(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月13日(13.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/164053 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 8/00 (2006.01)　*C08K 3/00* (2018.01)
C08F 8/42 (2006.01)　*C08L 15/00* (2006.01)
C08F 36/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/008330

(22) 国際出願日：　2018年3月5日(05.03.2018)

(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 2017-043229　2017年3月7日(07.03.2017)　JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA**) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 長谷部　公一 (**HASEBE, Koichi**); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 鈴木　僚 (**SUZUKI, Ryo**); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 仲二見　裕美 (**NAKAFUTAMI, Hiromi**); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸，外 (**INABA, Yoshiyuki** et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6－10－1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI総合法律事務所 Tokyo (JP).

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

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

(54) 発明の名称： 変性共役ジエン系重合体、重合体組成物、及びゴム組成物

(57) **Abstract:** A modified conjugated diene polymer having a weight-average molecular weight of 20 x 10^4 to 300 x 10^4 and a molecular weight distribution Mw/Mn of 1.6-4.0, wherein the modification rate relative to the total amount of conjugated diene polymer is at least 50% by mass, the modification rate of components having a molecular weight that is 1/2 the molecular weight of the peak top in the gel permeation chromatography (GPC) curve or the peak top of the smallest molecular weight when multiple peak tops are present is at least 1/2 the modification rate relative to the total amount of conjugated diene polymer, and the nitrogen content in the modified conjugated diene polymer is 3-70 mass ppm.

(57) 要約：重量平均分子量が、２０×１０^{4}以上３００×１０^{4}以下であり、分子量分布Ｍｗ／Ｍｎが１．６以上４．０以下である、変性共役ジエン系重合体であって、共役ジエン系重合体の総量に対する変性率が５０質量％以上であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）曲線におけるピークトップ、又は前記ピークトップが複数存在する場合には分子量が最小であるピークトップの分子量の１／２である分子量の成分の変性率が、前記共役ジエン系重合体の総量に対する変性率の１／２以上であり、当該変性共役ジエン系重合体に含まれる窒素の含有量が、３質量ｐｐｍ以上７０質量ｐｐｍ以下である、変性共役ジエン系重合体。

WO 2018/164053 A1

明　細　書

発明の名称 ：

変性共役ジエン系重合体、重合体組成物、及びゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、変性共役ジエン系重合体、重合体組成物、及びゴム組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、自動車に対する低燃費化要求が高まり、自動車用タイヤ、特に地面と接するタイヤトレッドに用いられる材料の改良が求められており、従来から、転がり抵抗が小さい、すなわち低ヒステリシスロス性を有する材料の開発が求められてきている。

また、タイヤを軽量化するため、タイヤのトレッド部の厚みを減らす必要があり、さらに耐摩耗性の高い材料も求められている。

一方で、タイヤトレッド用に用いられる材料は、安全性の観点から、ウェットスキッド抵抗性に優れること、及び実用上十分な破壊特性を有していることが要求されている。

[0003] このような要求に応える材料として、ゴム状重合体と、カーボンブラック、シリカ等の補強性充填剤とを含む材料がある。

例えば、シリカを含むゴム材料を用いると、低ヒステリシスロス性及びウェットスキッド抵抗性とのバランス向上を図ることができる。

また、運動性の高いゴム状重合体の分子末端部に、シリカとの親和性又は反応性を有する官能基を導入することによって、ゴム材料中におけるシリカの分散性を改良して、さらには、シリカ粒子とゴム状重合体との結合によりゴム状重合体分子末端部の運動性を低減して、ヒステリシスロスを低減化する試みがなされている。

[0004] 例えば、特許文献１及び２には、環式アザシラシクロ化合物を重合体活性末端と反応させて官能基を形成したポリマーが提案されている。

また、特許文献３には、重合体活性末端と多官能性シラン化合物をカップリング反応させたジエン系ゴムが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表２００８－５２７１５０号公報

特許文献2：国際公開第２０１１／１２９４２５号パンフレット

特許文献3：国際公開第２００７／１１４２０３号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、シリカを含む共役ジエン系ゴム材料は、疎水性の表面を有するカーボンブラックに対して、シリカが親水性の表面を有しているため、共役ジエン系ゴムとの親和性が低くなり、カーボンブラックに比較し、シリカの分散性が悪いという欠点を有している。そのため、シリカを含む共役ジエン系ゴム材料においては、シリカとゴム材料との間に結合を付与し、分散性を改良するために、別途シランカップリング剤等を含有させる必要がある。

一方において、分子末端にシリカとの反応性の高い官能基を導入した共役ジエン系ゴム材料は、混練工程中にシリカ粒子との反応が進行するが、反応の進行が遅い場合にはトルク上昇に時間がかかるため混練りが不十分になったり、又は、混練り後にシートに加工する際に肌荒れが生じたりシート切れが生じやすくなったりし、加工性が悪化する傾向にあるという問題を有している。

さらに、このような共役ジエン系ゴム材料を加硫物としたとき、特にシリカ等の無機充填剤を含む加硫物としたときには、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス、及び耐摩耗性に関しては改良の余地がある、という問題を有している。

[0007] そこで、本発明においては、加工性、特に充填剤と混練りする際にミキサ

ーのトルクがよくかかり、短時間で充填剤の分散性が良好なゴム組成物が得られる、変性共役ジエン系重合体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

[0008] 本発明者らは、上述した従来技術の課題を解決するために鋭意検討した結果、充填剤との親和性又は反応性を有する官能基を共役ジエン系重合体の分子に導入した変性共役ジエン系重合体であって、重量平均分子量及び分子量分布が特定範囲であり、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による分子量曲線において、ピークトップの分子量の１／２である分子量の成分の変性率が、変性共役ジエン系重合体の全体の変性率に比較して所定の値以上であり、かつ窒素の含有量が特定範囲である、変性共役ジエン系重合体が、上述した従来技術の課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

[0009] 〔１〕

重量平均分子量が、２０×１０^{4}以上３００×１０^{4}以下であり、

分子量分布Ｍｗ／Ｍｎが１．６以上４．０以下である、変性共役ジエン系重合体であって、

共役ジエン系重合体の総量に対する変性率が５０質量％以上であり、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）曲線におけるピークトップ、又は前記ピークトップが複数存在する場合には分子量が最小であるピークトップの分子量の１／２である分子量の成分の変性率が、

