



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103502345 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 08

(21) 申请号 201280020781. X

地址 日本国兵库县神户市中央区胁浜町 3
丁目 6 番 9 号

(22) 申请日 2012. 04. 27

(30) 优先权数据

2011-102251 2011. 04. 28 JP

2011-115060 2011. 05. 23 JP

2011-126500 2011. 06. 06 JP

(72) 发明人 马渊贵裕 田中健宏 西冈和幸
上坂宪市

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所
31210

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 10. 28

代理人 杜娟

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/061345 2012. 04. 27

(51) Int. Cl.

C08L 9/00 (2006. 01)

C08F 8/00 (2006. 01)

C08K 3/36 (2006. 01)

C08L 15/00 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/147912 JA 2012. 11. 01

(71) 申请人 住友橡胶工业株式会社

权利要求书3页 说明书52页

(54) 发明名称

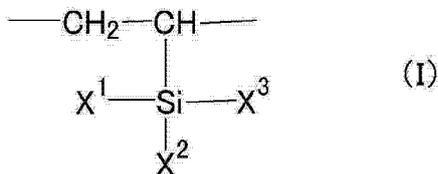
橡胶组合物及充气轮胎

(57) 摘要

本发明提供一种能够均衡地改善低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性的橡胶组合物以及使用该橡胶组合物的充气轮胎。一种橡胶组合物,其特征在于,含有橡胶成分及二氧化硅,上述橡胶成分 100 质量% 中,满足(A) 门尼粘度(ML): 40 ~ 49,(B) 分子量分布(重均分子量 Mw / 数均分子量 Mn): 3.0 ~ 3.9 及(C) 门尼粘度的速度依赖性指数(式(1)的 n 值): 2.3 ~ 3.0 的必要条件,且顺式含量在 95 质量% 以上的高顺式聚丁二烯的含量在 10 ~ 70 质量%,通过特定化合物使聚合物的至少一端被改性而得的共轭二烯系聚合物的含量为 30 ~ 90 质量%,该共轭二烯系聚合物具有基于共轭二烯的结构单元和下式(I) 表示的结构单元,相对上述橡胶成分 100 质量份,上述二氧化硅的含量为 5 ~ 150 质量份。Log (ML)=log (K)+ n⁻¹ × log (RS) 式(1) (其中,RS 表示密炼机辊筒每 1 分钟的转速,K 表示任意数值,ML 表示门尼粘

CN 103502345 A

度。) [化 1]



1. 一种橡胶组合物,其特征在于,含有橡胶成分及二氧化硅,

所述橡胶成分 100 质量 % 中,高顺式聚丁二烯的含量在 10 ~ 70 质量 %,所述高顺式聚丁二烯满足(A) 门尼粘度即 ML :40 ~ 49、(B) 分子量分布即重均分子量 M_w / 数均分子量 M_n :3.0 ~ 3.9 及(C) 门尼粘度的速度仰赖性指数即式(1)的 n 值 :2.3 ~ 3.0 的必要条件,且其顺式含量在 95 质量 % 以上,

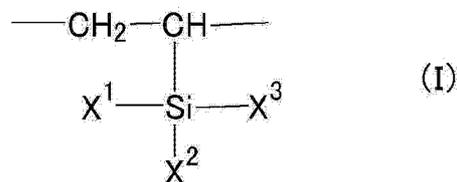
$$\text{Log (ML)} = \text{log (K)} + n^{-1} \times \text{log (RS)} \quad \text{式(1)}$$

其中,RS 表示密炼机辊筒每 1 分钟的转速,K 表示任意数值,ML 表示门尼粘度;

聚合物的至少一端经由选自以下化合物组群中的至少 1 种化合物改性而得的共轭二烯系聚合物的含量为 30 ~ 90 质量 %,该共轭二烯系聚合物具有基于共轭二烯的结构单元和下式(I)表示的结构单元,所述化合物组群是由下式(II)表示的化合物、下式(III)表示的化合物及具有下式(IV)表示的基团的化合物形成的群组;

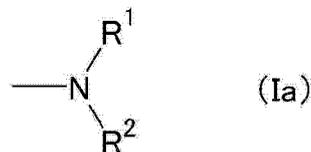
相对所述橡胶成分 100 质量份,所述二氧化硅的含量为 5 ~ 150 质量份;

[化 1]



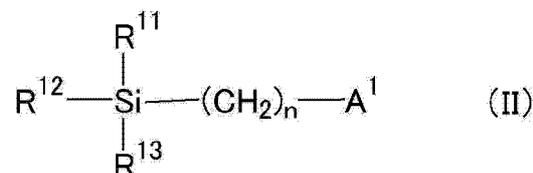
式中, X^1 、 X^2 及 X^3 各自独立地表示下式(Ia)表示的基团、羟基、烃基或取代烃基, X^1 、 X^2 及 X^3 中的至少 1 个为下式(Ia)表示的基团或羟基,

[化 2]



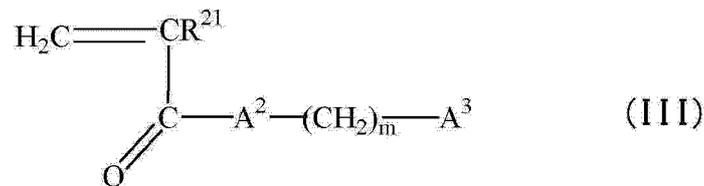
式中, R^1 及 R^2 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 6 的烃基、碳原子数 1 ~ 6 的取代烃基、甲硅烷基或取代甲硅烷基, R^1 及 R^2 也可以键合而与氮原子一起形成环结构,

[化 3]



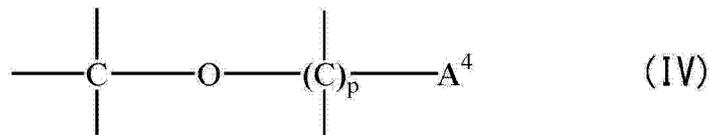
式中,n 表示 1 ~ 10 的整数, R^{11} 、 R^{12} 以及 R^{13} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 4 的烃基或碳原子数 1 ~ 4 的烃氧基, R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 中的至少 1 个是烃氧基, A^1 表示具有氮原子的官能团,

[化 4]



式中, m 表示 1 ~ 10 的整数, R^{21} 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 6 的烃基或碳原子数 1 ~ 6 的取代烃基, A^2 表示氧原子或 $-\text{NR}^{22}-$ 基, R^{22} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烃基, A^3 表示具有氮原子及 / 或氧原子的官能团,

[化 5]



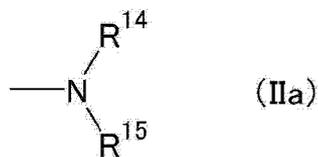
式中, p 表示 1 ~ 11 的整数, A^4 表示具有氮原子的官能团。

2. 如权利要求 1 所述的橡胶组合物, 其特征在于, 式 (Ia) 的 R^1 及 R^2 为碳原子数 1 ~ 6 的烃基。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的橡胶组合物, 其特征在于, 式 (I) 的 X^1 、 X^2 及 X^3 中的 2 个为式 (Ia) 表示的基团或羟基。

4. 如权利要求 1 ~ 3 的任一项中所述的橡胶组合物, 其特征在于, 式 (II) 的 A^1 为下式 (IIa) 表示的基团,

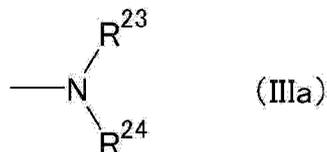
[化 6]



式中, R^{14} 及 R^{15} 各自独立地表示可以含有选自氮原子、氧原子及硅原子组成的原子群中的至少 1 种原子的碳原子数为 1 ~ 6 的基团, R^{14} 及 R^{15} 可以成键与氮原子一起形成环结构, R^{14} 及 R^{15} 也可以是和氮以双键成键的同一基团。

5. 权利要求 1 ~ 4 的任一项中所述的橡胶组合物, 其特征在于, 式 (III) 的 A^3 为下式 (IIIa) 表示的基团或羟基,

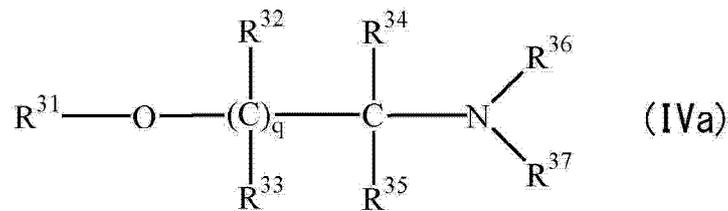
[化 7]



式中, R^{23} 及 R^{24} 各自独立地表示可以含有选自氮原子、氧原子及硅原子组成的原子群中的至少 1 种原子的碳原子数为 1 ~ 6 的基团, R^{23} 及 R^{24} 可以成键与氮原子一起形成环结构, R^{23} 及 R^{24} 也可以是和氮以双键成键的同一基团。

6. 权利要求 1 ~ 5 的任一项中所述的橡胶组合物, 其特征在于, 具有式 (IV) 表示的基团的化合物为下式 (IVa) 表示的化合物,

[化 8]



式中, q 表示 0 ~ 10 的整数, R^{31} 表示碳原子数 1 ~ 5 的烃基, R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 及 R^{35} 各自独立地表示氢原子, 碳原子数 1 ~ 5 的烃基, 碳原子数 1 ~ 5 的取代烃基或碳原子数 1 ~ 5 的烃氧基, R^{32} 及 R^{33} 为多个时, 多个 R^{32} 及多个 R^{33} 各自可以相同或不同, R^{36} 及 R^{37} 各自独立地表示可以含有选自氮原子、氧原子及硅原子组成的原子群中至少 1 种原子的碳原子数 1 ~ 6 的基团, R^{36} 及 R^{37} 也可以成键与氮原子一起形成环结构, R^{36} 及 R^{37} 也可以是和氮以双键成键的同一基团。

7. 如权利要求 6 所述的橡胶组合物, 其特征在于, 式 (IVa) 的 R^{34} 及 R^{35} 的其中一个为氢原子。

8. 如权利要求 1 ~ 7 的任一项中所述的橡胶组合物, 其特征在于, 将基于共轭二烯的结构单元的含量设为 100 摩尔 % 时, 共轭二烯系聚合物的乙烯基键量为 10 摩尔 % 以上 80 摩尔 % 以下。

9. 如权利要求 1 ~ 8 的任一项中所述的橡胶组合物, 其特征在于, 所述高顺式聚丁二烯的 5 质量 % 的甲苯溶液粘度 T_{cp} 与门尼粘度 ML 的比 T_{cp}/ML 为 2.5 ~ 3.5。

10. 如权利要求 1 ~ 9 的任一项中所述的橡胶组合物, 其特征在于, 所述高顺式聚丁二烯的 M_w 为 50 万 ~ 70 万, M_n 为 12 万 ~ 25 万。

11. 如权利要求 1 ~ 10 的任一项中所述的橡胶组合物, 其特征在于, 二氧化硅的氮吸附比表面积为 40 ~ 400 m^2/g 。

12. 如权利要求 1 ~ 11 的任一项中所述的橡胶组合物, 其特征在于, 可以作为胎面用橡胶组合物使用。

13. 一种充气轮胎, 使用权利要求 1 ~ 12 的任一项中所述的橡胶组合物制作而成。

橡胶组合物及充气轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及一种橡胶组合物以及使用该橡胶组合物制作的充气轮胎。

背景技术

[0002] 近年,由于对环境问题的关注的高涨,对汽车低油耗化的要求正在变得强烈,对于汽车轮胎中所使用的橡胶组合物,也要求优异的低油耗性。

[0003] 作为改善低油耗性的方法,例如,日本专利文献 1 提出了使用由含有氨基及烷氧基的有机硅化合物改性的二烯系橡胶的方法。但是,近年来寻求低油耗性进一步的改善。此外,作为汽车轮胎用橡胶组合物所要求的性能,还可举出湿抓地性能和耐磨性,但这些性能通常与低油耗性呈相悖的关系,高水平地均衡得到各自的性能是困难的。

[0004] 进一步,在耐磨性的改善上,一般通过使用聚丁二烯橡胶,提高聚丁二烯橡胶的分子量来改善耐磨性。可是,提高聚丁二烯橡胶的分子量会有混炼加工性恶化的问题。因此,人们正在寻求一种均衡地改善低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性的方法。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1:日本专利特开 2000 - 344955 号公报

发明内容

[0008] 本发明的目的在于解决上述课题,提供一种能够均衡地改善低油耗性、湿抓地性能、耐磨性及混炼加工性的橡胶组合物及使用该橡胶组合物的充气轮胎。

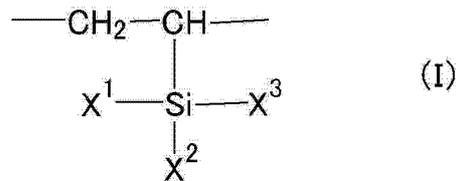
[0009] 本发明涉及一种橡胶组合物,其特征在于,含有橡胶成分及二氧化硅,上述橡胶成分 100 质量%中,高顺式聚丁二烯的含量在 10 ~ 70 质量%,所述高顺式聚丁二烯满足(A) 门尼粘度(ML):40 ~ 49,(B) 分子量分布(重均分子量 M_w / 数均分子量 M_n):3.0 ~ 3.9 及(C) 门尼粘度的速度仰赖性指数(式(1)的 n 值):2.3 ~ 3.0 的必要条件,且顺式含量在 95 质量%以上,聚合物的至少一端经由选自以下化合物组群中的至少 1 种化合物改性而得的共轭二烯系聚合物的含量为 30 ~ 90 质量%,该共轭二烯系聚合物具有基于共轭二烯的结构单元和下式(I)表示的结构单元,所述化合物组群是由下式(II)表示的化合物、下式(III)表示的化合物及具有下式(IV)表示的基团的化合物形成的群组,相对上述橡胶成分 100 质量份,上述二氧化硅的含量为 5 ~ 150 质量份。

[0010] $\text{Log (ML)} = \text{log (K)} + n^{-1} \times \text{log (RS)}$ 式(1)

[0011] (其中,RS 表示密炼机辊筒每 1 分钟的转速,K 表示任意数值,ML 表示门尼粘度。)

[0012] [化 1]

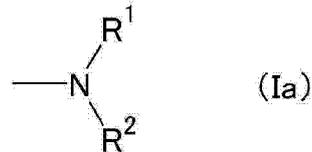
[0013]



[0014] [式中, X^1 、 X^2 及 X^3 各自独立地表示下式 (Ia) 表示的基团、羟基、烃基或取代烃基, X^1 、 X^2 及 X^3 中的至少一个为下式 (Ia) 表示的基团或羟基。]

[0015] [化 2]

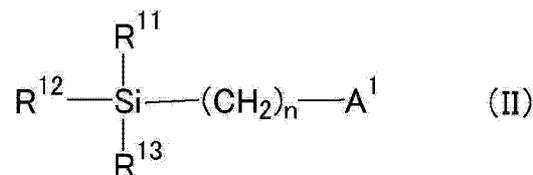
[0016]



[0017] [式中, R^1 及 R^2 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 6 的烃基、碳原子数 1 ~ 6 的取代烃基、甲硅烷基或取代甲硅烷基, R^1 及 R^2 也可以键合而与氮原子一起形成环结构。]

[0018] [化 3]

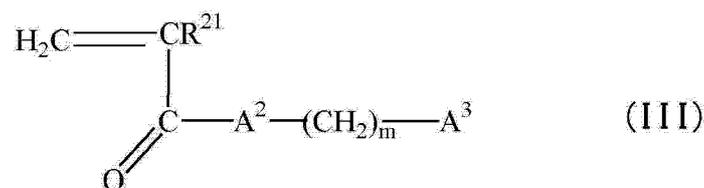
[0019]



[0020] [式中, n 表示 1 ~ 10 的整数, R^{11} 、 R^{12} 以及 R^{13} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 4 的烃基或碳原子数 1 ~ 4 的烃氧基, R^{11} 、 R^{12} 以及 R^{13} 中的至少 1 个是烃氧基, A^1 表示具有氮原子的官能团。]

[0021] [化 4]

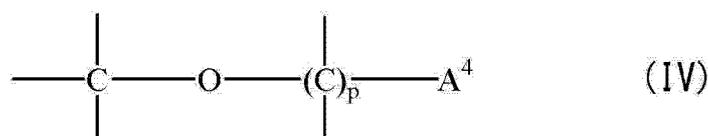
[0022]



[0023] [式中, m 表示 1 ~ 10 的整数, R^{21} 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 6 的烃基或碳原子数 1 ~ 6 的取代烃基, A^2 表示氧原子或 $-\text{NR}^{22}-$ 基 (R^{22} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烃基), A^3 表示具有氮原子及 / 或氧原子的官能团。]

[0024] [化 5]

[0025]



[0026] [式中, p 表示 1 ~ 11 的整数, A^4 表示具有氮原子的官能团。]

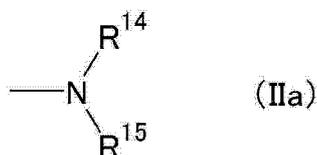
[0027] 优选式 (Ia) 的 R^1 及 R^2 为碳原子数 1 ~ 6 的烃基。

[0028] 优选式(I)的 X^1 、 X^2 及 X^3 的2个为式(Ia)表示的基团或羟基。

[0029] 优选式(II)的 A^1 为下式(IIa)表示的基团。

[0030] [化6]

[0031]

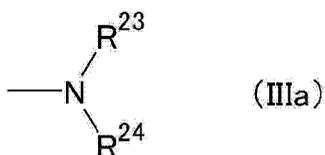


[0032] [式中, R^{14} 及 R^{15} 分别独立地表示可以含有选自氮原子、氧原子及硅原子组成的原子群中的至少1种原子的碳原子数为1~6的基团, R^{14} 及 R^{15} 可以成键与氮原子一起形成环结构, R^{14} 及 R^{15} 也可以是和氮以双键成键的同一基团。]

[0033] 优选式(III)的 A^3 为下式(IIIa)表示的基团或羟基。

[0034] [化7]

[0035]

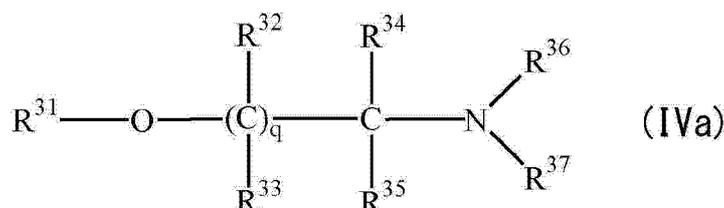


[0036] [式中, R^{23} 及 R^{24} 各自独立地表示可以含有选自氮原子、氧原子及硅原子组成的原子群中的至少1种原子的碳原子数为1~6的基团, R^{23} 及 R^{24} 也可以成键与氮原子一起形成环结构, R^{23} 及 R^{24} 也可以是和氮以双键成键的同一基团。]

[0037] 优选具有式(IV)表示的基团的化合物为下式(IVa)表示的化合物。

[0038] [化8]

[0039]



[0040] [式中, q 表示0~10的整数, R^{31} 表示碳原子数1~5的烃基, R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 及 R^{35} 各自独立地表示氢原子,碳原子数1~5的烃基,碳原子数1~5的取代烃基或碳原子数1~5的烃氧基, R^{32} 及 R^{33} 为多个时,多个 R^{32} 及多个 R^{33} 各自可以相同或不同, R^{36} 及 R^{37} 各自独立地表示可以含有选自氮原子、氧原子及硅原子组成的原子群中至少1种原子的碳原子数1~6的基团, R^{36} 及 R^{37} 也可以成键与氮原子一起形成环结构, R^{36} 及 R^{37} 也可以是和氮以双键成键的同一基团。]

[0041] 优选式(IVa)的 R^{34} 及 R^{35} 的其中一个为氢原子。

[0042] 将基于共轭二烯的结构单元的含量设为100摩尔%时,共轭二烯系聚合物的乙烯基键量,优选10摩尔%以上80摩尔%以下。

[0043] 优选上述高顺式聚丁二烯的5质量%的甲苯溶液粘度(Tcp)与门尼粘度(ML)的比(Tcp/ML)为2.5~3.5。

[0044] 优选上述高顺式聚丁二烯的 M_w 为50万~70万, M_n 为12万~25万。

[0045] 优选二氧化硅的氮吸附比表面积 $40 \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0046] 优选上述橡胶组合物作为胎面用橡胶组合物使用。

[0047] 本发明还涉及使用上述橡胶组合物制作的充气轮胎。

[0048] 发明的效果

[0049] 根据本发明,提供一种由于配入了橡胶成分和特定量的二氧化硅,因而均衡地改善了低油耗性、湿地抓地性能、耐磨性、混炼加工性的充气轮胎,该橡胶成分分别特定量地包含特定高顺式聚丁二烯,特定共轭二烯系聚合物。

具体实施方式

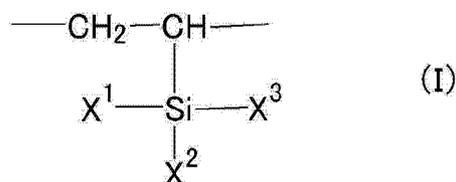
[0050] 本发明的橡胶组合物,含有橡胶成分及特定量二氧化硅,该橡胶成分分别特定量地含有高顺式聚丁二烯和共轭二烯系聚合物,上述高顺式聚丁二烯,满足(A)门尼粘度(ML): $40 \sim 49$, (B)分子量分布(重均分子量 M_w / 数均分子量 M_n): $3.0 \sim 3.9$ 及(C)门尼粘度的速度仰赖性指数(式(1)的 n 值): $2.3 \sim 3.0$ 的必要条件,且顺式含量在95质量%以上,上述共轭二烯系聚合物,通过聚合物的至少一端经由选自以下化合物组群中的至少1种化合物改性而得,具有基于共轭二烯的结构单元和下式(I)表示的结构单元,所述化合物组群是由下式(II)表示的化合物、下式(III)表示的化合物及具有下式(IV)表示的基团的化合物形成的群组。

