- [ジ (トリメチルシリル) アミノ] プロピル} メチルジエトキシシラン、

{3- [ジ (t-ブチルジメチルシリル) アミノ] プロピル} メチルジエトキシシランなどの

{3- [ジ (トリアルキルシリル) アミノ] プロピル} アルキルジアルコキシシラン ;

[0081] {3- [ジ (トリメチルシリル) アミノ] プロピル} ジメチルメトキシシラン、

{3- [ジ (t-ブチルジメチルシリル) アミノ] プロピル} ジメチルメトキシシラン、

{3- [ジ (トリメチルシリル) アミノ] プロピル} ジメチルエトキシシラン、

{3- [ジ (t-ブチルジメチルシリル) アミノ] プロピル} ジメチルエトキシシランなどの

{3- [ジ (トリアルキルシリル) アミノ] プロピル} ジアルキルアルコキシシランをあげることができる。

[0082] これらの中では、 [3- (ジアルキルアミノ) プロピル] トリアルコキシシランが好ましく、

[3- (ジメチルアミノ) プロピル] トリメトキシシラン、

[3- (ジエチルアミノ) プロピル] トリメトキシシラン、

[3- (ジメチルアミノ) プロピル] トリエトキシシラン、

[3- (ジエチルアミノ) プロピル] トリエトキシシラン

がより好ましい。

[0083] また、式 (I I) で表される化合物としては、式 (I I a) が、1-ピペリジノ基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-イミダゾリル基、4, 5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-ピペラジニル基、モルホリノ基などの環状アミノ基である化合物をあげることができる。

[0084] 式 (I I a) が1-ピペリジノ基である化合物としては、
3-(1-ピペリジノ) プロピルトリメトキシシラン、
3-(1-ピペリジノ) プロピルトリエトキシシラン、
3-(1-ピペリジノ) プロピルメチルジメトキシシラン、
3-(1-ピペリジノ) プロピルエチルジメトキシシラン、
3-(1-ピペリジノ) プロピルメチルジエトキシシラン、
3-(1-ピペリジノ) プロピルエチルジエトキシシランなどをあげることができる。

[0085] 式 (I I a) が1-ヘキサメチレンイミノ基である化合物としては、
3-(1-ヘキサメチレンイミノ) プロピルトリメトキシシラン、
3-(1-ヘキサメチレンイミノ) プロピルトリエトキシシラン、
3-(1-ヘキサメチレンイミノ) プロピルメチルジメトキシシラン、
3-(1-ヘキサメチレンイミノ) プロピルエチルジメトキシシラン、
3-(1-ヘキサメチレンイミノ) プロピルメチルジエトキシシラン、
3-(1-ヘキサメチレンイミノ) プロピルエチルジエトキシシランなどをあげることができる。

[0086] 式 (I I a) が1-イミダゾリル基である化合物としては、
N-(3-トリメトキシシリルプロピル) イミダゾール、
N-(3-トリエトキシシリルプロピル) イミダゾールなどをあげることができる。

[0087] 式 (I I a) が4, 5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基である化合物としては、
N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4, 5-ジヒドロイミダゾール

、

N－（3－トリエトキシシリルプロピル）－4，5－ジヒドロイミダゾール
などをあげることができる。

[0088] 式（ⅠⅠa）が1－ピペラジニル基である化合物としては、

3－（1－ピペラジニル）プロピルトリメトキシシラン、
3－（1－ピペラジニル）プロピルトリエトキシシラン、
3－（1－ピペラジニル）プロピルメチルジメトキシシラン、
3－（1－ピペラジニル）プロピルエチルジメトキシシラン、
3－（1－ピペラジニル）プロピルメチルジエトキシシラン、
3－（1－ピペラジニル）プロピルエチルジエトキシシランなどをあげること
ができる。

[0089] 式（ⅠⅠa）がモルホリノ基である化合物としては、

3－モルホリノプロピルトリメトキシシラン、
3－モルホリノプロピルトリエトキシシラン、
3－モルホリノプロピルメチルジメトキシシラン、
3－モルホリノプロピルエチルジメトキシシラン、
3－モルホリノプロピルメチルジエトキシシラン、
3－モルホリノプロピルエチルジエトキシシランなどをあげることができる
。

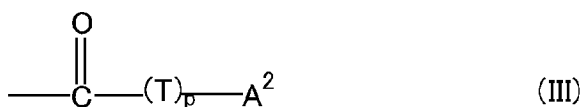
[0090] これらの中では、式（ⅠⅠa）が1－イミダゾリル基である化合物、式（Ⅰ

Ⅰa）が4，5－ジヒドロ－1－イミダゾリル基である化合物が好ましく、
N－（3－トリメトキシシリルプロピル）イミダゾール、
N－（3－トリエトキシシリルプロピル）イミダゾール、
N－（3－トリメトキシシリルプロピル）－4，5－ジヒドロイミダゾール
、
N－（3－トリエトキシシリルプロピル）－4，5－ジヒドロイミダゾール
がより好ましい。

[0091] 以下、下記式（ⅠⅠⅠ）で表される基を有する化合物（変性剤2）について

説明する。

[化29]



[式中、pは0又は1の整数を表し、Tは、炭素原子数が1～20のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が1～20の置換ヒドロカルビレン基を表し、A²は窒素原子を有する官能基を表す。]

[0092] pは0又は1の整数を表す。Tは、炭素原子数が1～20のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が1～20の置換ヒドロカルビレン基を表す。A²は窒素原子を有する官能基を表し、アミノ基、イソシアノ基、シアノ基、ピリジル基、ピペリジル基、ピラジニル基、モルホリノ基などをあげることができる。

[0093] 式(III)で表される基を有する化合物としては、式(III)のpが0であり、A²がアミノ基である下記式(IIIa)で表される基を有する化合物をあげることができる。

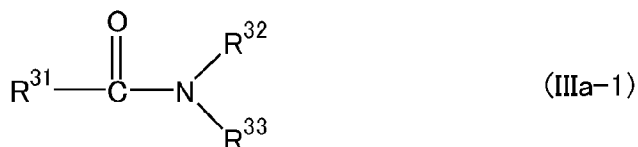
[化30]



[0094] 式(IIIa)で表される基を有する化合物としては、ホルムアミド、アセトアミド、プロピオンアミドなどのカルボン酸アミド化合物をあげることができる。また、イミダゾリジノン及びその誘導体、ラクタム類などの環状化合物をあげることができる。

[0095] 式(IIIa)で表される基を有する化合物としては、下記式(IIIa-1)で表されるカルボン酸アミド化合物をあげることができる。

[化31]



[式中、 R^{31} は、水素原子、炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～10の置換ヒドロカルビル基、又は、窒素原子及び／若しくは酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基を表し、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～10の基を表し、 R^{32} 及び R^{33} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{32} 及び R^{33} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。]

[0096] R^{31} のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基をあげることができる。

[0097] R^{31} の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基及び酸素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

[0098] R^{31} の窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基とは、窒素原子及び／又は酸素原子を環内に含む複素環式化合物残基を表し、該基としては、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-フリル基などをあげることができる。

[0099] R^{31} としては、好ましくは、炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基、炭

素原子数が1～10の置換ヒドロカルビル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基である。

[0100] 式(ⅠⅠⅠa-1)の R^{32} 及び R^{33} としては、炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～10の置換ヒドロカルビル基などをあげることができる。 R^{32} 及び R^{33} のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基をあげることができる。

[0101] R^{32} 及び R^{33} の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基及び酸素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

[0102] R^{32} 及び R^{33} が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が2～20の2価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基； $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

[0103] R^{32} 及び R^{33} の窒素に二重結合で結合する同一の基としては、窒素原子及び酸素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が2～12の2価の基があげられる。例えば、エチリデン基

、1-メチルプロピリデン基、1,3-ジメチルブチリデン基、1-メチルエチリデン基、4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン基などをあげることができる。

[0104] R^{32} 及び R^{33} としては、好ましくは、ヒドロカルビル基であり、より好ましくは、アルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基である。

[0105] 式(III a-1)で表されるカルボン酸アミド化合物としては、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド化合物；

アセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、アミノアセトアミド、N,N-ジメチル-N',N'-ジメチルアミノアセトアミド、N,N-ジメチルアミノアセトアミド、N-エチルアミノアセトアミド、N,N-ジメチル-N'-エチルアミノアセトアミド、N,N-ジメチルアミノアセトアミド、N-フェニルジアセトアミドなどのアセトアミド化合物；

プロピオンアミド、N,N-ジメチルプロピオンアミドなどのプロピオンアミド化合物；

4-ピリジルアミド、N,N-ジメチル-4-ピリジルアミドなどのピリジルアミド化合物；

ベンズアミド、N,N-ジメチルベンズアミド、N',N'-(p-ジメチルアミノ)ベンズアミド、N',N'-(p-ジエチルアミノ)ベンズアミド、N,N-ジメチル-N',N'-(p-ジメチルアミノ)ベンズアミド、N,N-ジメチル-N',N'-(p-ジエチルアミノ)ベンズアミドなどのベンズアミド化合物；

N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミドなどのアクリルアミド化合物；

N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミドな

どのメタクリルアミド化合物；

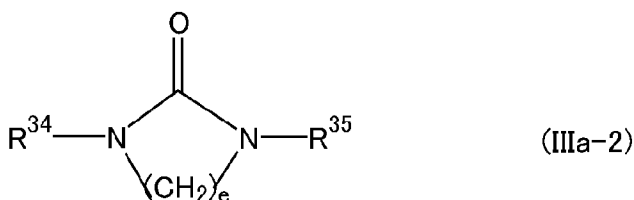
N，N－ジメチルニコチンアミド、N，N－ジエチルニコチンアミドなどのニコチンアミド化合物；

N，N，N'，N'－テトラメチルフタルアミド、N，N，N'，N'－テトラエチルフタルアミドなどのフタルアミド化合物；

N－メチルフタルイミド、N－エチルフタルイミドなどのフタルイミド化合物などをあげることができる。

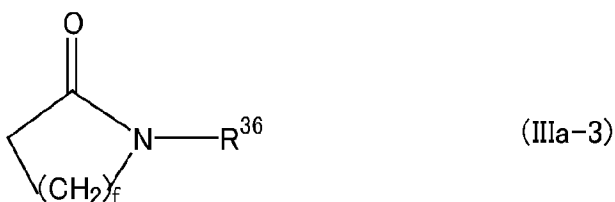
[0106] また、式（ⅢⅠⅠa）で表される基を有する環状化合物としては、下記式（ⅢⅠⅠa－2）又は下記式（ⅢⅠⅠa－3）で表される化合物をあげることができる。

[化32]



[式中、eは0～10の整数を表し、R³⁴及びR³⁵は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～20のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～20の置換ヒドロカルビル基を表す。]

[化33]



[式中、fは0～10の整数を表し、R³⁶は、炭素原子数が1～20のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～20の置換ヒドロカルビル基を表す。]

[0107] 式（ⅢⅠⅠa－2）及び式（ⅢⅠⅠa－3）のR³⁴、R³⁵及びR³⁶は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～20のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～20の置換ヒドロカルビル基を表す。R³⁴、R³⁵及びR³⁶のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、n－プロピル基、イソプロピル基、n

ーブチル基、s e c-ーブチル基、t-ーブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基をあげることができる。

[0108] R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などのアルコキシアリール基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基、t-ーブチルジメチルシリロキシメチル基、トリメトキシシリルプロピル基などをあげることができる。

[0109] 式(III a-2)の R^{34} 及び R^{35} としては、好ましくはヒドロカルビル基であり、より好ましくはアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。

[0110] 式(III a-3)の R^{36} としては、好ましくはヒドロカルビル基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基であり、更に好ましくはメチル基、フェニル基である。

[0111] 式(III a-2)及び式(III a-3)のe及びfは、それぞれ0～10の整数を表す。低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、好ましくは2以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは7以下である。

[0112] 式(III a-2)で表される化合物としては、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ(n-プロピル)-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ(t-ーブチル)-2-

イミダゾリジノン、1, 3-ジフェニル-2-イミダゾリジノンなどの1, 3-ヒドロカルビル置換-2-イミダゾリジノンをあげることができる。好ましくは、1, 3-置換-2-イミダゾリジノンであり、より好ましくは、1, 3-ヒドロカルビル置換-2-イミダゾリジノンであり、更に好ましくは、1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノンである。1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノンとしては、好ましくは、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ(n-プロピル)-2-イミダゾリジノンであり、より好ましくは、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンである。

[0113] 式(III a-3)で表される化合物としては、N-メチル-β-プロピオラクタム、N-(t-ブチル)-β-プロピオラクタム、N-フェニル-β-プロピオラクタムなどのβ-プロピオラクタム化合物；

1-メチル-2-ピロリドン、1-(t-ブチル)-2-ピロリドン、1-フェニル-2-ピロリドン、1-(p-メチルフェニル)-2-ピロリドン、1-(p-メトキシフェニル)-2-ピロリドン、1-ベンジル-2-ピロリドン、1-ナフチル-2-ピロリドン、1-フェニル-5-メチル-2-ピロリドン、1-(t-ブチル)-5-メチル-2-ピロリドン、1-(t-ブチル)-1, 3-ジメチル-2-ピロリドンなどの2-ピロリドン化合物；

1-(t-ブチル)-2-ピペリドン、1-フェニル-2-ピペリドン、1-(p-メチルフェニル)-2-ピペリドン、1-(p-メトキシフェニル)-2-ピペリドン、1-ナフチル-2-ピペリドンなどの2-ピペリドン化合物；

N-メチル-ε-カプロラクタム、N-エチル-ε-カプロラクタム、N-(n-プロピル)-ε-カプロラクタム、N-フェニル-ε-カプロラクタム、N-(p-メトキシフェニル)-ε-カプロラクタム、N-ベンジル-ε-カプロラクタムなどのε-カプロラクタム化合物；

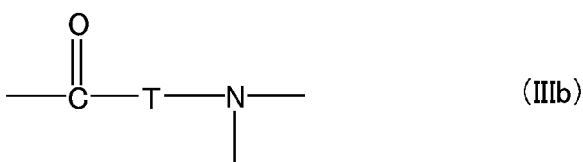
N-フェニル-ω-ラウロラクタムなどのω-ラウロラクタム化合物を

あげることができる。

[0114] 式 (I I I a-3) で表される化合物としては、好ましくは、2-ピロリドン化合物、 ϵ -カプロラクタム化合物であり、より好ましくは、1-ヒドロカルビル置換-2-ピロリドン、N-ヒドロカルビル置換- ϵ -カプロラクタムであり、更に好ましくは、1-アルキル置換-2-ピロリドン、1-アリール置換-2-ピロリドン、N-アルキル置換- ϵ -カプロラクタム、N-アリール置換- ϵ -カプロラクタムであり、特に好ましくは、1-フェニル-2-ピロリドン、N-メチル- ϵ -カプロラクタムである。

[0115] 式 (I I I) で表される基を有する化合物としては、式 (I I I) の p が 1 であり、 A^2 がアミノ基である下記式 (I I I b) で表される基を有する化合物をあげることができる。

[化34]

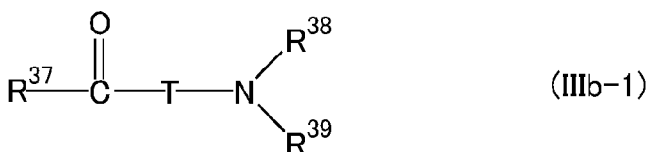


[式中、Tは、炭素原子数が1～20のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が1～20の置換ヒドロカルビレン基を表す。]

式 (I I I b) で表される基を有する化合物としては、ベンズアルデヒド化合物、アセトフェノン化合物、ベンゾフェノン化合物をあげることができる。

[0116] 式 (I I I b) で表される基を有する化合物としては、下記式 (I I I b-1) で表される化合物をあげることができる。

[化35]



[式中、 R^{37} は、水素原子、炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～10の置換ヒドロカルビル基、又は、窒素原子及び／若しく

は酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基を表し、 R^{38} 及び R^{39} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～10の基を表し、 R^{38} 及び R^{39} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{38} 及び R^{39} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよく、 T は、炭素原子数が1～20のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が1～20の置換ヒドロカルビレン基を表す。]

[0117] R^{37} のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基をあげることができる。

[0118] R^{37} の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基及び酸素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

[0119] R^{37} の窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基とは、窒素原子及び／又は酸素原子を環内に含む複素環式化合物残基を表し、該基としては、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-フリル基などをあげることができる。

[0120] R^{37} としては、好ましくは、水素原子、炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～10の置換ヒドロカルビル基である。炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基としては、好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基及びフェニル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、フェニル基である。また、炭素原子数が

1～10の置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、窒素原子を有する基を置換基として有するアリール基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノフェニル基、4-モルホリノフェニル基である。

[0121] 式(111b-1)の R^{38} 及び R^{39} としては、炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～10の置換ヒドロカルビル基などをあげることができる。