前記共役ジエン系重合体の総量に対する変性率の１／２以上であり、

当該変性共役ジエン系重合体に含まれる窒素の含有量が、３質量ｐｐｍ以上７０質量ｐｐｍ以下である、変性共役ジエン系重合体。

〔２〕

３Ｄ－ＧＰＣによる収縮因子（ｇ’）が、０．８６以上１．０以下である、前記〔１〕に記載の変性共役ジエン系重合体。

〔３〕

３Ｄ－ＧＰＣによる収縮因子（ｇ’）が、０．３０以上０．８６未満である、前記〔１〕に記載の変性共役ジエン系重合体。

〔４〕

３Ｄ－ＧＰＣによる収縮因子（ｇ’）が、０．３０以上０．７０以下である、前記〔３〕に記載の変性共役ジエン系重合体。

〔５〕

前記変性共役ジエン系重合体に含まれる窒素とケイ素の含有量がそれぞれ３質量ｐｐｍ以上であり、

ケイ素に対する窒素のモル比が１．１以上１０未満である、前記〔１〕乃至〔４〕のいずれか一に記載の変性共役ジエン系重合体。

〔６〕

前記変性共役ジエン系重合体に含まれる窒素とケイ素の含有量がそれぞれ３質量ｐｐｍ以上であり、

ケイ素に対する窒素のモル比が０．１以上０．９未満である、前記〔１〕乃至〔４〕のいずれか一に記載の変性共役ジエン系重合体。

〔７〕

前記変性共役ジエン系重合体のガラス転移温度が－２０℃以上０℃以下である、

前記〔１〕乃至〔６〕のいずれか一に記載の変性共役ジエン系重合体。

〔８〕

前記変性共役ジエン系重合体のガラス転移温度が－５０℃以上－２０℃未満である、

前記〔１〕乃至〔６〕のいずれか一に記載の変性共役ジエン系重合体。

〔９〕

前記変性共役ジエン系重合体のガラス転移温度が－７０℃以上－５０℃未満である、

前記〔１〕乃至〔６〕のいずれか一に記載の変性共役ジエン系重合体。

〔１０〕

前記〔１〕乃至〔９〕のいずれか一に記載の変性共役ジエン共重合体を１０質量％以上含有する重合体組成物。

〔１１〕

前記〔１〕乃至〔９〕のいずれか一に記載の変性共役ジエン共重合体を１０質量％以上含むゴム状重合体１００質量部と、

充填剤５～１５０質量部と、

を、含むゴム組成物。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、加工性、特に充填剤と混練りする際にミキサーのトルクがよくかかることによりトルク上昇時間が短くなり、従来よりも短時間で充填剤の分散性が良好なゴム組成物が得られる変性共役ジエン系重合体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0012] 〔変性共役ジエン系重合体〕

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、

重量平均分子量が、２０×１０^{4}以上３００×１０^{4}以下であり、

分子量分布Ｍｗ／Ｍｎが１．６以上４．０以下であり、

共役ジエン系重合体の総量に対する変性率が５０質量％以上である変性共役ジエン系重合体であり、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）曲線におけるピークトップ、又は前記ピークトップが複数存在する場合には分子量が最小であるピークトップの分子量の１／２である分子量の成分の変性率が、

前記共役ジエン系重合体の総量に対する変性率の１／２以上であり、

当該変性共役ジエン系重合体に含まれる窒素の含有量が、３ｐｐｍ以上７

０ｐｐｍ以下である。

[0013] （変性率）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン系重合体の総量に対する変性率が５０質量％以上であり、好ましくは６０質量％以上であり、より好ましくは７０質量％以上である。

変性率が５０質量％以上であることにより、加硫物としたときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスにより優れる。

変性率は、充填剤に親和性又は結合反応性を有する特定官能基を重合体分子中に有する重合体成分の、共役ジエン系重合体の総量に対する含有率を質量％で表したものである。

充填剤に親和性又は結合反応性を有する特定官能基を重合体分子中に有する重合体成分としては、好ましくは窒素原子、珪素原子、酸素原子を含む官能基を有する重合体が挙げられる。より好ましくは、当該官能基を重合体の末端に有する変性共役ジエン系重合体である。例えば、重合開始末端に窒素原子を有する官能基が結合している重合体及び／又は終了末端に窒素原子、珪素原子、酸素原子を含む官能基により変性されている変性共役ジエン系重合体が挙げられる。

変性率は、含有の変性成分と非変性成分とを分離できるクロマトグラフィーによって測定することができる。このクロマトグラフィーを用いた方法としては、特定官能基を吸着するシリカ等の極性物質を充填剤としたゲル浸透クロマトグラフィー用のカラムを使用し、非吸着成分の内部標準を比較に用いて定量する方法が挙げられる。より具体的には、変性率は、測定試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液を、ポリスチレン系ゲルカラムで測定したクロマトグラムとシリカ系カラムで測定したクロマトグラムとの差分を算出し、シリカカラムへの吸着量を測定することにより、算出することができる。

変性率は、後述する実施例に記載する方法により測定することができる。

本実施形態の変性共役ジエン系重合体の、共役ジエン系重合体の総量に対

する変性率は、ポリマーに対する変性剤の添加量、及び重合温度を制御することより上記数値範囲に制御することができる。具体的には、変性剤の添加量を増大する、及び／又は重合温度を低下させることにより、変性率が増大する。

[0014] （低分子量成分の変性率）

本発明者は、ＧＰＣによる分子量曲線における、それぞれの分子量領域での変性率を測定することにより、重合体によっては分子量領域毎に変性率が異なっていることを見出した。

また、ＧＰＣ曲線のピークトップの分子量の１／２である分子量の成分（以下、低分子量成分と記載する場合がある。）の変性率が、変性共役ジエン系重合体全体の変性率の１／２以上である変性共役ジエン系重合体は、低分子量成分の変性率が、変性共役ジエン系重合体全体の変性率の１／２よりも低い変性共役ジエン系重合体に比べ、特定の性能において優れていることを見出した。