[0051] $\text{Log (ML)} = \text{log (K)} + n^{-1} \times \text{log (RS)}$ 式(1)

[0052] (其中,RS表示密炼机辊筒每1分钟的转速,K表示任意数值,ML表示门尼粘度。)

[0053] [化9]

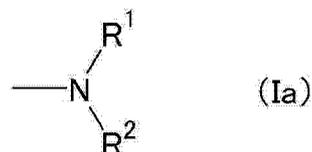
[0054]



[0055] [式中, X^1 、 X^2 及 X^3 各自独立地表示下式(Ia)表示的基团、羟基、烃基或取代烃基, X^1 、 X^2 及 X^3 中的至少1个为下式(Ia)表示的基团或羟基。]

[0056] [化10]

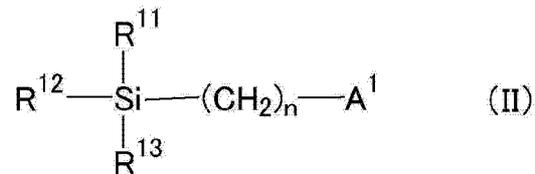
[0057]



[0058] [式中, R^1 及 R^2 分别独立地表示碳原子数 $1 \sim 6$ 的烃基、碳原子数 $1 \sim 6$ 的取代烃基甲硅烷基或取代甲硅烷基, R^1 及 R^2 也可以键合而与氮原子一起形成环结构。]

[0059] [化11]

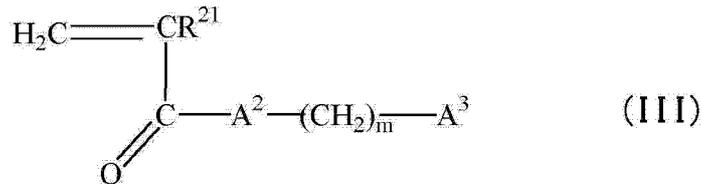
[0060]



[0061] [式中, n 表示 1 ~ 10 的整数, R¹¹、R¹² 及 R¹³ 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 4 的烃基或碳原子数 1 ~ 4 的烃氧基, R¹¹、R¹² 及 R¹³ 中的至少 1 个是烃氧基, A¹ 表示具有氮原子的官能团。]

[0062] [化 12]

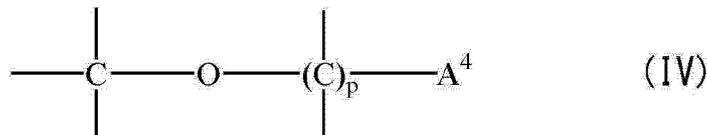
[0063]



[0064] [式中, m 表示 1 ~ 10 的整数, R²¹ 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 6 的烃基或碳原子数 1 ~ 6 的取代烃基, A² 表示氧原子或 -NR²²- 基 (R²² 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烃基), A³ 表示具有氮原子及 / 或氧原子的官能团。]

[0065] [化 13]

[0066]



[0067] [式中, p 表示 1 ~ 11 的整数, A⁴ 表示具有氮原子的官能团。]

[0068] 上述共轭二烯系聚合物, 其主链及末端具有改性基团, 由于与二氧化硅的相互作用强, 可以良好地分散二氧化硅, 从而改善低油耗性、湿抓地性能、耐磨性 (特别是湿抓地性能、低油耗性)。另一方面, 与没有改性基团的橡胶比较, 有混炼加工性差的情况。

[0069] 此外, 上述高顺式聚丁二烯, 由于从混炼开始后的早期阶段和二氧化硅良好地混合, 因此可以得到良好地混炼加工性的同时, 还可以改善耐磨性, 但另一方面, 关于湿抓地性能, 有难以得到改善效果的情况。例如, 在配入二氧化硅的橡胶组合物中, 并用上述高顺式聚丁二烯与未改性的丁苯橡胶、只改性末端的丁苯橡胶、只改性主链的丁苯橡胶等时, 不能充分得到湿抓地性能的改善效果。

[0070] 而本发明的配入二氧化硅的橡胶组合物中, 通过并用上述高顺式聚丁二烯和上述共轭二烯系聚合物, 可以成倍提高低油耗性、湿抓地性能、耐磨性, 均衡地得到优异的低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性。

[0071] 作为基于共轭二烯的结构单元的共轭二烯, 可列举 1,3- 丁二烯、异戊二烯、1,3- 戊二烯、2,3- 二甲基-1,3- 丁二烯、1,3- 己二烯等, 这些化合物可以一种单独使用, 也可以两种以上并用。从入手容易性的观点考虑, 优选 1,3- 丁二烯、异戊二烯。

[0072] 式(I)表示的结构单元的式(I)的 X¹、X² 及 X³ 各自独立地表示式(Ia)表示的基团、羟基、烃基或取代烃基, X¹、X² 及 X³ 中的至少 1 个为式(Ia)表示的基团或羟基。

[0073] [式(Ia)中的 R^1 及 R^2 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 6 的烃基、碳原子数 1 ~ 6 的取代烃基、甲硅烷基或取代甲硅烷基, R^1 及 R^2 也可以键合而与氮原子一起形成环结构。]

[0074] 本说明书中, 烃基表示 1 价烃残基。在这里, 烃残基表示烃基除去氢后的基团。取代烃基表示 1 价烃残基的 1 个以上的氢原子被取代基取代后的基团。烃氧基表示羟基的氢原子被烃基取代后的基团, 取代烃氧基表示烃氧基的 1 个以上的氢原子被取代基取代后的基团。亚烃基表示 2 价烃残基。取代烃基表示 2 价烃残基的 1 个以上的氢原子被取代基取代后的基团。而取代甲硅烷基表示甲硅烷基的 1 个以上的氢原子被取代基取代后的基团。

[0075] 作为 R^1 及 R^2 的碳原子数 1 ~ 6 的烃基, 可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基、正己基等烷基; 环己基等环烷基; 苯基等。

[0076] 作为 R^1 及 R^2 的碳原子数为 1 ~ 6 的取代烃基, 可列举含有选自自由具有氮原子的基团、具有氧原子的基团及具有硅原子的基团形成的基团群组中至少 1 种的基团作为取代基的取代烃基。将含有氮原子的基团作为取代基的基团, 可列举二甲基氨基乙基、二乙基氨基乙基等二烷基氨基烷基, 将含有氧原子的基团作为取代基的基团, 可列举甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基等烷氧基烷基, 将含有硅原子基团作为取代基的基团, 可列举三甲基甲硅烷基甲基等三烷基甲硅烷基烷基等。

[0077] 作为 R^1 及 R^2 的取代甲硅烷基可列举三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基等三烷基甲硅烷基等。

[0078] 作为 R^1 及 R^2 成键而成的基团, 可列举含有选自氮原子、氧原子及硅原子形成的原子群组中至少 1 种原子的碳原子数为 1 ~ 12 的 2 价基团。例如, 可列举三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基等亚烷基; 氧联二亚乙基、氧联二亚丙基等氧联二亚烷基; 用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 表示的基团, 用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ 表示的基团等含氮基团等。

[0079] 作为 R^1 及 R^2 成键而成的基团, 优选含氮基团, 更优选用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 表示的基团, 用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ 表示的基团。

[0080] 作为 R^1 及 R^2 的烃基, 优选烷基, 更优选碳原子数 1 ~ 4 的烷基, 进一步优选甲基、乙基、正丙基、正丁基, 特别优选乙基、正丁基。作为 R^1 及 R^2 的取代烃基, 优选烷氧基烷基, 更优选碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基烷基。作为 R^1 及 R^2 的取代烃基, 优选三烷基甲硅烷基, 更优选三甲基甲硅烷基。

[0081] 作为 R^1 及 R^2 , 优选烷基、烷氧基烷基、取代甲硅烷基或 R^1 及 R^2 成键而成的含氮基团, 更优选烷基, 进一步优选碳原子数 1 ~ 4 的烷基, 特别优选甲基、乙基、正丙基、正丁基。

[0082] 作为 (Ia) 表示的基团, 可列举非环状氨基、环状氨基。

[0083] 作为该非环状氨基, 可列举二甲基氨基、二乙基氨基、二(正丙基)氨基、二(异丙基)氨基、二(正丁基)氨基、二(仲丁基)氨基、二(叔丁基)氨基、二(新戊基)氨基、乙基甲基氨基等二烷基氨基; 二(甲氧基甲基)氨基、二(甲氧基乙基)氨基、二(乙氧基甲基)氨基、二(乙氧基乙基)氨基等二(烷氧基烷基)氨基; 二(三甲基甲硅烷基)氨基、二(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基等二(三烷基甲硅烷基)氨基等。

[0084] 作为该环状氨基, 可列举 1-吡咯烷基、1-哌啶子基、1-六亚甲基亚氨基、1-七亚甲基亚氨基、1-八亚甲基亚氨基、1-十亚甲基亚氨基、1-十二亚甲基亚氨基等 1-多亚甲基亚氨基。此外, 作为环状氨基还可列举 1-咪唑基、4,5-二氢-1-咪唑基、1-咪唑烷基、1-哌嗪基、吗啉代基等。

[0085] 作为式(Ia)表示的基团,从经济性及人手容易性考虑,优选非环状氨基,更优选二烷基氨基,进一步优选碳原子数1~4的烷基取代的二烷基氨基,特别优选二甲基氨基、二乙基氨基、二(正丙基)氨基、二(正丁基)氨基。

[0086] 作为式(I)的 $X^1 \sim X^3$ 的烃基,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等烷基等。而作为取代烃基,可列举甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基等烷氧基烷基。

[0087] 作为 $X^1 \sim X^3$ 的烃基,优选烷基,更优选碳原子数1~4的烷基,进一步优选甲基或乙基。而作为 $X^1 \sim X^3$ 的取代烃基,优选烷氧基烷基,更优选碳原子数1~4的烷氧基烷基。

[0088] 作为 $X^1 \sim X^3$ 的烃基及取代烃基,优选烷基或烷氧基烷基,更优选碳原子数1~4的烷基或碳原子数1~4的烷氧基烷基,进一步优选碳原子数1~4的烷基,更进一步优选甲基或乙基。

[0089] 式(I)的 X^1, X^2 及 X^3 的至少1个为(Ia)表示的基团或羟基。优选 X^1, X^2 及 X^3 的2个以上为式(Ia)表示的基团或羟基,更优选 X^1, X^2 及 X^3 的2个为式(Ia)表示的基团或羟基。此外,从均衡得到高水平的低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性的方面考虑,优选 X^1, X^2 及 X^3 至少1个为羟基,更优选 X^1, X^2 及 X^3 的2个以上为羟基,进一步优选 X^1, X^2 及 X^3 的2个为羟基。

[0090] 从均衡提高低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性的观点考虑,作为式(I)表示的结构单元,优选 X^1, X^2 及 X^3 的2个为非环状氨基或羟基结的构单元。作为 X^1, X^2 及 X^3 的2个为非环状氨基的结构单元,优选二(二烷基氨基)烷基乙烯基硅烷单元,更优选二(二甲基氨基)甲基乙烯基硅烷单元、二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷单元、二(二(正丙基)氨基)甲基乙烯基硅烷单元、二(二(正丁基)氨基)甲基乙烯基硅烷单元。作为 X^1, X^2 及 X^3 的2个为羟基的结构单元,优选二羟基烷基乙烯基硅烷单元,更优选二羟基甲基乙烯基硅烷单元。

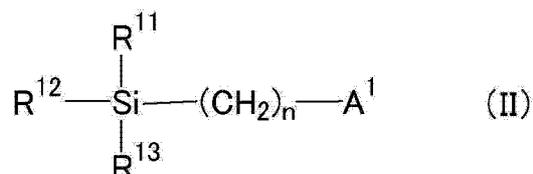
[0091] 共轭二烯系聚合物中用式(I)表示的结构单元的含量,从均衡提高低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性的观点考虑,每单位质量聚合物,优选0.001mmol/g聚合物以上0.1mmol/g聚合物以下。更优选0.002mmol/g聚合物以上0.07mmol/g聚合物以下。进一步优选0.003mmol/g聚合物以上0.05mmol/g聚合物以下。

[0092] 上述共轭二烯系聚合物,通过特定的化合物(改性剂1~3)使聚合物的至少一端被改性。像这样,产生和二氧化硅的相互作用,可以均衡地改善低油耗性、湿抓地性能及耐磨性。

[0093] 以下,对下式(II)表示的化合物(改性剂1)进行说明。

[0094] [化14]

[0095]



[0096] [式中, n表示1~10的整数, $\text{R}^{11}, \text{R}^{12}$ 及 R^{13} 各自独立地表示碳原子数1~4的烃基或碳原子数1~4的烃氧基, $\text{R}^{11}, \text{R}^{12}$ 及 R^{13} 中至少1个是烃氧基, A^1 表示具有氮原子的官

能团。]

[0097] 式(II)的 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 各自独立地表示碳原子数1~4的烃基或碳原子数1~4的烃氧基, R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 中的至少1个是烃氧基。

[0098] 作为 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 的烃基,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等烷基等。而作为 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 的烃氧基,可列举甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等烷氧基。

[0099] 作为 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 的烃基,优选烷基,更优选碳原子数1~3的烷基,进一步优选甲基、乙基。而作为 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 的烃氧基,优选烷氧基,更优选碳原子数1~3的烷氧基,进一步优选甲氧基、乙氧基。

[0100] 作为 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} ,从均衡提高低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性的观点考虑,优选 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 的至少2个为烃氧基,更优选 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 的3个为烃氧基。

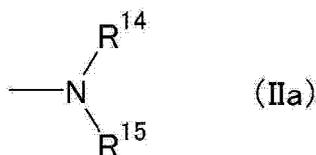
[0101] 式(II)的n表示1~10的整数。从均衡提高低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性的观点考虑,优选3以上,从提高经济性的观点考虑,优选4以下。特别优选3。

[0102] 式(II)的 A^1 为具有氮原子的官能团,可列举氨基、异氰基、氰基、吡啶基、哌啶基、吡嗪基、吗啉代基等。

[0103] 作为 A^1 优选下式(IIa)表示的基团。

[0104] [化15]

[0105]



[0106] [式中, R^{14} 及 R^{15} 各自独立地表示可以含有选自氮原子、氧原子及硅原子组成的原子群中的至少1种原子的碳原子数为1~6的基团, R^{14} 及 R^{15} 可以成键与氮原子一起形成环结构, R^{14} 及 R^{15} 也可以是和氮以双键成键的同一基团。]

[0107] 作为式(IIa)的 R^{14} 及 R^{15} ,可列举碳原子数1~6的烃基,碳原子数1~6的取代烃基,取代甲硅烷基等。

[0108] 作为 R^{14} 及 R^{15} 的烃基,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基、正己基等烷基;环己基等环烷基;苯基等。

[0109] 作为 R^{14} 及 R^{15} 的取代烃基,可举例含有选自由具有氮原子的基团、具有氧原子的基团及具有硅原子的基团形成基团群组中至少1种的基团作为取代基的取代烃基。将具有氮原子的基团作为取代基的基团,可列举二甲基氨基乙基、二乙基氨基乙基等二烷基氨基烷基,将具有氧原子的基团作为取代基的基团,可列举甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基等烷氧基烷基;环氧基,四氢呋喃基等烯化氧基;缩水甘油基,四氢糠基等烯化氧基烷基,将具有硅原子的基团作为取代基的基团,可列举三甲基甲硅烷基甲基等三烷基甲硅烷基烷基等。

[0110] 另外,本说明书中,烯化氧基表示环状醚化合物的环中除去氢原子后的1价基团。而且,烯化氧基烷基表示烷基的1个以上的氢原子被烯化氧基取代后的基团。

[0111] 作为 R^{14} 及 R^{15} 的取代甲硅烷基,可列举三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基

二甲基甲硅烷基等三烷基甲硅烷基；三甲氧基甲硅烷基等三烷氧基甲硅烷基等。

[0112] 作为 R^{14} 及 R^{15} 成键而成的基团，可列举含有选自氮原子、氧原子及硅原子形成的原子群中至少 1 种原子的碳原子数为 2 ~ 12 的 2 价基团。例如，可列举三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基等亚烷基；氧联二亚乙基、氧联二亚丙基等氧联二亚烷基；用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 表示的基团，用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ 表示的基团等含氮基团等。

[0113] 作为 R^{14} 及 R^{15} 成键而成的基团，优选含氮基团，更优选用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 表示的基团，用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ 表示的基团。

[0114] 作为 R^{14} 及 R^{15} 的与氮以双键成键的同一基团，可列举可以含有选自氮原子、氧原子及硅原子形成的原子群中至少 1 种原子的碳原子数为 2 ~ 12 的 2 价基团。例如，可列举亚乙基、1- 甲基亚丙基、1,3- 二甲基亚丁基、1- 甲基亚乙基、4-N, N- 二甲基氨基亚苈基等。

[0115] 作为 R^{14} 及 R^{15} 的烃基，优选烷基，更优选碳原子数 1 ~ 4 的烷基，进一步优选甲基、乙基、正丙基、正丁基，特别优选甲基、乙基。作为 R^{14} 及 R^{15} 的取代烃基，优选烷氧基烷基、烯化氧基、烯化氧基烷基。作为 R^{14} 及 R^{15} 的取代甲硅烷基，优选三烷基甲硅烷基、三烷氧基甲硅烷基，更优选三烷基甲硅烷基，进一步优选三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基。

[0116] 作为 R^{14} 及 R^{15} ，优选 R^{14} 及 R^{15} 成键而成的含氮基团、烷基、烷氧基烷基、烯化氧基、烯化氧基烷基、取代甲硅烷基，更优选烷基、烯化氧基、烯化氧基烷基、三烷基甲硅烷基。

[0117] 作为 (IIa) 表示的基团，可列举非环状氨基、环状氨基。

[0118] 作为该非环状氨基，可列举二甲基氨基、二乙基氨基、二(正丙基)氨基、二(异丙基)氨基、二(正丁基)氨基、二(仲丁基)氨基、二(叔丁基)氨基、二(新戊基)氨基、乙基甲基氨基等二烷基氨基；二(甲氧基甲基)氨基、二(甲氧基乙基)氨基、二(乙氧基甲基)氨基、二(乙氧基乙基)氨基等二(烷氧基烷基)氨基；二(三甲基甲硅烷基)氨基、二(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基等二(三烷基甲硅烷基)氨基等。此外，可列举二(环氧基)氨基、二(四氢呋喃基)氨基等二(烯化氧基)氨基；二(缩水甘油)氨基、二(四氢糠基)氨基等二(烯化氧基烷基)氨基。进一步地，还可列举亚乙基氨基、1- 甲基亚丙基氨基、1,3- 二甲基亚丁基氨基、1- 甲基亚乙基氨基、4-N, N- 二甲基氨基亚苈基氨基等。

[0119] 另外，本说明书中，二(烯化氧基)氨基表示与氮原子成键的 2 个氢原子被 2 个烯化氧基取代后的氨基，二(烯化氧基烷基)氨基表示与氮原子成键的 2 个氢原子被 2 个烯化氧基烷基取代后的氨基。

[0120] 作为该环状氨基，可列举 1- 吡咯烷基、1- 哌啶子基、1- 六亚甲基亚氨基、1- 七亚甲基亚氨基、1- 八亚甲基亚氨基、1- 十亚甲基亚氨基、1- 十二亚甲基亚氨基等 1- 多亚甲基亚氨基。此外作为环状氨基还可列举 1- 咪唑基、4,5- 二氢 -1- 咪唑基、1- 咪唑烷基、1- 哌嗪基、吗啉代基等。

[0121] 作为式 (IIa) 表示的基团，从低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、化混炼加工性、化合物的长期稳定性及入手容易性考虑，优选非环状氨基，更优选二烷基氨基，二(烯化氧基)氨基，二(烯化氧基烷基)氨基，二(三烷基甲硅烷基)氨基。

[0122] 作为式 (II) 表示的化合物，可列举式 (IIa) 为二烷基氨基、二(烷氧基烷基)氨基、二(烯化氧基)氨基、二(烯化氧基烷基)氨基、三烷基甲硅烷基等非环状氨基的化合物。