[0122] R^{38} 及び R^{39} のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基をあげることができる。

[0123] R^{38} 及び R^{39} の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基及び酸素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

[0124] R^{38} 及び R^{39} が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が2～20の2価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基； $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

[0125] R^{38} 及び R^{39} の窒素に二重結合で結合する同一の基としては、窒素原子及び酸素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していても

よい炭素原子数が2～12の2価の基があげられる。例えば、エチリデン基、1-メチルプロピリデン基、1,3-ジメチルブチリデン基、1-メチルエチリデン基、4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン基などをあげることができる。

[0126] R^{38} 及び R^{39} としては、好ましくは、ヒドロカルビル基であり、より好ましくは、アルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基である。

[0127] Tのヒドロカルビレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；フェニレン基、メチルフェニレン基、エチルフェニルレン基、ナフチレン基などのアリーレン基をあげることができる。

[0128] Tの置換ヒドロカルビレン基としては、窒素原子を有する基及び酸素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビレン基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチレン基、ジエチルアミノエチレン基などのジアルキルアミノアルキレン基；ジメチルアミノフェニレン基、ジエチルアミノフェニレン基などのジアルキルアミノアリーレン基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチレン基、メトキシエチレン基、エトキシメチレン基、エトキシエチレン基などのアルコキシアリレン基をあげることができる。

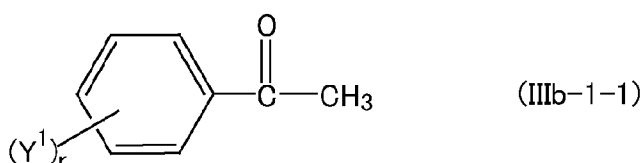
[0129] Tとしては、好ましくは、ヒドロカルビレン基であり、より好ましくは、アリーレン基であり、更に好ましくは、フェニレン基である。

[0130] 式(IIIb-1)で表される化合物としては、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、3,5-ビス(ジヘキシルアミノ)-ベンズアルデヒドなどのジアルキルアミノ置換ベンズアルデヒド化合物；4-ジメチルアミノアセトフェノン、4-ジエチルアミノアセトフェノンなどのジアルキルアミノ置換アセトフェノン化合物；4-モルホ

リノアセトフェノン、4'-イミダゾール-1-イル-アセトフェノン、4-ピラゾリルアセトフェノンなどのヘテロ環基置換アセトフェノン化合物；4,4'-ビス（ジメチルアミノ）-ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）-ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジエチルアミノベンゾフェノン、3-ジメチルアミノベンゾフェノン、3-ジエチルアミノベンゾフェノンなどのジアルキルアミノ置換ベンゾフェノン化合物；4-モルホリノベンゾフェノン、4'-（イミダゾール-1-イル）-ベンゾフェノン、4-ピラゾリルベンゾフェノンなどのヘテロ環基置換ベンゾフェノン化合物をあげることができる。

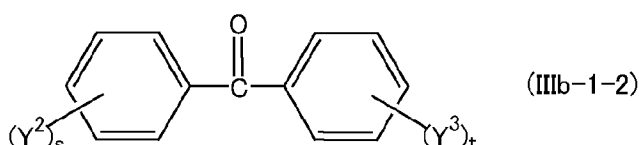
[0131] 式（IIIb-1）で表される化合物としては、好ましくは、置換アセトフェノン化合物、置換ベンゾフェノン化合物であり、下記式（IIIb-1-1）又は下記式（IIIb-1-2）で表される化合物をあげることができる。

[化36]



[式中、 r は1又は2の整数を表し、 Y^1 はベンゼン環上の置換基であって、窒素原子を有する官能基を表し、 Y^1 が複数ある場合、複数ある Y^1 は、同一でも異なってもよい。]

[化37]



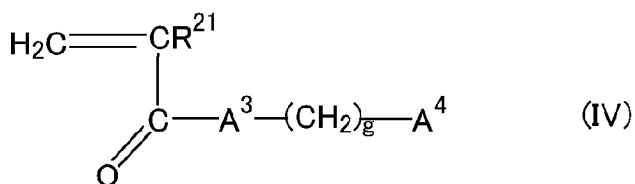
[式中、 s は1又は2の整数を表し、 t は0～2の整数を表し、 Y^2 及び Y^3 は、ベンゼン環上の置換基であって、窒素原子を有する官能基を表し、 Y^2 が複数ある場合、複数ある Y^2 は、同一でも異なってもよく、 Y^3 が複数ある場合、複数ある Y^3 は、同一でも異なってもよい。]

[0132] 式 (I I I b-1-1) 及び式 (I I I b-1-2) の Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、窒素原子を有する官能基を表し、アミノ基、イソシアノ基、シアノ基、ピリジル基、ピペリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、モルホリノ基などをあげることができる。好ましくは、ジアルキルアミノ基、イミダゾリル基、モルホリノ基である。また、ジアルキルアミノ基のアルキル基としては、炭素原子数 1～10 のアルキル基が好ましい。

[0133] 式 (I I I b-1) で表される化合物としては、より好ましくは、ヘテロ環基置換アセトフェノン化合物、ジアルキルアミノ置換ベンゾフェノン化合物、ヘテロ環基置換ベンゾフェノン化合物であり、特に好ましくは、4'-イミダゾール-1-イル-アセトフェノン、4-モルホリノアセトフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)-ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4-モルホリノベンゾフェノンである。

[0134] 以下、下記式 (I V) で表される化合物(変性剤 3) について説明する。

[化38]



[式中、 g は、1～10 の整数を表し、 R^{21} は、水素原子、炭素原子数が 1～6 のヒドロカルビル基又は炭素原子数が 1～6 の置換ヒドロカルビル基を表し、 A^3 は、酸素原子又は $-\text{NR}^{22}-$ 基 (R^{22} は、水素原子又は炭素原子数が 1～10 のヒドロカルビル基を表す。) を表し、 A^4 は、窒素原子及び／又は酸素原子を有する官能基を表す。]

[0135] g は、1～10 の整数を表す。低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、好ましくは 2 以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは 4 以下である。特に好ましくは 3 である。

[0136] 式 (I V) の R^{21} は、水素原子、炭素原子数が 1～6 のヒドロカルビル基又

は炭素原子数が1～6の置換ヒドロカルビル基を表す。

[0137] R^{21} のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などのアルキル基をあげることができる。

[0138] R^{21} の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基；*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチル基などのトリアルキルシリロキシアルキル基；トリメトキシシリルプロピル基などのトリアルコキシシリルアルキル基などをあげることができる。

[0139] R^{21} のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基であり、より更に好ましくは、メチル基である。また、 R^{21} の置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルコキシアルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～4のアルコキシアルキル基であり、更に好ましくは、メトキシメチル基、エトキシエチル基であり、より更に好ましくは、メトキシメチル基である。

[0140] R^{21} としては、低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点及び経済性から、好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素原子数が1～4のアルキル基、炭素原子数が1～4のアルコキシアルキル基であり、更に好ましくは、水素原子、メチル基、メトキシメチル基であり、より更に好ましくは水素原子

、メチル基である。

[0141] 式 (I V) の A^3 は、酸素原子又は $-NR^{22}-$ 基を表し、 R^{22} は、水素原子又は炭素原子数が 1 ～ 10 のヒドロカルビル基を表す。

[0142] R^{22} のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基をあげることができる。

[0143] R^{22} のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が 1 ～ 4 のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。

[0144] R^{22} としては、好ましくは、水素原子、アルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素原子数が 1 ～ 4 のアルキル基であり、更に好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基であり、より更に好ましくは、水素原子、メチル基である。

[0145] 式 (I V) の A^4 は、窒素原子及び／又は酸素原子を有する官能基を表す。窒素原子を有する官能基としては、アミノ基、イソシアノ基、シアノ基、ピリジル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、モルホリノ基などをあげることができる。

[0146] 酸素原子を有する官能基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブドキシ基、*t*-ブトキシ基などのアルコキシ基；メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などのアルコキシアリール基；エポキシ基、テトラヒドロフラニル基などのアルキレンオキシド基をあげることができる。また、トリメチルシリロキシ基、トリエチルシリロキシ基、*t*-ブチルジメチルシリロキシ基などのトリアルキルシリロキシ基をあげることができる。また、水酸基をあげることができる。

[0147] A^4 としては、下記式 (I V a) で表される基又は水酸基が好ましく、下記式

(I V a) で表される基がより好ましい。

[化39]



[式中、 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の基を表し、 R^{23} 及び R^{24} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{23} 及び R^{24} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。]

[0148] 式 (I V a) の R^{23} 及び R^{24} としては、炭素原子数が1～6のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～6の置換ヒドロカルビル基、置換シリル基などをあげることができる。

[0149] R^{23} 及び R^{24} のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などをあげることができる。

[0150] R^{23} 及び R^{24} の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；エポキシ基、テトラヒドロフラン基などのアルキレンオキシド基；グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基などのアルキレンオキシドアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基

を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。

なお、本明細書において、アルキレンオキシド基は、環状エーテル化合物の環から水素原子を除いた1価の基を表す。また、アルキレンオキシドアルキル基は、アルキル基の1つ以上の水素原子がアルキレンオキシド基で置換されている基を表す。

[0151] R^{23} 及び R^{24} の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基；トリメトキシシリル基などのトリアルコキシシリル基などをあげることができる。

[0152] R^{23} 及び R^{24} が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が2～12の2価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基； $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

[0153] R^{23} 及び R^{24} が結合した基としては、含窒素基が好ましく、 $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基がより好ましい。

[0154] R^{23} 及び R^{24} の窒素に二重結合で結合する同一の基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が2～12の2価の基があげられる。例えば、エチリデン基、1-メチルプロピリデン基、1,3-ジメチルブチリデン基、1-メチルエチリデン基、4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン基などをあげることができる。

[0155] R^{23} 及び R^{24} のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基であり、より更に

好ましくは、メチル基、エチル基である。R²³及びR²⁴の置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルコキシアルキル基、アルキレンオキシド基、アルキレンオキシドアルキル基である。R²³及びR²⁴の置換シリル基としては、好ましくは、トリアルキルシリル基、トリアルコキシシリル基であり、より好ましくは、トリアルキルシリル基であり、更に好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基である。

[0156] R²³及びR²⁴としては、好ましくは、R²³及びR²⁴が結合した含窒素基、アルキル基、アルコキシアルキル基、アルキレンオキシド基、アルキレンオキシドアルキル基、置換シリル基であり、より好ましくは、アルキル基、アルキレンオキシド基、アルキレンオキシドアルキル基、トリアルキルシリル基である。

[0157] 式 (I V a) で表される基としては、非環状アミノ基、環状アミノ基をあげることができる。

[0158] 該非環状アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ (n-プロピル) アミノ基、ジ (イソプロピル) アミノ基、ジ (n-ブチル) アミノ基、ジ (sec-ブチル) アミノ基、ジ (tert-ブチル) アミノ基、ジ (ネオペンチル) アミノ基、エチルメチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジ (メトキシメチル) アミノ基、ジ (メトキシエチル) アミノ基、ジ (エトキシメチル) アミノ基、ジ (エトキシエチル) アミノ基などのジ (アルコキシアルキル) アミノ基；ジ (トリメチルシリル) アミノ基、ジ (tert-ブチルジメチルシリル) アミノ基などのジ (トリアルキルシリル) アミノ基などをあげることができる。また、ジ (エポキシ) アミノ基、ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ基などのジ (アルキレンオキシド) アミノ基；ジ (グリシジル) アミノ基、ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ基などのジ (アルキレンオキシドアルキル) アミノ基をあげることができる。更には、エチリデンアミノ基、1-メチルプロピリデンアミノ基、1, 3-ジメチルブチリデンアミノ基、1-メチルエチリデンアミノ基、4-N, N-ジメチルアミノベンジリデンアミノ基などもあげることができる。

なお、本明細書において、ジ（アルキレンオキシド）アミノ基は、窒素原子に結合している2つの水素原子が2つのアルキレンオキシド基に置換されたアミノ基を表し、ジ（アルキレンオキシドアルキル）アミノ基は、窒素原子に結合している2つの水素原子が2つのアルキレンオキシドアルキル基に置換されたアミノ基を表す。

[0159] 該環状アミノ基としては、1-ピロリジニル基、1-ピペリジノ基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-ヘプタメチレンイミノ基、1-オクタメチレンイミノ基、1-デカメチレンイミノ基、1-ドデカメチレンイミノ基などの1-ポリメチレンイミノ基をあげることができる。また、環状アミノ基としては、1-イミダゾリル基、4,5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-イミダゾリジニル基、1-ピペラジニル基、モルホリノ基などもあげることができる。

[0160] 式（I V a）で表される基としては、低燃費性、ウェットグリップ性能、化合物の長期安定性及び入手容易性から、好ましくは、非環状アミノ基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノ基、ジ（アルキレンオキシド）アミノ基、ジ（アルキレンオキシドアルキル）アミノ基、ジ（トリアルキルシリル）アミノ基である。

[0161] 式（I V）で表される化合物としては、 A^3 が二級アミノ基である化合物として、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物などをあげることができる。

[0162] A^4 が窒素原子含有の基であるアクリルアミド化合物としては、

N-（2-ジメチルアミノエチル）アクリルアミド、
N-（2-ジエチルアミノエチル）アクリルアミド、
N-（3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド、
N-（3-ジエチルアミノプロピル）アクリルアミド、
N-（4-ジメチルアミノブチル）アクリルアミド、
N-（4-ジエチルアミノブチル）アクリルアミド、
N-（3-モルホリノプロピル）アクリルアミド、

N－（３－シアノプロピル）アクリルアミドなどがあげられる。

[0163] A⁴が窒素原子含有の基であるメタクリルアミド化合物としては、

N－（２－ジメチルアミノエチル）メタクリルアミド、

N－（２－ジエチルアミノエチル）メタクリルアミド、

N－（３－ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、

N－（３－ジエチルアミノプロピル）メタクリルアミド、

N－（４－ジメチルアミノブチル）メタクリルアミド、

N－（４－ジエチルアミノブチル）メタクリルアミド、

N－（３－モルホリノプロピル）メタクリルアミド、

N－（３－シアノプロピル）メタクリルアミドなどがあげられる。

[0164] A⁴が酸素原子含有の基であるアクリルアミド化合物としては、

N－（３－メトキシプロピル）アクリルアミド、

N－（３－エトキシプロピル）アクリルアミド、

N－（プロポキシメチル）アクリルアミド、

N－（ブトキシメチル）アクリルアミド、

N－グリシジルアクリルアミド、

N－テトラヒドロフルフリルアクリルアミドなどがあげられる。

[0165] A⁴が酸素原子含有の基であるメタクリルアミド化合物としては、

N－（３－メトキシプロピル）メタクリルアミド、

N－（３－エトキシプロピル）メタクリルアミド、

N－（プロポキシメチル）メタクリルアミド、

N－（ブトキシメチル）メタクリルアミド、

N－グリシジルメタクリルアミド、

N－テトラヒドロフルフリルメタクリルアミドなどがあげられる。

[0166] A⁴が窒素原子及び酸素原子含有の基であるアクリルアミド化合物としては、

N－（３－ジ（グリシジル）アミノプロピル）アクリルアミド、

N－（３－ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノプロピル）アクリルアミド

などがあげられる。

[0167] A^4 が窒素原子及び酸素原子含有の基であるメタクリルアミド化合物としては

、

N－（3－ジ（グリシジル）アミノプロピル）メタクリルアミド、

N－（3－ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノプロピル）メタクリルアミド

などがあげられる。

[0168] また、式（ⅠⅤ）で表される化合物としては、 A^3 が酸素原子である化合物として、アクリレート化合物、メタクリレート化合物などをあげることができる。

[0169] A^4 が窒素原子含有の基であるアクリレート化合物としては、

2－ジメチルアミノエチルアクリレート、

2－ジエチルアミノエチルアクリレート、

3－ジメチルアミノプロピルアクリレート、

3－ジエチルアミノプロピルアクリレート、

4－ジメチルアミノブチルアクリレート、

4－ジエチルアミノブチルアクリレートなどがあげられる。

[0170] A^4 が窒素原子含有の基であるメタクリレート化合物としては、

2－ジメチルアミノエチルメタクリレート、

2－ジエチルアミノエチルメタクリレート、

3－ジメチルアミノプロピルメタクリレート、

3－ジエチルアミノプロピルメタクリレート、

4－ジメチルアミノブチルメタクリレート、

4－ジエチルアミノブチルメタクリレートなどがあげられる。

[0171] A^4 が酸素原子含有の基であるアクリレート化合物としては、

2－エトキシエチルアクリレート、

2－プロポキシエチルアクリレート、

2－ブトキシエチルアクリレート、

3-メトキシプロピルアクリレート、
3-エトキシプロピルアクリレート、
グリシジルアクリレート、
テトラヒドロフルフリルアクリレートなどがあげられる。

[0172] A^4 が酸素原子含有の基であるメタクリレート化合物としては、

2-エトキシエチルメタクリレート、
2-プロポキシエチルメタクリレート、
2-ブトキシエチルメタクリレート、
3-メトキシプロピルメタクリレート、
3-エトキシプロピルメタクリレート、
グリシジルメタクリレート、
テトラヒドロフルフリルメタクリレートなどがあげられる。