[0015] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、ＧＰＣ曲線におけるピークが一つ存在する場合にはそのピークのピークトップ、またピークトップが複数存在する場合には分子量が最小であるピークトップの分子量の１／２である分子量の成分（低分子量成分）の変性率（以下、「１／２変性率」と記載する場合がある。）が、共役ジエン系重合体の総量に対する変性率の１／２以上である。好ましくは０．５５以上であり、より好ましくは０．５７以上である。

これにより、加工性が良好な、特に充填剤と混練りする際にミキサーのトルクがよくかかり、従来よりも短時間で充填剤の分散性が良好なゴム組成物が得られる変性共役ジエン系重合体を得ることができる。

上述のように、本発明者が重合体によっては分子量領域毎に変性率が異なっていることを見出したことに加え、重合体と充填剤と混練り時におけるトルクの伝わり方として以下のようなメカニズムを見出したことにより、本発明が完成した。

すなわち、まず、変性共役ジエン系重合体の共役ジエン系重合体の総量に対する変性率に着目すると、重合体のムーニー粘度、ミクロ構造、使用された変性剤、混練り条件等が、同一であった場合には、共役ジエン系重合体の総量に対する変性率が高い（変性率５０％以上）重合体は、変性率が低い重合体と比較して、充填剤と混練りする際にトルクの上がる速度は速いが、一方において、トルクが到達する最大値も高いため、全体としての変性率が変わっても、トルクの最大値に到達するまでにかかる時間はほぼ同じである。つまり、重合体全体としての変性率は、トルクの最大値と、トルクの上昇速度の双方に影響する結果、全体としての変性率が増減しても、トルクの最大値に到達するまでの時間の長短にはあまり影響しないと考えられる。

一方において、前記低分子量成分の変性率、すなわち前記１／２変性率に着目した場合、前記１／２変性率が、共役ジエン系重合体の総量に対する変性率に対して低いほど、重合体を充填剤と混練りする際にトルクの上昇速度は遅くなり、１／２変性率が、共役ジエン系重合体の総量に対する変性率に対して高いほどトルクの上昇速度は速くなる。

上述したように、トルクの上昇速度には、共役ジエン系重合体の総量に対する変性率も影響するが、「共役ジエン系重合体の総量に対する変性率」が高い場合も、低い場合も「１／２変性率」が高い方がトルク上昇速度は速くなる。すなわち、「共役ジエン系重合体の総量に対する変性率」に対する「１／２変性率」の高さの、トルク上昇速度への影響は、「共役ジエン系重合体の総量に対する変性率」によらず一定である。

他方、トルクの最大値は変性共役ジエン系重合体全体の変性率に依存して決まるため、１／２変性率によっては変わらず、すなわち１／２変性率に依存せず、１／２変性率が高いほど、トルクの最大値に到達するまでの時間が短くなる。このため、共役ジエン系重合体の総量に対する変性率によらず、共役ジエン系重合体の総量に対する変性率に対する１／２変性率の高さによって、トルクの最大値に到達するまでの時間を制御することができる。

具体的には、１／２変性率を共役ジエン系重合体の総量に対する変性率の

１／２以上の高さにすることで、加工性、特に充填剤と混練りする際にミキサーのトルクがよくかかり、従来よりも短時間で充填剤の分散性が良好になる。その結果として、混練時に重合体に生じる熱劣化を最小限に抑えることができ、また、熱劣化し難いことで、配合する熱安定剤を削減できるという効果が得られる。

また、低分子量成分の変性率が、共役ジエン系重合体の総量に対する変性率の１／２以上とすることにより、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を加硫組成物としたときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスと、破壊特性及び耐摩耗性とに優れ、特にタイヤ用として省燃費性に優れるゴム組成物を得るための組成物の設計の自由度が高くなる。

タイヤ用のゴム組成物を製造する場合に、省燃費性能の向上を図るためには、より分岐度の高い、及び／又は高分子量の変性共役ジエン系重合体を用いることが有効であるが、一方において、充填剤等との混練が難しくなるといった加工上の問題が生じるおそれがある。しかしながら、変性共役ジエン系重合体の加工性を高める技術を採用することで、より分岐度の高い、及び／又は高分子量の変性共役ジエン系重合体を用いても、混練工程等での問題の発生を防止し、結果として、タイヤにより適した組成物を調整しやすくなる。

かかる観点から、本実施形態の変性共役ジエン系重合体においては、ＧＰＣ曲線におけるピークトップの分子量の１／２である分子量の成分の変性率、すなわち低分子量成分の変性率が、共役ジエン系重合体の総量に対する変性率の１／２以上であるものとする。

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、成長反応の停止又は連鎖移動が極めて少ない重合方法で得ることができ、そのため重合反応器に導入するモノマー及び溶媒の超高純度化、低温重合及び９９質量％未満のモノマー転化率で達成することができる。

また、本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、高分子量である変性共役ジエン系重合体と低分子量である変性共役ジエン系重合体とを混練りするこ

とによっても得ることができる。

分子量成分毎の変性率は、官能基含有の変性成分と非変性成分を分離できるクロマトグラフィーによって測定することができる。このクロマトグラフィーを用いた方法としては、特定官能基を吸着するシリカ等の極性物質を充填剤としたゲル浸透クロマトグラフィー用のカラムを使用し、非吸着成分の内部標準を比較に用いて定量する方法が挙げられる。より具体的には、分子量成分毎の変性率は、測定用試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液を、ポリスチレン系ゲルカラムで測定したクロマトグラムとシリカ系カラムで測定したクロマトグラムとの分子量成分毎の差分から、シリカカラムへの吸着量を測定することにより得られる。また、変性率は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

ＧＰＣ曲線におけるピークトップの分子量の１／２である分子量の成分の変性率が、共役ジエン系重合体の総量に対する変性率の１／２以上であるものとするためには、反応器に導入するモノマー及び溶媒の純度を高めて、重合中に失活する末端の量を低減する方法を採用することが有効である。

[0016] （窒素含有量）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、当該変性共役ジエン系重合体に含まれる窒素の含有量が３ｐｐｍ以上７０ｐｐｍ以下であり、好ましくは６ｐｐｍ以上６０ｐｐｍ以下であり、より好ましくは１０ｐｐｍ以上５０ｐｐｍ以下である。