[0123] 作为式 (IIa) 为二烷基氨基的化合物，可列举

[0124] [3- (二甲基氨基) 丙基] 三甲氧基硅烷、

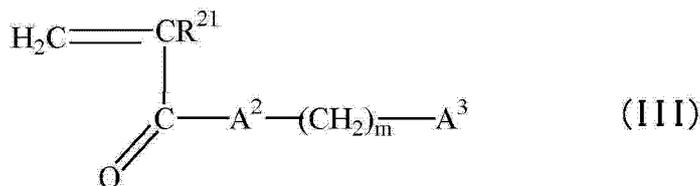
- [0125] [3- (二乙基氨基) 丙基] 三甲氧基硅烷、
- [0126] [3- (乙基甲基氨基) 丙基] 三甲氧基硅烷、
- [0127] [3- (二甲基氨基) 丙基] 三乙氧基硅烷、
- [0128] [3- (二乙基氨基) 丙基] 三乙氧基硅烷、
- [0129] [3- (乙基甲基氨基) 丙基] 三乙氧基硅烷等
- [0130] [3- (二烷基氨基) 丙基] 三烷氧基硅烷；
- [0131] [3- (二甲基氨基) 丙基] 甲基二甲氧基硅烷、
- [0132] [3- (二乙基氨基) 丙基] 甲基二甲氧基硅烷、
- [0133] [3- (乙基甲基氨基) 丙基] 甲基二甲氧基硅烷、
- [0134] [3- (二甲基氨基) 丙基] 乙基二甲氧基硅烷、
- [0135] [3- (二乙基氨基) 丙基] 乙基二甲氧基硅烷、
- [0136] [3- (乙基甲基氨基) 丙基] 乙基二甲氧基硅烷、
- [0137] [3- (二甲基氨基) 丙基] 甲基二乙氧基硅烷、
- [0138] [3- (二乙基氨基) 丙基] 甲基二乙氧基硅烷、
- [0139] [3- (乙基甲基氨基) 丙基] 甲基二乙氧基硅烷、
- [0140] [3- (二甲基氨基) 丙基] 乙基二乙氧基硅烷、
- [0141] [3- (二乙基氨基) 丙基] 乙基二乙氧基硅烷、
- [0142] [3- (乙基甲基氨基) 丙基] 乙基二乙氧基硅烷等
- [0143] [3- (二烷基氨基) 丙基] 烷基二烷氧基硅烷；
- [0144] [3- (二甲基氨基) 丙基] 二甲基甲氧基硅烷、
- [0145] [3- (二乙基氨基) 丙基] 二甲基甲氧基硅烷、
- [0146] [3- (二甲基氨基) 丙基] 二乙基甲氧基硅烷、
- [0147] [3- (二乙基氨基) 丙基] 二乙基甲氧基硅烷、
- [0148] [3- (二甲基氨基) 丙基] 二甲基乙氧基硅烷、
- [0149] [3- (二乙基氨基) 丙基] 二甲基乙氧基硅烷、
- [0150] [3- (二甲基氨基) 丙基] 二乙基乙氧基硅烷、
- [0151] [3- (二乙基氨基) 丙基] 二乙基乙氧基硅烷等
- [0152] [3- (二烷基氨基) 丙基] 二烷基烷氧基硅烷。
- [0153] 作为式 (IIa) 为二(烷氧基烷基) 氨基的化合物, 可列举
- [0154] {3- [二(甲氧基甲基) 氨基] 丙基} 三甲氧基硅烷、
- [0155] {3- [二(乙氧基甲基) 氨基] 丙基} 三甲氧基硅烷、
- [0156] {3- [二(甲氧基乙基) 氨基] 丙基} 三甲氧基硅烷、
- [0157] {3- [二(乙氧基乙基) 氨基] 丙基} 三甲氧基硅烷、
- [0158] {3- [二(甲氧基甲基) 氨基] 丙基} 三乙氧基硅烷、
- [0159] {3- [二(乙氧基甲基) 氨基] 丙基} 三乙氧基硅烷、
- [0160] {3- [二(甲氧基乙基) 氨基] 丙基} 三乙氧基硅烷、
- [0161] {3- [二(乙氧基乙基) 氨基] 丙基} 三乙氧基硅烷等
- [0162] {3- [二(烷氧基烷基) 氨基] 丙基} 三烷氧基硅烷；
- [0163] {3- [二(甲氧基甲基) 氨基] 丙基} 甲基二甲氧基硅烷、

- [0164] {3- [二(乙氧基甲基)氨基]丙基}甲基二甲氧基硅烷、
[0165] {3- [二(甲氧基乙基)氨基]丙基}甲基二甲氧基硅烷、
[0166] {3- [二(乙氧基乙基)氨基]丙基}甲基二甲氧基硅烷、
[0167] {3- [二(甲氧基甲基)氨基]丙基}乙基二甲氧基硅烷、
[0168] {3- [二(乙氧基甲基)氨基]丙基}乙基二甲氧基硅烷、
[0169] {3- [二(甲氧基乙基)氨基]丙基}乙基二甲氧基硅烷、
[0170] {3- [二(乙氧基乙基)氨基]丙基}乙基二甲氧基硅烷、
[0171] {3- [二(甲氧基甲基)氨基]丙基}甲基二乙氧基硅烷、
[0172] {3- [二(乙氧基甲基)氨基]丙基}甲基二乙氧基硅烷、
[0173] {3- [二(甲氧基乙基)氨基]丙基}甲基二乙氧基硅烷、
[0174] {3- [二(乙氧基乙基)氨基]丙基}甲基二乙氧基硅烷、
[0175] {3- [二(甲氧基甲基)氨基]丙基}乙基二乙氧基硅烷、
[0176] {3- [二(乙氧基甲基)氨基]丙基}乙基二乙氧基硅烷、
[0177] {3- [二(甲氧基乙基)氨基]丙基}乙基二乙氧基硅烷、
[0178] {3- [二(乙氧基乙基)氨基]丙基}乙基二乙氧基硅烷等
[0179] {3- [二(烷氧基烷基)氨基]丙基}烷基二烷氧基硅烷；
[0180] {3- [二(甲氧基甲基)氨基]丙基}二甲基甲氧基硅烷、
[0181] {3- [二(乙氧基甲基)氨基]丙基}二甲基甲氧基硅烷、
[0182] {3- [二(甲氧基乙基)氨基]丙基}二甲基甲氧基硅烷、
[0183] {3- [二(乙氧基乙基)氨基]丙基}二甲基甲氧基硅烷、
[0184] {3- [二(甲氧基甲基)氨基]丙基}二乙基甲氧基硅烷、
[0185] {3- [二(乙氧基甲基)氨基]丙基}二乙基甲氧基硅烷、
[0186] {3- [二(甲氧基乙基)氨基]丙基}二乙基甲氧基硅烷、
[0187] {3- [二(乙氧基乙基)氨基]丙基}二乙基甲氧基硅烷、
[0188] {3- [二(甲氧基甲基)氨基]丙基}二甲基乙氧基硅烷、
[0189] {3- [二(乙氧基甲基)氨基]丙基}二甲基乙氧基硅烷、
[0190] {3- [二(甲氧基乙基)氨基]丙基}二甲基乙氧基硅烷、
[0191] {3- [二(乙氧基乙基)氨基]丙基}二甲基乙氧基硅烷、
[0192] {3- [二(甲氧基甲基)氨基]丙基}二乙基乙氧基硅烷、
[0193] {3- [二(乙氧基甲基)氨基]丙基}二乙基乙氧基硅烷、
[0194] {3- [二(甲氧基乙基)氨基]丙基}二乙基乙氧基硅烷、
[0195] {3- [二(乙氧基乙基)氨基]丙基}二乙基乙氧基硅烷等
[0196] {3- [二(烷氧基烷基)氨基]丙基}二烷基烷氧基硅烷。
[0197] 作为式(IIa)为二(烯化氧基)氨基的化合物,可列举
[0198] {3- [二(环氧基)氨基]丙基}三甲氧基硅烷、
[0199] {3- [二(环氧基)氨基]丙基}三乙氧基硅烷、
[0200] {3- [二(环氧基)氨基]丙基}甲基二甲氧基硅烷、
[0201] {3- [二(环氧基)氨基]丙基}乙基二甲氧基硅烷、
[0202] {3- [二(环氧基)氨基]丙基}甲基二乙氧基硅烷、

- [0203] {3- [二(环氧基)氨基]丙基}乙基二乙氧基硅烷、
[0204] {3- [二(环氧基)氨基]丙基}二甲基甲氧基硅烷、
[0205] {3- [二(环氧基)氨基]丙基}二乙基甲氧基硅烷、
[0206] {3- [二(环氧基)氨基]丙基}二甲基乙氧基硅烷、
[0207] {3- [二(环氧基)氨基]丙基}二乙基乙氧基硅烷等
[0208] 式(IIa)为二(环氧基)氨基的化合物；
[0209] {3- [二(四氢呋喃基)氨基]丙基}三甲氧基硅烷、
[0210] {3- [二(四氢呋喃基)氨基]丙基}三乙氧基硅烷、
[0211] {3- [二(四氢呋喃基)氨基]丙基}甲基二甲氧基硅烷、
[0212] {3- [二(四氢呋喃基)氨基]丙基}乙基二甲氧基硅烷、
[0213] {3- [二(四氢呋喃基)氨基]丙基}甲基二乙氧基硅烷、
[0214] {3- [二(四氢呋喃基)氨基]丙基}乙基二乙氧基硅烷、
[0215] {3- [二(四氢呋喃基)氨基]丙基}二甲基甲氧基硅烷、
[0216] {3- [二(四氢呋喃基)氨基]丙基}二乙基甲氧基硅烷、
[0217] {3- [二(四氢呋喃基)氨基]丙基}二甲基乙氧基硅烷、
[0218] {3- [二(四氢呋喃基)氨基]丙基}二乙基乙氧基硅烷等
[0219] 式(IIa)为二(四氢呋喃基)氨基的化合物。
[0220] 作为式(IIa)为二(烯化氧基烷基)氨基的化合物,可列举
[0221] {3- [二(缩水甘油)氨基]丙基}三甲氧基硅烷、
[0222] {3- [二(缩水甘油)氨基]丙基}三乙氧基硅烷、
[0223] {3- [二(缩水甘油)氨基]丙基}甲基二甲氧基硅烷、
[0224] {3- [二(缩水甘油)氨基]丙基}乙基二甲氧基硅烷、
[0225] {3- [二(缩水甘油)氨基]丙基}甲基二乙氧基硅烷、
[0226] {3- [二(缩水甘油)氨基]丙基}乙基二乙氧基硅烷、
[0227] {3- [二(缩水甘油)氨基]丙基}二甲基甲氧基硅烷、
[0228] {3- [二(缩水甘油)氨基]丙基}二乙基甲氧基硅烷、
[0229] {3- [二(缩水甘油)氨基]丙基}二甲基乙氧基硅烷、
[0230] {3- [二(缩水甘油)氨基]丙基}二乙基乙氧基硅烷等
[0231] 式(IIa)为二(缩水甘油)氨基的化合物；
[0232] {3- [二(四氢糠基)氨基]丙基}三甲氧基硅烷、
[0233] {3- [二(四氢糠基)氨基]丙基}三乙氧基硅烷、
[0234] {3- [二(四氢糠基)氨基]丙基}甲基二甲氧基硅烷、
[0235] {3- [二(四氢糠基)氨基]丙基}乙基二甲氧基硅烷、
[0236] {3- [二(四氢糠基)氨基]丙基}甲基二乙氧基硅烷、
[0237] {3- [二(四氢糠基)氨基]丙基}乙基二乙氧基硅烷、
[0238] {3- [二(四氢糠基)氨基]丙基}二甲基甲氧基硅烷、
[0239] {3- [二(四氢糠基)氨基]丙基}二乙基甲氧基硅烷、
[0240] {3- [二(四氢糠基)氨基]丙基}二甲基乙氧基硅烷、
[0241] {3- [二(四氢糠基)氨基]丙基}二乙基乙氧基硅烷等

- [0242] 式(IIa)为二(四氢糠基)氨基的化合物。
- [0243] 作为式(IIa)为三烷基甲硅烷基的化合物,可列举
- [0244] {3-[二(三甲基甲硅烷基)氨基]丙基}三甲氧基硅烷、
- [0245] {3-[二(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基]丙基}三甲氧基硅烷、
- [0246] {3-[二(三甲基甲硅烷基)氨基]丙基}三乙氧基硅烷、
- [0247] {3-[二(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基]丙基}三乙氧基硅烷等
- [0248] {3-[二(三烷基甲硅烷基)氨基]丙基}三烷氧基硅烷;
- [0249] {3-[二(三甲基甲硅烷基)氨基]丙基}甲基二甲氧基硅烷、
- [0250] {3-[二(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基]丙基}甲基二甲氧基硅烷、
- [0251] {3-[二(三甲基甲硅烷基)氨基]丙基}甲基二乙氧基硅烷、
- [0252] {3-[二(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基]丙基}甲基二乙氧基硅烷等
- [0253] {3-[二(三烷基甲硅烷基)氨基]丙基}烷基二烷氧基硅烷;
- [0254] {3-[二(三甲基甲硅烷基)氨基]丙基}二甲基甲氧基硅烷、
- [0255] {3-[二(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基]丙基}二甲基甲氧基硅烷、
- [0256] {3-[二(三甲基甲硅烷基)氨基]丙基}二甲基乙氧基硅烷、
- [0257] {3-[二(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基]丙基}二甲基乙氧基硅烷等
- [0258] {3-[二(三烷基甲硅烷基)氨基]丙基}二烷基烷氧基硅烷。
- [0259] 其中,优选[3-(二烷基氨基)丙基]三烷氧基硅烷,
- [0260] 更优选[3-(二甲基氨基)丙基]三甲氧基硅烷、
- [0261] [3-(二乙基氨基)丙基]三甲氧基硅烷、
- [0262] [3-(二甲基氨基)丙基]三乙氧基硅烷、
- [0263] [3-(二乙基氨基)丙基]三乙氧基硅烷。
- [0264] 而且,作为式(II)表示的化合物,可列举式(IIa)为1-哌啶子基、1-六亚甲基亚氨基、1-咪唑基、4,5-二氢-1-咪唑基、1-哌嗪基、吗啉代基等环状氨基的化合物。
- [0265] 作为式(IIa)为1-哌啶子基的化合物,可列举3-(1-哌啶子基)丙基三甲氧基硅烷、3-(1-哌啶子基)丙基三乙氧基硅烷、3-(1-哌啶子基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(1-哌啶子基)丙基乙基二甲氧基硅烷、3-(1-哌啶子基)丙基甲基二乙氧基硅烷、3-(1-哌啶子基)丙基乙基二乙氧基硅烷等。
- [0266] 作为式(IIa)为1-六亚甲基亚氨基的化合物,可列举
- [0267] 3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基三甲氧基硅烷、
- [0268] 3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基三乙氧基硅烷、
- [0269] 3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷、
- [0270] 3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基乙基二甲氧基硅烷、
- [0271] 3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基甲基二乙氧基硅烷、
- [0272] 3-(1-六亚甲基亚氨基)丙基乙基二乙氧基硅烷等。
- [0273] 作为式(IIa)为1-咪唑基的化合物,可列举
- [0274] N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)咪唑、
- [0275] N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)咪唑等。
- [0276] 作为式(IIa)为4,5-二氢-1-咪唑基的化合物,可列举

- [0277] N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑、
 [0278] N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑等。
 [0279] 作为式(IIa)为1-哌嗪基的化合物,可列举
 [0280] 3-(1-哌嗪基)丙基三甲氧基硅烷、
 [0281] 3-(1-哌嗪基)丙基三乙氧基硅烷、
 [0282] 3-(1-哌嗪基)丙基甲基二甲氧基硅烷、
 [0283] 3-(1-哌嗪基)丙基乙基二甲氧基硅烷、
 [0284] 3-(1-哌嗪基)丙基甲基二乙氧基硅烷、
 [0285] 3-(1-哌嗪基)丙基乙基二乙氧基硅烷等。
 [0286] 作为式(IIa)为吗啉代基的化合物,可列举
 [0287] 3-吗啉代基丙基三甲氧基硅烷、
 [0288] 3-吗啉代基丙基三乙氧基硅烷、
 [0289] 3-吗啉代基丙基甲基二甲氧基硅烷、
 [0290] 3-吗啉代基丙基乙基二甲氧基硅烷、
 [0291] 3-吗啉代基丙基甲基二乙氧基硅烷、
 [0292] 3-吗啉代基丙基乙基二乙氧基硅烷等。
 [0293] 其中,优选式(IIa)为1-咪唑基的化合物,式(IIa)为4,5-二氢-1-咪唑基的化合物,更优选N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)咪唑、
 [0294] N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)咪唑、
 [0295] N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑、
 [0296] N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑。
 [0297] 以下,对下式(III)表示的化合物(改性剂2)进行说明。
 [0298] [化16]
 [0299]



[0300] [式中,m表示1~10的整数,R²¹表示氢原子、碳原子数1~6的烃基或碳原子数1~6的取代烃基,A²表示氧原子或-NR²²-基(R²²表示氢原子或碳原子数1~10的烃基),A³表示具有氮原子及/或氧原子的官能团。]

[0301] m表示1~10的整数。从均衡提高低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性的观点考虑,优选2以上,从提高制造时的经济性的观点考虑,更优选4以下。进一步优选3。

[0302] 式(III)的R²¹表示氢原子,碳原子数1~6的烃基或碳原子数1~6的取代烃基。

[0303] 作为R²¹的烃基,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等烷基。

[0304] 作为R²¹的取代烃基,可举例含有选自由具有氮原子的基团、具有氧原子的基团及具有硅原子的基团形成基团群组中至少1种的基团作为取代基的取代烃基。将具有氮原子的基团作为取代基的基团,可列举二甲基氨基乙基、二乙基氨基乙基等二烷基氨基烷基,将

具有氧原子基团作为取代基的基团,可列举甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基等烷氧基烷基,将具有硅原子基团作为取代基的基团,可列举三甲基甲硅烷基甲基等三烷基甲硅烷基烷基;叔丁基二甲基硅氧基甲基等三烷基硅氧基烷基;三甲氧基甲硅烷基丙基等三烷氧基甲硅烷基烷基等。

[0305] 作为 R^{21} 的烃基,优选烷基,更优选碳原子数 1~4 的烷基,进一步优选甲基、乙基,特别优选甲基。而作为 R^{21} 的取代烃基,优选烷氧基烷基,更优选碳原子数 1~4 的烷氧基烷基,进一步优选甲氧基甲基、乙氧基乙基,特别优选甲氧基甲基。

[0306] 作为 R^{21} ,从均衡提高低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性的观点及经济性考虑,优选氢原子、烷基、烷氧基烷基,更优选氢原子、碳原子数 1~4 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基烷基,进一步优选氢原子、甲基、甲氧基甲基,特别优选氢原子、甲基。

[0307] 式(III)的 A^2 表示氧原子或 $-NR^{22}-$ 基, R^{22} 表示氢原子或碳原子数 1~10 的烃基。

[0308] 作为 R^{22} 的烃基,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等烷基;苯基、甲苯基、乙苯基、萘基等芳基;苯甲基等芳烷基。

[0309] 作为 R^{22} 的烃基,优选烷基,更优选碳原子数 1~4 的烷基,进一步优选甲基、乙基。

[0310] 作为 R^{22} ,优选氢原子、烷基,更优选氢原子、碳原子数 1~4 的烷基,进一步优选氢原子、甲基、乙基,特别优选氢原子、甲基。

[0311] 式(III)的 A^3 表示具有氮原子及/或氧原子的官能团。

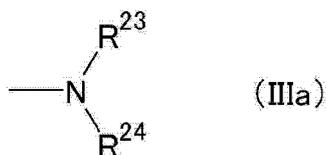
[0312] 作为具有氮原子的官能团,可列举氨基、异氰基、氰基、吡啶基、哌啶基、哌嗪基、吗啉代基等。

[0313] 作为具有氧原子的官能团,可列举甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等烷氧基;甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基等烷氧基烷基;甲氧基苯基、乙氧基苯基等烷氧基芳基;环氧基、四氢呋喃基等烯化氧基。此外,还可列举三甲基甲硅烷氧基、三乙基甲硅烷氧基、叔丁基二甲基甲硅烷氧基等三烷基甲硅烷氧基。此外,还可举例羟基。

[0314] 作为 A^3 ,优选下式(IIIa)表示的基团或羟基,更优选下式(IIIa)表示的基团。

[0315] [化 17]

[0316]



[0317] [式中, R^{23} 及 R^{24} 各自独立地表示可以含有选自氮原子、氧原子及硅原子组成的原子群中的至少 1 种原子的碳原子数为 1~6 的基团, R^{23} 及 R^{24} 也可以成键而与氮原子一起形成环结构, R^{23} 及 R^{24} 也可以是和氮以双键成键的同一基团。]

[0318] 作为式(IIIa)的 R^{23} 及 R^{24} ,可列举碳原子数 1~6 的烃基、碳原子数 1~6 的取代烃基、取代甲硅烷基等。

[0319] 作为 R^{23} 及 R^{24} 的烃基,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基、正己基等烷基;环己基等环烷基;苯基等。

[0320] 作为 R^{23} 及 R^{24} 的取代烃基,可列举含有选自由具有氮原子的基团、具有氧原子的基

团及具有硅原子的基团形成的基团群组中至少 1 种的基团作为取代基的取代烃基。将具有氮原子的基团作为取代基的基团,可列举二甲基氨基乙基、二乙基氨基乙基等二烷基氨基烷基,将具有氧原子的基团作为取代基的基团,可列举甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基等烷氧基烷基;环氧基,四氢呋喃基等烯化氧基;缩水甘油基,四氢糠基等烯化氧基烷基,将具有硅原子的基团作为取代基的基团,可列举三甲基甲硅烷基甲基等三烷基甲硅烷基烷基等。

[0321] 另外,本说明书中,烯化氧基表示环状醚化合物的环中除去氢原子的 1 价基团。而且,烯化氧基烷基表示烷基的 1 个以上的氢原子被烯化氧基取代后的基团。

[0322] 作为 R^{23} 及 R^{24} 的取代甲硅烷基,可列举三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基等三烷基甲硅烷基;三甲氧基甲硅烷基等三烷氧基甲硅烷基等。

[0323] 作为 R^{23} 及 R^{24} 成键而成的基团,可列举可以含有选自氮原子、氧原子及硅原子形成的原子群中至少 1 种原子的碳原子数为 2 ~ 12 的 2 价基团。例如,可列举三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基等亚烷基;氧联二亚乙基、氧联二亚丙基等氧联二亚烷基;用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 表示的基团,用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ 表示的基团等含氮基团等。

[0324] 作为 R^{23} 及 R^{24} 成键而成的基团,优选含氮基团,更优选用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 表示的基团,用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ 表示的基团。