[0173] A^4 が窒素原子及び酸素原子含有の基であるアクリレート化合物としては、

3-ジ（グリシジル）アミノプロピルアクリレート、
3-ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノプロピルアクリレートなどがあげられる。

A^4 が窒素原子及び酸素原子含有の基であるメタクリレート化合物としては、
3-ジ（グリシジル）アミノプロピルメタクリレート、3-ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノプロピルメタクリレートなどがあげられる。

[0174] 式（I V）で表される化合物としては、低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、

好ましくは、 A^4 が式（I V a）で表される基である化合物であり、
より好ましくは、 A^3 がアミノ基であり、 A^4 が式（I V a）で表される基である化合物であり、
更に好ましくは、 A^3 が二級アミノ基（ $-NH-$ ）であり、 A^4 が式（I V a）で表される基である化合物である。

[0175] A^3 が二級アミノ基であり、 A^4 が式（I V a）で表される基である化合物としては、

好ましくは、

N－（3－ジアルキルアミノプロピル）アクリルアミド、N－（3－ジアルキルアミノプロピル）メタクリルアミドであり、

より好ましくは、

N－（3－ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド、

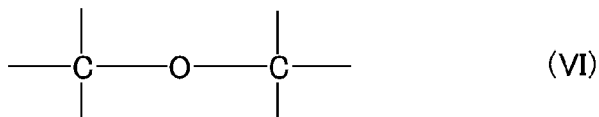
N－（3－ジエチルアミノプロピル）アクリルアミド、

N－（3－ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、

N－（3－ジエチルアミノプロピル）メタクリルアミドである。

[0176] 以下、下記式（V）で表される基及び／又は下記式（V I）で表される基を有するケイ素化合物（変性剤4）について説明する。

[化40]



[0177] 式（V）で表される基を有する基としては、アミド基、カルボン酸エステル基、メタクリロイル基、アクリロイル基などがあげられる。また、式（V I）で表される基を有する基としては、オキシジメチレン基、オキシジエチレン基などのオキシジアルキレン基；エポキシ基、テトラヒドロフラン基などのアルキレンオキシド基などがあげられる。

なお、本明細書において、アルキレンオキシド基は、環状エーテル化合物の環から水素原子を除いた1価の基を表す。

[0178] ケイ素化合物としては、下記式（V I I I）で表される基を有することが好ましい。

[化41]



[式中、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～4のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～4のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基である。]

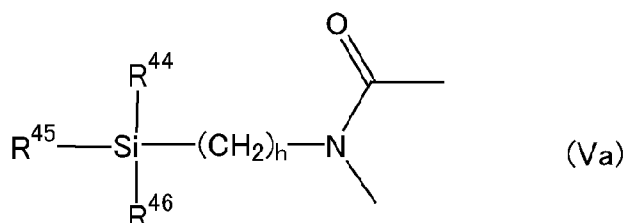
[0179] 式(VIII)において、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。また、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} のヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。

[0180] R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～3のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} のヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくは、アルコキシ基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～3のアルコキシ基であり、更に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

[0181] R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} としては、低燃費性を高める観点から、好ましくは、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} の少なくとも2つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} の3つがヒドロカルビルオキシ基である。

[0182] 式(V)で表される基及び式(VIII)で表される基を有するケイ素化合物としては、下記式(Va)で表される基を有するケイ素化合物があげられる。

[化42]



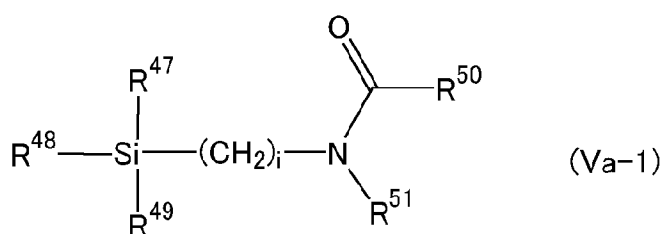
[式中、 h は1～10の整数を表し、 R^{44} 、 R^{45} 及び R^{46} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～4のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～4のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{44} 、 R^{45} 及び R^{46} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基である。]

[0183] h は、1～10の整数を表す。低燃費性を高める観点から、好ましくは2以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは4以下である。特に好ましくは3である。

[0184] R^{44} 、 R^{45} 及び R^{46} について、例示される基及び好ましい基は、式(VII)の R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} について上記した例示される基及び好ましい基と同じである。

[0185] 式(Va)で表される基を有するケイ素化合物としては、下記式(Va-1)又は下記式(Va-2)で表される化合物をあげることができる。

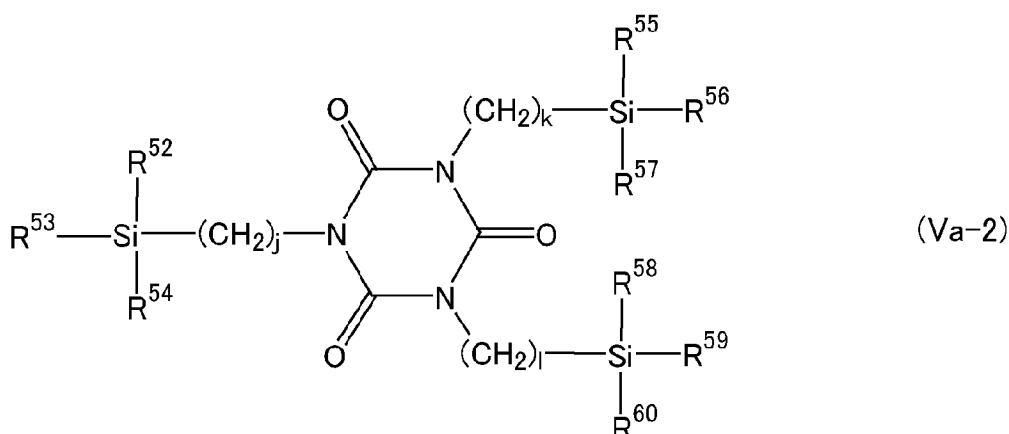
[化43]



[式中、 i は1～10の整数を表し、 R^{47} 、 R^{48} 及び R^{49} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～4のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～4のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{47} 、 R^{48} 及び R^{49} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基であり、 R^{50} 及び R^{51} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～10の置換ヒドロカルビル基、炭素原子数が1～10のヒドロカルビルオキシ基又は炭素原子数が1～

10の置換ヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{50} 及び R^{51} は結合していてもよい。]

[0186] [化44]



[式中、 j 、 k 及び l は、それぞれ独立に、1～10の整数を表し、 R^{52} ～ R^{60} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～4のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～4のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基であり、 R^{55} 、 R^{56} 及び R^{57} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基であり、 R^{58} 、 R^{59} 及び R^{60} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基である。]

[0187] 式(Va-1)の i は、1～10の整数を表す。低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、好ましくは2以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは4以下である。特に好ましくは3である。

[0188] 式(Va-1)において、 R^{47} 、 R^{48} 及び R^{49} のヒドロカルビル基としては、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、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。また、 R^{47} 、 R^{48} 及び R^{49} のヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。

[0189] R^{47} 、 R^{48} 及び R^{49} のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基

であり、より好ましくは、炭素原子数が1～3のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、 R^{47} 、 R^{48} 及び R^{49} のヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくは、アルコキシ基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～3のアルコキシ基であり、更に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

[0190] R^{47} 、 R^{48} 及び R^{49} としては、低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、好ましくは、 R^{47} 、 R^{48} 及び R^{49} の少なくとも2つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、 R^{47} 、 R^{48} 及び R^{49} の3つがヒドロカルビルオキシ基である。

[0191] R^{50} 及び R^{51} のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などのアルキル基をあげることができる。

[0192] R^{50} 及び R^{51} の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基、トリエチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。

[0193] R^{50} 及び R^{51} のヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。また、 R^{50} 及び R^{51} の置換ヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基などのアルコ

キシアルコキシ基をあげることができる。

[0194] R^{50} 及び R^{51} が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が2～12の2価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基； $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

[0195] R^{50} としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素数が1～4のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基及びエチル基である。

[0196] R^{51} としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素数が1～4のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基及びエチル基である。

[0197] 式 (Va-2) の j 、 k 及び l は、それぞれ独立に、1～10の整数を表す。低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、好ましくは2以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは4以下である。特に好ましくは3である。

[0198] 式 (Va-2) において、 $R^{52} \sim R^{60}$ のヒドロカルビル基としては、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、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。また、 $R^{52} \sim R^{60}$ のヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。

[0199] $R^{52} \sim R^{60}$ のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～3のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、 $R^{52} \sim R^{60}$ のヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくは、アルコキシ基であり、より好ましくは、炭素原子数

が1～3のアルコキシ基であり、更に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

[0200] R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} としては、低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、好ましくは、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} の少なくとも2つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} の3つがヒドロカルビルオキシ基である。 R^{55} 、 R^{56} 及び R^{57} としては、低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、好ましくは、 R^{55} 、 R^{56} 及び R^{57} の少なくとも2つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、 R^{55} 、 R^{56} 及び R^{57} の3つがヒドロカルビルオキシ基である。また、 R^{58} 、 R^{59} 及び R^{60} としては、低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、好ましくは、 R^{58} 、 R^{59} 及び R^{60} の少なくとも2つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、 R^{58} 、 R^{59} 及び R^{60} の3つがヒドロカルビルオキシ基である。

[0201] 式(Va-1)で表される化合物としては、

N-メチル-N-(トリメトキシシリルメチル)-アセトアミド、
 N-メチル-N-(トリエトキシシリルメチル)-アセトアミド、
 N-メチル-N-(2-トリメトキシシリルエチル)-アセトアミド、
 N-メチル-N-(2-トリエトキシシリルエチル)-アセトアミド、
 N-メチル-N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-アセトアミド、
 N-メチル-N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-アセトアミド
 などのN-アルキル-N-トリアルコキシシリルアルキル-アセトアミド；
 N-メチル-N-(トリメトキシシリルメチル)-プロピオンアミド、
 N-メチル-N-(トリエトキシシリルメチル)-プロピオンアミド、
 N-メチル-N-(2-トリメトキシシリルエチル)-プロピオンアミド、
 N-メチル-N-(2-トリエトキシシリルエチル)-プロピオンアミド、
 N-メチル-N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-プロピオンアミド
 、
 N-メチル-N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-プロピオンアミド

などのN-アルキル-N-トリアルコキシシリルアルキル-プロピオンアミド等、

N-アルキル-N-トリアルコキシシリルアルキル置換カルボン酸アミドをあげることができる。

[0202] 式 (V a - 1) で表される化合物として、好ましくは、

N-アルキル-N-トリアルコキシシリルアルキル置換カルボン酸アミドであり、

より好ましくは、

N-アルキル-N-トリアルコキシシリルアルキル-プロピオンアミドであり、

更に好ましくは、

N-メチル-N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-プロピオンアミド、

N-メチル-N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-プロピオンアミドである。

[0203] 式 (V a - 2) で表される化合物としては、

1, 3, 5-トリス(トリメトキシシリルメチル)イソシアヌレート、

1, 3, 5-トリス(トリエトキシシリルメチル)イソシアヌレート、

1, 3, 5-トリス(トリメトキシシリルエチル)イソシアヌレート、

1, 3, 5-トリス(トリエトキシシリルエチル)イソシアヌレート、

1, 3, 5-トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート

、

1, 3, 5-トリス(3-トリエトキシシリルプロピル)イソシアヌレート

などの1, 3, 5-トリス(トリアルコキシシリルアルキル)イソシアヌレートをあげることができる。

[0204] 式 (V a - 2) で表される化合物として、好ましくは、

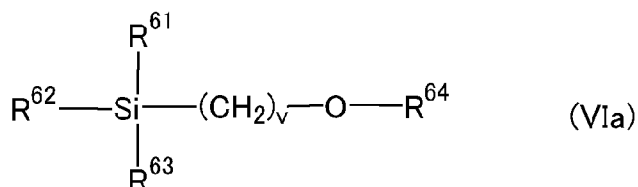
1, 3, 5-トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート

、

1, 3, 5-トリス(3-トリエトキシシリルプロピル)イソシアヌレートである。

[0205] 式(VI)で表される基及び式(VIII)で表される基を有するケイ素化合物としては、下記式(VIa)で表されるケイ素化合物があげられる。

[化45]



[式中、 v は1～10の整数を表し、 R^{61} 、 R^{62} 及び R^{63} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～4のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～4のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{61} 、 R^{62} 及び R^{63} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基であり、 R^{64} は、炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～10の置換ヒドロカルビル基を表す。]

[0206] 式(VIa)の v は、1～10の整数を表す。低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、好ましくは2以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは4以下である。特に好ましくは3である。

[0207] 式(VIa)において、 R^{61} 、 R^{62} 及び R^{63} のヒドロカルビル基としては、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、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。また、 R^{61} 、 R^{62} 及び R^{63} のヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。

[0208] R^{61} 、 R^{62} 及び R^{63} のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～3のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、 R^{61} 、 R^{62} 及び R^{63} のヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくは、アルコキシ基であり、より好まし

くは、炭素原子数が1～3のアルコキシ基であり、更に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

[0209] R^{61} 、 R^{62} 及び R^{63} としては、低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、好ましくは、 R^{61} 、 R^{62} 及び R^{63} の少なくとも2つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、 R^{61} 、 R^{62} 及び R^{63} の3つがヒドロカルビルオキシ基である。

[0210] R^{64} のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。

[0211] R^{64} の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基などのアルキレンオキシドアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。

なお、本明細書において、アルキレンオキシドアルキル基は、アルキル基の1つ以上の水素原子がアルキレンオキシド基で置換されている基を表す。

[0212] R^{64} としては、好ましくは、アルキレンオキシドアルキル基であり、より好ましくは、グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基である。

[0213] 式(VI a)で表される化合物としては、

R^{64} がアルキル基である化合物として、

3-(メトキシ)プロピルトリメトキシシラン、

3-(エトキシ)プロピルトリメトキシシラン、

3- (n-プロポキシ) プロピルトリメトキシシラン、
3- (イソプロポキシ) プロピルトリメトキシシラン、
3- (n-ブトキシ) プロピルトリメトキシシラン、
3- (sec-ブトキシ) プロピルトリメトキシシラン、
3- (t-ブトキシ) プロピルトリメトキシシラン
などの3- (アルコキシ) プロピルトリアルコキシシランをあげることができる。

[0214] R⁶⁴がアルキレンオキシドアルキル基である化合物として、

2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
2-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、
3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン
などのグリシドキシアルキルトリアルコキシシラン；
2-テトラヒドロフルフリロキシエチルトリメトキシシラン、
3-テトラヒドロフルフリロキシプロピルトリメトキシシラン、
2-テトラヒドロフルフリロキシエチルトリエトキシシラン、
3-テトラヒドロフルフリロキシプロピルトリエトキシシラン
などのテトラヒドロフルフリロキシアルキルトリアルコキシシランをあげることができる。

[0215] R⁶⁴がアルコキシアルキル基である化合物として、

3- (メトキシメトキシ) プロピルトリメトキシシラン、
3- (メトキシエトキシ) プロピルトリメトキシシラン、
3- (エトキシメトキシ) プロピルトリメトキシシラン、
3- (エトキシエトキシ) プロピルトリメトキシシラン、
3- (メトキシメトキシ) プロピルトリエトキシシラン、
3- (メトキシエトキシ) プロピルトリエトキシシラン、
3- (エトキシメトキシ) プロピルトリエトキシシラン、
3- (エトキシエトキシ) プロピルトリエトキシシラン

などの3-(アルコキシアルコキシ)プロピルトリアルコキシシランをあげることができる。

[0216] 式(VIa)で表される化合物として、好ましくは、 R^{64} がアルキレンオキシドアルキル基である化合物であり、より好ましくは、
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、
3-テトラヒドロフルフリロキシプロピルトリメトキシシラン、
3-テトラヒドロフルフリロキシプロピルトリエトキシシランである。

[0217] 式(V)で表される基、式(VI)で表される基及び式(VIII)で表される基を有するケイ素化合物としては、アクリロキシアルキルトリアルコキシシラン、メタクリロキシアルキルトリアルコキシシランをあげることができる。

[0218] アクリロキシアルキルトリアルコキシシランとしては、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの3-アクリロキシプロピルトリアルコキシシランをあげることができる。

メタクリロキシアルキルトリアルコキシシランとしては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの3-メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランをあげることができる。