窒素含有量が３ｐｐｍ以上であることにより、加硫物としたときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスにより優れる。

窒素含有量が７０ｐｐｍ以下であることにより、配合物にした際にシリカが分散しすぎることによる剛性の低下が抑制できる。

変性剤として窒素を含有する化合物を採用することで、窒素の含有量を３ｐｐｍ以上にできる傾向がある。他方、変性剤に含まれる窒素の比率が高すぎる場合、窒素含有変性剤の添加量が重合体鎖に対して多すぎる場合、又は重合開始末端と重合終了末端の両方に窒素を結合させる場合等には、窒素の

含有量７０ｐｐｍ超になり易い傾向にある。このため、変性剤に含まれる窒素の比率、窒素含有変性剤の添加量、及び重合末端への変性剤の結合量を適切に調整することにより、変性共役ジエン系重合体中の窒素の含有量を７０ｐｐｍ以下に制御することができる。

[0017]（重量平均分子量）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、重量平均分子量が、２０×１０^{4}以上３００×１０^{4}以下であり、好ましくは３０×１０^{4}以上２７０×１０^{4}以下であり、より好ましくは、４０×１０^{4}以上２５０×１０^{4}以下である。

重量平均分子量が２０×１０^{4}以上３００×１０^{4}以下であることにより、加硫物としたときの低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性に優れる。

また、重量平均分子量が３００×１０^{4}以下であることにより、加硫物とする際の充填剤の分散性に優れ、優れた破壊特性が得られる。

変性共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、モノマーに対する重合開始剤の量を調整することより上記数値範囲に制御することができる。具体的には、モノマーに対する重合開始剤の量を増大させることにより、重量平均分子量を低下させることができる。

変性共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0018]（分子量分布）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、数平均分子量（Ｍｎ）に対する重量平均分子量（Ｍｗ）の比で表される分子量分布Ｍｗ／Ｍｎが１．６以上４．０以下である。この範囲の分子量分布である変性共役ジエン系重合体は、同程度の分子量及び変性率の重合体と比較して加硫物とする際の加工性により優れる傾向にある。好ましくは１．８以上３．０以下であり、より好ましくは１．９以上２．５以下である。

このような分子量分布の変性共役ジエン系重合体は、好ましくは連続重合で得ることができる。

分子量分布は、ＧＰＣによる分子量曲線が一山（モノモーダル）の形状、又は複数ピークの場合は台形もしくは連峰型の形状であることが好ましい。連峰型としては、ピークとピークの間の最下部の高さが両側のピーク高さの５０％以上である形を意味する。このような分子量分布を有する変性共役ジエン系重合体は、加硫物とする際の加工性により優れる傾向にある。

[0019] また、本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、分子量が２００万以上５００万以下の変性共役ジエン系重合体（以下、「特定の高分子量成分」ともいう。）を、０．３質量％以上２０質量％以下含むものであることが好ましい。これにより、加硫物としたときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性により優れる傾向にある。

前記特定の高分子量成分の含有量は、より好ましくは１．０質量％以上１８質量％以下、さらに好ましくは２．０質量％以上１５質量％以下である。

前記特定の高分子量成分の含有量がこのような範囲にある変性共役ジエン系重合体を得るためには、例えば、後述する有機モノリチウム化合物の重合開始剤としての使用量を調整すればよく、後述する重合工程において、連続式、回分式のいずれの重合様式においても、滞留時間分布を有する方法、すなわち、成長反応の時間分布を広げる方法を選択することが好ましい。

連続式における具体的な方法としては、攪拌機付槽型反応器を用い、これを攪拌機で激しく混合する形式のバックミックス反応器として用いる方法、好ましくは完全混合型反応器として用いる方法や、管型反応器を用い、一部をリサーキュレーションする方法、重合開始剤のフィード場所として単量体入口又はその付近の他に重合器途中に入り口を設ける方法や、槽型と管型の反応器を組み合わせて用いる方法が挙げられる。

これらの方法によれば、滞留時間分布を大きくすることができ、滞留時間の長い重合体成分を高分子量成分とすることができる。

また、回分式における具体的な方法としては、例えば、重合開始剤のフィード方法を、重合開始時から重合途中の間で連続的若しくは断続的に、重合開始時、及び／又は重合途中で連続的若しくは断続的にフィードする方法が

挙げられる。

この方法によると、最初に重合開始剤をフィードした重合開始時点から重合した重合体が高分子量成分となり、後で重合を開始した重合体との間で分子量の差が生じる。より具体的には、単量体に対し、目標分子量に相当する重合開始剤の量を、例えば転化率０質量％～９５質量％までの間、連続的にフィードすれば、拡大した分子量分布を有する重合体とすることができる傾向にある。

上述した方法を用いることにより、変性工程前の共役ジエン系重合体のリビング末端の活性比率が高くなる傾向にあり、カップリング後のカップリング率、すなわち、変性率が高い変性共役ジエン系重合体が得られる傾向にある。これらの方法の中で、さらに好ましくは、攪拌機付槽型反応器を用い、攪拌機で激しく混合する形式のバックミックス反応器として用いる方法である。

[0020] なお、本明細書において「分子量」とは、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によって得られる、標準ポリスチレン換算分子量である。

数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0021] （収縮因子）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体においては、３Ｄ－ＧＰＣを用いて測定される収縮因子（ｇ’）が０．８６以上１．０以下である変性共役ジエン系重合体が、好ましい形態として挙げられる。

本実施形態の変性共役ジエン系重合体の収縮因子（ｇ’）が前記範囲であることにより、高温における強度が優れる傾向にある。

収縮因子（ｇ’）は、変性共役ジエン系共重合体の分岐構造の指標となり、収縮因子（ｇ’）が０．８６以上１．０以下である変性共役ジエン系重合体は、変性ジエン系重合体の１分子における分岐の数が３分岐以下の変性共役ジエン系重合体である。かかる場合、収縮因子（ｇ’）は、０．８８以上

０．９９以下がより好ましく、０．９０以上０．９８以下がさらに好ましい。

収縮因子（ｇ’）が、前記範囲の変性共役ジエン系共重合体を得るためには、例えば、リビング活性末端との反応点を３つ以下有する変性剤を、重合開始剤の総モル数に対して、３分の１以上のモル数で添加して、３分岐以下の変性共役ジエン系共重合体を得る方法が有効である。