[0325] 作为 R^{23} 及 R^{24} 的与氮以双键成键的同一基团,可列举可以含有选自氮原子、氧原子及硅原子形成的原子群中至少 1 种原子的碳原子数为 2 ~ 12 的 2 价基团。例如,可列举亚乙基、1- 甲基亚丙基、1,3- 二甲基亚丁基、1- 甲基亚乙基、4-N, N- 二甲基氨基亚苄基等。

[0326] 作为 R^{23} 及 R^{24} 的烃基,优选烷基,更优选碳原子数 1 ~ 4 的烷基,进一步优选甲基、乙基、正丙基、正丁基,特别优选甲基、乙基。作为 R^{23} 及 R^{24} 的取代烃基,优选烷氧基烷基、烯化氧基、烯化氧基烷基。作为 R^{23} 及 R^{24} 的取代甲硅烷基,优选三烷基甲硅烷基、三烷氧基甲硅烷基,更优选三烷基甲硅烷基,进一步优选三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基。

[0327] 作为 R^{23} 及 R^{24} , 优选 R^{23} 及 R^{24} 成键而成的含氮基团、烷基、烷氧基烷基、烯化氧基、烯化氧基烷基、取代甲硅烷基,更优选烷基、烯化氧基、烯化氧基烷基、三烷基甲硅烷基。

[0328] 作为 (IIIa) 表示的基团,可列举非环状氨基、环状氨基。

[0329] 作为该非环状氨基,可列举二甲基氨基、二乙基氨基、二(正丙基)氨基、二(异丙基)氨基、二(正丁基)氨基、二(仲丁基)氨基、二(叔丁基)氨基、二(新戊基)氨基、乙基甲基氨基等二烷基氨基;二(甲氧基甲基)氨基、二(甲氧基乙基)氨基、二(乙氧基甲基)氨基、二(乙氧基乙基)氨基等二(烷氧基烷基)氨基;二(三甲基甲硅烷基)氨基、二(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基等二(三烷基甲硅烷基)氨基等。此外,可列举二(环氧基)氨基、二(四氢呋喃基)氨基等二(烯化氧基)氨基;二(缩水甘油)氨基、二(四氢糠基)氨基等二(烯化氧基烷基)氨基。进一步地,还可列举亚乙基氨基、1- 甲基亚丙基氨基、1,3- 二甲基亚丁基氨基、1- 甲基亚乙基氨基、4-N, N- 二甲基氨基亚苄基氨基等。

[0330] 另外,本说明书中,二(烯化氧基)氨基表示与氮原子成键的 2 个氢原子被 2 个烯化氧基取代后的氨基,二(烯化氧基烷基)氨基表示与氮原子成键的 2 个氢原子被 2 个烯化氧基烷基取代后的氨基。

[0331] 作为该环状氨基,可列举 1- 吡咯烷基、1- 哌啶子基、1- 六亚甲基亚氨基、1- 七亚甲基亚氨基、1- 八亚甲基亚氨基、1- 十亚甲基亚氨基、1- 十二亚甲基亚氨基等 1- 多亚甲基亚

氨基。此外作为环状氨基还可列举 1-咪唑基、4,5-二氢-1-咪唑基、1-咪唑烷基、1-哌嗪基、吗啉代基等。

[0332] 作为式(IIIa)表示的基团,从低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、化合物的长期稳定性及入手容易性考虑,优选非环状氨基,更优选二烷基氨基,二(烯化氧基)氨基,二(烯化氧基烷基)氨基,二(三烷基甲硅烷基)氨基。

[0333] 式(III)表示的化合物,作为 A^2 为仲氨基的化合物,可列举丙烯酰胺化合物、甲基丙烯酰胺化合物等。

[0334] 作为 A^3 是含有氮原子的基团的丙烯酰胺化合物,可列举

[0335] N-(2-二甲基氨基乙基)丙烯酰胺、

[0336] N-(2-二乙基氨基乙基)丙烯酰胺、

[0337] N-(3-二甲基氨基丙基)丙烯酰胺、

[0338] N-(3-二乙基氨基丙基)丙烯酰胺、

[0339] N-(4-二甲基氨基丁基)丙烯酰胺、

[0340] N-(4-二乙基氨基丁基)丙烯酰胺、

[0341] N-(3-吗啉代基丙基)丙烯酰胺、

[0342] N-(3-氰基丙基)丙烯酰胺等。

[0343] 作为 A^3 是含有氮原子的基团的甲基丙烯酰胺化合物,可列举

[0344] N-(2-二甲基氨基乙基)甲基丙烯酰胺、

[0345] N-(2-二乙基氨基乙基)甲基丙烯酰胺、

[0346] N-(3-二甲基氨基丙基)甲基丙烯酰胺、

[0347] N-(3-二乙基氨基丙基)甲基丙烯酰胺、

[0348] N-(4-二甲基氨基丁基)甲基丙烯酰胺、

[0349] N-(4-二乙基氨基丁基)甲基丙烯酰胺、

[0350] N-(3-吗啉代基丙基)甲基丙烯酰胺、

[0351] N-(3-氰基丙基)甲基丙烯酰胺等。

[0352] 作为 A^3 是含有氧原子的基团的丙烯酰胺化合物,可列举

[0353] N-(3-甲氧基丙基)丙烯酰胺、

[0354] N-(3-乙氧基丙基)丙烯酰胺、

[0355] N-(丙氧基甲基)丙烯酰胺、

[0356] N-(丁氧基甲基)丙烯酰胺、

[0357] N-缩水甘油丙烯酰胺、

[0358] N-四氢糠基丙烯酰胺等。

[0359] 作为 A^3 是含有氧原子的基团的甲基丙烯酰胺化合物,可列举

[0360] N-(3-甲氧基丙基)甲基丙烯酰胺、

[0361] N-(3-乙氧基丙基)甲基丙烯酰胺、

[0362] N-(丙氧基甲基)甲基丙烯酰胺、

[0363] N-(丁氧基甲基)甲基丙烯酰胺、

[0364] N-缩水甘油甲基丙烯酰胺、

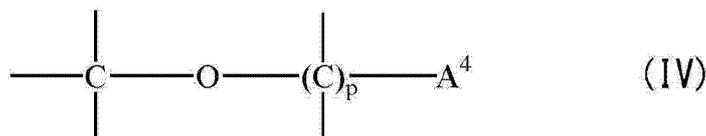
[0365] N-四氢糠基甲基丙烯酰胺等。

- [0366] 作为 A³ 是含有氮原子及氧原子的基团的丙烯酰胺化合物,可列举
- [0367] N-(3-二(缩水甘油)氨基丙基)丙烯酰胺、
- [0368] N-(3-二(四氢糠基)氨基丙基)丙烯酰胺等。
- [0369] 作为 A³ 是含有氮原子及氧原子的基团的甲基丙烯酰胺化合物,可列举
- [0370] N-(3-二(缩水甘油)氨基丙基)甲基丙烯酰胺、
- [0371] N-(3-二(四氢糠基)氨基丙基)甲基丙烯酰胺等。
- [0372] 而且,式(III)表示的化合物,作为 A³ 是氧原子的化合物,可列举丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物等。
- [0373] 作为 A³ 是含有氮原子的基团的丙烯酸酯化合物,可列举
- [0374] 丙烯酸-2-二甲基氨基乙酯、
- [0375] 丙烯酸-2-二乙基氨基乙酯、
- [0376] 丙烯酸-3-二甲基氨基丙酯、
- [0377] 丙烯酸-3-二乙基氨基丙酯、
- [0378] 丙烯酸-4-二甲基氨基丁酯、
- [0379] 丙烯酸-4-二乙基氨基丁酯等。
- [0380] 作为 A³ 是含有氮原子的基团的甲基丙烯酸酯化合物,可列举
- [0381] 甲基丙烯酸-2-二甲基氨基乙酯、
- [0382] 甲基丙烯酸-2-二乙基氨基乙酯、
- [0383] 甲基丙烯酸-3-二甲基氨基丙酯、
- [0384] 甲基丙烯酸-3-二乙基氨基丙酯、
- [0385] 甲基丙烯酸-4-二甲基氨基丁酯、
- [0386] 甲基丙烯酸-4-二乙基氨基丁酯等。
- [0387] 作为 A³ 是含有氧原子的基团的丙烯酸酯化合物,可列举
- [0388] 丙烯酸-2-乙氧基乙酯、
- [0389] 丙烯酸-2-丙氧基乙酯、
- [0390] 丙烯酸-2-丁氧基乙酯、
- [0391] 丙烯酸-3-甲氧基丙酯、
- [0392] 丙烯酸-3-乙氧基丙酯、
- [0393] 丙烯酸缩水甘油酯、
- [0394] 丙烯酸四氢糠基酯等。
- [0395] 作为 A³ 是含有氧原子的基团的甲基丙烯酸酯化合物,可列举
- [0396] 甲基丙烯酸-2-乙氧基乙酯、
- [0397] 甲基丙烯酸-2-丙氧基乙酯、
- [0398] 甲基丙烯酸-2-丁氧基乙酯、
- [0399] 甲基丙烯酸-3-甲氧基丙酯、
- [0400] 甲基丙烯酸-3-乙氧基丙酯、
- [0401] 甲基丙烯酸缩水甘油酯、
- [0402] 甲基丙烯酸四氢糠基酯等。
- [0403] 作为 A³ 是含有氮原子及氧原子的基团的丙烯酸酯化合物,可列举

- [0404] 丙烯酸-3-二(缩水甘油)氨基丙酯、
 [0405] 丙烯酸-3-二(四氢糠基)氨基丙酯等。
 [0406] 作为 A^3 是含有氮原子及氧原子的基团的甲基丙烯酸酯化合物,可列举丙烯酸-3-二(缩水甘油)氨基丙基甲酯,甲基丙烯酸 3-二(四氢糠基)氨基丙酯等。
 [0407] 作为式(III)表示的化合物,从均衡提高低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性的观点考虑,优选 A^3 为式(IIIa)表示的基团的化合物,更优选 A^2 为氨基, A^3 为式(IIIa)表示的基团的化合物,进一步优选 A^2 为仲氨基(-NH-), A^3 为式(IIIa)表示的基团的化合物。
 [0408] 作为 A^2 为仲氨基, A^3 为式(IIIa)表示的基团的化合物,
 [0409] 优选 N-(3-二烷基氨基丙基)丙烯酰胺, N-(3-二烷基氨基丙基)甲基丙烯酰胺,
 [0410] 更优选 N-(3-二甲基氨基丙基)丙烯酰胺、
 [0411] N-(3-二乙基氨基丙基)丙烯酰胺、
 [0412] N-(3-二甲基氨基丙基)甲基丙烯酰胺、
 [0413] N-(3-二乙基氨基丙基)甲基丙烯酰胺。
 [0414] 以下,对含有下式(IV)表示的基团的化合物(改性剂 3)进行说明。

[0415] [化 18]

[0416]



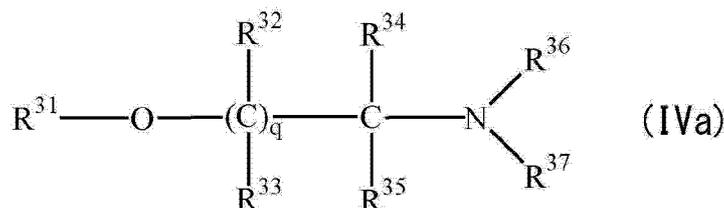
[0417] [式中, p 表示 1 ~ 11 的整数, A^4 表示具有氮原子的官能团。]

[0418] p 表示 1 ~ 11 的整数。从提高低油耗性的观点考虑,优选 1 以上,从提高制造时的经济性的观点考虑,优选 4 以下。 A^4 为具有氮原子的官能团,可列举氨基、异氰基、氰基、吡啶基、哌啶基、吡嗪基、吗啉代基等。

[0419] 作为具有式(IV)表示的基团的化合物,可列举下式(IVa)表示的化合物。

[0420] [化 19]

[0421]



[0422] [式中, q 表示 0 ~ 10 的整数, R^{31} 表示碳原子数 1 ~ 5 的烃基, R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 及 R^{35} 各自独立地表示氢原子,碳原子数 1 ~ 5 的烃基,碳原子数 1 ~ 5 的取代烃基或碳原子数 1 ~ 5 的烃氧基, R^{32} 及 R^{33} 为多个时,多个 R^{32} 及多个 R^{33} 各自可以相同或不同, R^{36} 及 R^{37} 各自独立地表示可以含有选自氮原子、氧原子及硅原子组成的原子群中至少 1 种原子的碳原子数 1 ~ 6 的基团, R^{36} 及 R^{37} 也可以成键与氮原子一起形成环结构, R^{36} 及 R^{37} 也可以是和氮以双键成键的同一基团。]

[0423] 式(IVa)的 q 表示 0 ~ 10 的整数。从提高经济性的观点考虑,优选 3 以下,更优选 0。

[0424] 式(IVa)的 R^{31} 表示碳原子数1~5的烃基。作为 R^{31} 的烃基,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等烷基。

[0425] 作为 R^{31} 的烃基,优选烷基,更优选碳原子数1~4的烷基,进一步优选甲基、乙基。

[0426] 式(IVa)的 $R^{32} \sim R^{35}$ 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~5的烃基、碳原子数1~5的取代烃基或碳原子数1~5的烷氧基, R^{32} 及 R^{33} 为多个时,多个 R^{32} 及多个 R^{33} 各自可以相同或不同。

[0427] 作为 $R^{32} \sim R^{35}$ 的烃基,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等烷基。

[0428] 作为 $R^{32} \sim R^{35}$ 的取代烃基,可举例含有选自自由具有氮原子的基团及具有氧原子的基团形成基团群组中至少1种的基团作为取代基的取代烃基。将具有氮原子的基团作为取代基的基团,可列举二甲基氨基乙基、二乙基氨基乙基等二烷基氨基烷基,将具有氧原子的基团作为取代基的基团,可列举甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基等烷氧基烷基等。

[0429] 而作为 $R^{32} \sim R^{35}$ 的烷氧基,可列举甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等烷氧基。

[0430] 作为 $R^{32} \sim R^{35}$ 的烃基,优选烷基,更优选碳原子数1~4的烷基,进一步优选甲基、乙基。

[0431] 作为 $R^{32} \sim R^{35}$ 的取代烃基,优选烷氧基烷基,更优选碳原子数1~4的烷氧基烷基,进一步优选甲氧基甲基、乙氧基乙基。

[0432] 作为 $R^{32} \sim R^{35}$ 的烷氧基,优选烷氧基,更优选碳原子数1~3的烷氧基,进一步优选甲氧基、乙氧基。

[0433] 从均衡提高低油耗性,湿抓地性能、耐磨性及混炼加工性的观点及经济性考虑,优选 $R^{34} \sim R^{35}$ 的其中一个为氢原子。更优选 $R^{34} \sim R^{35}$ 的其中一个为氢原子,另一个为烷基或烷氧基。进一步优选 $R^{34} \sim R^{35}$ 的其中一个为氢原子,另一个为烷氧基。特别优选,甲氧基、乙氧基。

[0434] 式(IVa)的 R^{36} 及 R^{37} 各自独立地表示可以含有选自自由氮原子、氧原子及硅原子组成的原子群组中的至少1种原子的碳原子数为1~6的基团, R^{36} 及 R^{37} 可以成键与氮原子一起形成环结构, R^{36} 及 R^{37} 也可以是和氮以双键成键的同一基团。

[0435] 作为式(IVa)的 R^{36} 及 R^{37} ,可列举碳原子数1~6的烃基、碳原子数1~6的取代烃基、取代甲硅烷基等。

[0436] 作为 R^{36} 及 R^{37} 的烃基,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基、正己基等烷基;环己基等环烷基;苯基等。

[0437] 作为 R^{36} 及 R^{37} 的取代烃基,可列举含有选自自由具有氮原子的基团、具有氧原子的基团及具有硅原子的基团形成的基团群组中至少1种的基团作为取代基的取代烃基。将具有氮原子的基团作为取代基的基团,可列举二甲基氨基乙基、二乙基氨基乙基等二烷基氨基烷基,将具有氧原子的基团作为取代基的基团,可列举甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基等烷氧基烷基;环氧基,四氢呋喃基等烯化氧基;缩水甘油基,四氢糠基等烯化氧基烷基,将具有硅原子的基团作为取代基的基团,可列举三甲基甲硅烷基甲基等三烷基甲硅烷基烷基等。

[0438] 另外,本说明书中,烯化氧基表示环状醚化合物的环中除去氢原子后的 1 价基团。而且,烯化氧基烷基表示烷基的 1 个以上的氢原子被烯化氧基取代后的基团。

[0439] 作为 R^{36} 及 R^{37} 的取代甲硅烷基,可列举三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基等三烷基甲硅烷基;三甲氧基甲硅烷基等三烷氧基甲硅烷基等。

[0440] 作为 R^{36} 及 R^{37} 成键而成的基团,可列举可以含有选自氮原子、氧原子及硅原子形成的原子群组中至少 1 种原子的碳原子数为 2 ~ 12 的 2 价基团。例如,可列举三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基等亚烷基;氧联二亚乙基、氧联二亚丙基等氧联二亚烷基;用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 表示的基团,用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ 表示的基团等含氮基团等。

[0441] 作为 R^{36} 及 R^{37} 成键而成的基团,优选含氮基团,更优选用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 表示的基团,用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ 表示的基团。

[0442] 作为 R^{36} 及 R^{37} 的与氮以双键成键的同一基团,可列举可以含有选自氮原子、氧原子及硅原子形成的原子群中至少 1 种原子的碳原子数为 2 ~ 12 的 2 价基团。例如,可列举亚乙基、1- 甲基亚丙基、1,3- 二甲基亚丁基、1- 甲基亚乙基、4-N, N- 二甲基氨基亚苄基等。

[0443] 作为 R^{36} 及 R^{37} 的烃基,优选烷基,更优选碳原子数 1 ~ 4 的烷基,进一步优选甲基、乙基、正丙基、正丁基,特别优选甲基、乙基。作为 R^{36} 及 R^{37} 的取代烃基,优选烷氧基烷基、烯化氧基、烯化氧基烷基。作为 R^{36} 及 R^{37} 的取代甲硅烷基,优选三烷基甲硅烷基、三烷氧基甲硅烷基,更优选三烷基甲硅烷基,进一步优选三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基。

[0444] 作为 R^{36} 及 R^{37} , 优选烷基、烷氧基烷基、取代甲硅烷基或 R^{36} 及 R^{37} 成键而成的含氮基团,更优选碳原子数 1 ~ 4 的烷基,进一步优选甲基、乙基、正丙基、正丁基,特别优选甲基、乙基。

[0445] 作为 R^{36} 及 R^{37} 与氮原子成键而成的氨基,可列举非环状氨基、环状氨基。

[0446] 作为该非环状氨基,可列举二甲基氨基、二乙基氨基、二(正丙基)氨基、二(异丙基)氨基、二(正丁基)氨基、二(仲丁基)氨基、二(叔丁基)氨基、二(新戊基)氨基、乙基甲基氨基等二烷基氨基;二(甲氧基甲基)氨基、二(甲氧基乙基)氨基、二(乙氧基甲基)氨基、二(乙氧基乙基)氨基等二(烷氧基烷基)氨基;二(三甲基甲硅烷基)氨基、二(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基等二(三烷基甲硅烷基)氨基等。此外,可列举二(环氧基)氨基、二(四氢呋喃基)氨基等二(烯化氧基)氨基;二(缩水甘油)氨基、二(四氢糠基)氨基等二(烯化氧基烷基)氨基。进一步地,还可列举亚乙基氨基、1- 甲基亚丙基氨基、1,3- 二甲基亚丁基氨基、1- 甲基亚乙基氨基、4-N, N- 二甲基氨基亚苄基氨基等。

[0447] 作为该环状氨基,可列举 1- 吡咯烷基、1- 哌啶子基、1- 六亚甲基亚氨基、1- 七亚甲基亚氨基、1- 八亚甲基亚氨基、1- 十亚甲基亚氨基、1- 十二亚甲基亚氨基等 1- 多亚甲基亚氨基。此外,作为环状氨基还可列举 1- 咪唑基、4,5- 二氢 -1- 咪唑基、1- 咪唑烷基、1- 哌嗪基、吗啉代基等。

[0448] 作为 R^{36} 及 R^{37} 与氮原子成键而成的氨基,从低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性、化合物的长期稳定性及入手容易性考虑,优选非环状氨基,更优选二烷基氨基,进一步优选二甲基氨基、二乙基氨基。

[0449] 作为式 (IVa) 表示的化合物,可列举 N, N- 二烷基取代羧酸酰胺二烷基缩醛化合物。

[0450] 作为 N, N- 二烷基取代羧酸酰胺二烷基缩醛化合物,可列举

[0451] N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛、N,N-二乙基甲酰胺二甲基缩醛、N,N-二(正丙基)甲酰胺二甲基缩醛、