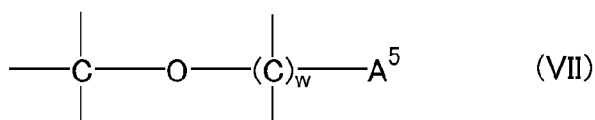
[0219] また、式(V)で表される基、式(VI)で表される基及び式(VIII)で表される基を有するケイ素化合物としては、トリアルコキシシリルアルキル無水コハク酸、トリアルコキシシリルアルキル無水マレイン酸をあげることができる。

[0220] トリアルコキシシリルアルキル無水コハク酸としては、3-トリメトキシシリルプロピル無水コハク酸、3-トリエトキシシリルプロピル無水コハク酸などの3-トリアルコキシシリルプロピル無水コハク酸をあげることができる。

トリアルコキシシリルアルキル無水マレイン酸としては、3-トリメトキシシリルプロピル無水マレイン酸、3-トリエトキシシリルプロピル無水マレイン酸などの3-トリアルコキシシリルプロピル無水マレイン酸をあげることができる。

[0221] 以下、下記式 (V I I) で表される基を有する化合物 (変性剤 5) について説明する。

[化46]

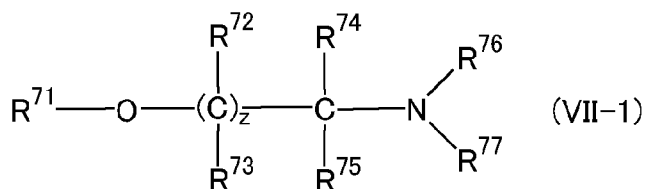


[式中、wは1～11の整数を表し、A⁵は窒素原子を有する官能基を表す。]

[0222] wは、1～11の整数を表す。低燃費性を高める観点から、1以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは4以下である。A⁵は窒素原子を有する官能基であり、アミノ基、イソシアノ基、シアノ基、ピリジル基、ピペリジル基、ピラジニル基、モルホリノ基などをあげることができる。

[0223] 式 (V I I) で表される基を有する化合物としては、下記式 (V I I - 1) で表される化合物をあげることができる。

[化47]



[式中、zは0～10の整数を表し、R⁷¹は炭素原子数が1～5のヒドロカルビル基を表し、R⁷²、R⁷³、R⁷⁴及びR⁷⁵は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数が1～5のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～5の置換ヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～5のヒドロカルビルオキシ基を表し、R⁷²及びR⁷³が複数ある場合は、複数あるR⁷²及び複数あるR⁷³はそれぞれ同じであっても異なってもよく、R⁷⁶及びR⁷⁷は、それぞれ独立に、窒素

原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の基を表し、 R^{76} 及び R^{77} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{76} 及び R^{77} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。]

[0224] 式(VI-1)の z は、0～10の整数を表す。経済性を高める観点から、好ましくは3以下であり、より好ましくは0である。

[0225] 式(VI-1)の R^{71} は炭素原子数が1～5のヒドロカルビル基を表す。 R^{71} のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基などのアルキル基をあげることができる。

[0226] R^{71} のヒドロカルビル基としては、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数が1～4のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。

[0227] 式(VI-1)の $R^{72} \sim R^{75}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数が1～5のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～5の置換ヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～5のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{72} 及び R^{73} が複数ある場合は、複数ある R^{72} 及び複数ある R^{73} はそれぞれ同じであっても異なってもよい。

[0228] $R^{72} \sim R^{75}$ のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基などのアルキル基をあげることができる。

[0229] $R^{72} \sim R^{75}$ の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基及び酸素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキ

ル基などをあげることができる。

[0230] $R^{72} \sim R^{75}$ のヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。

[0231] $R^{72} \sim R^{75}$ のヒドロカルビル基としては、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。

[0232] $R^{72} \sim R^{75}$ の置換ヒドロカルビル基としては、好ましくはアルコキシアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数が1～4のアルコキシアルキル基であり、更に好ましくは、メトキシメチル基、エトキシエチル基である。

[0233] $R^{72} \sim R^{75}$ のヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくはアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数が1～3のアルコキシ基であり、更に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

[0234] 低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点及び経済性から、 R^{74} 及び R^{75} の一方が水素原子であることが好ましい。より好ましくは、 R^{74} 及び R^{75} の一方が水素原子であり、もう一方がアルキル基又はアルコキシ基である。更に好ましくは、 R^{74} 及び R^{75} の一方が水素原子であり、もう一方がアルコキシ基である。特に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

[0235] 式(VII-1)の R^{76} 及び R^{77} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の基を表し、 R^{76} 及び R^{77} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{76} 及び R^{77} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。

[0236] 式(VII-1)の R^{76} 及び R^{77} としては、炭素原子数が1～6のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～6の置換ヒドロカルビル基、置換シリル基などをあげることができる。

[0237] R^{76} 及び R^{77} のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などをあげることができる。

[0238] R^{76} 及び R^{77} の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；エポキシ基、テトラヒドロフラン基などのアルキレンオキシド基；グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基などのアルキレンオキシドアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。

なお、本明細書において、アルキレンオキシド基は、環状エーテル化合物の環から水素原子を除いた1価の基を表す。また、アルキレンオキシドアルキル基は、アルキル基の1つ以上の水素原子がアルキレンオキシド基で置換されている基を表す。

[0239] R^{76} 及び R^{77} の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基；トリメトキシシリル基などのトリアルコキシシリル基などをあげることができる。

[0240] R^{76} 及び R^{77} が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が2～12の2価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基；一

$\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

[0241] R^{76} 及び R^{77} が結合した基としては、含窒素基が好ましく、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ で表される基がより好ましい。

[0242] R^{76} 及び R^{77} の窒素に二重結合で結合する同一の基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が2～12の2価の基があげられる。例えば、エチリデン基、1-メチルプロピリデン基、1,3-ジメチルブチリデン基、1-メチルエチリデン基、4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン基などをあげることができる。

[0243] R^{76} 及び R^{77} のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基であり、より更に好ましくは、メチル基、エチル基である。 R^{76} 及び R^{77} の置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルコキシアルキル基、アルキレンオキシド基、アルキレンオキシドアルキル基である。 R^{76} 及び R^{77} の置換シリル基としては、好ましくは、トリアルキルシリル基、トリアルコキシシリル基であり、より好ましくは、トリアルキルシリル基であり、更に好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基である。

[0244] R^{76} 及び R^{77} としては、好ましくは、アルキル基、アルコキシアルキル基、置換シリル基又は R^{76} 及び R^{77} が結合した含窒素基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基であり、より更に好ましくは、メチル基、エチル基である。

[0245] R^{76} 及び R^{77} が窒素原子に結合したアミノ基としては、非環状アミノ基、環状アミノ基をあげることができる。

[0246] 該非環状アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(n

ープロピル) アミノ基、ジ (イソプロピル) アミノ基、ジ (n-ブチル) アミノ基、ジ (sec-ブチル) アミノ基、ジ (tert-ブチル) アミノ基、ジ (ネオペンチル) アミノ基、エチルメチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジ (メトキシメチル) アミノ基、ジ (メトキシエチル) アミノ基、ジ (エトキシメチル) アミノ基、ジ (エトキシエチル) アミノ基などのジ (アルコキシアルキル) アミノ基；ジ (トリメチルシリル) アミノ基、ジ (ターブチルジメチルシリル) アミノ基などのジ (トリアルキルシリル) アミノ基などをあげることができる。また、ジ (エポキシ) アミノ基、ジ (テトラヒドロフラニル) アミノ基などのジ (アルキレンオキシド) アミノ基；ジ (グリシジル) アミノ基、ジ (テトラヒドロフルフリル) アミノ基などのジ (アルキレンオキシドアルキル) アミノ基をあげることができる。更には、エチリデンアミノ基、1-メチルプロピリデンアミノ基、1, 3-ジメチルブチリデンアミノ基、1-メチルエチリデンアミノ基、4-N, N-ジメチルアミノベンジリデンアミノ基などもあげることができる。

[0247] 該環状アミノ基としては、1-ピロリジニル基、1-ピペリジノ基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-ヘプタメチレンイミノ基、1-オクタメチレンイミノ基、1-デカメチレンイミノ基、1-ドデカメチレンイミノ基などの1-ポリメチレンイミノ基をあげることができる。また、環状アミノ基としては、1-イミダゾリル基、4, 5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-イミダゾリジニル基、1-ピペラジニル基、モルホリノ基などもあげることができる。

[0248] R^{76} 及び R^{77} が窒素原子に結合したアミノ基としては、低燃費性、ウェットグリップ性能、化合物の長期安定性及び入手容易性から、好ましくは、非環状アミノ基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノ基であり、更に好ましくは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基である。

[0249] 式 (V I I - 1) で表される化合物としては、N, N-ジアルキル置換カルボン酸アミドジアルキルアセタール化合物をあげることができる。

[0250] N, N-ジアルキル置換カルボン酸アミドジアルキルアセタール化合物とし

ては、

N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、N, N-ジエチルホルムアミドジメチルアセタール、N, N-ジ(n-プロピル)ホルムアミドジメチルアセタール、

N, N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、N, N-ジエチルホルムアミドジエチルアセタール、N, N-ジ(n-プロピル)ホルムアミドジエチルアセタール、

N, N-ジメチルホルムアミドエチルメチルアセタール、N, N-ジエチルホルムアミドエチルメチルアセタール、N, N-ジ(n-プロピル)ホルムアミドエチルメチルアセタールなどのN, N-ジアルキルホルムアミドジアルキルアセタール；

[0251] N, N-ジメチルアセトアミドジメチルアセタール、N, N-ジエチルアセトアミドジメチルアセタール、N, N-ジ(n-プロピル)アセトアミドジメチルアセタール、

N, N-ジメチルアセトアミドジエチルアセタール、N, N-ジエチルアセトアミドジエチルアセタール、N, N-ジ(n-プロピル)アセトアミドジエチルアセタール、

N, N-ジメチルアセトアミドエチルメチルアセタール、N, N-ジエチルアセトアミドエチルメチルアセタール、N, N-ジ(n-プロピル)アセトアミドエチルメチルアセタールなどのN, N-ジアルキルアセトアミドジアルキルアセタール；

[0252] N, N-ジメチルプロピオンアミドジメチルアセタール、N, N-ジエチルプロピオンアミドジメチルアセタール、N, N-ジ(n-プロピル)プロピオンアミドジメチルアセタール、

N, N-ジメチルプロピオンアミドジエチルアセタール、N, N-ジエチルプロピオンアミドジエチルアセタール、N, N-ジ(n-プロピル)プロピオンアミドジエチルアセタール、

N, N-ジメチルプロピオンアミドエチルメチルアセタール、N, N-ジエ

チルプロピオンアミドエチルメチルアセタール、N，N－ジ（n－プロピル）プロピオンアミドエチルメチルアセタールなどのN，N－ジアルキルプロピオンアミドジアルキルアセタールなどがあげられる。

[0253] これらの中では、低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く高める観点から、好ましくは、

N，N－ジアルキルホルムアミドジアルキルアセタールであり、

より好ましくは、

N，N－ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、

N，N－ジエチルホルムアミドジメチルアセタール、

N，N－ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、

N，N－ジエチルホルムアミドジエチルアセタールである。

[0254] 上記共役ジエン系重合体は、共役ジエンに基づく構成単位（共役ジエン単位）に加え、更に、他の単量体に基づく構成単位を有していてもよい。該他の単量体としては、芳香族ビニル、ビニルニトリル、不飽和カルボン酸エステルなどがあげられる。芳香族ビニルとしては、スチレン、 α －メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレンを例示することができる。また、ビニルニトリルとしては、アクリロニトリルなどを、不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチルなどを例示することができる。これらの中では、芳香族ビニルが好ましく、スチレンがより好ましい。

[0255] 上記共役ジエン系重合体は、性能の観点から、芳香族ビニルに基づく構成単位（芳香族ビニル単位）を有していることが好ましく、芳香族ビニル単位の含有量としては、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位との総量を100質量%として、好ましくは10質量%以上（共役ジエン単位の含有量は90質量%以下）であり、より好ましくは15質量%以上（共役ジエン単位の含有量は85質量%以下）である。また、低燃費性の観点から、芳香族ビニル単位の含有量は、好ましくは50質量%以下（共役ジエン単位の含有量は50質

量%以上)であり、より好ましくは45質量%以下(共役ジエン単位の含有量は55質量%以上)である。

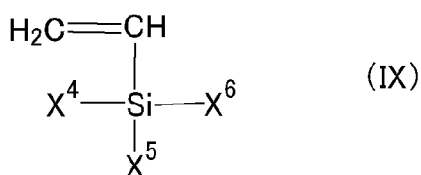
[0256] 上記共役ジエン系重合体のビニル結合量は、共役ジエン単位の含有量を100モル%として、低燃費性の観点から、好ましくは80モル%以下であり、より好ましくは70モル%以下である。また、ウェットグリップ性能の観点から、好ましくは10モル%以上であり、より好ましくは15モル%以上であり、更に好ましくは20モル%以上であり、特に好ましくは40モル%以上である。該ビニル結合量は、赤外分光分析法により、ビニル基の吸収ピークである 910 cm^{-1} 付近の吸収強度より求められる。

[0257] 上記共役ジエン系重合体の分子量分布は、低燃費性の観点から、好ましくは1～5であり、より好ましくは1～2である。分子量分布は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC)法により、数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)を測定し、 M_w を M_n で除すことにより求められる。

[0258] 上記共役ジエン系重合体の好適な製造方法としては、下記工程A及びBを有する製造方法をあげることができる。

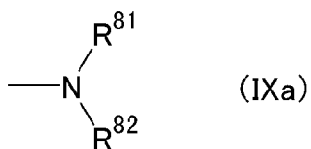
(工程A)：炭化水素溶媒中で、アルカリ金属触媒により、共役ジエンと下記式(IX)で表されるビニル化合物とを含む単量体を重合させ、共役ジエンに基づく構成単位と下記式(IX)で表されるビニル化合物に基づく構成単位とを有する重合体鎖の少なくとも一端に、該触媒由来のアルカリ金属を有する重合体を得る工程。

[化48]



[式中、 X^4 、 X^5 及び X^6 は、それぞれ独立に、下記式(IXa)で表される基、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、 X^4 、 X^5 及び X^6 の少なくとも1つが、下記式(IXa)で表される基である。]

[化49]



[式中、 R^{81} 及び R^{82} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～6のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～6の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、 R^{81} 及び R^{82} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。]

(工程B)：工程Aで得られた重合体と上記変性剤1～5の少なくとも1つとを反応させる工程。

[0259] (工程A)で用いられるアルカリ金属触媒としては、アルカリ金属、有機アルカリ金属化合物、アルカリ金属と極性化合物との錯体、アルカリ金属を有するオリゴマーなどをあげることができる。該アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどをあげることができる。該有機アルカリ金属化合物としては、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*i*so-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、4-シクロペンチルリチウム、ジメチルアミノプロピルリチウム、ジエチルアミノプロピルリチウム、*tert*-ブチルジメチルシリロキシプロピルリチウム、*N*-モルホリノプロピルリチウム、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、1,4-ジリチオ-2-ブテン、ナトリウムナフタレニド、ナトリウムビフェニリド、カリウムナフタレニドなどをあげることができる。また、アルカリ金属と極性化合物との錯体としては、カリウム-テトラヒドロフラン錯体、カリウム-ジエトキシエタン錯体などをあげることができ、アルカリ金属を有するオリゴマーとしては、 α -メチルスチレンテトラマーのナトリウム塩

をあげることができる。これらの中でも、有機リチウム化合物又は有機ナトリウム化合物が好ましく、炭素原子数が2～20の有機リチウム化合物又は有機ナトリウム化合物がより好ましい。

[0260] (工程A) で用いられる炭化水素溶媒は、有機アルカリ金属化合物触媒を失活させない溶媒であり、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素などをあげることができる。該脂肪族炭化水素としては、プロパン、*n*-ブタン、*i*s*o*-ブタン、*n*-ペンタン、*i*s*o*-ペンタン、*n*-ヘキサン、プロペン、1-ブテン、*i*s*o*-ブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセンなどをあげることができる。また、芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンをあげることができ、脂環族炭化水素としては、シクロペンタン、シクロヘキサンなどがあげられる。これらは単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。これらの中では、炭素原子数が2～12の炭化水素が好ましい。

[0261] (工程A) では、共役ジエンと式(IX)で表されるビニル化合物とを含む単量体を重合させ、上述のアルカリ金属触媒由来のアルカリ金属を重合体鎖末端に有する共役ジエン系重合体を製造する。該共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエンをあげることができ、これらは単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。中でも、入手容易性の観点から、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

[0262] 式(IX)の X^4 、 X^5 及び X^6 は、それぞれ独立に、式(IXa)で表される基、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、 X^4 、 X^5 及び X^6 の少なくとも1つは、式(IXa)で表される基である。