[0022] また、本実施形態の変性共役ジエン系重合体においては、３Ｄ－ＧＰＣを用いて測定される収縮因子（ｇ’）が０．３０以上０．８６未満であるものが、好ましい形態として挙げられる。

このような変性共役ジエン系重合体は、充填剤を加えたゴム組成物の粘度が大幅に低くなり、加工性が極めて優れたものとなる。

収縮因子（ｇ’）は、変性共役ジエン系共重合体の分岐構造の指標となり、収縮因子（ｇ’）が０．３０以上０．８６未満である変性共役ジエン系重合体は、変性ジエン系重合体の１分子における分岐の数が４分岐以上の変性共役ジエン系重合体である。

収縮因子（ｇ’）が、前記範囲の変性共役ジエン系共重合体を得るためには、例えば、リビング活性末端との反応点を４つ以上有する変性剤を、重合開始剤の総モル数に対して、４分の１以下のモル数で添加して、４分岐以上の変性共役ジエン系共重合体を得る方法が有効である。

[0023] さらに、本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、３Ｄ－ＧＰＣを用いて測定される収縮因子（ｇ’）が０．３０以上０．７０以下であることがより好ましい。

このような変性共役ジエン系重合体は、充填剤を加えた組成物の粘度がより低くなり、加工性がさらに優れたものとなる。

収縮因子（ｇ’）は、該変性共役ジエン系共重合体の分岐構造の指標となり、収縮因子（ｇ’）が０．３０以上０．７０以下である変性共役ジエン系重合体としては、変性ジエン系重合体の１分子における分岐の数が５分岐以上の変性共役ジエン系重合体である。

収縮因子（ｇ’）が、前記範囲の変性共役ジエン系共重合体を得るためには、例えば、リビング活性末端との反応点を５つ以上有する変性剤を、重合開始剤の総モル数に対して、５分の１以下のモル数で添加して、５分岐以上の変性共役ジエン系共重合体を得る方法が有効である。

[0024] 粘度検出器付きＧＰＣ－光散乱法測定（以下、単に「粘度検出器付きＧＰＣ－光散乱法測定」又は「３Ｄ－ＧＰＣ測定」ともいう。）により測定される収縮因子（ｇ’）は、その変性共役ジエン系重合体の分岐数の指標となる。例えば、収縮因子（ｇ’）が減少するにつれて、変性共役ジエン系重合体の分岐数（例えば、星形高分子の分岐数（「星形高分子の腕数」ともいう。））が増加する傾向にある。

分子量が等しい変性共役ジエン系重合体を比較する場合には、変性共役ジエン系重合体の分岐が多いほど収縮因子（ｇ’）が小さくなるため、この場合の収縮因子（ｇ’）は、分岐度の指標として用いることができる。

収縮因子（ｇ’）は、３Ｄ－ＧＰＣ測定を用いて測定される。

固有粘度と分子量との関係式（［η］＝ＫＭα（［η］：固有粘度、Ｍ：分子量）における定数（Ｋ、α）を、ｌｏｇＫ＝－３．８８３、α＝０．７７１として、分子量Ｍの範囲を１０００～２０００００００まで入力し、標準固有粘度［η］$_0$と分子量Ｍとの関係のグラフを作成する。

この標準固有粘度［η］$_0$に対して、３Ｄ－ＧＰＣ測定で得られたサンプルの各分子量Ｍでの固有粘度［η］を標準固有粘度［η］$_0$に対する固有粘度［η］の関係として［η］／［η］$_0$を各分子量Ｍで算出し、その平均値を収縮因子（ｇ’）とする。

より具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0025] （変性共役ジエン系重合体の構成）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、好ましくは重合開始末端及び／又は終了末端に、充填剤に親和性又は反応性の官能基を有する変成剤残基が結合している変性共役ジエン系重合体である。

すなわち、本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、官能基を有する変性剤残基及び共役ジエン系重合体鎖から成るものである。

[0026]（変性剤残基）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体における変性剤残基は、共役ジエン系重合体鎖に結合されている、変性共役ジエン系重合体の構成単位であり、例えば、後述する共役ジエン系重合体と変性剤とを反応させることによって生じる、変性剤由来の構造単位である。

変性剤残基は、充填剤に親和性又は結合反応性を有する特定官能基を有する。

本実施形態の変性共役ジエン系重合体が、重合開始末端に官能基が結合している変性共役ジエン系重合体である場合、当該変性共役ジエン系重合体は、官能基を有する重合開始剤を用いて重合反応を行うことにより得ることができる。

[0027]（官能基に関する好ましい実施形態）

前記充填剤に親和性又は結合反応性を有する特定官能基としては、好ましくは、窒素原子、ケイ素原子を含む官能基が挙げられる。

より好ましくは、変性共役ジエン系重合体中の窒素原子のモル数のケイ素原子のモル数に対する比、すなわちＮ／Ｓｉのモル比が０．１～１０．０であることが好ましく、より好ましくは０．２～７．０である。

Ｎ／Ｓｉが前記範囲であると、特にシリカ系充填剤との親和性が良好であり、シリカ系充填剤を用いたゴム組成物のヒステリシスロスが小さく、低燃費タイヤ用のゴム組成物として良好な性能を発揮する。

ケイ素原子を含む官能基としては、以下に限定されるものではないが、例えば、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基等が挙げられる。

また、窒素原子を含む官能基としては、以下に限定されるものではないが、例えば、二級アミノ基、三級アミノ基等が挙げられる。

また、本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、窒素原子を含む官能基を

重合体分子中に有する変性共役ジエン系重合体であることが好ましい。かかる場合、窒素原子を含む官能基としては、特に窒素原子が少なくとも－ＮＨ－型の２級アミンを含むものであることが好ましい。その場合、充填剤としてシリカ系充填剤及びカーボンブラックを用いたゴム組成物のヒステリシスロスが低く、低燃費タイヤ用組成物として良好な性能を発揮する。

変性剤残基がケイ素原子を有する場合、ケイ素原子の少なくとも１個が、炭素数１～２０のアルコキシシリル基又はシラノール基を構成することが好ましい。これによって、充填剤の分散性が改良されて省燃費性が向上する傾向にある。