[0452] N,N-二甲基甲酰胺二乙基缩醛、N,N-二乙基甲酰胺二乙基缩醛、N,N-二(正丙基)甲酰胺二乙基缩醛、

[0453] N,N-二甲基甲酰胺乙基甲基缩醛、N,N-二乙基甲酰胺乙基甲基缩醛、N,N-二(正丙基)甲酰胺乙基甲基缩醛等 N,N-二烷基甲酰胺二烷基缩醛；

[0454] N,N-二甲基乙酰胺二甲基缩醛、N,N-二乙基乙酰胺二甲基缩醛、N,N-二(正丙基)乙酰胺二甲基缩醛、

[0455] N,N-二甲基乙酰胺二乙基缩醛、N,N-二乙基乙酰胺二乙基缩醛、N,N-二(正丙基)乙酰胺二乙基缩醛、

[0456] N,N-二甲基乙酰胺乙基甲基缩醛、N,N-二乙基乙酰胺乙基甲基缩醛、N,N-二(正丙基)乙酰胺乙基甲基缩醛等 N,N-二烷基乙酰胺二烷基缩醛；

[0457] N,N-二甲基丙酰胺二甲基缩醛、N,N-二乙基丙酰胺二甲基缩醛、N,N-二(正丙基)丙酰胺二甲基缩醛、

[0458] N,N-二甲基丙酰胺二乙基缩醛、N,N-二乙基丙酰胺二乙基缩醛、N,N-二(正丙基)丙酰胺二乙基缩醛、

[0459] N,N-二甲基丙酰胺乙基甲基缩醛、N,N-二乙基丙酰胺乙基甲基缩醛、N,N-二(正丙基)丙酰胺乙基甲基缩醛等 N,N-二烷基丙酰胺二烷基缩醛等。

[0460] 其中,从均衡提高低油耗性、湿抓地性能、耐磨性及混炼加工性的观点考虑,优选

[0461] N,N-二烷基甲酰胺二烷基缩醛,

[0462] 更优选

[0463] N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛、

[0464] N,N-二乙基甲酰胺二甲基缩醛、

[0465] N,N-二甲基甲酰胺二乙基缩醛、

[0466] N,N-二乙基甲酰胺二乙基缩醛。

[0467] 上述共轭二烯系聚合物,除基于共轭二烯的结构单元之外,进一步地也可以含有基于其他单体的结构单元。作为该其他单体,可列举芳香族乙烯基、乙烯基腈、不饱和羧酸酯等。作为芳香族乙烯基,可列举苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、二乙烯基苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘。而作为乙烯基腈,可列举丙烯腈等,作为不饱和羧酸酯,可列举丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等。其中,优选芳香族乙烯基,更优选苯乙烯。

[0468] 上述共轭二烯系聚合物,从耐磨性的观点考虑,优选含有基于芳香族乙烯基的结构单元(芳香族乙烯基单元),作为芳香族乙烯基单元的含量,将共轭二烯单元和芳香族乙烯基单元的总量设为 100 质量%,优选 10 质量%以上(共轭二烯单元的含量为 90 质量%以下),更优选 15 质量%以上(共轭二烯单元的含量为 85 质量%以下)。而且,从低油耗性的观点考虑,芳香族乙烯基单元的含量优选 50 质量%以下(共轭二烯单元的含量为 50 质量%以上),更优选 45 质量%以下(共轭二烯单元的含量为 55 质量%以上)。

[0469] 上述共轭二烯系聚合物的乙烯基键量,将共轭二烯单元的含量设为 100 摩尔%,从低油耗性的观点考虑,优选 80 摩尔%以下,更优选 70 摩尔%以下。而从湿抓地性能的观点

考虑,优选 10 摩尔 % 以上,更优选 15 摩尔 % 以上,进一步优选 20 摩尔 % 以上,特别优选 40 摩尔 % 以上。该乙烯基键量是通过红外分光分析法由乙烯基的吸收峰在 910cm^{-1} 附近的吸收强度求出的。

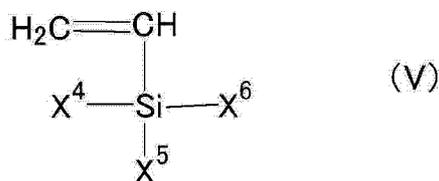
[0470] 上述共轭二烯系聚合物的分子量分布,从低油耗性的观点考虑,优选 1 ~ 5,更优选 1 ~ 2。分子量分布,通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定数均分子量(Mn)及重均分子量(Mw),通过 Mw 除以 Mn 可求出。

[0471] 作为上述共轭二烯系聚合物的适宜的制造方法,可举例具有下述工序 A 及 B 的制造方法。

[0472] (工序 A):烃溶剂中,通过碱金属催化剂使包含共轭二烯和下式(V)表示的乙烯基化合物的单体聚合,得到具有基于共轭二烯的单体单元和基于下式(V)表示的乙烯基化合物的单体单元的聚合物链的至少一端具有来自该催化剂的碱金属的聚合物的工序。

[0473] [化 20]

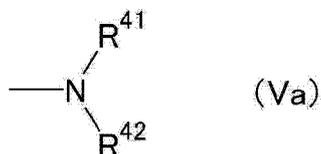
[0474]



[0475] [式中, X^4 、 X^5 及 X^6 各自独立地表示下式(Va)表示的基团、烃基或取代烃基, X^4 、 X^5 及 X^6 中的至少 1 个为下式(Va)表示的基团。]

[0476] [化 21]

[0477]



[0478] [式中, R^{41} 及 R^{42} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 6 的烃基、碳原子数 1 ~ 6 的取代烃基、甲硅烷基或取代甲硅烷基, R^{41} 及 R^{42} 也可以键合而与氮原子一起形成环结构。]

[0479] (工序 B):使工序 A 得到的聚合物和改性剂 1 ~ 3 的至少 1 个反应的工序。

[0480] 作为(工序 A)中所使用的碱金属催化剂,可列举碱金属、有机碱金属化合物、碱金属和极性化合物的络合物、具有碱金属的低聚物等。作为该碱金属,可列举锂、钠、钾、铷、铯等。作为该有机碱金属,可列举乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔辛基锂、正癸基锂、苯基锂、2-萘基锂、2-丁基苯基锂、4-苯基丁基锂、环己基锂、4-环戊基锂、二甲基氨基丙基锂、二乙基氨基丙基锂、叔丁基二甲基甲硅烷氧基丙基锂、N-吗啉代基丙基锂、六亚甲基亚胺锂、吡咯烷锂、哌啶锂、七亚甲基亚胺锂、十二亚甲基亚胺锂、1,4-二锂-2-丁烯、萘基钠、联苯钠、萘基钾等。此外,作为碱金属和极性化合物的络合物,还可以列举钾-四氢呋喃络合物、钾-二乙氧基乙烷络合物等,作为具有碱金属的低聚物,可列举 α -甲基苯乙烯四聚物的钠盐。其中,优选有机锂化合物或有机钠化合物,更优选碳原子数 2 ~ 20 的有机锂化合物或有机钠化合物。

[0481] (工序 A)中所使用的烃溶剂,是不会使有机碱金属化合物催化剂失活的溶剂,可列

举脂肪族烃、芳香族烃、脂肪环族烃等。作为该脂肪族烃,可列举丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、丙烯、1-丁烯、异丁烯、反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、2-己烯等。而作为芳香族烃,可列举苯、甲苯、二甲苯、乙苯,作为脂肪环族烃,可列举环戊烷、环己烷等。这些可以单独或2种以上组合使用。其中,优选碳原子数2~12的烃。

[0482] (工序A)中,使包含共轭二烯和式(V)表示的乙烯基化合物的单体聚合,制造在聚合物链末端具有源自上述碱金属催化剂的碱金属的共轭二烯系聚合物。作为该共轭二烯,可列举1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-己二烯,这些可以单独或2种以上组合使用。其中,从入手容易性的观点考虑,优选1,3-丁二烯、异戊二烯。

[0483] 式(V)的 X^4 、 X^5 及 X^6 各自独立地表示式(Va)表示的基团、烃基或取代烃基, X^4 、 X^5 及 X^6 中的至少1个为式(Va)表示的基团。

[0484] 式(Va)的 R^{41} 及 R^{42} 各自独立地表示碳原子数1~6的烃基、碳原子数1~6的取代烃基、甲硅烷基或取代甲硅烷基, R^{41} 及 R^{42} 也可以键合,与氮原子一起形成环结构。

[0485] 作为 R^{41} 及 R^{42} 的碳原子数为1~6的烃基,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基、正己基等烷基;环己基等环烷基;苯基等。

[0486] 作为 R^{41} 及 R^{42} 的碳原子数为1~6的取代烃基,可列举含有选自自由具有氮原子的基团、具有氧原子的基团及具有硅原子的基团形成的基团群组中至少1种的基团作为取代基的取代烃基。将具有氮原子的基团作为取代基的基团,可列举二甲基氨基乙基、二乙基氨基乙基等二烷基氨基烷基,将具有氧原子的基团作为取代基的基团,可列举甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基等烷氧基烷基,将具有硅原子的基团作为取代基的基团,可列举三甲基甲硅烷基甲基等三烷基甲硅烷基烷基等。

[0487] 作为 R^{41} 及 R^{42} 的取代甲硅烷基,可列举三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基等三烷基甲硅烷基等。

[0488] 作为 R^{41} 及 R^{42} 成键而成的基团,可列举可以含有选自氮原子、氧原子及硅原子形成的原子群组中至少1种原子的碳原子数为1~12的2价基团。例如,可列举三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基等亚烷基;氧联二亚乙基、氧联二亚丙基等氧联二亚烷基;用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 表示的基团,用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ 表示的基团等含氮基团等。

[0489] 作为 R^{41} 及 R^{42} 成键而成的基团,优选含氮基团,更优选用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 表示的基团,用 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ 表示的基团。

[0490] 作为 R^{41} 及 R^{42} 的烃基,优选烷基,更优选碳原子数1~4的烷基,进一步优选甲基、乙基、正丙基、正丁基,特别优选乙基、正丁基。作为 R^{41} 及 R^{42} 的取代烃基,优选烷氧基烷基,更优选碳原子数1~4的烷氧基烷基。作为 R^{41} 及 R^{42} 的取代甲硅烷基,优选三烷基甲硅烷基,更优选三甲基甲硅烷基。

[0491] 作为 R^{41} 及 R^{42} ,优选烷基、烷氧基烷基、取代甲硅烷基或 R^{41} 及 R^{42} 成键而成的含氮基团,更优选烷基,进一步优选碳原子数1~4的烷基,特别优选甲基、乙基、正丙基、正丁基。

[0492] 作为式(Va)表示的基团,可列举非环状氨基、环状氨基。

[0493] 作为该非环状氨基,可列举二甲基氨基、二乙基氨基、二(正丙基)氨基、二(异丙基)氨基、二(正丁基)氨基、二(仲丁基)氨基、二(叔丁基)氨基、二(新戊基)氨基、乙基甲基

氨基等二烷基氨基；二(甲氧基甲基)氨基、二(甲氧基乙基)氨基、二(乙氧基甲基)氨基、二(乙氧基乙基)氨基等二(烷氧基烷基)氨基；二(三甲基甲硅烷基)氨基、二(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基等二(三烷基甲硅烷基)氨基等。

[0494] 作为该环状氨基,可列举1-吡咯烷基、1-哌啶子基、1-六亚甲基亚氨基、1-七亚甲基亚氨基、1-八亚甲基亚氨基、1-十亚甲基亚氨基、1-十二亚甲基亚氨基等1-多亚甲基亚氨基。此外作为环状氨基还可列举1-咪唑基、4,5-二氢-1-咪唑基、1-咪唑烷基、1-哌嗪基、吗啉代基等。

[0495] 作为式(Va)表示的基团,从经济性及人手容易性考虑,优选非环状氨基,更优选二烷基氨基,进一步优选用碳原子数1~4的烷基取代的二烷基氨基,特别优选二甲基氨基、二乙基氨基、二(正丙基)氨基、二(正丁基)氨基。

[0496] 作为式(V)的 $X^4 \sim X^6$ 的烃基,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等烷基。而作为 $X^4 \sim X^6$ 的取代烃基,可列举甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基等烷氧基烷基。

[0497] 作为 $X^4 \sim X^6$ 的烃基,优选烷基,更优选碳原子数1~4的烷基,进一步优选甲基或乙基。而且,作为 $X^4 \sim X^6$ 的取代烃基,优选烷氧基烷基,更优选碳原子数1~4的烷氧基烷基。

[0498] 作为 $X^4 \sim X^6$ 的烃基及取代烃基,优选烷基或烷氧基烷基,更优选碳原子数1~4的烷基或碳原子数1~4的烷氧基烷基,进一步优选碳原子数1~4的烷基,特别优选甲基或乙基。

[0499] 式(V)的 X^4, X^5 及 X^6 的至少1个为式(Va)表示的基团。优选 X^4, X^5 及 X^6 的2个以上为式(Va)表示的基团,更优选 X^4, X^5 及 X^6 的2个为式(Va)表示的基团。

[0500] (工序A)中所使用的式(V)表示的乙烯基化合物,作为 $X^4 \sim X^6$ 的1个为式(Va)表示的非环状氨基、2个为烃基或取代烃基的化合物,可列举(二烷基氨基)二烷基乙烯基硅烷、{二(三烷基甲硅烷基)氨基}二烷基乙烯基硅烷、(二烷基氨基)二烷氧基烷基乙烯基硅烷等。

[0501] 作为(二烷基氨基)二烷基乙烯基硅烷,可列举(二甲基氨基)二甲基乙烯基硅烷、(乙基甲基氨基)二甲基乙烯基硅烷、(二乙基氨基)二甲基乙烯基硅烷、(乙基正丙基氨基)二甲基乙烯基硅烷、(乙基异丙基氨基)二甲基乙烯基硅烷、(二(正丙基)氨基)二甲基乙烯基硅烷、(二异丙基氨基)二甲基乙烯基硅烷、(正丁基正丙基氨基)二甲基乙烯基硅烷、(二(正丁基)氨基)二甲基乙烯基硅烷、(二甲基氨基)二乙基乙烯基硅烷、(乙基甲基氨基)二乙基乙烯基硅烷、(二乙基氨基)二乙基乙烯基硅烷、(乙基正丙基氨基)二乙基乙烯基硅烷、(乙基异丙基氨基)二乙基乙烯基硅烷、(二(正丙基)氨基)二乙基乙烯基硅烷、(二异丙基氨基)二乙基乙烯基硅烷、(正丁基正丙基氨基)二乙基乙烯基硅烷、(二(正丁基)氨基)二乙基乙烯基硅烷、(二甲基氨基)二丙基乙烯基硅烷、(乙基甲基氨基)二丙基乙烯基硅烷、(二乙基氨基)二丙基乙烯基硅烷、(乙基正丙基氨基)二丙基乙烯基硅烷、(乙基异丙基氨基)二丙基乙烯基硅烷、(二(正丙基)氨基)二丙基乙烯基硅烷、(二异丙基氨基)二丙基乙烯基硅烷、(正丁基正丙基氨基)二丙基乙烯基硅烷、(二(正丁基)氨基)二丙基乙烯基硅烷、(二甲基氨基)二丁基乙烯基硅烷、(乙基甲基氨基)二丁基乙烯基硅烷、(二乙基氨基)二丁基乙烯基硅烷、(乙基正丙基氨基)二丁基乙烯基硅烷、(乙基异丙基氨基)二丁基乙烯基硅烷、(二(正丙基)

氨基)二丁基乙烯基硅烷、(二异丙基氨基)二丁基乙烯基硅烷、(正丁基正丙基氨基)二丁基乙烯基硅烷、(二(正丁基)氨基)二丁基乙烯基硅烷等。

[0502] 作为{二(三烷基甲硅烷基)氨基}二烷基乙烯基硅烷,可列举{二(三甲基甲硅烷基)氨基}二甲基乙烯基硅烷、{二(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基}二甲基乙烯基硅烷、{二(三甲基甲硅烷基)氨基}二乙基乙烯基硅烷、{二(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基}二乙基乙烯基硅烷等。

[0503] 作为(二烷基氨基)二烷氧基烷基乙烯基硅烷,可列举(二甲基氨基)二甲氧基甲基乙烯基硅烷、(二甲基氨基)二甲氧基乙基乙烯基硅烷、(二甲基氨基)二乙氧基甲基乙烯基硅烷、(二甲基氨基)二乙氧基乙基乙烯基硅烷、(二乙基氨基)二甲氧基甲基乙烯基硅烷、(二乙基氨基)二甲氧基乙基乙烯基硅烷、(二乙基氨基)二乙氧基甲基乙烯基硅烷、(二乙基氨基)二乙氧基乙基乙烯基硅烷等。

[0504] 作为 $X^4 \sim X^6$ 的2个为式(Va)表示的非环状氨基、1个为烃基或取代烃基的化合物,可列举二(二烷基氨基)烷基乙烯基硅烷、二{二(三烷基甲硅烷基)氨基}烷基乙烯基硅烷、二(二烷基氨基)烷氧基烷基乙烯基硅烷等。

[0505] 作为二(二烷基氨基)烷基乙烯基硅烷,可列举二(二甲基氨基)甲基乙烯基硅烷、二(乙基甲基氨基)甲基乙烯基硅烷、二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷、二(乙基正丙基氨基)甲基乙烯基硅烷、二(乙基异丙基氨基)甲基乙烯基硅烷、二(二(正丙基)氨基)甲基乙烯基硅烷、二(二异丙基氨基)甲基乙烯基硅烷、二(正丁基正丙基氨基)甲基乙烯基硅烷、二(二(正丁基)氨基)甲基乙烯基硅烷、二(二甲基氨基)乙基乙烯基硅烷、二(乙基甲基氨基)乙基乙烯基硅烷、二(二乙基氨基)乙基乙烯基硅烷、二(乙基正丙基氨基)乙基乙烯基硅烷、二(乙基异丙基氨基)乙基乙烯基硅烷、二(二(正丙基)氨基)乙基乙烯基硅烷、二(二异丙基氨基)乙基乙烯基硅烷、二(正丁基正丙基氨基)乙基乙烯基硅烷、二(二(正丁基)氨基)乙基乙烯基硅烷、二(二甲基氨基)丙基乙烯基硅烷、二(乙基甲基氨基)丙基乙烯基硅烷、二(二乙基氨基)丙基乙烯基硅烷、二(乙基正丙基氨基)丙基乙烯基硅烷、二(乙基异丙基氨基)丙基乙烯基硅烷、二(二(正丙基)氨基)丙基乙烯基硅烷、二(二异丙基氨基)丙基乙烯基硅烷、二(正丁基正丙基氨基)丙基乙烯基硅烷、二(二(正丁基)氨基)丙基乙烯基硅烷、二(二甲基氨基)丁基乙烯基硅烷、二(乙基甲基氨基)丁基乙烯基硅烷、二(二乙基氨基)丁基乙烯基硅烷、二(乙基正丙基氨基)丁基乙烯基硅烷、二(乙基异丙基氨基)丁基乙烯基硅烷、二(二(正丙基)氨基)丁基乙烯基硅烷、二(二异丙基氨基)丁基乙烯基硅烷、二(正丁基正丙基氨基)丁基乙烯基硅烷、二(二(正丁基)氨基)丁基乙烯基硅烷等。

[0506] 作为二{二(三烷基甲硅烷基)氨基}烷基乙烯基硅烷,可列举二{二(三甲基甲硅烷基)氨基}甲基乙烯基硅烷、二{二(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基}甲基乙烯基硅烷、二{二(三甲基甲硅烷基)氨基}乙基乙烯基硅烷、二{二(叔丁基二甲基甲硅烷基)氨基}乙基乙烯基硅烷等。

[0507] 作为二(二烷基氨基)烷氧基烷基乙烯基硅烷,可列举二(二甲基氨基)甲氧基甲基乙烯基硅烷、二(二甲基氨基)甲氧基乙基乙烯基硅烷、二(二甲基氨基)乙氧基甲基乙烯基硅烷、二(二甲基氨基)乙氧基乙基乙烯基硅烷、二(二乙基氨基)甲氧基甲基乙烯基硅烷、二(二乙基氨基)甲氧基乙基乙烯基硅烷、二(二乙基氨基)乙氧基甲基乙烯基硅烷、二(二乙基氨基)乙氧基乙基乙烯基硅烷等。

[0508] 作为 $X^4 \sim X^6$ 的 3 个为式 (Va) 表示的非环状氨基的化合物, 可列举三(二烷基氨基) 乙烯基硅烷等。例如, 可列举三(二甲基氨基) 乙烯基硅烷、三(乙基甲基氨基) 乙烯基硅烷、三(二乙基氨基) 乙烯基硅烷、三(乙基丙基氨基) 乙烯基硅烷、三(二丙基氨基) 乙烯基硅烷、三(丁基丙基氨基) 乙烯基硅烷等。

[0509] 作为 $X^4 \sim X^6$ 的 2 个为式 (Va) 表示的环状氨基、1 个为烃基或取代烃基的化合物, 可列举二(吗啉代基) 甲基乙烯基硅烷、二(哌啶子基) 甲基乙烯基硅烷、二(4,5-二氢咪唑基) 甲基乙烯基硅烷、二(六亚甲基亚氨基) 甲基乙烯基硅烷等。

[0510] 作为 X^4, X^5 及 X^6 的 2 个为式 (Va) 表示的基团的式 (V) 表示的乙烯基化合物, 优选 X^4, X^5 及 X^6 的 2 个为非环状氨基的乙烯基化合物, 从低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性的观点考虑, 更优选二(二烷基氨基) 烷基乙烯基硅烷, 进一步优选二(二甲基氨基) 甲基乙烯基硅烷、二(二乙基氨基) 甲基乙烯基硅烷、二(二(正丙基) 氨基) 甲基乙烯基硅烷、二(二(正丁基) 氨基) 甲基乙烯基硅烷。其中, 从化合物的入手容易性的观点考虑, 优选二(二乙基氨基) 甲基乙烯基硅烷、二(二(正丁基) 氨基) 甲基乙烯基硅烷。

[0511] (工序 A) 中, 共轭二烯和式 (V) 表示的乙烯基化合物也可以和其他的单体组合进行聚合。作为该其他单体, 可列举芳香族乙烯基、乙烯基腈、不饱和羧酸酯等。作为芳香族乙烯基, 可列举苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、二乙烯基苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘。而作为乙烯基腈, 可列举丙烯腈等, 作为不饱和羧酸酯, 可列举丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等。其中, 优选芳香族乙烯基, 更优选苯乙烯。