[0263] 式(IXa)の R^{81} 及び R^{82} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～6のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～6の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、 R^{81} 及び R^{82} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。

- [0264] R^{81} 及び R^{82} の炭素原子数が 1 ～ 6 のヒドロカルビル基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などをあげることができる。
- [0265] R^{81} 及び R^{82} の炭素原子数が 1 ～ 6 の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも 1 種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。
- [0266] R^{81} 及び R^{82} の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基などをあげることができる。
- [0267] R^{81} 及び R^{82} が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有していてもよい炭素原子数が 1 ～ 12 の 2 価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基； $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基などの含窒素基などをあげることができる。
- [0268] R^{81} 及び R^{82} が結合した基としては、含窒素基が好ましく、 $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基がより好ましい。

[0269] R^{81} 及び R^{82} のヒドロカルビル基としては、アルキル基が好ましく、炭素原子数が 1 ～ 4 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基が更に好ましく、エチル基、*n*-ブチル基が特に好ましい。 R^{81} 及び R^{82} の置換ヒドロカルビル基としては、アルコキシアルキル基が好ましく、炭素原子数が 1 ～ 4 のアルコキシアルキル基がより好ましい。 R^{81} 及び R^{82} の置換シリル基としては、トリアルキルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基がより好ましい。

[0270] R^{81} 及び R^{82} としては、好ましくは、アルキル基、アルコキシアルキル基、置換シリル基又は R^{81} 及び R^{82} が結合した含窒素基であり、より好ましくは、アルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が 1 ～ 4 のアルキル基であり、より更に好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基である。

[0271] 式 (I X a) で表される基としては、非環状アミノ基、環状アミノ基をあげることができる。

[0272] 該非環状アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ (*n*-プロピル) アミノ基、ジ (イソプロピル) アミノ基、ジ (*n*-ブチル) アミノ基、ジ (*sec*-ブチル) アミノ基、ジ (*tert*-ブチル) アミノ基、ジ (ネオペンチル) アミノ基、エチルメチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジ (メトキシメチル) アミノ基、ジ (メトキシエチル) アミノ基、ジ (エトキシメチル) アミノ基、ジ (エトキシエチル) アミノ基などのジ (アルコキシアルキル) アミノ基；ジ (トリメチルシリル) アミノ基、ジ (*tert*-ブチルジメチルシリル) アミノ基などのジ (トリアルキルシリル) アミノ基などをあげることができる。

[0273] 該環状アミノ基としては、1-ピロリジニル基、1-ピペリジノ基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-ヘプタメチレンイミノ基、1-オクタメチレンイミノ基、1-デカメチレンイミノ基、1-ドデカメチレンイミノ基などの1-ポリメチレンイミノ基をあげることができる。また、環状アミノ基としては、1-イミダゾリル基、4, 5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-

イミダゾリジニル基、1-ピペラジニル基、モルホリノ基などもあげることができる。

[0274] 式 (I X a) で表される基としては、経済性及び入手容易性から、好ましくは、非環状アミノ基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノ基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基で置換されたジアルキルアミノ基であり、より更に好ましくは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(n-プロピル)アミノ基、ジ(n-ブチル)アミノ基である。

[0275] 式 (I X) の $X^4 \sim X^6$ のヒドロカルビル基としては、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基などのアルキル基をあげることができる。また、置換ヒドロカルビル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

[0276] $X^4 \sim X^6$ のヒドロカルビル基としては、アルキル基が好ましく、炭素原子数が1～4のアルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましい。また、 $X^4 \sim X^6$ の置換ヒドロカルビル基としては、アルコキシアルキル基が好ましく、炭素原子数が1～4のアルコキシアルキル基がより好ましい。

[0277] $X^4 \sim X^6$ のヒドロカルビル基及び置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基又はアルコキシアルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基又は炭素原子数が1～4のアルコキシアルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、より更に好ましくは、メチル基又はエチル基である。

[0278] 式 (I X) の X^4 、 X^5 及び X^6 の少なくとも1つは、式 (I X a) で表される基である。好ましくは、 X^4 、 X^5 及び X^6 の2つ以上が、式 (I X a) で表される基であり、より好ましくは、 X^4 、 X^5 及び X^6 の2つが、式 (I X a) で表される基である。

[0279] (工程A) で用いられる式 (I X) で表されるビニル化合物としては、 $X^4 \sim$

X⁶の1つが式(1Xa)で表される非環状アミノ基であり、2つがヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基である化合物として、(ジアルキルアミノ)ジアルキルビニルシラン、{ジ(トリアルキルシリル)アミノ}ジアルキルビニルシラン、(ジアルキルアミノ)ジアルコキシアルキルビニルシランなどをあげることができる。

[0280] (ジアルキルアミノ)ジアルキルビニルシランとしては、(ジメチルアミノ)ジメチルビニルシラン、(エチルメチルアミノ)ジメチルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジメチルビニルシラン、(エチル-n-プロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、(エチルイソプロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、(ジ(n-プロピル)アミノ)ジメチルビニルシラン、(ジイソプロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、(n-ブチル-n-プロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、(ジ(n-ブチル)アミノ)ジメチルビニルシラン、(ジメチルアミノ)ジエチルビニルシラン、(エチルメチルアミノ)ジエチルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジエチルビニルシラン、(エチル-n-プロピルアミノ)ジエチルビニルシラン、(エチルイソプロピルアミノ)ジエチルビニルシラン、(ジ(n-プロピル)アミノ)ジエチルビニルシラン、(ジイソプロピルアミノ)ジエチルビニルシラン、(n-ブチル-n-プロピルアミノ)ジエチルビニルシラン、(ジ(n-ブチル)アミノ)ジエチルビニルシラン、(ジメチルアミノ)ジプロピルビニルシラン、(エチルメチルアミノ)ジプロピルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジプロピルビニルシラン、(エチル-n-プロピルアミノ)ジプロピルビニルシラン、(エチルイソプロピルアミノ)ジプロピルビニルシラン、(ジ(n-プロピル)アミノ)ジプロピルビニルシラン、(ジイソプロピルアミノ)ジプロピルビニルシラン、(n-ブチル-n-プロピルアミノ)ジプロピルビニルシラン、(ジ(n-ブチル)アミノ)ジプロピルビニルシラン、(ジメチルアミノ)ジブチルビニルシラン、(エチルメチルアミノ)ジブチルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジブチルビニルシラン、(エチル-n-プロピルアミノ)ジブチルビニルシラン、(エチルイソプロピルアミノ)ジブチルビニルシラン、

ルシラン、(ジ(n-プロピル)アミノ)ジブチルビニルシラン、(ジイソプロピルアミノ)ジブチルビニルシラン、(n-ブチル-n-プロピルアミノ)ジブチルビニルシラン、(ジ(n-ブチル)アミノ)ジブチルビニルシランなどをあげることができる。

[0281] {ジ(トリアルキルシリル)アミノ}ジアルキルビニルシランとしては、{ジ(トリメチルシリル)アミノ}ジメチルビニルシラン、{ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ}ジメチルビニルシラン、{ジ(トリメチルシリル)アミノ}ジエチルビニルシラン、{ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ}ジエチルビニルシランなどをあげることができる。

[0282] (ジアルキルアミノ)ジアルコキシアルキルビニルシランとしては、(ジメチルアミノ)ジメトキシメチルビニルシラン、(ジメチルアミノ)ジメトキシエチルビニルシラン、(ジメチルアミノ)ジエトキシメチルビニルシラン、(ジメチルアミノ)ジエトキシエチルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジメトキシメチルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジメトキシエチルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジエトキシメチルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジエトキシエチルビニルシランなどをあげることができる。

[0283] $X^4 \sim X^6$ の2つが式(1Xa)で表される非環状アミノ基であり、1つがヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基である化合物として、ビス(ジアルキルアミノ)アルキルビニルシラン、ビス{ジ(トリアルキルシリル)アミノ}アルキルビニルシラン、ビス(ジアルキルアミノ)アルコキシアルキルビニルシランなどをあげることができる。

[0284] ビス(ジアルキルアミノ)アルキルビニルシランとしては、ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(エチルメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(エチル-n-プロピルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(エチルイソプロピルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ(n-プロピル)アミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジイソプロピルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(n-ブチル-n-プロピルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ(n-ブチル)アミノ)

）メチルビニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（エチルメチルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（エチルー n -プロピルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（エチルイソプロピルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（ジ（ n -プロピル）アミノ）エチルビニルシラン、ビス（ジイソプロピルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（ n -ブチルー n -プロピルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（ジ（ n -ブチル）アミノ）エチルビニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）プロピルビニルシラン、ビス（エチルメチルアミノ）プロピルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）プロピルビニルシラン、ビス（エチルー n -プロピルアミノ）プロピルビニルシラン、ビス（エチルイソプロピルアミノ）プロピルビニルシラン、ビス（ジ（ n -プロピル）アミノ）プロピルビニルシラン、ビス（ジイソプロピルアミノ）プロピルビニルシラン、ビス（ n -ブチルー n -プロピルアミノ）プロピルビニルシラン、ビス（ジ（ n -ブチル）アミノ）プロピルビニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）ブチルビニルシラン、ビス（エチルメチルアミノ）ブチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）ブチルビニルシラン、ビス（エチルー n -プロピルアミノ）ブチルビニルシラン、ビス（エチルイソプロピルアミノ）ブチルビニルシラン、ビス（ジ（ n -プロピル）アミノ）ブチルビニルシラン、ビス（ジイソプロピルアミノ）ブチルビニルシラン、ビス（ n -ブチルー n -プロピルアミノ）ブチルビニルシラン、ビス（ジ（ n -ブチル）アミノ）ブチルビニルシランなどをあげることができる。

[0285] ビス {ジ（トリアルキルシリル）アミノ} アルキルビニルシランとしては、ビス {ジ（トリメチルシリル）アミノ} メチルビニルシラン、ビス {ジ（ t -ブチルジメチルシリル）アミノ} メチルビニルシラン、ビス {ジ（トリメチルシリル）アミノ} エチルビニルシラン、ビス {ジ（ t -ブチルジメチルシリル）アミノ} エチルビニルシランなどをあげることができる。

[0286] ビス（ジアルキルアミノ）アルコキシアルキルビニルシランとしては、ビス（ジメチルアミノ）メトキシメチルビニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）

メトキシエチルビニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）エトキシメチルビニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）エトキシエチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）メトキシメチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）メトキシエチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）エトキシメチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）エトキシエチルビニルシランなどをあげることができる。

[0287] $X^4 \sim X^6$ の3つが式（1 X a）で表される非環状アミノ基である化合物として、トリ（ジアルキルアミノ）ビニルシランなどをあげることができる。例えば、トリ（ジメチルアミノ）ビニルシラン、トリ（エチルメチルアミノ）ビニルシラン、トリ（ジエチルアミノ）ビニルシラン、トリ（エチルプロピルアミノ）ビニルシラン、トリ（ジプロピルアミノ）ビニルシラン、トリ（ブチルプロピルアミノ）ビニルシランなどをあげることができる。

[0288] $X^4 \sim X^6$ の2つが式（1 X a）で表される環状アミノ基であり、1つがヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基である化合物として、ビス（モルホリノ）メチルビニルシラン、ビス（ピペリジノ）メチルビニルシラン、ビス（4，5－ジヒドロイミダゾリル）メチルビニルシラン、ビス（ヘキサメチレンイミノ）メチルビニルシランなどをあげることができる。

[0289] X^4 、 X^5 及び X^6 の2つが式（1 X a）で表される基である式（1 X）で表されるビニル化合物として、好ましくは、 X^4 、 X^5 及び X^6 の2つが非環状アミノ基であるビニル化合物であり、低燃費性及びウェットグリップ性能の観点から、より好ましくは、ビス（ジアルキルアミノ）アルキルビニルシランであり、更に好ましくは、ビス（ジメチルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジ（ n －プロピル）アミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジ（ n －ブチル）アミノ）メチルビニルシランである。中でも、化合物の入手容易性の観点からは、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジ（ n －ブチル）アミノ）メチルビニルシランが好ましい。

[0290]（工程A）では、共役ジエンと式（1 X）で表されるビニル化合物とに、他

の単量体を組み合わせて重合を行ってもよい。他の単量体としては、芳香族ビニル、ビニルニトリル、不飽和カルボン酸エステルなどがあげられる。芳香族ビニルとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレンを例示することができる。また、ビニルニトリルとしては、アクリロニトリルなどを、不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチルなどを例示することができる。これらの中では、芳香族ビニルが好ましく、スチレンがより好ましい。

[0291] (工程A)の重合は、共役ジエン単位のビニル結合量を調整する剤、共役ジエン系重合体鎖中での共役ジエン単位と共役ジエン以外の単量体に基づく構成単位の分布を調整する剤（以下、総称して「調整剤」と記す。）などの存在下で行ってもよい。このような剤としては、エーテル化合物、第三級アミン、ホスフィン化合物などをあげることができる。該エーテル化合物としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサンなどの環状エーテル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの脂肪族モノエーテル；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどの脂肪族ジエーテル；ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテルなどがあげられる。該第三級アミンとして、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリンなどをあげることができる。また、該ホスフィン化合物として、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどをあげることができる。これらは単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0292] (工程A)での重合温度は、通常25～100℃であり、好ましくは35～90℃である。より好ましくは50～80℃である。重合時間は、通常10

分～5時間である。

[0293] (工程B)において、工程Aで調製された重合体に接触させる変性剤1～5の量は、有機アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属1モルあたり、通常、0.1～3モルであり、好ましくは、0.5～2モルであり、より好ましくは、0.7～1.5モルであり、更に好ましくは、1～1.5モルである。

[0294] (工程B)において、工程Aで調製された重合体と変性剤1～5の少なくとも一つとを接触させる温度は、通常25～100℃であり、好ましくは35～90℃である。より好ましくは50～80℃である。接触させる時間は、通常、60秒～5時間であり、好ましくは5分～1時間であり、より好ましくは15分～1時間である。

[0295] 上記共役ジエン系重合体の製造方法においては、必要に応じて、アルカリ金属触媒による単量体の重合開始から重合停止において、共役ジエン系重合体の炭化水素溶液にカップリング剤を添加してもよい。カップリング剤としては、下記式(X)で表される化合物をあげることができる。



[式中、 R^{91} はアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基又は芳香族残基を表し、Mはケイ素原子又はスズ原子を表し、Lはハロゲン原子又はヒドロカルビルオキシ基を表し、aは0～4の整数を表す。]

ここで、芳香族残基は、芳香族炭化水素から芳香環に結合している水素を除いた1価の基を表す。

[0296] 式(X)で表されるカップリング剤としては、四塩化珪素、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、四塩化スズ、メチルトリクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、トリメチルクロロスズ、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエトキシジエチルシランなどをあげることができる。

上記 a は 0 ～ 2 の整数を表すことが好ましい。

- [0297] カップリング剤の添加量は、アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属 1 モル当たり、共役ジエン系重合体の加工性の観点から、好ましくは 0.03 モル以上であり、より好ましくは 0.05 モル以上である。また、低燃費性の観点から、好ましくは 0.4 モル以下であり、より好ましくは 0.3 モル以下である。
- [0298] 共役ジエン系重合体は、公知の回収方法、例えば、(1) 共役ジエン系重合体の炭化水素溶液に凝固剤を添加する方法、(2) 共役ジエン系重合体の炭化水素溶液にスチームを添加する方法によって、共役ジエン系重合体の炭化水素溶液から回収することができる。回収した共役ジエン系重合体は、バンドドライヤーや押出型ドライヤーなどの公知の乾燥機で乾燥してもよい。
- [0299] また、上記共役ジエン系重合体の製造方法においては、加水分解などにより、重合体の式 (I a) で表される基を水酸基に置換させる処理を行うことが好ましい。該処理は、重合体単独の状態で行ってもよく、後述のような組成物の状態で行ってもよい。加水分解する方法としては、例えば、スチームストリッピングによる方法などの公知の方法があげられる。上記処理により、式 (I) の $X^1 \sim X^3$ を水酸基とすることができ、低燃費性及びウェットグリップ性能をよりバランスよく向上できる。
- [0300] 上記共役ジエン系重合体は、ゴム成分として本発明に係るゴム組成物に用いることができ、他のゴム成分や添加剤などと併用することが好ましい。
- [0301] 他のゴム成分としては、一般的なジエン系ゴムを使用することができ、例えば、スチレンーブタジエン共重合体ゴム (SBR)、ポリブタジエンゴム (BR)、ブタジエンーイソプレン共重合体ゴム、ブチルゴムなどをあげることができる。また、天然ゴム (NR)、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーオクテン共重合体などもあげることができる。これらのゴム成分は、2 種以上組み合わせて用いてもよい。中でも、低燃費性及びウェットグリップ性能をバランス良く改善できるという点から、NR 及び／又は BR を使用することが好ましく、NR 及び BR の両成分を使用することがより好まし