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、複数の共役ジエン系重合体鎖の末端が、１個のケイ素原子と結合していてもよい。また、共役ジエン系重合体鎖の末端とアルコキシ基又は水酸基とが、一つのケイ素原子に結合し、その結果として、その１つのケイ素原子がアルコキシシリル基又はシラノール基を構成していてもよい。

[0028]（共役ジエン系重合体を構成する単量体）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体の変性前の共役ジエン系重合体は、少なくとも共役ジエン化合物を重合して得られ、必要に応じて共役ジエン化合物とビニル置換芳香族化合物との両方を共重合して得られる。

共役ジエン化合物としては、重合可能な単量体であれば特に限定されないが、１分子当り４～１２の炭素原子を含む共役ジエン化合物が好ましく、より好ましくは４～８の炭素原子を含む共役ジエン化合物である。このような共役ジエン化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、３－メチル－１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン、１，３－ヘプタジエンが挙げられる。これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、１，３－ブタジエン、イソプレンが好ましい。これらは１種のみを単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

ビニル置換芳香族化合物としては、共役ジエン化合物と共重合可能な単量

体であれば特に限定されないが、モノビニル芳香族化合物が好ましい。モノビニル芳香族化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、スチレン、ｐ－メチルスチレン、α－メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレンが挙げられる。これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、スチレンが好ましい。これらは１種のみを単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0029]（ＳＢＲの場合の好ましい実施形態）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体が、ブタジエン－スチレンランダム共重合体（ＳＢＲ）である場合、結合スチレン量は５質量％～５０質量％が好ましく、ビニル結合量は１０ｍｏｌ％～７５ｍｏｌ％が好ましい。この範囲であれば、タイヤ用の他、あらゆる用途に適合しうるＳＢＲが工業的に得られる。

特に、結合スチレン量が２５質量％～４５質量％であり、ビニル結合量が１８ｍｏｌ％～３０ｍｏｌ％である場合、ヒステリシスロスが小さく、耐摩耗性に優れたゴム組成物が得られる。

また、結合スチレン量が１８質量％～２８質量であり、ビニル結合量が４５ｍｏｌ％～６５ｍｏｌ％である場合、天然ゴムと配合したゴム組成物において、ヒステリシスロスが小さく、強度が優れる省燃費タイヤ用ゴム組成物が得られる。

なお、結合スチレン量は、全単量体成分中のスチレンの質量％であり、ビニル結合量は、ブタジエン成分中のビニル結合成分のｍｏｌ％である。

[0030]（ガラス転移温度）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体のガラス転移温度、すなわちＴｇは、変性共役ジエン系重合体の分子鎖が回転運動を開始する温度であり、省燃費性とウェットグリップ性とに大きく影響する。

Ｔｇが低い場合には省燃費性が良好になり、Ｔｇが高い場合にはウェットグリップ性が向上する。

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、Ｔｇが－２０℃以上０℃以下で

あるものが好ましい形態として挙げられる。これにより、ウェットグリップ性、剛性が極めて良好なものとなる。この変性共役ジエン系重合体はハイパフォーマンス用タイヤ、及びウルトラハイパフォーマンス用タイヤに極めて有用である。

[0031] また、本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、Ｔｇが－５０℃以上－２０℃未満であるものが、好ましい他の形態として挙げられる。これにより、省燃費性とウェットグリップ性とのバランスに極めて優れているものとなる。この変性共役ジエン系重合体はサマー用タイヤ及びオールシーズン用タイヤに極めて有用である。

[0032] さらに、本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、Ｔｇが－７０℃以上－５０℃未満であるものが、好ましい他の形態として挙げられる。これにより、低温性能性及び耐摩耗性が極めて良好なものとなる。

この変性共役ジエン系重合体はウインター用タイヤに極めて有用である。

また、耐摩耗性を改良するために各種タイヤトレッドの配合に用いられる。

変性共役ジエン系重合体のＴｇは、スチレン含有量及び／又は１，２－ビニル結合量を調整することにより、上述した所望の範囲に制御することができる。具体的には、スチレン含有量と１，２－ビニル結合量が増大することにより、Ｔｇを高めることができる。

変性共役ジエン系重合体のＴｇは、ＩＳＯ　２２７６８：２００６に準拠して測定することができる。

[0033] （ランダムＳＢＲの好ましい形態）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体が、ブタジエン－スチレンランダム共重合体（ＳＢＲ）である場合、スチレン単位が単独で存在する割合が多いことが好ましく、スチレンの長い連鎖は少ないものが好ましい。

具体的には、変性共役ジエン系重合体がブタジエン－スチレン共重合体の場合、田中らの方法（Ｐｏｌｙｍｅｒ，２２，１７２１（１９８１））として知られているオゾン分解による方法で、前記変性共役ジエン系重合体を分

解し、ＧＰＣによりスチレン連鎖分布を分析した場合、全結合スチレン量に対し、単離スチレン量が４０質量％以上であり、スチレンの連鎖が８個以上の連鎖スチレン構造が５質量％以下であることが好ましい。この場合、得られる加硫ゴムが特にヒステリシスロスが小さい優れた性能の省燃費タイヤ用のゴム組成物が得られる。

[0034]（水素化共役ジエン系重合体）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、当該変性共役ジエン系重合体を、又は、変性前の共役ジエン系重合体を、不活性溶剤中でさらに水素化する処理を施したものであってもよい。これにより二重結合の全部又は一部を飽和炭化水素に変換することができる。かかる場合、耐熱性、耐候性が向上し、高温で加工する場合の製品の劣化を防止することができ、ゴムとしての運動性能が向上する傾向にある。また、その結果、自動車用途等種々の用途で一層優れた性能を発揮する。

共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の水素化率は、目的に応じて任意に選択でき、特に限定されない。加硫物として用いる場合には、共役ジエン部の二重結合が部分的に残存していることが好ましい。かかる観点から、共役ジエン系重合体中の共役ジエン部の水添率は、３．０モル％以上７０モル％以下であることが好ましく、５．０モル％以上６５モル％以下であることがより好ましく、１０モル％以上６０モル％以下であることがさらに好ましい。特に、ビニル基を選択的に水素化することで、耐熱性及び運動性能が向上する傾向にある。水素化率は、核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）により求めることができる。