[0512] (工序 A) 的聚合可以在调整共轭二烯单元的乙烯基键量制剂, 调整共轭二烯系聚合物链中的基于共轭二烯单元和共轭二烯以外的单体的结构单元分布的制剂(以下统称“调整剂”)等的存在下进行。作为这样的制剂, 可列举醚化合物、叔胺、膦化合物等。作为该醚化合物, 可列举如四氢呋喃、四氢吡喃、1,4-二恶烷等环状醚; 二乙醚、二丁醚等的脂肪族单醚; 乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丁醚等脂肪族二醚; 二苯基醚、苯甲醚等芳香族醚等。作为该叔胺, 可列举三乙胺、三丙胺、三丁胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N-二乙基苯胺、吡啶、喹啉等。此外, 作为该膦化合物, 可列举三甲基膦、三乙基膦、三苯基膦等。这些可以单独使用, 也可以 2 种以上组合使用。

[0513] (工序 A) 中的聚合温度, 通常为 $25 \sim 100^\circ\text{C}$, 优选为 $35 \sim 90^\circ\text{C}$ 。更优选 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 。聚合时间通常为 10 分~5 小时。

[0514] (工序 B) 中, 与工序 A 中制备的聚合物接触的改性剂 1~3 的量, 每 1 摩尔源自有机碱金属催化剂的碱金属, 通常为 0.1~3 摩尔, 优选 0.5~2 摩尔, 更优选 0.7~1.5 摩尔, 进一步优选 1~1.5 摩尔。

[0515] (工序 B) 中, 使工序 A 制备的聚合物和改性剂 1~3 的至少 1 个接触的温度, 通常为 $25 \sim 100^\circ\text{C}$, 优选 $35 \sim 90^\circ\text{C}$ 。更优选 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 。接触时间通常为 60 秒~5 小时, 优选 5 分~1 小时, 更优选 15 分~1 小时。

[0516] 上述共轭二烯系聚合物的制造方法中, 根据需要, 通过碱金属催化剂引起的单体的聚合从开始到停止之间, 共轭二烯系聚合物的烃溶液中也添加偶联剂。作为偶联剂, 可列举下式 (VI) 表示的化合物。

[0517] $\text{R}^{10}\text{ML}_{4-a}$ (VI)

[0518] (式中, R^{10} 表示烷基、烯基、环烯基或芳香族残基, M 表示硅原子或锡原子, L 表示卤

素原子或烃氧基, a 表示 0 ~ 2 的整数。

[0519] 在这里, 芳香族残基表示除去与芳香族烃的芳香环成键的氢后的 1 价基团。

[0520] 作为式(VI)表示的偶联剂, 可列举四氯化硅、甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、四氯化锡、甲基三氯锡、二甲基二氯锡、三甲基氯锡、四甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、二甲氧基二乙基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、四乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、二乙氧基二乙基硅烷等。

[0521] 从共轭二烯系聚合物的混炼加工性的观点考虑, 偶联剂的添加量, 相对于每 1 摩尔源自碱金属催化剂的碱金属, 优选 0.03 摩尔以上, 更优选 0.05 摩尔以上。而且, 从低油耗性的观点考虑, 优选 0.4 摩尔以下, 更优选 0.3 摩尔以下。

[0522] 共轭二烯系聚合物, 通过公知的回收方法, 例如(1)向共轭二烯系聚合物的烃溶液中添加凝固剂的方法, (2)向共轭二烯系聚合物的烃溶液中添加蒸汽的方法, 可以从共轭二烯系聚合物的烃溶液中回收共轭二烯系聚合物。回收的共轭二烯系聚合物, 可以用带式干燥器或挤压型干燥器等公知的干燥机干燥。

[0523] 而且, 上述共轭二烯系聚合物的制造方法中, 优选通过水解等, 进行使聚合物的式(Ia)表示的基团被羟基取代的处理。该处理可以在聚合物单独的状态下进行, 也可以在后述的组合物的状态下进行。作为水解的方法, 可列举用汽提等公知的方法。通过上述处理, 可以使式(I)的 $X^1 \sim X^3$ 为羟基, 可以更均衡地提高低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性。

[0524] 上述共轭二烯系聚合物, 可以作为橡胶成分用于本发明的橡胶组合物中, 优选与其他的橡胶成分或添加剂等并用。

[0525] 橡胶成分 100 质量% 中的上述共轭二烯系聚合物的含量, 为 30 质量% 以上, 优选 40 质量% 以上, 更优选 50 质量% 以上。上述共轭二烯系聚合物的含量不足 30 质量% 时, 难以得到充分的湿抓地性能。上述共轭二烯系聚合物的含量, 为 90 质量% 以下, 优选 80 质量% 以下。上述共轭二烯系聚合物的含量超过 90 质量% 时, 难以得到充分的低油耗性、耐磨性。

[0526] 本发明中, 作为橡胶成分, 在使用上述共轭二烯系聚合物的同时, 使用上述高顺式聚丁二烯(高顺式聚丁二烯橡胶)。

[0527] 上述高顺式聚丁二烯的门尼粘度(ML (ML₁₊₄)), 为 40 ~ 49, 优选 40 ~ 47。门尼粘度比上述范围大时混炼加工性下降, 比上述范围小时耐磨性下降。另外, 本说明书中, 高顺式聚丁二烯的门尼粘度(ML), 是根据 JIS K6300-1:2001, 在 100°C 下测定的值。

[0528] 上述高顺式聚丁二烯的分子量分布(重均分子量 Mw/ 数均分子量 Mn), 为 3.0 ~ 3.9, 优选 3.0 ~ 3.6。分子量分布比上述范围大时耐磨性下降, 比上述范围小时混炼加工性下降。另外, 本说明书中, 高顺式聚丁二烯的重均分子量 Mw, 数均分子量 Mn, 是通过后述的实施例中所述的方法测定的值。

[0529] 上述高顺式聚丁二烯的重均分子量 Mw, 优选 50 万 ~ 70 万, 更优选 55 万 ~ 65 万。分子量比上述范围大时混炼加工性下降, 比上述范围小时耐磨性下降。

[0530] 上述高顺式聚丁二烯的数均分子量 Mn, 优选 12 万 ~ 25 万, 更优选 15 万 ~ 22 万。分子量比上述范围大时混炼加工性下降, 比上述范围小时耐磨性下降。

[0531] 上述高顺式聚丁二烯的门尼粘度的速度依赖性指数(式(1)的 n 值), 为 2.3 ~ 3.0,

优选 2.4 ~ 2.9, 更优选 2.4 ~ 2.8。n 值小于 2.3 时与二氧化硅的混炼性(分散性)变差混炼加工性恶化, 大于 3.0 时低油耗性恶化。

[0532] n 值是, 根据 JIS K6300-1:2001, 改变密炼机辊筒的转速为(1/分)以测定门尼粘度(ML), 从门尼粘度(ML)和密炼机辊筒转速(RS)通过下述式(1)求出的直线斜率的倒数。在这里, log(K) 是意为直线截距的任意数值。

[0533] $\text{Log (ML)} = \text{log (K)} + n^{-1} \times \text{log (RS)}$ 式(1)

[0534] (其中, RS 是密炼机辊筒每 1 分钟的转速, K 为任意数值, ML 表示门尼粘度。)

[0535] 另外, 上述式(1)可以根据相对于非牛顿流动的 n 次方法则的理论式(下述式(2))得到。

[0536] $\gamma = k \tau^n$ 式(2)

[0537] (其中, γ :速度斜率, τ :剪切应力, $k^{-1} = \eta$:粘性系数)

[0538] n 值是通过聚丁二烯的支化度和分子量分布决定的, 与门尼粘度无相关性。聚丁二烯的支化度或分子量分布变大时 n 值变大, 聚丁二烯的支化度或分子量分布变小时 n 值变小。

[0539] 而且, n 值的范围的操作, 分子量分布都必须最合适, 因此可以如以下的两个阶段来进行。首先, 丁二烯的聚合阶段中, 聚合数种 n 值小分子量不同的聚丁二烯。接着, 通过混合数种分子量不同的上述聚丁二烯扩展分子量分布, 调整 n 值至最合适的范围。聚合阶段的 n 值, 可以用作为助催化剂的有机铝化合物和水的混合摩尔比来调整。即, 通过相对于规定量的有机铝化合物, 增加水的添加量, 能使混合摩尔比变小, 随着混合摩尔比变小, n 值也有变小的倾向。作为聚合阶段的助催化剂的有机铝化合物和水的混合摩尔比, 优选 2.0 以下, 特别优选 1.0 ~ 1.5。混合摩尔比超过 2.0 时, n 值过度变大, 不足 1.0 时, 聚合活性显著下降, 因此并不优选。

[0540] 上述高顺式聚丁二烯的 5 质量% 的甲苯溶液粘度(Tcp)和门尼粘度(ML)的比(Tcp/ML), 优选 2.5 ~ 3.5, 更优选 2.5 ~ 3.0。Tcp/ML 大于上述范围时, 生胶(高顺式聚丁二烯)的冷流性变大, 小于上述范围时耐磨性下降。另外, 5 质量% 的甲苯溶液粘度(Tcp)是, 将高顺式聚丁二烯 2.28g 溶于 50ml 甲苯后, 作为标准液用于黏度计校正用标准液(JISZ8809), 使用佳能-芬斯克粘度计 No. 400, 在 25°C 下测定。

[0541] 上述高顺式聚丁二烯的顺式含量为 95 质量% 以上, 优选 97 质量% 以上, 更优选 98 质量% 以上。顺式含量小于上述范围时, 耐磨性下降。另外, 顺式含量可通过红外吸收光谱分析计算出来。

[0542] 上述高顺式聚丁二烯, 可通过钴系催化剂制造。作为钴系催化剂, 可列举(a)钴化合物、(b)有机铝化合物(优选含卤素有机铝化合物)及(c)由水形成的催化剂系。

[0543] 作为钴化合物, 优选使用钴的盐或络合物。特别优选的钴化合物, 可列举氯化钴、溴化钴、硝酸钴、辛酸(乙基己酸)钴、环烷酸钴、醋酸钴、丙二酸钴等的钴盐, 或钴的二乙酰丙酮盐或三乙酰丙酮盐、乙酰乙酸乙酯钴、钴盐的吡啶络合物或甲基吡啶络合物等的有机碱络合物或乙醇络合物等。

[0544] 作为有机铝化合物, 可列举三烷基铝或二烷基铝氯化物、二烷基铝溴化物、烷基铝倍半氯化物、烷基铝倍半溴化物、烷基铝二氯化物等。

[0545] 作为具体的化合物, 可列举三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三己基铝、三辛基

铝、十三烷基铝等的三烷基铝。进一步地,也包含二甲基铝氯化物、二乙基铝氯化物等的二烷基铝氯化物,倍半乙基铝氯化物、乙基铝二氯化物等的有机铝卤素化合物,二乙基铝氢化物、二异丁基铝氢化物、倍半乙基铝氢化物类的氢化有机铝化合物。这些有机铝化合物可以 2 种以上并用。

[0546] (a)成分和(b)成分的摩尔比(b)/(a),优选 0.1 ~ 5000,更优选 1 ~ 2000。

[0547] (b)成分和(c)成分的摩尔比(b)/(c),优选 0.7 ~ 5,更优选 0.8 ~ 4,特别优选 1 ~ 3。

[0548] 除了丁二烯单体以外,还可以少量含有异戊二烯、1,3-戊二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-甲基戊二烯、4-甲基戊二烯、2,4-己二烯等的共轭二烯,乙烯、丙烯、丁烯-1、丁烯-2、异丁烯、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、己烯-1、辛烯-1等的非环状单烯,环戊烯、环己烯、降冰片烯等的环状单烯,及/或苯乙烯或 α -甲基苯乙烯等的芳香族乙烯基化合物,二环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、1,5-己二烯等的非共轭二烯烃等。

[0549] 聚合方法,没有特别限定,可以应用 1,3-丁二烯等的共轭二烯化合物单体本身作为聚合溶剂的块状聚合(本体聚合)或溶液聚合等。作为溶液聚合用的溶剂,可列举甲苯、苯、二甲苯等的芳香族系烃,正己烷、丁烷、庚烷、戊烷等的脂肪族烃,环戊烷、环己烷等的脂肪环烃,上述烯化合物或顺式-2-丁烯、反式-2-丁烯等的烯系烃,矿物油精、溶剂石脑油、煤油等的烃系溶剂,二氯甲烷等的卤代烃系溶剂等。

[0550] 其中,适宜使用甲苯,环己烷,或顺式-2-丁烯和反式-2-丁烯的混合物等。

[0551] 聚合温度优选 $-30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的范围,特别优选 $30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围。聚合时间优选 1 分 ~ 12 小时的范围,特别优选 5 分 ~ 5 小时。

[0552] 进行规定时间的聚合后,根据需要对聚合槽内部放压,通过进行清洗、干燥工序等的后处理,得到上述高顺式丁二烯。另外,作为上述高顺式聚丁二烯的市售品,可列举宇部兴产(株)制的 BR710 等。

[0553] 橡胶成分 100 质量%中的上述高顺式聚丁二烯的含量在 10 质量%以上,优选 20 质量%以上。不足 10 质量%时,可能无法获得充分的混炼加工性、低油耗性、耐磨性。上述高顺式聚丁二烯的含量,在 70 质量%以下,优选 60 质量%以下,更优选 55 质量%以下,进一步优选 50 质量%以下。超过 70 质量%时,可能无法获得充分的湿抓地性能、混炼加工性。

[0554] 橡胶成分 100 质量%中的上述共轭二烯系聚合物及上述高顺式聚丁二烯的合计含量,优选 60 质量%以上,更优选 80 质量%以上,进一步优选为 90 质量%以上,也可以是 100 质量%。不足 60 质量%时,有可能无法均衡得到低油耗性,湿抓地性能,耐磨性,混炼加工性。

[0555] 作为其他的橡胶成分,可列举以往的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、上述高顺式聚丁二烯以外的聚丁二烯橡胶(BR)、丁二烯-异戊二烯共聚物橡胶、丁基橡胶等。此外,还可列举天然橡胶(NR)、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物等。这些橡胶成分,也可以 2 种以上组合使用。

[0556] 本发明的橡胶组合物含有二氧化硅。上述共轭二烯系聚合物配入上述高顺式聚丁二烯的同时配入二氧化硅,可以良好地分散二氧化硅,均衡地改善低油耗性、湿地抓地性能、耐磨性、混炼加工性。作为二氧化硅没有特别限定,可列举如干式法二氧化硅(无水二氧化硅)、湿式法二氧化硅(含水二氧化硅)等,出于硅烷醇基多的理由,优选湿式法二氧化硅。

二氧化硅,可以单独使用,也可以2种以上组合使用。

[0557] 二氧化硅的氮吸附比表面积(N_2SA),优选 $40m^2/g$ 以上,更优选 $60m^2/g$ 以上,进一步优选 $150m^2/g$ 以上。不足 $40m^2/g$ 时,有补强效果变小,耐磨性或破坏强度下降的倾向。二氧化硅的氮吸附比表面积(N_2SA),优选 $400m^2/g$ 以下,更优选 $360m^2/g$ 以下,进一步优选 $200m^2/g$ 以下。超过 $400m^2/g$ 时,会有二氧化硅变得难以分散,低油耗性和混炼加工性恶化的倾向。

[0558] 另外,二氧化硅的氮吸附比表面积是按照 ASTM D3037-81 中的 BET 法测定的值。

[0559] 二氧化硅的含量相对于橡胶成分 100 质量份,为 5 质量份以上,优选 10 质量份以上,更优选 45 质量份以上,进一步优选 60 质量份以上。不足 5 质量份时,不能充分得到配入二氧化硅的效果,会有耐磨性下降的倾向。而且,二氧化硅的含量在 150 质量份以下,优选 120 质量份以下,更优选 100 质量份以下,进一步优选 90 质量份以下。超过 150 质量份时,会有混炼加工性恶化的倾向。

[0560] 二氧化硅及炭黑的合计 100 质量%中的二氧化硅的含量优选 60 质量%以上,更优选 85 质量%以上,优选 98 质量%以下,更优选 95 质量%以下。如果在上述范围内,可以高水平地均衡改善低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性的平衡性。

[0561] 配入二氧化硅时,也可以并用硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂,在橡胶工业中,可以使用与以往的二氧化硅并用的任意硅烷偶联剂,例如,可列举二(3-三乙氧基硅丙基)四硫醚等的硫醚系、3-巯基丙基三甲氧基硅烷等的巯基系、乙烯基三乙氧基硅烷等的乙烯基系、3-氨基丙基三乙氧基硅烷等的氨基系、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷的环氧丙氧基系、3-硝基丙基三甲氧基硅烷等的硝基系、3-氯丙基三甲氧基硅烷等的氯系等。其中,优选硫醚系,更优选二(3-三乙氧基硅丙基)四硫醚。

[0562] 硅烷偶联剂的含量相对于二氧化硅 100 质量份,优选 1 质量份以上,更优选 2 质量份以上,进一步优选 3 质量份以上。不足 1 质量份时,有未硫化橡胶组合物的粘度变高,混炼加工性变差的倾向。此外,该硅烷偶联剂的含量优选 20 质量份以下,更优选 15 质量份以下。超过 20 质量份时,有不能得到与成本增加相称的效果的倾向。

[0563] 本发明中,除上述成分以外,还可使用公知的添加剂,例如硫等的硫化剂;噻唑系硫化促进剂、秋兰姆系硫化促进剂、次磺酰胺系硫化促进剂、胍系硫化促进剂等的硫化促进剂;硬脂酸、氧化锌等的硫化活化剂;有机过氧化物;炭黑、碳酸钙、滑石、氧化铝、粘土、氢氧化铝、云母等的添加剂;伸展油、光滑剂等的加工助剂;防老剂。

[0564] 作为上述炭黑,可列举如 SAF、ISAF、HAF、MAF、FEF、SRF、GPF、APF、FF、CF、SCF 及 ECF 之类的炉黑(炉法炭黑);乙炔黑(乙炔炭黑);FT 及 MT 之类的热黑(热炭黑);EPC、MPC 及 CC 之类的槽黑(槽法炭黑);石墨等。这些可以 1 种或 2 种以上组合使用。

[0565] 炭黑的氮吸附比表面积(N_2SA)通常为 $5 \sim 200m^2/g$,优选下限为 $50m^2/g$,上限为 $150m^2/g$ 。而炭黑的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收量,通常为 $5 \sim 300ml/100g$,优选下限为 $80ml/100g$,上限为 $180ml/100g$ 。炭黑的 N_2SA 或DBP吸收量不足上述范围的下限时,会有补强效果变小耐磨性下降的倾向,超过上述范围的上限时,会有分散性变差、滞后损耗增大、低油耗性下降的倾向。该氮吸附比表面积根据 ASTM D4820-93 测量,该 DBP 吸收量根据 ASTM D2414-93 测量。作为市售品,可以使用东海碳(株)制的商品名称为 シースト 6、シースト 7HM、シースト KH、赢创德国赛公司制的商品名称 CK3, SpecialBlack4A 等。

[0566] 本发明的橡胶组合物中配入炭黑时,炭黑的含量相对于橡胶成分 100 质量份,优

选 2 质量份以上。不足 2 质量份时,可能难以充分得到配入炭黑的效果。此外,炭黑的含量优选 60 质量份以下,更优选 20 质量份以下,进一步优选 10 质量份以下。超过 60 质量份时,有低油耗性恶化的倾向。

[0567] 作为上述伸展油,可列举芳香系矿物油(粘度比重常熟(V.G.C. 值)0.900 ~ 1.049)、环烷基矿物油(V.G.C 值 0.850 ~ 0.899)、石蜡系矿物油(V.G.C 值 0.790 ~ 0.849)等。伸展油的多环芳香族含量,优选不足 3 质量%,更优选不足 1 质量%。该多环芳香族含量根据英国石油学会 346/92 法测量。而且,伸展油的芳香族化合物含量(CA)优选 20 质量%以上。这些伸展油,也可以 2 种以上组合使用。

[0568] 作为上述硫化促进剂,可列举 2- 巯基苯并噻唑、二苯并噻唑基二硫醚、N- 环己基 -2- 苯并噻唑基次磺酰胺等噻唑系硫化促进剂;四甲基秋兰姆单硫醚、四甲基秋兰姆二硫醚等的秋兰姆系硫化促进剂;N- 环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺、N- 叔丁基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺、N- 氧乙烯 -2- 苯并噻唑次磺酰胺、N- 氧乙烯 -2- 苯并噻唑次磺酰胺、N, N' - 二异丙基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺等次磺酰胺系硫化促进剂;二苯胍、二邻甲苯基胍、邻甲苯基双胍等胍系硫化促进剂,其使用量相对于橡胶成分 100 质量份,优选 0.1 ~ 5 质量份,进一步优选 0.2 ~ 3 质量份。

[0569] 作为上述共轭二烯系聚合物中配入其他的橡胶成分或添加剂等制造橡胶组合物的方法,可以使用公知的方法例如将各成分于滚筒或本伯里密炼机等公知的混合机中混炼的方法。

[0570] 作为混炼条件,配入硫化剂及硫化促进剂以外的添加剂时,混炼温度通常为 50 ~ 200℃,优选 80 ~ 190℃,混炼时间通常为 30 秒~ 30 分,优选 1 分~ 30 分。

[0571] 配入硫化剂、硫化促进剂时,混炼温度通常为 100℃以下,优选室温~ 80℃。而且,配入了硫化剂,硫化促进剂的组合物,通常使用进行了平板硫化等的硫化处理的。作为硫化温度通常为 120 ~ 200℃,优选 140 ~ 180℃。