い。

[0302] ゴム成分100質量%中の上記共役ジエン系重合体の含有量は、5質量%以上、好ましくは10質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは50質量%以上である。上記共役ジエン系重合体の含有量が5質量%未満であると低燃費性の改善効果が得られにくい傾向がある。上記共役ジエン系重合体の含有量は、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは70質量%以下である。上記共役ジエン系重合体の含有量が90質量%を超えると、性能が低下すると共に、高コストになる傾向がある。

[0303] NRとしては特に限定されず、例えば、SIR20、RSS#3、TSR20、脱タンパク質天然ゴム(DPNR)、高純度天然ゴム(HPNR)等、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。

[0304] ゴム成分100質量%中のNRの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上である。5質量%未満であると、性能が低下する傾向がある。上記NRの含有量は、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。70質量%を超えると、ウェットグリップ性能が低下する傾向がある。

[0305] BRとしては特に限定されず、例えば、日本ゼオン(株)製のBR1220、宇部興産(株)製のBR130B、BR150Bなどの高シス含有量のBR、宇部興産(株)製のVCR412、VCR617などのシンジオタクチックポリブタジエン結晶を含有するBR等、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。

[0306] ゴム成分100質量%中のBRの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上である。5質量%未満であると、性能が低下する傾向がある。上記BRの含有量は、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは35質量%以下、より更に好ましくは30質量%以下、特に好ましくは25質量

%以下である。60質量%を超えると、ウェットグリップ性能が低下する傾向がある。

[0307] ゴム成分100質量%中のNR及びBRの合計含有量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上である。10質量%未満であると、性能が低下する傾向がある。上記合計含有量は、好ましくは70質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。70質量%を超えると、ウェットグリップ性能が低下する傾向がある。

[0308] 本発明に係るゴム組成物は補強剤としてシリカを配合することを特徴とする。シリカの配合量（含有量）は、ゴム成分100質量部に対して、5～150質量部である。シリカの配合量が5質量部未満であると性能が充分でない傾向があり、一方、シリカの配合量が150質量部を超えると、加工性が悪化する傾向がある。シリカの配合量は、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以上、更に好ましくは45質量部以上、特に好ましくは60質量部以上であり、好ましくは120質量部以下、より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは80質量部以下である。

シリカ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。

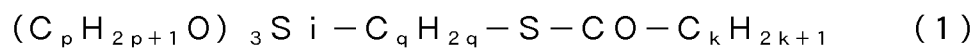
[0309] シリカ及びカーボンブラックの合計100質量%中のシリカの含有量は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは85質量%以上であり、好ましくは98質量%以下、より好ましくは95質量%以下である。上記範囲内であれば、低燃費性及びウェットグリップ性能を高次元でバランス良く改善することができる。

[0310] また、シリカの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、好ましくは $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $360\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。窒素吸着比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のシリカでは補強効果が小さく性能が低下する傾向があり、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるシリカでは分散性が悪く、ヒステリシスロスが増大し低燃費性が低下

する傾向がある。

なお、シリカの窒素吸着比表面積は、ASTM D3037-81に準じてBET法で測定される値である。

[0311] 本発明に係るゴム組成物は、シランカップリング剤として、下記式(1)で表されるシランカップリング剤を使用する。上記共役ジエン系重合体及びシリカとともに下記式(1)で表されるシランカップリング剤を配合することで、シリカを良好に分散させ、低燃費性及びウェットグリップ性能を顕著に改善できる。



(式中、pは1～3の整数、qは1～5の整数、kは5～12の整数である。)

[0312] pは1～3の整数であるが、2が好ましい。pが4以上ではカップリング反応が遅くなる傾向がある。

[0313] qは1～5の整数であるが、2～4が好ましく、3がより好ましい。qが0または6以上では合成が困難である。

[0314] kは5～12の整数であるが、5～10が好ましく、6～8がより好ましく、7が更に好ましい。

[0315] 上記式(1)で表されるシランカップリング剤としては、例えば、GE東芝シリコーン(株)製のNXTなどがあげられる。上記式(1)で表されるシランカップリング剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0316] 上記式(1)で表されるシランカップリング剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、0.05～30質量部であることが好ましい。0.05質量部未満では、シリカを十分に分散させることが困難になり、低燃費性が悪化するおそれがある。また、30質量部を超えると、コストの増加に見合った効果が得られない傾向がある。上記シランカップリング剤の含有量は、より好ましくは0.1質量部以上、更に好ましくは2質量部以上、特に好ましくは4質量部以上である。また、該含有量は、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは16質量部以下、特に好ましくは12質量部以下である。

[0317] 本発明に係るゴム組成物は、上述の薬品以外の添加剤を含んでいてもよい。

添加剤としては、公知のものを用いることができ、硫黄などの加硫剤；チアゾール系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、スルフェンアミド系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤などの加硫促進剤；ステアリン酸、酸化亜鉛などの加硫活性化剤；有機過酸化物；カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、アルミナ、クレー、水酸化アルミニウム、マイカなどの充填剤；伸展油、滑剤などの加工助剤；老化防止剤を例示することができる。

[0318] 上記カーボンブラックとしては、SAF、ISAF、HAF、MAF、FEF、SRF、GPF、APF、FF、CF、SCF及びECFのようなファーネスブラック（ファーネスカーボンブラック）；アセチレンブラック（アセチレンカーボンブラック）；FT及びMTのようなサーマルブラック（サーマルカーボンブラック）；EPC、MPC及びCCのようなチャンネルブラック（チャンネルカーボンブラック）；グラファイトなどをあげることができる。これらは1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。低燃費性及びウェットグリップ性能を高次元でバランス良く改善できるという点から、カーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上であり、好ましくは60質量部以下、より好ましくは50質量部以下、更に好ましくは30質量部以下、特に好ましくは10質量部以下である。

[0319] カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。また、カーボンブラックのジブチルフタレート（DBP）吸収量は、好ましくは $5\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上、より好ましくは $80\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上であり、好ましくは $300\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下、より好ましくは $180\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下である。カーボンブラックの N_2SA やDBP吸収量が上記範囲の下限未満では、補強効果が小さくなる傾向があり、上記範囲の上限を超える

と、分散性が悪く、ヒステリシスロスが増大し低燃費性が低下する傾向がある。該窒素吸着比表面積は、ASTM D4820-93に従って測定され、該DBP吸収量は、ASTM D2414-93に従って測定される。市販品としては、三菱化学（株）製商品名ダイアブラックN339、東海カーボン社製商品名シースト6、シースト7HM、シーストKH、エボニックデグッサ社製商品名CK3、Special Black 4A等を用いることができる。

[0320] 上記伸展油としては、アロマチック系鉱物油（粘度比重恒数（V. G. C. 値）0.900～1.049）、ナフテン系鉱物油（V. G. C. 値0.850～0.899）、パラフィン系鉱物油（V. G. C. 値0.790～0.849）などをあげることができる。伸展油の多環芳香族含有量は、好ましくは3質量%未満であり、より好ましくは1質量%未満である。該多環芳香族含有量は、英国石油学会346/92法に従って測定される。また、伸展油の芳香族化合物含有量（CA）は、好ましくは20質量%以上である。これらの伸展油は、2種以上組み合わせられて用いられてもよい。

[0321] 上記加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジサルファイド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドなどのチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系加硫促進剤；N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N, N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジンなどのグアニジン系加硫促進剤をあげることができ、その使用量は、ゴム成分100質量部に対して0.1～5質量部が好ましく、更に好ましくは0.2～4質量部である。

- [0322] 上記共役ジエン系重合体に、他のゴム成分や添加剤などを配合してゴム組成物を製造する方法としては、公知の方法、例えば、各成分をロールやバンバリーのような公知の混合機で混練する方法を用いることができる。
- [0323] 混練条件としては、加硫剤及び加硫促進剤以外の添加剤を配合する場合、混練温度は、通常50～200℃であり、好ましくは80～190℃であり、混練時間は、通常30秒～30分であり、好ましくは1分～30分である。加硫剤、加硫促進剤を配合する場合、混練温度は、通常100℃以下であり、好ましくは室温～80℃である。また、加硫剤、加硫促進剤を配合した組成物は、通常、プレス加硫などの加硫処理を行って用いられる。加硫温度としては、通常120～200℃、好ましくは140～180℃である。
- [0324] 本発明に係るゴム組成物は、低燃費性及びウェットグリップ性能のバランスに優れており、これらの性能の顕著な改善効果を得ることができる。
- [0325] 本発明に係るゴム組成物は、タイヤの各部材に好適に用いることができ、特にトレッドに好適に用いることができる。
- [0326] 本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて各種添加剤を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤのトレッドなどの形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成型し、他のタイヤ部材と共に貼り合わせ、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧して、本発明の空気入りタイヤを製造できる。
- [0327] 本発明の空気入りタイヤは、乗用車用タイヤ、トラック・バス用タイヤ（重荷重用タイヤ）として好適に用いることができる。

実施例

- [0328] 以下、実施例によって本発明を説明する。

物性評価は次の方法で行った。なお、以下の物性評価において、表6における基準比較例を比較例3、表7における基準比較例を比較例6、表8における基準比較例を比較例9、表9における基準比較例を比較例12、表10における基準比較例を比較例15とした。

[0329] 1. スチレン単位の含量（単位：質量％）

J I S K 6 3 8 3（1 9 9 5）に従って、屈折率から重合体のスチレン単位の含量を求めた。

[0330] 2. ビニル結合量（単位：モル％）

赤外分光分析法により、ビニル基の吸収ピークである 910 cm^{-1} 付近の吸収強度より重合体のビニル結合量を求めた。

[0331] 3. 分子量分布（ M_w/M_n ）

下記の条件（1）～（8）でゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）法により、重合体の重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）を測定した。そして、測定した M_w 、 M_n から重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）を求めた。

（1）装置：東ソー社製 HLC-8020

（2）分離カラム：東ソー社製 GMH-XL（2本直列）

（3）測定温度：40℃

（4）キャリア：テトラヒドロフラン

（5）流量：0.6 mL/分

（6）注入量：5 μL

（7）検出器：示差屈折

（8）分子量標準：標準ポリスチレン

[0332] 4. $\tan \delta$

シート状の加硫ゴム組成物から幅 1 mm 又は 2 mm、長さ 40 mm の短冊状試験片を打ち抜き、試験に供した。（株）上島製作所製スペクトロメーターを用いて、動的歪振幅 1%、周波数 10 Hz、温度 50℃ で $\tan \delta$ を測定した。 $\tan \delta$ の逆数の値について基準比較例を 100 として指数表示した。数値が大きいほど転がり抵抗が小さく、低燃費性に優れることを示している。

[0333] 5. 転がり抵抗

転がり抵抗試験機を用い、試験用タイヤを、リム（15×6JJ）、内圧（

230 kPa)、荷重(3.43 kN)、速度(80 km/h)で走行させた時の転がり抵抗を測定し、基準比較例を100とした時の指数で表示した。数値が大きいほど転がり抵抗が小さく、低燃費性に優れることを示している。

[0334] 6. ウェットグリップ性能

製造した試験用タイヤを車両(国産FF2000cc)の全輪に装着させ、湿潤アスファルト路面にて、初速度100 km/hからの制動距離を測定した。そして、基準比較例のウェットグリップ性能指数を100とし、以下に示す計算式により、各配合のウェットスキッド性能(ウェットグリップ性能)を指数表示した。数値が大きいほどウェットグリップ性能に優れることを示す。

(ウェットグリップ性能指数) = (基準比較例の制動距離) / (各配合の制動距離) × 100

[0335] 製造例1 (重合体1の合成)

内容積20リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン(比重0.68 g/cm³) 10.2 kg、1,3-ブタジエン547 g、スチレン173 g、テトラヒドロフラン6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル5.0 mlを重合反応器内に投入した。次に、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン11.1 mmol及びn-ブチルリチウム13.1 mmolを、それぞれ、シクロヘキサン溶液及びn-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を130 rpm、重合反応器内温度を65℃とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を3時間行った。全重合での1,3-ブタジエンの供給量は821 g、スチレンの供給量は259 gであった。

次に、得られた重合体溶液を130 rpmの攪拌速度で攪拌し、3-ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン11.1 mmolを添加し、15分間攪拌した。重合体溶液にメタノール0.54 mlを含むヘキサン溶液20 ml

Ⅰを加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

[0336] 重合体溶液に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(住友化学(株)製、商品名:スミライザーGM) 1.8g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D) 0.9gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体1を回収した。重合体1の評価結果を表1に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式(Ⅰ)で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり0.006mmol/g重合体であった。

[0337] 製造例2(重合体2の合成)

内容積20リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン(比重0.68g/cm³) 10.2kg、1,3-ブタジエン547g、スチレン173g、テトラヒドロフラン6.1ml、エチレングリコールジエチルエーテル5.0mlを重合反応器内に投入した。次に、n-ブチルリチウム13.1mmolをn-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65℃とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を3時間行った。全重合での1,3-ブタジエンの供給量は821g、スチレンの供給量は259gであった。

次に、重合体溶液にメタノール0.54mlを含むヘキサン溶液20mlを加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

[0338] 重合体溶液に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(住友化学(株)製、商品名:スミライザーGM) 1.8g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D) 0.9gを加え、次に、スチームストリッピング

グによって重合体溶液から重合体2を回収した。重合体2の評価結果を表1に示す。なお、重合体2は合成時に式(IX)で表される化合物を使用しなかったため、式(I)で表される構成単位を含有していなかった。

[0339] [表1]

	重合体1	重合体2
スチレン単位の含量(質量%)	25	24
ビニル結合量(モル%)	59	58
分子量分布(Mw/Mn)	1.3	1.1

[0340] 製造例3 (重合体3の合成)

内容積20リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン(比重0.68g/cm³)10.2kg、1,3-ブタジエン547g、スチレン173g、テトラヒドロフラン6.1ml、エチレングリコールジエチルエーテル5.0mlを重合反応器内に投入した。次に、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン11.0mmol及びn-ブチルリチウム14.3mmolを、それぞれ、シクロヘキサン溶液及びn-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65℃とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を3時間行った。全重合での1,3-ブタジエンの供給量は821g、スチレンの供給量は259gであった。

次に、得られた重合体溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン11.0mmolを添加し、15分間攪拌した。重合体溶液にメタノール0.54mlを含むヘキサン溶液20mlを加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

[0341] 重合体溶液に2-tert-ブチルー6-(3-tert-ブチルー2-ヒドロキシー5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学(株)製、商品名:スミライザーGM)1.8g、ペンタエリスリチルトetraキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D)0.9gを加え、次に、スチームストリッピング

グによって重合体溶液から重合体 3 を回収した。重合体 3 の評価結果を表 2 に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式 (1) で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり 0.006 mmol/g 重合体であった。

[0342] 製造例 4 (重合体 4 の合成)

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン (比重 0.68 g/cm³) 10.2 kg、1,3-ブタジエン 547 g、スチレン 173 g、テトラヒドロフラン 6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応器内に投入した。次に、ビス (ジエチルアミノ) メチルビニルシラン 11.0 mmol 及び *n*-ブチルリチウム 14.3 mmol を、それぞれ、シクロヘキサン溶液及び *n*-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を 130 rpm、重合反応器内温度を 65℃とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を 3 時間行った。全重合での 1,3-ブタジエンの供給量は 821 g、スチレンの供給量は 259 g であった。

次に、得られた重合体溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、1-フェニル-2-ピロリドン 11.0 mmol を添加し、15 分間攪拌した。重合体溶液にメタノール 0.54 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合体溶液を 5 分間攪拌した。

[0343] 重合体溶液に 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 (住友化学 (株) 製、商品名: スミライザー GM) 1.8 g、ペンタエリスリチルテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート) (住友化学 (株) 製、商品名: スミライザー TP-D) 0.9 g を加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体 4 を回収した。重合体 4 の評価結果を表 2 に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式 (1) で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり 0.