[0035]（油展重合体、ムーニー粘度）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、伸展油を加えた油展重合体としてもよい。

また、ゴム加硫物とする際の加工性と加硫物としたときの耐摩耗性との観点から、本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、１００℃で測定されるムーニー粘度が、２０以上１００以下であることが好ましく、３０以上８０以

下であることがより好ましい。ムーニー粘度は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0036]（窒素・ケイ素含有量）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、窒素の含有量が、３質量ｐｐｍ以上７０質量ｐｐｍ以下であり、好ましくは６質量ｐｐｍ以上６０質量ｐｐｍ以下であり、より好ましくは、１０質量ｐｐｍ以上５０質量ｐｐｍ以下である。

窒素の含有量が３質量ｐｐｍ以上であることにより、加硫物としたときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスにより優れる。

窒素含有量が７０質量ｐｐｍ以下であることにより、配合物にした際にシリカが分散しすぎることによる剛性の低下が抑制できる。

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体は、窒素及びケイ素の含有量が、省燃費性向上の観点から、それぞれ３質量ｐｐｍ以上であることが好ましく、７質量ｐｐｍ以上であることがより好ましく、１０質量ｐｐｍ以上であることがさらに好ましい。

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体は、フィラーとの混練時に窒素により物理吸着し、ケイ素により化学結合すると考えられる。

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体では、含有される窒素とケイ素とのモル比が重要であり、ケイ素に対する窒素のモル比（Ｎ／Ｓｉ）が、１．１以上１０未満であることが、混練時にシリカを短時間で分散できる観点から好ましく、１．３以上７以下であることがより好ましく、１．５以上５以下であることがさらに好ましい。Ｎ／Ｓｉのモル比が、前記範囲であることが好ましい理由については、窒素による物理吸着の方がケイ素による化学結合よりも反応速度が速いため、ケイ素に対する窒素のモル比が等モル以上であることが好ましいと推定される。

[0037] また、本実施形態の変性共役ジエン系共重合体は、ケイ素に対する窒素のモル比（Ｎ／Ｓｉ）が、０．１以上０．９未満であるものが他の好ましい形

態として挙げられる。これにより、混練時にシリカを短時間で分散できる。かかる場合、０．２以上０．７５以下であることがより好ましく、０．３以上０．６以下であることがさらに好ましい。

ケイ素に対する窒素のモル比が０．１以上０．９未満であれば好ましい理由については現時点では明確ではないが、窒素による物理吸着がケイ素による化学結合よりも結合が強固であるため、ケイ素に対する窒素のモル比が等モル未満であることが好ましいと推定される。この場合は、ケイ素の含有量は７質量ｐｐｍ以上が好ましい。

[0038] 本実施形態の変性共役ジエン系共重合体のケイ素に対する窒素のモル比は、共役ジエン系共重合体の変性反応に使用される変性剤により制御することが可能である。

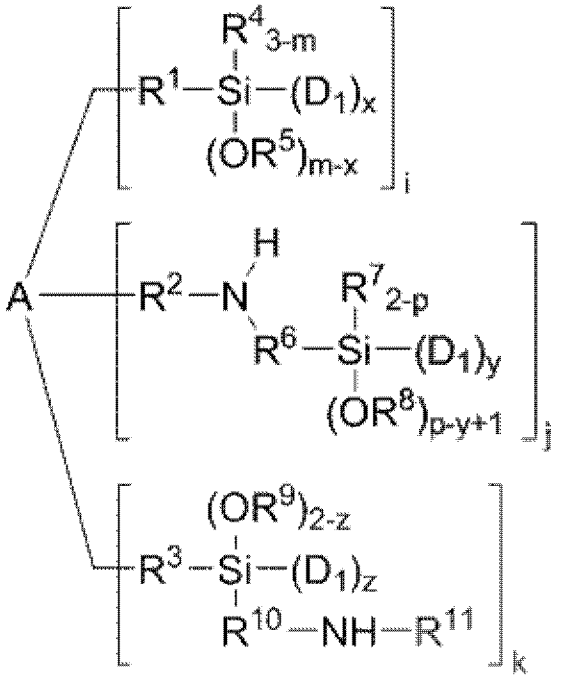
例えば、変性剤中のケイ素に対する窒素のモル比を高めることにより、変性共役ジエン系共重合体のケイ素に対する窒素のモル比を高めることが可能である。

[0039] （変性共役ジエン系重合体の好ましい構造）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、好ましくは、下記一般式（Ｉ）で表される。

[0040]

[化1]



（Ｉ）

[0041] 式（Ｉ）中、D_1はジエン系重合体鎖を表し、R^1～R^3は、各々独立に、単結合又は炭素数１～２０のアルキレン基を表し、R^4及びR^7は、各々独立に、炭素数１～２０のアルキル基を表し、R^5、R^8、及びR^9は、各々独立に、水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基を表し、R^6及びR^{10}は、各々独立に、炭素数１～２０のアルキレン基を表し、R^{11}は、水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基を表す。

ｍ及びｘは、１～３の整数を表し、ｘ≦ｍであり、ｐは、１又は２を表し、ｙは１～３の整数を表し、ｙ≦（ｐ＋１）であり、ｚは、１又は２の整数を表す。

複数存在する場合のD_1、R^1～R^{11}、ｍ、ｐ、ｘ、ｙ、及びｚは、各々独立している。

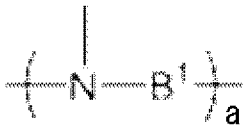
ｉは、０～６の整数を表し、ｊは０～６の整数を表し、ｋは０～６の整数を表し、（ｉ＋ｊ＋ｋ）は１～１０の整数であり、（（ｘ×ｉ）＋（ｙ×ｊ

）＋（ｚ×ｋ））は、１～３０の整数である。

Ａは、炭素数１～２０の炭化水素基、又は、酸素原子、窒素原子、珪素原子、硫黄原子、リン原子からなる群より選ばれる少なくとも１種の原子を有し、かつ、活性水素を有しない有機基を表す。ただし、（ｉ＋ｊ＋ｋ）が１の場合は、Ａは無いものとしてよい。これによって、変性された共役ジエン系重合体は、加硫物としたときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性により優れる傾向にある。