[0572] 本发明的橡胶组合物,在均衡优化低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性方面,可以获得这些性能显著的改善效果。

[0573] 本发明的橡胶组合物可以适用于轮胎的各部件,特别适合用于胎面。

[0574] 本发明的充气轮胎是使用上述橡胶组合物通过通常的方法制造的。即,可以根据需要配入了各种添加剂的橡胶组合物在未硫化阶段中按照轮胎的胎面等的形状进行挤出加工,在轮胎成型机上用通常的方法成形,与其他的轮胎构件一起粘合形成未硫化轮胎。这样的未硫化轮胎在硫化机中加热加压可以制造本发明的充气轮胎。

[0575] 本发明的充气轮胎可以用作小汽车用轮胎、卡车·公共汽车用轮胎(重载重用轮胎)。

[0576] 实施例

[0577] 以下,通过实施例对本发明进行说明。

[0578] 物性评价用下面的方法进行。另外,以下的物性评价中,表 5 中的基准比较例为比较例 1,表 6、7 中的基准比较例为比较例 11,表 8 中的基准比较例为比较例 25。

[0579] 1. 乙烯基键量(单位:摩尔%)

[0580] 通过红外分光分析法根据乙烯基的吸收峰 910cm^{-1} 附近的吸收强度求出聚合物的乙烯基键量。

[0581] 2. 苯乙烯单元的含量(单位:质量%)

[0582] 根据 JIS K6383 (1995),从折射率求出聚合物的苯乙烯单元的含量。

[0583] 3. 分子量分布(Mw / Mn)

[0584] 用下述的条件(1)~(8),根据凝胶渗透色谱法(GPC)测定聚合物的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)。然后,从测定的 Mw、Mn 求出聚合物的分子量分布(Mw/Mn)。

[0585] (1)装置:东曹(株)制的 HLC-8020

[0586] (2)分离柱(色谱):东曹(株)制的 GMH-XL (2根串联)

[0587] (3)测定温度:40℃

[0588] (4)载体:四氢呋喃

[0589] (5)流量:0.6ml/分

[0590] (6)注入量:5 μ l

[0591] (7)检测器:示差折光

[0592] (8)分子量标准:标准聚苯乙烯

[0593] 4. $\tan \delta$

[0594] 将片状的硫化橡胶组合物冲压成宽度 1mm 或 2mm,长度 40mm 的条状试验片,供试验使用。使用(株)上岛制作所制的分光光度计,在动态应变振幅为 1%,频率为 10Hz,温度为 50℃时,测定 $\tan \delta$ 。关于 $\tan \delta$ 的倒数值基准比较例为 100 进行指数表示。数值越大,表示滚动阻力越小,低油耗性越优异。

[0595] 5. 滚动阻力

[0596] 使用滚动阻力试验机,测定试验用轮胎在辋圈(15 \times 6JJ)、内压(230kPa)、负荷(3.43kN)、速度(80km/h)下行驶时的滚动阻力。并且,以基准比较例的滚动阻力为 100 进行指数表示。数值越大,表示滚动阻力越小,低油耗性越优异。

[0597] 6. 湿抓地性能

[0598] 将制造的试验用轮胎装载于车辆(日本国产 FF2000CC)的全部车轮上,在湿润沥青路面,测定初速度为 100km/h 的制动距离。并且,以基准比较例的湿抓地性能指数为 100,通过以下所示计算式,对各配比的湿滑性能(湿抓地性能)进行指数表示。指数值越大,表示湿抓地性能越优良。

[0599] (湿抓地性能指数) = (基准比较例的制动距离) / (各配比的制动距离) \times 100

[0600] 7. 耐磨性(LAT 磨损试验)

[0601] 使用 LAT 试验机(Laboratory Abration and Akid Tester)在负荷 50N,速度 20km/h,打滑角 5° 的条件下,测定各硫化橡胶组合物的容积损失量。基准比较例的容积损失量为 100,对各配比的结果进行指数表示。该数值越大,耐磨性越优异。

[0602] 8. 混炼加工性

[0603] 使用(株)神户制钢所制的 1.7L 本伯里密炼机,以规定的填充率在 150℃的条件下(开始温度:50℃)混炼硫及硫化促进剂之外的材料 5 分钟后,测定转矩启动的时间,以基准比较例为 100 进行指数表示。数值越大,混炼加工性越良好。

[0604] 制造例 1 (聚合物 1 的合成)

[0605] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投入己烷(比重 0.68g/cm³)10.2kg,1,3-丁二烯 547g,苯乙烯 173g,四氢呋喃 6.1ml,

乙二醇二乙醚 5.0ml。接着,将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 11.1mmol 及正丁基锂 13.1mmol 分别作为环己烷溶液及正己烷溶液投入,开始聚合。

[0606] 设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65℃,向聚合反应器内连续供给单体的同时使 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 3 小时。整个聚合中的 1,3-丁二烯的供给量为 821g,苯乙烯的供给量为 259g。

[0607] 接着,将得到的聚合物溶液在 130rpm 的搅拌速度下搅拌,添加 3-二乙基氨基丙基三乙氧基硅烷 11.1mmol,搅拌 15 分钟。向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml,进一步搅拌聚合物溶液 5 分钟。

[0608] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM) 1.8g,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学株式会社制,商品名称:SUMILIZER TP-D) 0.9g,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物 1。聚合物 1 的评价结果如表 1 所示。另外,从聚合反应器内的原料投入量及供给量计算的聚合物中式(I)表示的结构单元的含量,为每单位质量聚合物 0.006mmol/g 聚合物。

[0609] 制造例 2 (聚合物 2 的合成)

[0610] 将内容积 5 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投入己烷(比重 0.68g/cm³) 2.55kg,1,3-丁二烯 137g,苯乙烯 43g,四氢呋喃 1.5ml,乙二醇二乙醚 1.2ml。接着,将正丁基锂 3.6mmol 作为正己烷溶液投入,将 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 2.5 小时。聚合中,设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65℃,向聚合反应器内连续供给单体。1,3-丁二烯的供给量为 205g,苯乙烯的供给量为 65g。

[0611] 聚合 2.5 小时后,将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 2.8mmol 作成环己烷溶液,在搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65℃的条件下投入聚合反应器内搅拌 30 分钟。

[0612] 接着,将含有甲醇 0.14ml 的己烷溶液 20ml 投入聚合反应器内,搅拌聚合物溶液 5 分钟。

[0613] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM) 1.8g,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TP-D) 0.9g,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物 2。聚合物 2 的评价结果如表 1 所示。另外,从聚合反应器内的原料投入量及供给量计算的聚合物中式(I)表示的结构单元的含量,为每单位质量聚合物 0.006mmol/g 聚合物。

[0614] 制造例 3 (聚合物 3 的合成)

[0615] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投入己烷(比重 0.68g/cm³) 10.2kg,1,3-丁二烯 547g,苯乙烯 173g,四氢呋喃 6.1ml,乙二醇二乙醚 5.0ml。接着,将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 11.1mmol 及正丁基锂 13.1mmol 分别作为环己烷溶液及正己烷溶液投入,开始聚合。

[0616] 设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65℃,向聚合反应器内连续供给单体的同时使 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 3 小时。整个聚合中的 1,3-丁二烯的供给量为 821g,苯乙烯的供给量为 259g。

[0617] 接着,向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml,进一步搅拌聚合物

溶液 5 分钟。

[0618] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学株式会社制,商品名称:SUMILIZER GM) 1.8g,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学株式会社制,商品名称:SUMILIZER TP-D) 0.9g,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物 3。聚合物 3 的评价结果如表 1 所示。另外,从聚合反应器内的原料投入量及供给量计算的聚合物中式(I)表示的结构单元的含量,为每单位质量聚合物 0.006mmol/g 聚合物。

[0619] 制造例 4 (聚合物 4 的合成)

[0620] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投入己烷(比重 0.68g/cm³)10.2kg,1,3-丁二烯 547g,苯乙烯 173g,四氢呋喃 6.1ml,乙二醇二乙醚 5.0ml。接着,将正丁基锂 13.1mmol 作为正己烷溶液投入,开始聚合。

[0621] 设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65℃,向聚合反应器内连续供给单体的同时使 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 3 小时。整个聚合中的 1,3-丁二烯的供给量为 821g,苯乙烯的供给量为 259g。

[0622] 接着,将得到的聚合物溶液在 130rpm 的搅拌速度下搅拌,添加 3-二乙氨基丙基三乙氧基硅烷 11.1mmol,搅拌 15 分钟。向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml,进一步搅拌聚合物溶液 5 分钟。

[0623] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM) 1.8g,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TP-D) 0.9g,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物 4。聚合物 4 的评价结果如表 1 所示。另外,聚合物 4 在合成时,没有使用式(V)表示的化合物,不含有式(I)表示的结构单元。

[0624] 制造例 5 (聚合物 5 的合成)

[0625] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投入己烷(比重 0.68g/cm³)10.2kg,1,3-丁二烯 547g,苯乙烯 173g,四氢呋喃 6.1ml,乙二醇二乙醚 5.0ml。接着,将正丁基锂 13.1mmol 作为正己烷溶液投入,开始聚合。

[0626] 设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65℃,向聚合反应器内连续供给单体的同时使 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 3 小时。整个聚合中的 1,3-丁二烯的供给量为 821g,苯乙烯的供给量为 259g。

[0627] 接着,向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml,进一步搅拌聚合物溶液 5 分钟。

[0628] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM) 1.8g,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学株式会社制,商品名称:SUMILIZER TP-D) 0.9g,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物 5。聚合物 5 的评价结果如表 1 所示。另外,聚合物 5 在合成时,没有使用式(V)表示的化合物,不含有式(I)表示的结构单元。

[0629] 制造例 6 (聚合物 6 的合成)

[0630] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投入己烷(比重 0.68g / cm³)10.2kg,1,3-丁二烯 547g,苯乙烯 173g,四氢呋喃

6. 1ml, 乙二醇二乙醚 5. 0ml。接着, 将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 11. 1mmol 及正丁基锂 13. 1mmol 分别作为环己烷溶液及正己烷溶液投入, 开始聚合。

[0631] 设置搅拌速度为 130rpm, 聚合反应器内温度为 65℃, 向聚合反应器内连续供给单体的同时使 1, 3-丁二烯和苯乙烯共聚 3 小时。整个聚合中的 1, 3-丁二烯的供给量为 821g, 苯乙烯的供给量为 259g。

[0632] 接着, 将得到的聚合物溶液在 130rpm 的搅拌速度下搅拌, 添加 3-二乙基氨基丙基三乙氧基硅烷 11. 1mmol, 搅拌 15 分钟。向聚合物溶液中加入含有甲醇 0. 54ml 的己烷溶液 20ml, 进一步搅拌聚合物溶液 5 分钟。

[0633] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制, 商品名称:SUMILIZER GM) 1. 8g, 季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制, 商品名称:SUMILIZER TP-D) 0. 9g, 接着将聚合物溶液在常温下蒸发 24 小时, 进一步在 55℃下减压干燥 12 小时获得聚合物 6。聚合物 6 的评价结果如表 1 所示。另外, 从聚合反应器内的原料投入量及供给量计算的聚合物中式(I)表示的结构单元的含量, 为每单位质量聚合物 0. 006mmol / g 聚合物。

[0634] [表 1]

[0635]

	聚合物 1	聚合物 2	聚合物 3	聚合物 4	聚合物 5	聚合物 6
苯乙烯单元的含量(质量%)	25	25	24	25	24	25
乙烯基键量(摩尔%)	59	59	60	59	58	60
分子量分布(Mw / Mn)	1. 2	1. 1	1. 2	1. 1	1. 1	1. 2

[0636] 制造例 7(聚合物 7 的合成)

[0637] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥, 用干燥氮气置换, 向聚合反应器内投进己烷(比重 0. 68g / cm³) 10. 2kg, 1, 3-丁二烯 547g, 苯乙烯 173g, 四氢呋喃 6. 1ml, 乙二醇二乙醚 5. 0ml。接着, 将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 10. 5mmol 及正丁基锂 14. 9mmol 分别作为环己烷溶液及正己烷溶液投入, 开始聚合。

[0638] 设置搅拌速度为 130rpm, 聚合反应器内温度为 65℃, 向聚合反应器内连续供给单体的同时使 1, 3-丁二烯和苯乙烯共聚 3 小时。整个聚合中的 1, 3-丁二烯的供给量为 821g, 苯乙烯的供给量为 259g。

[0639] 接着, 将得到的聚合物溶液在 130rpm 的搅拌速度下搅拌, 添加 N-(3-二甲基氨基丙基)丙酰胺 10. 5mmol, 搅拌 15 分钟。向聚合物溶液中加入含有甲醇 0. 54ml 的己烷溶液 20ml, 进一步搅拌聚合物溶液 5 分钟。

[0640] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制, 商品名称:SUMILIZER GM) 1. 8g, 季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制, 商品名称:SUMILIZER TP-D) 0. 9g, 接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物 7。聚合物 7 的评价结果如表 2 所示。另外, 从聚合反应器内的原料投入量及供给量计算的聚合物中式(I)表示的结构单元的含量, 为每单位质量聚合物 0. 006mmol /

g 聚合物。

[0641] 制造例 8 (聚合物 8 的合成)

[0642] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投进己烷(比重 $0.68\text{g}/\text{cm}^3$)10.2kg,1,3-丁二烯 547g,苯乙烯 173g,四氢呋喃 6.1ml,乙二醇二乙醚 5.0ml。接着,将正丁基锂 12.9mmol 作为正己烷溶液投入,将 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 0.83 小时。聚合中,设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65°C ,向聚合反应器内连续供给单体。

[0643] 聚合 0.83 小时后,将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 10.5mmol 作成环己烷溶液,在搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65°C 的条件下投入聚合反应器内。

[0644] 接着,向聚合反应器内连续供给单体,使 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 1.67 个小时。聚合中,设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65°C 。整个聚合中的 1,3-丁二烯的供给量为 821g,苯乙烯的供给量为 259g。

[0645] 接着,将得到的聚合物溶液在 130rpm 的搅拌速度下搅拌,添加 N-(3-二甲氨基丙基)丙烯酰胺 10.5mmol,搅拌 15 分钟。向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml,进一步搅拌聚合物溶液 5 分钟。

[0646] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM)1.8g,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TP-D)0.9g,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物 8。聚合物 8 的评价结果如表 2 所示。另外,从聚合反应器内的原料投入量及供给量计算的聚合物中式(I)表示的结构单元的含量,为每单位质量聚合物 0.006mmol/g 聚合物。

[0647] 制造例 9 (聚合物 9 的合成)

[0648] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投进己烷(比重 $0.68\text{g}/\text{cm}^3$)10.2kg,1,3-丁二烯 547g,苯乙烯 173g,四氢呋喃 6.1ml,乙二醇二乙醚 5.0ml。接着,将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 10.5mmol 及正丁基锂 13.4mmol 分别作为环己烷溶液及正己烷溶液投入,将 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 1 小时。聚合中,设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65°C ,向聚合反应器内连续供给单体。

[0649] 聚合后,将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 10.5mmol 作成环己烷溶液,在搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65°C 的条件下投入聚合反应器内。

[0650] 接着,向聚合反应器内连续供给单体,使 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 0.5 个小时。聚合中,设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65°C 。

[0651] 聚合 0.5 小时后,将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 10.5mmol 作成环己烷溶液,在搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65°C 的条件下投入聚合反应器内。

[0652] 接着,向聚合反应器内连续供给单体,使 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 1.5 个小时。聚合中,设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65°C 。整个聚合中的 1,3-丁二烯的供给量为 821g,苯乙烯的供给量为 259g。

[0653] 接着,将得到的聚合物溶液在 130rpm 的搅拌速度下搅拌,添加 N-(3-二甲氨基丙基)丙烯酰胺 10.5mmol,搅拌 15 分钟。

[0654] 向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml,进一步搅拌聚合物溶液 5

分钟。向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM) 1.8g,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TP-D) 0.9g,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物 9。聚合物 9 的评价结果如表 2 所示。另外,从聚合反应器内的原料投入量及供给量计算的聚合物中式(I)表示的结构单元的含量,为每单位质量聚合物 0.017mmol/g 聚合物。

[0655] 制造例 10 (聚合物 10 的合成)

[0656] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投进己烷(比重 0.68g/cm³)10.2kg,1,3-丁二烯 547g,苯乙烯 173g,四氢呋喃 6.1ml,乙二醇二乙醚 5.0ml。接着,将二{二(正丁基)氨基}甲基乙烯基硅烷 10.5mmol 及正丁基锂 13.4mmol 分别作为环己烷溶液及正己烷溶液投入,开始聚合。

[0657] 设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65℃,向聚合反应器内连续供给单体的同时使 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 3 小时。整个聚合中的 1,3-丁二烯的供给量为 821g,苯乙烯的供给量为 259g。

[0658] 接着,将得到的聚合物溶液在 130rpm 的搅拌速度下搅拌,添加 N-(3-二甲基氨基丙基)丙烯酰胺 10.5mmol,搅拌 15 分钟。向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml,进一步搅拌聚合物溶液 5 分钟。

[0659] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM) 1.8g,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TP-D) 0.9g,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物 10。聚合物 10 的评价结果如表 2 所示。另外,从聚合反应器内的原料投入量及供给量计算的聚合物中式(I)表示的结构单元的含量,为每单位质量聚合物 0.006mmol/g 聚合物。

[0660] 制造例 11 (聚合物 11 的合成)

[0661] 将内容积 5 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投进己烷(比重 0.68g/cm³)2.55kg,1,3-丁二烯 137g,苯乙烯 43g,四氢呋喃 1.5ml,乙二醇二乙醚 1.2ml。接着,将正丁基锂 3.6mmol 作为正己烷溶液投入,将 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 2.5 小时。聚合中,设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65℃,向聚合反应器内连续供给单体。1,3-丁二烯的供给量为 205g,苯乙烯的供给量为 65g。

[0662] 聚合 2.5 小时后,将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 2.8mmol 作成环己烷溶液,在搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65℃的条件下投入聚合反应器内搅拌 30 分钟。

[0663] 接着,将含有甲醇 0.14ml 的己烷溶液 20ml 投入聚合反应器内,搅拌聚合物溶液 5 分钟。

[0664] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM) 1.8g,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TPD) 0.9g,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物 11。聚合物 11 的评价结果如表 2 所示。另外,从聚合反应器内的原料投入量及供给量计算的聚合物中式(I)表示的结构单元的含量,为每单位质量聚合物 0.006mmol/g 聚合物。

[0665] 制造例 12 (聚合物 12 的合成)

[0666] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投进己烷(比重 $0.68\text{g}/\text{cm}^3$) 10.2kg ,1,3-丁二烯 547g ,苯乙烯 173g ,四氢呋喃 6.1ml ,乙二醇二乙醚 5.0ml 。接着,将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 10.5mmol 及正丁基锂 14.9mmol 分别作为环己烷溶液及正己烷溶液投入,开始聚合。

[0667] 设置搅拌速度为 130rpm ,聚合反应器内温度为 65°C ,向聚合反应器内连续供给单体的同时使1,3-丁二烯和苯乙烯共聚3小时。整个聚合中的1,3-丁二烯的供给量为 821g ,苯乙烯的供给量为 259g 。

[0668] 接着,向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml ,进一步搅拌聚合物溶液5分钟。

[0669] 向聚合物溶液中加入2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM) 1.8g ,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TP-D) 0.9g ,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物12。聚合物12的评价结果如表2所示。另外,从聚合反应器内的原料投入量及供给量计算的聚合物中式(I)表示的结构单元的含量,为每单位质量聚合物 $0.006\text{mmol}/\text{g}$ 聚合物。

[0670] 制造例 13 (聚合物 13 的合成)

[0671] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投进己烷(比重 $0.68\text{g}/\text{cm}^3$) 10.2kg ,1,3-丁二烯 547g ,苯乙烯 173g ,四氢呋喃 6.1ml ,乙二醇二乙醚 5.0ml 。接着,将正丁基锂 14.9mmol 作为正己烷溶液投入,开始聚合。

[0672] 设置搅拌速度为 130rpm ,聚合反应器内温度为 65°C ,向聚合反应器内连续供给单体的同时使1,3-丁二烯和苯乙烯共聚3小时。整个聚合中的1,3-丁二烯的供给量为 821g ,苯乙烯的供给量为 259g 。

[0673] 接着,将得到的聚合物溶液在 130rpm 的拌速度下搅拌,添加N-(3-二甲基氨基丙基)丙烯酰胺 10.5mmol ,搅拌15分钟。向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml ,进一步搅拌聚合物溶液5分钟。

[0674] 向聚合物溶液中加入2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM) 1.8g ,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TP-D) 0.9g ,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物13。聚合物13的评价结果如表2所示。另外,聚合物13合成时,没有使用式(V)表示的化合物,不含有式(I)表示的结构单元。

[0675] 制造例 14 (聚合物 14 的合成)

[0676] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投进己烷(比重 $0.68\text{g}/\text{cm}^3$) 10.2kg ,1,3-丁二烯 547g ,苯乙烯 173g ,四氢呋喃 6.1ml ,乙二醇二乙醚 5.0ml 。接着,将正丁基锂 14.9mmol 作为正己烷溶液投入,开始聚合。

[0677] 设置搅拌速度为 130rpm ,聚合反应器内温度为 65°C ,向聚合反应器内连续供给单体的同时使1,3-丁二烯和苯乙烯共聚3小时。整个聚合中的1,3-丁二烯的供给量为 821g ,苯乙烯的供给量为 259g 。

[0678] 接着,向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml ,进一步搅拌聚合物

溶液 5 分钟。

[0679] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM) 1.8g,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TP-D) 0.9g,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物 14。聚合物 14 的评价结果如表 2 所示。另外,聚合物 14 合成时,没有使用式(V)表示的化合物,不含有式(I)表示的结构单元。