0.06 mmol/g 重合体であった。

[0344] 製造例 5（重合体 5 の合成）

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン（比重 0.68 g/cm³）10.2 kg、1,3-ブタジエン 547 g、スチレン 173 g、テトラヒドロフラン 6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応容器内に投入した。次に、*n*-ブチルリチウム 14.9 mmol を *n*-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を 130 rpm、重合反応器内温度を 65℃とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を 3 時間行った。全重合での 1,3-ブタジエンの供給量は 821 g、スチレンの供給量は 259 g であった。

次に、重合体溶液にメタノール 0.54 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合体溶液を 5 分間攪拌した。

[0345] 重合体溶液に 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（住友化学（株）製、商品名：スミライザー GM）1.8 g、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザー TP-D）0.9 g を加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体 5 を回収した。重合体 5 の評価結果を表 2 に示す。なお、重合体 5 は合成時に式（IX）で表される化合物を使用しなかったため、式（I）で表される構成単位を含有していなかった。

[0346] [表 2]

	重合体 3	重合体 4	重合体 5
スチレン単位の含量(質量%)	25	24	24
ビニル結合量(モル%)	57	57	58
分子量分布(Mw/Mn)	1.2	1.3	1.1

[0347] 製造例 6（重合体 6 の合成）

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素

で置換し、ヘキサン（比重 0.68 g/cm^3 ） 10.2 kg 、 $1,3$ -ブタジエン 547 g 、スチレン 173 g 、テトラヒドロフラン 6.1 ml 、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応器内に投入した。次に、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン 10.5 mmol 及び n -ブチルリチウム 14.9 mmol を、それぞれ、シクロヘキサン溶液及び n -ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を 130 rpm 、重合反応器内温度を 65°C とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、 $1,3$ -ブタジエンとスチレンの共重合を3時間行った。全重合での $1,3$ -ブタジエンの供給量は 821 g 、スチレンの供給量は 259 g であった。

次に、得られた重合体溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、 N -（ 3 -ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド 10.5 mmol を添加し、15分間攪拌した。重合体溶液にメタノール 0.54 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

[0348] 重合体溶液に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（住友化学（株）製、商品名：スミライザーGM） 1.8 g 、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーTP-D） 0.9 g を加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体6を回収した。重合体6の評価結果を表3に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（1）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり 0.006 mmol/g 重合体であった。

[0349] 製造例7（重合体7の合成）

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン（比重 0.68 g/cm^3 ） 10.2 kg 、 $1,3$ -ブタジエン 547 g 、スチレン 173 g 、テトラヒドロフラン 6.1 ml 、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応器内に投入した。次

に、ビス {ジ (n-ブチル) アミノ} メチルビニルシラン 10.5 mmol 及び n-ブチルリチウム 13.4 mmol を、それぞれ、シクロヘキサン溶液及び n-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を 130 rpm、重合反応器内温度を 65℃とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を3時間行った。全重合での1,3-ブタジエンの供給量は821 g、スチレンの供給量は259 gであった。

次に、得られた重合体溶液を130 rpmの攪拌速度で攪拌し、N-(3-ジメチルアミノプロピル) アクリルアミド 10.5 mmol を添加し、15分間攪拌した。重合体溶液にメタノール 0.54 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

[0350] 重合体溶液に 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 (住友化学(株)製、商品名: スミライザーGM) 1.8 g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート) (住友化学(株)製、商品名: スミライザーTP-D) 0.9 g を加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体7を回収した。重合体7の評価結果を表3に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式(1)で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり 0.006 mmol/g 重合体であった。

[0351] 製造例8 (重合体8の合成)

内容積20リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン (比重 0.68 g/cm³) 10.2 kg、1,3-ブタジエン 547 g、スチレン 173 g、テトラヒドロフラン 6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応器内に投入した。次に、n-ブチルリチウム 14.9 mmol を n-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を 130 rpm、重合反応器内温度を 65℃とし、単量体を重合反

応器内に連続的に供給しながら、1, 3-ブタジエンとスチレンの共重合を3時間行った。全重合での1, 3-ブタジエンの供給量は821 g、スチレンの供給量は259 gであった。

次に、重合体溶液にメタノール0.54 mlを含むヘキサン溶液20 mlを加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

[0352] 重合体溶液に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（住友化学（株）製、商品名：スミライザーGM）1.8 g、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーTP-D）0.9 gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体8を回収した。重合体8の評価結果を表3に示す。なお、重合体8は合成時に式（IX）で表される化合物を使用しなかったため、式（I）で表される構成単位を含有していなかった。

[0353] [表3]

	重合体6	重合体7	重合体8
スチレン単位の含量(質量%)	25	25	24
ビニル結合量(モル%)	59	59	58
分子量分布(Mw/Mn)	1.2	1.3	1.1

[0354] 製造例9（重合体9の合成）

内容積20リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン（比重0.68 g/cm³）10.2 kg、1, 3-ブタジエン547 g、スチレン173 g、テトラヒドロフラン6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル5.0 mlを重合反応器内に投入した。次に、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン16.0 mmol及びn-ブチルリチウム18.5 mmolを、それぞれ、シクロヘキサン溶液及びn-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を130 rpm、重合反応器内温度を65℃とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、1, 3-ブタジエンとスチレンの共重合を3時間行った。全重合での1, 3-ブタジエンの供給量は821 g、スチレ

ンの供給量は259 gであった。

次に、得られた重合体溶液を130 rpmの攪拌速度で攪拌し、1, 3, 5-トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート4.0 mmolを添加し、15分間攪拌した。重合体溶液にメタノール0.80 mlを含むヘキサン溶液20 mlを加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

[0355] 重合体溶液に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(住友化学(株)製、商品名: スミライザーGM) 1.8 g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名: スミライザーTP-D) 0.9 gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体9を回収した。重合体9の評価結果を表4に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式(1)で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり0.009 mmol/g重合体であった。

[0356] 製造例10(重合体10の合成)

内容積20リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン(比重0.68 g/cm³) 10.2 kg、1, 3-ブタジエン547 g、スチレン173 g、テトラヒドロフラン6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル5.0 mlを重合反応器内に投入した。次に、n-ブチルリチウム17.3 mmolをn-ヘキサン溶液として投入し、1, 3-ブタジエンとスチレンの共重合を1時間行った。重合中、攪拌速度を130 rpm、重合反応器内温度を65℃とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給した。

該1時間の重合後、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン14.4 mmolをシクロヘキサン溶液として、攪拌速度を130 rpm、重合反応器内温度を65℃の条件下で、重合反応器内に投入した。

次に、重合反応器内に連続的に単量体を供給し、1, 3-ブタジエンとスチレンの共重合を0.5時間行った。重合中、攪拌速度を130 rpm、重合

反応器内温度を65℃とした。

該0.5時間の重合後、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン14.4 mmolをシクロヘキサン溶液として、攪拌速度を130 rpm、重合反応器内温度を65℃の条件下で、重合反応器内に投入した。

次に、重合反応器内に連続的に単量体を供給し、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を0.5時間行った。重合中、攪拌速度を130 rpm、重合反応器内温度を65℃とした。

該0.5時間の重合後、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン14.4 mmolをシクロヘキサン溶液として、攪拌速度を130 rpm、重合反応器内温度を65℃の条件下で、重合反応器内に投入した。

次に、重合反応器内に連続的に単量体を供給し、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を0.5時間行った。重合中、攪拌速度を130 rpm、重合反応器内温度を65℃とした。全重合での1,3-ブタジエンの供給量は821 g、スチレンの供給量は259 gであった。

次に、得られた重合体溶液を130 rpmの攪拌速度で攪拌し、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリメチルフェニル（3-トリメチルフェニル）イソシアヌレート3.6 mmolを添加し、15分間攪拌した。重合体溶液にメタノール0.80 mlを含むヘキサン溶液20 mlを加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

[0357] 重合体溶液に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（住友化学（株）製、商品名：スミライザーGM）1.8 g、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーTP-D）0.9 gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体10を回収した。重合体10の評価結果を表4に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（I）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり0.024 mmol/g重合体であった。

[0358] 製造例11（重合体11の合成）

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン（比重 0.68 g/cm^3 ） 10.2 kg 、1,3-ブタジエン 547 g 、スチレン 173 g 、テトラヒドロフラン 6.1 ml 、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応容器内に投入した。次に、*n*-ブチルリチウム 14.9 mmol を *n*-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を 130 rpm 、重合反応器内温度を 65°C とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を 3 時間行った。全重合での 1,3-ブタジエンの供給量は 821 g 、スチレンの供給量は 259 g であった。次に、重合体溶液にメタノール 0.54 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合体溶液を 5 分間攪拌した。

[0359] 重合体溶液に 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（住友化学（株）製、商品名：スミライザー GM） 1.8 g 、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザー TP-D） 0.9 g を加え、次にスチームストリッピングによって重合体溶液から重合体 11 を回収した。重合体 11 の評価結果を表 4 に示す。なお、重合体 11 は合成時に式（IX）で表される化合物を使用しなかったため、式（I）で表される構成単位を含有していなかった。

[0360] [表4]

	重合体9	重合体10	重合体11
スチレン単位の含量(質量%)	24	25	24
ビニル結合量(モル%)	58	57	58
分子量分布(Mw/Mn)	1.2	1.3	1.1

[0361] 製造例 12（重合体 12 の合成）

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン（比重 0.68 g/cm^3 ） 10.2 kg 、1,3-ブタジエン 547 g 、スチレン 173 g 、テトラヒドロフラン 6.1 ml 、エチ

レングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応器内に投入した。次に、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン 11.5 mmol 及び *n*-ブチルリチウム 14.1 mmol を、それぞれ、シクロヘキサン溶液及び *n*-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を 130 rpm、重合反応器内温度を 65℃ とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を 3 時間行った。全重合での 1,3-ブタジエンの供給量は 821 g、スチレンの供給量は 259 g であった。

次に、得られた重合体溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール 11.5 mmol を添加し、15 分間攪拌した。重合体溶液にメタノール 0.54 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合体溶液を 5 分間攪拌した。

[0362] 重合体溶液に 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（住友化学（株）製、商品名：スミライザー GM）1.8 g、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザー TP-D）0.9 g を加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体 12 を回収した。重合体 12 の評価結果を表 5 に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（I）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり 0.006 mmol/g 重合体であった。

[0363] 製造例 13（重合体 13 の合成）

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン（比重 0.68 g/cm³）10.2 kg、1,3-ブタジエン 547 g、スチレン 173 g、テトラヒドロフラン 6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応器内に投入した。次に、*n*-ブチルリチウム 14.1 mmol を *n*-ヘキサン溶液として投入し、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を 1 時間行った。重合中、攪拌速

度を130rpm、重合反応器内温度を65℃とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給した。

該1時間の重合後、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン11.0mmolをシクロヘキサン溶液として、攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65℃の条件下で、重合反応器内に投入した。

次に、重合反応器内に連続的に単量体を供給し、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を0.5時間行った。重合中、攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65℃とした。

該0.5時間の重合後、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン11.0mmolをシクロヘキサン溶液として、攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65℃の条件下で、重合反応器内に投入した。

次に、重合反応器内に連続的に単量体を供給し、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を0.5時間行った。重合中、攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65℃とした。

該0.5時間の重合後、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン11.0mmolをシクロヘキサン溶液として、攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65℃の条件下で、重合反応器内に投入した。

次に、重合反応器内に連続的に単量体を供給し、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を0.5時間行った。重合中、攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65℃とした。全重合での1,3-ブタジエンの供給量は821g、スチレンの供給量は259gであった。

次に、得られた重合体溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール11.0mmolを添加し、15分間攪拌した。重合体溶液にメタノール0.54mlを含むヘキサン溶液20mlを加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

[0364] 重合体溶液に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（住友化学（株）製、商品名：スミライザーGM）1.8g、ペンタエリスリチル

テトラキス（３－ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーＴＰ－Ｄ）０．９ｇを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体１３を回収した。重合体１３の評価結果を表５に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（１）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり０．０１８ｍｍｏｌ／ｇ重合体であった。

[0365] 製造例１４（重合体１４の合成）

内容積２０リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン（比重０．６８ｇ／ｃｍ³）１０．２ｋｇ、１，３－ブタジエン５４７ｇ、スチレン１７３ｇ、テトラヒドロフラン６．１ｍｌ、エチレングリコールジエチルエーテル５．０ｍｌを重合反応容器内に投入した。次に、ｎ－ブチルリチウム１４．９ｍｍｏｌをｎ－ヘキサン溶液として投入し）、重合を開始した。

攪拌速度を１３０ｒｐｍ、重合反応器内温度を６５℃とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給しながら、１，３－ブタジエンとスチレンの共重合を３時間行った。全重合での１，３－ブタジエンの供給量は８２１ｇ、スチレンの供給量は２５９ｇであった。

次に、重合体溶液にメタノール０．５４ｍｌを含むヘキサン溶液２０ｍｌを加えて、更に重合体溶液を５分間攪拌した。

[0366] 重合体溶液に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（住友化学（株）製、商品名：スミライザーＧＭ）１．８ｇ、ペンタエリスリチルテトラキス（３－ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーＴＰ－Ｄ）０．９ｇを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体１４を回収した。重合体１４の評価結果を表５に示す。なお、重合体１４は合成時に式（１Ｘ）で表される化合物を使用しなかったため、式（１）で表される構成単位を含有していなかった。

[0367]

[表5]

	重合体12	重合体13	重合体14
スチレン単位の含量(質量%)	24	24	24
ビニル結含量(モル%)	58	58	57
分子量分布(Mw/Mn)	1.2	1.3	1.1

[0368] 以下に、実施例及び比較例で用いた各種薬品について説明する。

天然ゴム：RSS # 3

ブタジエンゴム：宇部興産（株）製のウベポールBR150B

重合体1～14：上記製造例1～14で合成

シリカ：エボニックデグッサ社製のウルトラシルVN3-G ($N_2SA : 175 \text{ m}^2/\text{g}$)

シランカップリング剤1：GE東芝シリコーン（株）製のNXT（上記式（1）で表されるシランカップリング剤において、 $p=2$ 、 $q=3$ 、 $k=7$ の化合物）

シランカップリング剤2：デグッサ社製のSi69（ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド）

カーボンブラック：三菱化学（株）製のダイアブラックN339 ($N_2SA : 96 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸収量： $124 \text{ ml}/100 \text{ g}$)

オイル：JX日鉱日石エネルギー（株）製のX-140

老化防止剤：住友化学（株）製のアンチゲン3C

ステアリン酸：日油（株）製のビーズステアリン酸つばき

酸化亜鉛：三井金属鉱業（株）製の亜鉛華1号

ワックス：大内新興化学工業（株）製のサンノックN

硫黄：鶴見化学工業（株）製の粉末硫黄

加硫促進剤1：住友化学（株）製のソクシノールCZ

加硫促進剤2：住友化学（株）製のソクシノールD

[0369] （実施例及び比較例）

表6～10に示す配合内容に従い、（株）神戸製鋼所製の1.7Lバンバリ－ミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の材料を150℃の条件下で

5 分間混練りし、混練り物を得た。次に、得られた混練り物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、オープンロールを用いて、80℃の条件下で5分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を170℃で20分間、0.5mm厚の金型でプレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

また、得られた未加硫ゴム組成物をトレッドの形状に成型し、タイヤ成型機上で他のタイヤ部材と共に貼り合わせて未加硫タイヤを形成した後、170℃で12分間加硫し、試験用タイヤ（サイズ：195／65R15）を製造した。

[0370] 得られた加硫ゴム組成物及び試験用タイヤを使用して、上記試験方法により評価を行った。それぞれの試験結果、及び、これら3つの評価の値の平均を表6～10に示す。

[0371] [表6]

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
配合 (質量部)	天然ゴム	20	20	20	20	20
	ブタジエンゴム	20	20	20	20	20
	重合体1	60	20	60	—	—
	重合体2	—	40	—	60	60
	シリカ	75	75	75	75	75
	シランカップリング剤1	6	6	—	6	—
	シランカップリング剤2	—	—	6	—	6
	カーボンブラック	5	5	5	5	5
	オイル	20	20	20	20	20
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ワックス	1	1	1	1	1
	硫黄	2	2	2	2	2
	加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
評価	tan δ (指数)	146	128	133	103	100
	転がり抵抗 (指数)	141	126	127	101	100
	ウェットグリップ性能 (指数)	139	125	134	101	100
	平均	142	126	131	102	100

[0372] [表7]

		実施例3	実施例4	実施例5	比較例4	比較例5	比較例6
配合 (質量部)	天然ゴム	20	20	20	20	20	20
	ブタジエンゴム	20	20	20	20	20	20
	重合体3	60	—	20	60	—	—
	重合体4	—	60	—	—	—	—
	重合体5	—	—	40	—	60	60
	シリカ	75	75	75	75	75	75
	シランカップリング剤1	6	6	6	—	6	—
	シランカップリング剤2	—	—	—	6	—	6
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5
	オイル	20	20	20	20	20	20
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ワックス	1	1	1	1	1	1
	硫黄	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
評価	tan δ (指数)	139	141	121	128	103	100
	転がり抵抗 (指数)	135	138	120	124	101	100
	ウェットグリップ性能 (指数)	132	134	118	127	101	100
	平均	135	138	120	126	102	100

[0373]

[表8]

		実施例6	実施例7	実施例8	比較例7	比較例8	比較例9
配合 (質量部)	天然ゴム	20	20	20	20	20	20
	ブタジエンゴム	20	20	20	20	20	20
	重合体6	60	—	20	60	—	—
	重合体7	—	60	—	—	—	—
	重合体8	—	—	40	—	60	60
	シリカ	75	75	75	75	75	75
	シランカップリング剤1	6	6	6	—	6	—
	シランカップリング剤2	—	—	—	6	—	6
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5
	オイル	20	20	20	20	20	20
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ワックス	1	1	1	1	1	1
	硫黄	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
評価	tan δ (指数)	151	153	132	139	103	100
	転がり抵抗 (指数)	147	150	130	135	101	100
	ウェットグリップ性能 (指数)	144	146	128	138	101	100
	平均	147	150	130	137	102	100