[0680] 制造例 15 (聚合物 15 的合成)

[0681] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投进己烷(比重 $0.68\text{g}/\text{cm}^3$)10.2kg,1,3-丁二烯 547g,苯乙烯 173g,四氢呋喃 6.1ml,乙二醇二乙醚 5.0ml。接着,将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 10.5mmol 及正丁基锂 14.9mmol 分别作为环己烷溶液及正己烷溶液投入,开始聚合。

[0682] 设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65°C ,向聚合反应器内连续供给单体的同时使 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 3 小时。整个聚合中的 1,3-丁二烯的供给量为 821g,苯乙烯的供给量为 259g。

[0683] 接着,将得到的聚合物溶液在 130rpm 的拌速度下搅拌,添加 N-(3-二甲基氨基丙基)丙烯酰胺 10.5mmol,搅拌 15 分钟。向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml,进一步搅拌聚合物溶液 5 分钟。

[0684] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM) 1.8g,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TP-D) 0.9g,接着将聚合物溶液在常温下蒸发 24 小时,进一步在 55°C 下减压干燥 12 小时获得聚合物 15。聚合物 15 的评价结果如表 2 所示。另外,从聚合反应器内的原料投入量及供给量计算的聚合物中式(I)表示的结构单元的含量,为每单位质量聚合物 0.006mmol/g 聚合物。

[0685] [表 2]

[0686]

	聚合物7	聚合物8	聚合物9	聚合物10	聚合物11	聚合物12	聚合物13	聚合物14	聚合物15
苯乙烯单元的含量 (质量%)	25	24	24	25	25	25	24	24	25
乙烯基键量 (摩尔%)	59	60	58	59	59	60	60	58	59
分子量分布 (Mw/Mn)	1.2	1.1	1.1	1.3	1.1	1.2	1.1	1.1	1.2

[0687] 制造例 16 (聚合物 16 的合成)

[0688] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反

反应器内投进己烷(比重 $0.68\text{g}/\text{cm}^3$) 10.2kg ,1,3-丁二烯 547g ,苯乙烯 173g ,四氢呋喃 6.1ml ,乙二醇二乙醚 5.0ml 。接着,将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 11.1mmol 及正丁基锂 13.1mmol 分别作为环己烷溶液及正己烷溶液投入,开始聚合。

[0689] 设置搅拌速度为 130rpm ,聚合反应器内温度为 65°C ,向聚合反应器内连续供给单体的同时使1,3-丁二烯和苯乙烯共聚3小时。整个聚合中的1,3-丁二烯的供给量为 821g ,苯乙烯的供给量为 259g 。

[0690] 接着,将得到的聚合物溶液在 130rpm 的搅拌速度下搅拌,添加N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛 11.5mmol ,搅拌15分钟。向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml ,进一步搅拌聚合物溶液5分钟。

[0691] 向聚合物溶液中加入2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM) 1.8g ,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TP-D) 0.9g ,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物16。聚合物16的评价结果如表3所示。另外,从聚合反应器内的原料投入量及供给量计算的聚合物中式(I)表示的结构单元的含量,为每单位质量聚合物 $0.006\text{mmol}/\text{g}$ 聚合物。

[0692] 制造例17(聚合物17的合成)

[0693] 将内容积5升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投进己烷(比重 $0.68\text{g}/\text{cm}^3$) 2.55kg ,1,3-丁二烯 137g ,苯乙烯 43g ,四氢呋喃 1.5ml ,乙二醇二乙醚 1.2ml 。接着,将正丁基锂 3.6mmol 作为正己烷溶液投入,将1,3-丁二烯和苯乙烯共聚2.5小时。聚合中,设置搅拌速度为 130rpm ,聚合反应器内温度为 65°C ,向聚合反应器内连续供给单体。1,3-丁二烯的供给量为 205g ,苯乙烯的供给量为 65g 。

[0694] 聚合2.5小时后,将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 2.8mmol 作成环己烷溶液,在搅拌速度为 130rpm ,聚合反应器内温度为 65°C 的条件下投入聚合反应器内搅拌30分钟。接着,将含有甲醇 0.14ml 的己烷溶液 20ml 投入聚合反应器内,搅拌聚合物溶液5分钟。

[0695] 向聚合物溶液中加入2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM) 1.8g ,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TP-D) 0.9g ,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物17。聚合物17的评价结果如表3所示。另外,从聚合反应器内的原料投入量及供给量计算的聚合物中式(I)表示的结构单元的含量,为每单位质量聚合物 $0.006\text{mmol}/\text{g}$ 聚合物。

[0696] 制造例18(聚合物18的合成)

[0697] 将内容积20升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投进己烷(比重 $0.68\text{g}/\text{cm}^3$) 10.2kg ,1,3-丁二烯 547g ,苯乙烯 173g ,四氢呋喃 6.1ml ,乙二醇二乙醚 5.0ml 。接着,将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 11.1mmol 及正丁基锂 13.1mmol 分别作为环己烷溶液及正己烷溶液投入,开始聚合。

[0698] 设置搅拌速度为 130rpm ,聚合反应器内温度为 65°C ,向聚合反应器内连续供给单体的同时使1,3-丁二烯和苯乙烯共聚3小时。整个聚合中的1,3-丁二烯的供给量为 821g ,苯乙烯的供给量为 259g 。

[0699] 接着,向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml ,进一步搅拌聚合物

溶液 5 分钟。

[0700] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM)1.8g,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TP-D)0.9g,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物 18。聚合物 18 的评价结果如表 3 所示。另外,从聚合反应器内的原料投入量及供给量计算的聚合物中式(I)表示的结构单元的含量,为每单位质量聚合物 0.006mmol/g 聚合物。

[0701] 制造例 19 (聚合物 19 的合成)

[0702] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投进己烷(比重 0.68g/cm³)10.2kg,1,3-丁二烯 547g,苯乙烯 173g,四氢呋喃 6.1ml,乙二醇二乙醚 5.0ml。接着,将正丁基锂 13.1mmol 作为正己烷溶液投入,开始聚合。

[0703] 设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65℃,向聚合反应器内连续供给单体的同时使 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 3 小时。整个聚合中的 1,3-丁二烯的供给量为 821g,苯乙烯的供给量为 259g。

[0704] 接着,将得到的聚合物溶液在 130rpm 的搅拌速度下搅拌,添加 N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛 11.5mmol,搅拌 15 分钟。向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml,进一步搅拌聚合物溶液 5 分钟。

[0705] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM)1.8g,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TP-D)0.9g,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物 19。聚合物 19 的评价结果如表 3 所示。另外,聚合物 19 在合成时,没有使用式(V)表示的化合物,不含有式(I)表示的结构单元。

[0706] 制造例 20 (聚合物 20 的合成)

[0707] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投进己烷(比重 0.68g/cm³)10.2kg,1,3-丁二烯 547g,苯乙烯 173g,四氢呋喃 6.1ml,乙二醇二乙醚 5.0ml。接着,将正丁基锂 13.1mmol 作为正己烷溶液投入,开始聚合。

[0708] 设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65℃,向聚合反应器内连续供给单体的同时使 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 3 小时。整个聚合中的 1,3-丁二烯的供给量为 821g,苯乙烯的供给量为 259g。

[0709] 接着,向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml,进一步搅拌聚合物溶液 5 分钟。

[0710] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM)1.8g,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TP-D)0.9g,接着通过汽提从聚合物溶液中回收聚合物 20。聚合物 20 的评价结果如表 3 所示。另外,聚合物 20 合成时,没有使用式(V)表示的化合物,不含有式(I)表示的结构单元。

[0711] 制造例 21 (聚合物 21 的合成)

[0712] 将内容积 20 升的不锈钢制聚合反应器内清洗、干燥,用干燥氮气置换,向聚合反应器内投进己烷(比重 0.68g/cm³)10.2kg,1,3-丁二烯 547g,苯乙烯 173g,四氢呋喃 6.1ml,

乙二醇二乙醚 5.0ml。接着,将二(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷 11.1mmol 及正丁基锂 13.1mmol 分别作为环己烷溶液及正己烷溶液投入,开始聚合。

[0713] 设置搅拌速度为 130rpm,聚合反应器内温度为 65℃,向聚合反应器内连续供给单体的同时使 1,3-丁二烯和苯乙烯共聚 3 小时。整个聚合中的 1,3-丁二烯的供给量为 821g,苯乙烯的供给量为 259g。

[0714] 接着,将得到的聚合物溶液在 130rpm 的搅拌速度下搅拌,添加 N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛 11.5mmol,搅拌 15 分钟。向聚合物溶液中加入含有甲醇 0.54ml 的己烷溶液 20ml,进一步搅拌聚合物溶液 5 分钟。

[0715] 向聚合物溶液中加入 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER GM)1.8g,季戊四醇四(3-月桂硫代丙酸酯)(住友化学(株)制,商品名称:SUMILIZER TP-D)0.9g,接着将聚合物溶液在常温下蒸发 24 小时,进一步在 55℃下减压干燥 12 小时获得聚合物 21。聚合物 21 的评价结果如表 3 所示。另外,从聚合反应器内的原料投入量及供给量计算的聚合物中式(I)表示的结构单元的含量,为每单位质量聚合物 0.006mmol / g 聚合物。

[0716] [表 3]

[0717]

	聚合物 16	聚合物 17	聚合物 18	聚合物 19	聚合物 20	聚合物 21
苯乙烯单元的含量(质量%)	25	25	24	25	24	25
乙烯基键量(摩尔%)	59	59	60	59	58	60
分子量分布(Mw / Mn)	1.2	1.1	1.2	1.1	1.1	1.2

[0718] 以下对实施例以及比较例中使用的各种药品进行说明。

[0719] BR1:宇部兴产(株)制的ウベポール BR150B

[0720] BR2:宇部兴产(株)制的ウベポール BR150L

[0721] BR3:宇部兴产(株)制的ウベポール BR230

[0722] BR4:宇部兴产(株)制的ウベポール BR710(根据专利第 4124273 号公报中记载的方法制造的高顺式聚丁二烯橡胶)

[0723] 聚合物 1 ~ 21:通过上述制造例 1 ~ 21 得到的聚合物 1 ~ 21。

[0724] 二氧化硅:赢创德固赛公司制的 Ultrasil VN3-G(N₂SA:175m² / g)

[0725] 硅烷偶联剂:赢创德固赛公司制的 Si69(二(3-三乙氧基硅丙基)四硫醚)

[0726] 炭黑:三菱化学(株)制的ダイアブラック N220(N₂SA:114m² / g, DBP 吸收量:114ml / 100g)

[0727] 油:JX 日矿日石能源(株)制的 X-140

[0728] 防老剂:住友化学(株)制的アンチゲン 3C

[0729] 硬脂酸:日油(株)制的珠状硬脂酸椿

[0730] 氧化锌:三井金属矿业(株)制的锌白 1 号

[0731] 蜡:大内新兴化学工业(株)制的 SANNOCN

[0732] 硫:鹤见化学工业(株)制的硫

[0733] 硫化促进剂 1:住友化学(株)制的ソクシノール CZ

[0734] 硫化促进剂 2:住友化学(株)制的ソクシノール D

[0735] 关于 BR1 ~ 4,通过上述测定方法分析的结果归纳后如表 4 所示。另外, BR4 相当于上述高顺式聚丁二烯。

[0736] [表 4]

	BR1	BR2	BR3	BR4
	BR150B	BR150L	BR230	BR710
ML	40	40	38	43
Mw/Mn	3.2	2.3	4.5	3.2
Mw($\times 10^4$)	50	51	63	55
n	4.2	2.1	3.1	2.5
顺式含量(质量%)	97	98	98	98
Tcp	48	97	117	118
Tcp/ML	1.2	2.4	3.1	2.7

[0737] (实施例及比较例)

[0739] 根据表 5 ~ 8 所示的配比内容,使用(株)神户制钢所制的 1.7L 本伯里密炼机,在 150℃ 的条件下将除硫及硫化促进剂以外的材料混炼 5 分钟(开始温度:50℃),得到混炼物。接着,往得到的混炼物中添加硫及硫化促进剂,使用开炼机,在 80℃ 的条件下混炼 5 分钟,获得未硫化橡胶组合物。将得到的未硫化橡胶组合物在 170℃ 下用 0.5mm 厚的模具平板硫化 20 分钟,得到硫化橡胶组合物。

[0740] 然后,将得到的未硫化橡胶组合物成形成胎面的形状,在轮胎铸模机上与其他的轮胎构件一起粘合,形成未硫化轮胎后,在 170℃ 下硫化 12 分钟,制造出试验用轮胎(尺寸:195/65R15)。

[0741] 使用得到的硫化橡胶组合物及试验用轮胎,通过上述试验方法进行评价。各自的试验结果如表 5 ~ 8 中所示。

[0742] [表 5]

[0743]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9	比较例10
BR1(BR150B)	—	—	—	—	30	—	30	30	30	—	—	—	—	30
BR2(BR150L)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—
BR3(BR230)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—
BR4(BR710)	30	15	45	30	—	30	—	—	—	—	—	5	75	—
聚合物1	70	85	55	—	—	—	—	—	—	70	70	95	25	70
聚合物2	—	—	—	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—
聚合物3	—	—	—	—	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—
聚合物4	—	—	—	—	—	—	—	—	70	—	—	—	—	—
聚合物5	—	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
聚合物6	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
二氧化硅	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
硅烷偶联剂	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
炭黑	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
油	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
防老剂	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
氯化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
蜡	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫化促进剂1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
硫化促进剂2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
tanδ	105	100	104	102	100	74	85	88	89	98	98	83	122	103
滚动阻力	103	100	106	100	100	74	80	82	82	96	96	82	128	102
湿抓地性能	105	105	98	102	100	76	84	86	89	92	92	112	63	103
耐磨性	121	103	131	118	100	106	92	96	94	99	98	77	126	101
混炼加工性	128	118	109	126	100	115	98	102	103	98	119	98	104	114
	配比量(质量份)													
	评价													

[0744] 如表 5 所示,配入了分别含有特定量的特定高顺式聚丁二烯(BR4)、特定共轭二烯系聚合物(聚合物 1,6)的橡胶成分,及特定量的二氧化硅的实施例,与比较例相比,可以均

衡地改善低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性。

[0745] 另一方面,使用特定的高顺式聚丁二烯以外的BR和未改性的SBR的比较例1,整体性能比实施例差。而使用特定的高顺式聚丁二烯(BR4)和未改性的SBR的比较例2,低油耗性、湿抓地性能比实施例差很多。此外,使用特定的高顺式聚丁二烯以外的BR和特定的共轭二烯系聚合物(聚合物1)的比较例10,整体性能比实施例1差。另外,比较例1、2、10,与实施例1的结果相比,由于并用了特定的高顺式聚丁二烯和特定的共轭二烯系聚合物,成倍地提高了低油耗性、湿抓地性能、耐磨性。

[0746] 使用了特定的高顺式聚丁二烯以外的BR和特定的共轭二烯系聚合物以外的改性SBR的比较例3~5,低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性比实施例差很多。

[0747] 使用了特定的高顺式聚丁二烯以外的BR和特定的共轭二烯系聚合物(聚合物1)的比较例6、7,低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性比实施例1差。

[0748] 比较例8、9,配入了特定的高顺式聚丁二烯(BR4),特定的共轭二烯系聚合物(聚合物1),其配比量在特定量之外。BR4量少、聚合物1量多的比较例8中的低油耗性及耐磨性,BR4量多、聚合物量少的比较例9中的湿抓地性能,比实施例差很多。

[0749] [表6]

[0750]

	比较例11	比较例12	比较例13	比较例14	比较例15	比较例16	比较例17	比较例18	比较例19	比较例20	比较例21	比较例22	比较例23	比较例24
BR1 (BR150B)	30	30	30	30	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-
BR2 (BR150L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-
BR3 (BR230)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-
BR4 (BR710)	-	-	-	-	30	30	30	30	-	-	-	5	75	30
聚合物7	-	-	-	-	-	-	-	-	70	70	70	95	25	25
聚合物8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合物9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合物10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合物11	-	70	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	45
聚合物12	-	-	70	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-
聚合物13	-	-	-	70	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-
聚合物14	70	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合物15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
二氧化硅	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
硅烷偶联剂	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
炭黑	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
油	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
防老剂	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
蜡	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫化促进剂1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
硫化促进剂2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
tan δ	100	115	120	121	102	118	121	123	139	134	134	119	158	121
漆动阻力	100	109	111	113	103	116	123	124	136	130	130	118	162	122
湿抓地性能	100	118	121	122	100	119	120	120	139	137	136	148	110	123
耐磨性	100	109	110	112	111	121	122	125	120	123	121	104	164	126
混炼加工性	100	100	98	102	105	104	102	106	103	102	104	97	95	110

[0751] [表 7]

		实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12
[0752]	配 比 量 (质 量 份)	BR1(BR150B)	—	—	—	—	—	—	—
	BR2(BR150L)	—	—	—	—	—	—	—	—
	BR3(BR230)	—	—	—	—	—	—	—	—
	BR4(BR710)	30	15	45	30	30	30	30	30
	聚合物7	70	85	55	—	—	—	70	—
	聚合物8	—	—	—	70	—	—	—	—
	聚合物9	—	—	—	—	70	—	—	—
	聚合物10	—	—	—	—	—	70	—	—
	聚合物11	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚合物12	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚合物13	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚合物14	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚合物15	—	—	—	—	—	—	—	70
	二氧化硅	75	75	75	75	75	75	50	75
	硅烷偶联剂	6	6	6	6	6	6	4	6
	炭黑	5	5	5	5	5	5	5	5
	油	20	20	20	20	20	20	5	20
	防老剂	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2
	氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	蜡	1	1	1	1	1	1	1	1
	硫	2	2	2	2	2	2	2	2
硫化促进剂1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
硫化促进剂2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
评 价	tanδ	145	142	146	146	151	151	145	135
	滚动阻力	143	142	148	144	147	148	146	139
	湿抓地性能	142	145	138	143	145	147	142	130
	耐磨性	135	125	153	136	141	143	134	129
	混炼加工性	118	114	114	107	105	106	120	115

[0753] 如表 6、7 所示,配入了分别含有特定量的特定高顺式聚丁二烯(BR4),特定共轭二烯系聚合物(聚合物 7 ~ 10、15)的橡胶成分,和特定量的二氧化硅的实施例,与比较例相比,可以均衡地改善低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性。

[0754] 从比较例 11、15、19、实施例 5 的结果可知,由于并用了特定的高顺式聚丁二烯和特定的共轭二烯系聚合物,成倍地提高了低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性(特别是混炼加工性)。

[0755] 另一方面,从比较例 11、13、15、17 的比较可知,即使并用特定的高顺式聚丁二烯和只有主链改性的丁苯橡胶(聚合物 12),也无法成倍提高湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性。并且,并用了特定的高顺式聚丁二烯和聚合物 12 的比较例 17,与实施例相比性能大幅度变差。同样地,从比较例 11、14、15、18 的比较可知,即使并用特定的高顺式聚丁二烯和只有末端改性的丁苯橡胶(聚合物 13),也无法成倍提高湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性。并且,并用了特定的高顺式聚丁二烯和聚合物 13 的比较例 18,与实施例相比性能大幅度变差。

[0756] 此外,并用了特定的高顺式聚丁二烯以外的 BR 和特定的共轭二烯系聚合物的比较例 19 ~ 21,与实施例相比性能大幅度变差。

[0757] 此外,根据比较例 11 和比较例 15、比较例 12 和比较例 16、比较例 13 和比较例 17、

比较例 14 和比较例 18 的比较,可知即使代替 BR1 使特定的高顺式聚丁二烯和未改性的丁苯橡胶、只有末端改性的丁苯橡胶、只有主链改性的丁苯橡胶并用,也无法得到湿抓地性能的改善效果。

[0758] [表 8]

[0759]

	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	比较例25	比较例26	比较例27	比较例28	比较例29	比较例30	比较例31	比较例32	比较例33	比较例34
BR1(BR150B)	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	30	-	-
BR2(BR150L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-
BR3(BR230)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-
BR4(BR710)	30	15	45	30	60	-	30	30	30	30	-	-	-	5	75
聚合物16	70	85	55	-	40	-	-	-	-	-	70	70	70	95	25
聚合物17	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-
聚合物18	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-
聚合物19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-
聚合物20 (非改性)	-	-	-	-	-	70	70	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合物21	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
二氧化硅	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
硅烷偶联剂	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
炭黑	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
油	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
防老剂	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
蜡	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫化促进剂1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
硫化促进剂2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
tanδ	132	136	121	123	120	100	108	105	104	102	112	111	109	114	103
滚动阻力	135	134	119	120	118	100	106	104	105	101	110	111	108	112	104
湿抓地性能	123	129	116	118	117	100	101	102	108	100	108	108	105	109	99
耐磨性	119	114	143	113	150	100	109	106	105	112	96	100	104	102	115
湿炼加工性	120	118	115	114	108	100	105	104	102	107	103	99	101	98	90
	配 比 量 (质 量 份)														
	评 价														

[0760] 如表 8 所示,配入了特定的高顺式聚丁二烯(BR4),特定的共轭二烯系聚合物(聚合物 16、21)及二氧化硅的实施例,与比较例相比,可以均衡地改善低油耗性、湿抓地性能、

耐磨性、混炼加工性。特别由实施例 13 及比较例 25、26、32 的对比可知,并用特定的高顺式聚丁二烯(BR4)及特定的共轭二烯系聚合物(聚合物 16、21),可成倍改善低油耗性、湿抓地性能、耐磨性、混炼加工性。