[0374]

[表9]

		実施例9	実施例10	実施例11	比較例10	比較例11	比較例12
配合（質量部）	天然ゴム	20	20	20	20	20	20
	ブタジエンゴム	20	20	20	20	20	20
	重合体9	60	—	20	60	—	—
	重合体10	—	60	—	—	—	—
	重合体11	—	—	40	—	60	60
	シリカ	75	75	75	75	75	75
	シランカップリング剤1	6	6	6	—	6	—
	シランカップリング剤2	—	—	—	6	—	6
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5
	オイル	20	20	20	20	20	20
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ワックス	1	1	1	1	1	1
	硫黄	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
評価	tan δ (指数)	134	136	117	124	103	100
	転がり抵抗 (指数)	131	134	116	120	101	100
	ウェットグリップ性能 (指数)	128	130	114	123	101	100
	平均	131	133	116	122	102	100

[0375]

[表10]

		実施例12	実施例13	実施例14	比較例13	比較例14	比較例15
配合 (質量部)	天然ゴム	20	20	20	20	20	20
	ブタジエンゴム	20	20	20	20	20	20
	重合体12	60	—	20	60	—	—
	重合体13	—	60	—	—	—	—
	重合体14	—	—	40	—	60	60
	シリカ	75	75	75	75	75	75
	シランカップリング剤1	6	6	6	—	6	—
	シランカップリング剤2	—	—	—	6	—	6
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5
	オイル	20	20	20	20	20	20
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ワックス	1	1	1	1	1	1
	硫黄	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
評価	tan δ (指数)	131	133	115	121	103	100
	転がり抵抗(指数)	128	131	113	117	101	100
	ウェットグリップ性能(指数)	125	127	111	120	101	100
	平均	128	130	113	119	102	100

[0376] 表6～10に示すように、共役ジエンに基づく構成単位及び上記式(1)で表される構成単位を有し、かつ特定の化合物によって末端が変性された重合体(重合体1、3、4、6、7、9、10、12、13)と、シリカと、特定のシランカップリング剤とを含んだ実施例のゴム組成物は、比較例のゴム組成物に比べて、低燃費性及びウェットグリップ性能が相乗的に改善し、これらの性能が高次元でバランス良く得られた。

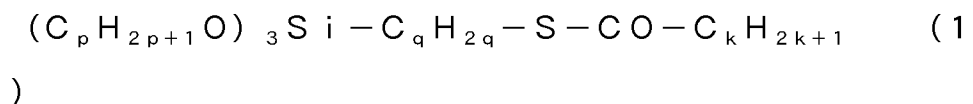
請求の範囲

[請求項1]

ゴム成分、シリカ及び下記式（１）で表されるシランカップリング剤を含有し、

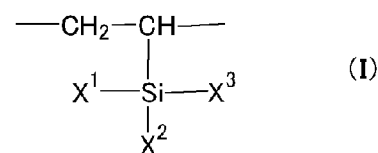
前記ゴム成分１００質量％のうち、共役ジエンに基づく構成単位と下記式（１）で表される構成単位とを有し、下記式（ⅠⅠ）で表される化合物、下記式（ⅠⅠⅠ）で表される基を有する化合物、下記式（ⅠⅤ）で表される化合物、下記式（Ⅴ）で表される基及び／又は下記式（ⅤⅠ）で表される基を有するケイ素化合物、並びに下記式（ⅤⅠⅠ）で表される基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体の含有量が５質量％以上であり、

前記ゴム成分１００質量部に対する前記シリカの含有量が５～１５０質量部であることを特徴とするゴム組成物で構成されるトレッドを備える空気入りタイヤ。



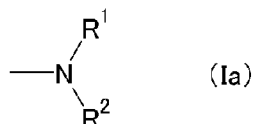
（式中、 p は１～３の整数、 q は１～５の整数、 k は５～１２の整数である。）

[化1]



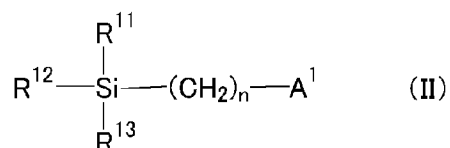
〔式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に、下記式（Ⅰa）で表される基、水酸基、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも１つが、下記式（Ⅰa）で表される基又は水酸基である。〕

[化2]



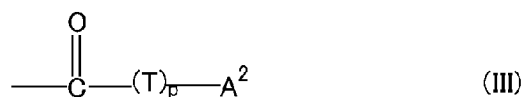
[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～6のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～6の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、 R^1 及び R^2 は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。]

[化3]



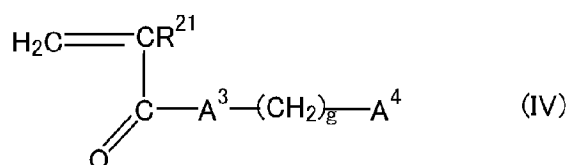
[式中、 n は1～10の整数を表し、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～4のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～4のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基であり、 A^1 は窒素原子を有する官能基を表す。]

[化4]



[式中、 p は0又は1の整数を表し、 T は、炭素原子数が1～20のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が1～20の置換ヒドロカルビレン基を表し、 A^2 は窒素原子を有する官能基を表す。]

[化5]

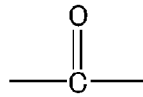


[式中、 g は、1～10の整数を表し、 R^{21} は、水素原子、炭素原子数が1～6のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～6の置換ヒド

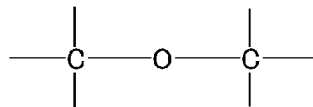
ロカルビル基を表し、 A^3 は、酸素原子又は $-NR^{22}-$ 基（ R^{22} は、水素原子又は炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基を表す。）を表し、 A^4 は、窒素原子及び／又は酸素原子を有する官能基を表す。

]

[化6]

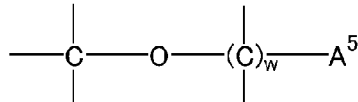


(V)



(VI)

[化7]



(VII)

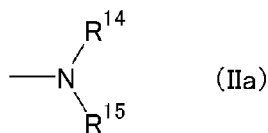
[式中、 w は1～11の整数を表し、 A^5 は窒素原子を有する官能基を表す。]

[請求項2] 式(1a)の R^1 及び R^2 が炭素原子数1～6のヒドロカルビル基であることを特徴とする請求項1に記載の空気入りタイヤ。

[請求項3] 式(1)の X^1 、 X^2 及び X^3 の2つが式(1a)で表される基又は水酸基であることを特徴とする請求項1又は2に記載の空気入りタイヤ。

[請求項4] 式(11)の A^1 が下記式(11a)で表される基であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[化8]

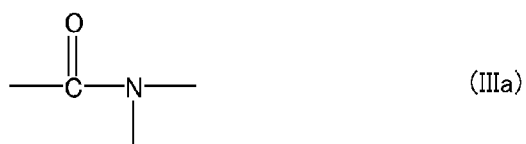


[式中、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の基を表し、 R^{14} 及び R^{15} は結

合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{14} 及び R^{15} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。]

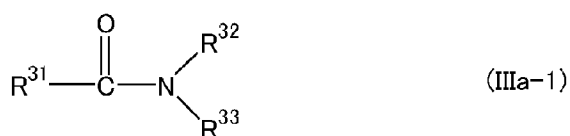
[請求項5] 式(III)で表される基が、下記式(IIIa)で表される基であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[化9]



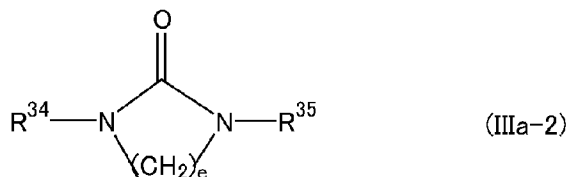
[請求項6] 式(III)で表される基を有する化合物が、下記式(IIIa-1)で表される化合物、下記式(IIIa-2)で表される化合物及び下記式(IIIa-3)で表される化合物からなる化合物群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項5に記載の空気入りタイヤ。

[化10]



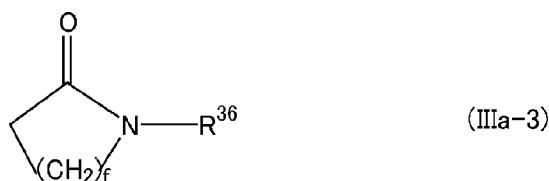
[式中、 R^{31} は、水素原子、炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～10の置換ヒドロカルビル基、又は、窒素原子及び／若しくは酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基を表し、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～10の基を表し、 R^{32} 及び R^{33} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{32} 及び R^{33} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。]

[化11]



[式中、 e は 0 ～ 10 の整数を表し、 R^{34} 及び R^{35} は、それぞれ独立に、炭素原子数が 1 ～ 20 のヒドロカルビル基又は炭素原子数が 1 ～ 20 の置換ヒドロカルビル基を表す。]

[化12]

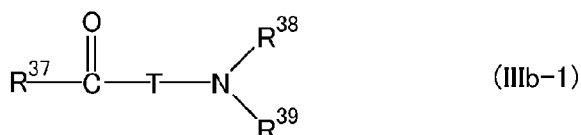


[式中、 f は 0 ～ 10 の整数を表し、 R^{36} は、炭素原子数が 1 ～ 20 のヒドロカルビル基又は炭素原子数が 1 ～ 20 の置換ヒドロカルビル基を表す。]

[請求項7]

式 (III) で表される基を有する化合物が、下記式 (IIIb-1) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[化13]

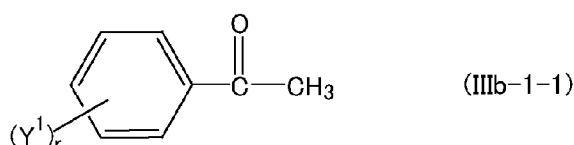


[式中、 R^{37} は、水素原子、炭素原子数が 1 ～ 10 のヒドロカルビル基、炭素原子数が 1 ～ 10 の置換ヒドロカルビル基、又は、窒素原子及び／若しくは酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基を表し、 R^{38} 及び R^{39} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有していてもよい炭素原子数が 1 ～ 10 の基を表し、 R^{38} 及び R^{39} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{38} 及び R^{39} は

窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよく、Tは、炭素原子数が1～20のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が1～20の置換ヒドロカルビレン基を表す。]

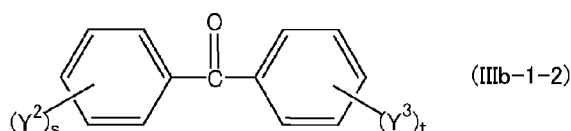
[請求項8] 式(IIIb-1)で表される化合物が、下記式(IIIb-1-1)で表される化合物及び下記式(IIIb-1-2)で表される化合物からなる化合物群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項7に記載の空気入りタイヤ。

[化14]



[式中、rは1又は2の整数を表し、Y¹はベンゼン環上の置換基であって、窒素原子を有する官能基を表し、Y¹が複数ある場合、複数あるY¹は、同一でも異なってもよい。]

[化15]



[式中、sは1又は2の整数を表し、tは0～2の整数を表し、Y²及びY³は、ベンゼン環上の置換基であって、窒素原子を有する官能基を表し、Y²が複数ある場合、複数あるY²は、同一でも異なってもよく、Y³が複数ある場合、複数あるY³は、同一でも異なってもよい。]

[請求項9] 式(IV)のA⁴が、下記式(IVa)で表される基又は水酸基であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[化16]



[式中、 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の基を表し、 R^{23} 及び R^{24} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{23} 及び R^{24} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。]

[請求項10]

ケイ素化合物が下記式(VIII)で表される基を有することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[化17]

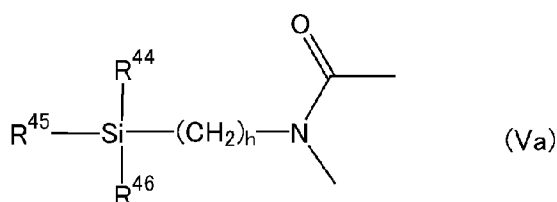


[式中、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～4のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～4のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基である。]

[請求項11]

ケイ素化合物が下記式(Va)で表される基を有することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[化18]

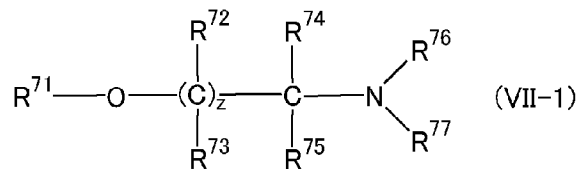


[式中、 h は1～10の整数を表し、 R^{44} 、 R^{45} 及び R^{46} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～4のヒドロカルビル基又は炭素原子数

が1～4のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{44} 、 R^{45} 及び R^{46} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基である。]

[請求項12] 式(VII)で表される基を有する化合物が下記式(VII-1)で表される化合物であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[化19]



[式中、 z は0～10の整数を表し、 R^{71} は炭素原子数が1～5のヒドロカルビル基を表し、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 及び R^{75} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数が1～5のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～5の置換ヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～5のヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{72} 及び R^{73} が複数ある場合は、複数ある R^{72} 及び複数ある R^{73} はそれぞれ同じであっても異なってもよく、 R^{76} 及び R^{77} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～6の基を表し、 R^{76} 及び R^{77} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{76} 及び R^{77} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。]

[請求項13] 式(VII-1)の R^{74} 及び R^{75} の一方が水素原子であることを特徴とする請求項12に記載の空気入りタイヤ。

[請求項14] 共役ジエン系重合体のビニル結合量が、共役ジエンに基づく構成単位の含有量を100モル%として、10モル%以上80モル%以下であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

[請求項15] ゴム成分が天然ゴム及び／又はブタジエンゴムを含有することを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

- [請求項16] シリカの窒素吸着比表面積が $40 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の空気入りタイヤ。
- [請求項17] シリカ100質量部に対する前記式(1)で表されるシランカップリング剤の含有量が $0.05 \sim 30$ 質量部である請求項1～16のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/078460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/25(2006.01)i, C08F236/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L15/00, B60C1/00, C08C19/25, C08F236/00, C08K3/36, C08K5/548

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	WO 2012/144487 A1 (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 26 October 2012 (26.10.2012), claims 1 to 18; paragraphs [0006], [0321], [0335] & US 2014/0018490 A1 & EP 2671916 A1 & CN 103492473 A	1-17
Y	WO 2012/133177 A1 (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), claims 1 to 19; paragraphs [0006], [0336], [0370] & US 2013/0310512 A1 & EP 2679629 A1 & CN 103443189 A	1-17

☒ 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
16 January 2015 (16.01.15)

Date of mailing of the international search report
27 January 2015 (27.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/078460

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-150436 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 03 July 2008 (03.07.2008), claim 1; paragraph [0019] (Family: none)	1-17
Y	JP 2011-46836 A (Bridgestone Corp.), 10 March 2011 (10.03.2011), claim 1; paragraph [0044] (Family: none)	1-17
Y	JP 2012-180397 A (Bridgestone Corp.), 20 September 2012 (20.09.2012), claims 1, 13; paragraph [0076] (Family: none)	1-17
Y	JP 2008-231416 A (Bridgestone Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims 1, 3; paragraph [0044] (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L15/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08C19/25(2006.01)i, C08F236/00(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L15/00, B60C1/00, C08C19/25, C08F236/00, C08K3/36, C08K5/548

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
Y	WO 2012/144487 A1（住友ゴム工業株式会社）2012. 10. 26, [請求項 1]-[請求項 18], 段落[0006], [0321], [0335] & US 2014/0018490 A1 & EP 2671916 A1 & CN 103492473 A	1-17
Y	WO 2012/133177 A1（住友ゴム工業株式会社）2012. 10. 04, [請求項 1]-[請求項 19], 段落[0006], [0336], [0370] & US 2013/0310512 A1 & EP 2679629 A1 & CN 103443189 A	1-17
Y	JP 2008-150436 A（東洋ゴム工業株式会社）2008. 07. 03,	1-17

☒ 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

1 6 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

小森 勇

4 J

4 7 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
	【請求項 1】 , 段落 【0019】 (ファミリーなし)	
Y	JP 2011-46836 A (株式会社ブリヂストン) 2011. 03. 10, 【請求項 1】 , 段落 【0044】 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 2012-180397 A (株式会社ブリヂストン) 2012. 09. 20, 【請求項 1】 , 【請求項 13】 , 段落 【0076】 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 2008-231416 A (株式会社ブリヂストン) 2008. 10. 02, 【請求項 1】 , 【請求項 3】 , 段落 【0044】 (ファミリーなし)	1-17