[0042] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体において、前記式（Ｉ）中、Ａは、下記一般式（ＩＩ）～（Ｖ）のいずれかを表す。

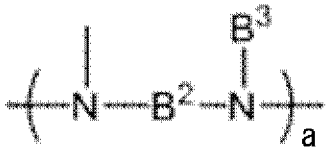
[0043] [化2]



（ＩＩ）

[0044] 式（ＩＩ）中、B^1は、単結合又は炭素数１～２０の炭化水素基を表し、ａは、１～１０の整数を表し、B^1は、複数存在する場合には、各々独立している。

[0045] [化3]

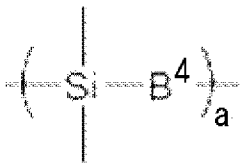


（ＩＩＩ）

[0046] 式（ＩＩＩ）中、B^2は、単結合又は炭素数１～２０の炭化水素基を表し、B^3は、炭素数１～２０のアルキル基を表し、ａは、１～１０の整数を表し、B^2及びB^3は、それぞれ複数存在する場合には、各々独立している。

[0047]

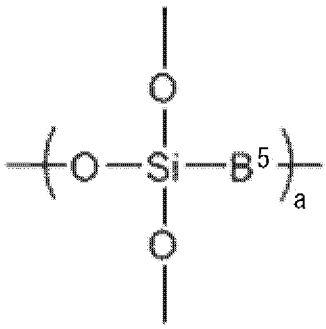
[化4]



（ＩＶ）

[0048] 式（ＩＶ）中、B^4は、単結合又は炭素数１～２０の炭化水素基を表し、ａは、１～１０の整数を表し、B^4は、複数存在する場合は、各々独立している。

[0049] [化5]



（Ｖ）

[0050] 式（Ｖ）中、B^5は、単結合又は炭素数１～２０の炭化水素基を表し、ａは、１～１０の整数を表し、B^5は、複数存在する場合は、各々独立している。これによって、加硫物としたときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性により優れる傾向にある。また、実用上入手が容易となる傾向にある。

[0051] 〔変性共役ジエン系重合体の製造方法〕

本実施形態の変性共役ジエン系重合体の製造方法は、好ましくは、有機モノリチウム化合物を重合開始剤として用い、少なくとも共役ジエン化合物を重合し、共役ジエン系重合体を得る重合工程と、該共役ジエン系重合体と、該共役ジエン系重合体の活性末端と反応する結合基を有し、さらに充填剤に親和性又は結合反応性を有する特定官能基を有する変性剤とを反応させる変

性工程と、を有する。

[0052]（重合工程）

本実施形態の変性ジエン系重合体の製造方法において、好ましくは、重合工程は、有機モノリチウム化合物を重合開始剤として、少なくとも共役ジエン化合物を重合し、共役ジエン系重合体を得る。

重合工程は、リビングアニオン重合反応の成長反応による重合を行うことが好ましく、これにより、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることができ、後述する変性工程において高変性率の変性ジエン系重合体を得ることができる傾向にある。

[0053] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、ＧＰＣ曲線におけるピークトップの分子量の１／２である分子量の成分、すなわち低分子量成分の変性率が、共役ジエン系重合体の総量に対する変性率の１／２以上である。

かかる変性共役ジエン系重合体を得るためには、成長反応の停止又は連鎖移動が極めて少ない重合方法により共役ジエン系重合体を得ることが有効である。

そのため重合反応器に導入するモノマー及び溶媒の超高純度化は従来以上の水準が必要である。

従って、用いる単量体成分中、不純物総計は３０ｐｐｍ以下であることが好ましく、アレン類、アセチレン類、１級及び２級アミン等の不純物の含有量濃度（質量）は、アレン類が２０ｐｐｍ以下であることが好ましく、１０ｐｐｍ以下であることがより好ましく、アセチレン類は２０ｐｐｍ以下であることが好ましく、１０ｐｐｍ以下であることがより好ましく、１級及び２級アミンは合計窒素含有量として４ｐｐｍ以下であることが好ましく、２ｐｐｍ以下であることがより好ましい。

アレン類としては、以下に限定されるものではないが、例えば、プロパジエン、１，２－ブタジエンが挙げられる。アセチレン類としては、以下に限定されるものではないが、例えば、エチルアセチレン、ビニルアセチレンが挙げられる。１級及び２級アミンとしては、以下に限定されるものではない

が、例えば、メチルアミン、ジメチルアミンが挙げられる。

[0054] モノマー及び溶媒の超高純度化は、重合に使用するモノマーと溶媒すべてを、十分に精製することにより達成できる。

モノマーであるブタジエンの精製においては、重合禁止剤を除去することはもちろん、アニオン重合に悪影響を与えるおそれがあるジメチルアミン、Ｎ－メチル－γ－アミノ酪酸等を除去することが重要である。これらを除去する方法としては、例えば、重合禁止剤を含有する１，３－ブタジエンを、酸素濃度が２ｍｇ／Ｌ未満である低酸素水を洗浄水として用いて水洗し、その後、１，３－ブタジエン中の重合禁止剤を除去する方法が挙げられる。

モノマーであるスチレンの精製においては、アニオン重合に悪影響を与えるおそれがある、フェニルアセチレン類等を除去することが重要である。フェニルアセチレン類を除去する方法として、例えば、パラジウム担持アルミナ触媒を用いた水添反応を実施する方法が挙げられる。

重合溶媒であるノルマルヘキサンの精製においては、アニオン重合に悪影響を与えるおそれがある水分を除去することが重要である。これを除去する方法としては、例えば、γ－アルミナ、合成ゼオライト等を用いる方法が挙げられる。これらの中でも合成ゼオライトを用いる方法が好ましく、合成ゼオライトとしては細孔径が大きいものが好ましく、細孔径が０．３５ｎｍ以上ものがより好ましく、０．４２ｎｍ以上のものがさらに好ましい。

[0055] 成長反応の停止又は連鎖移動が極めて少ない重合方法としては、重合温度の制御、及びモノマー転化率の制御を行う方法が有効である。

成長反応の停止又は連鎖移動を抑制する観点からは重合温度は低いほど好ましいが、生産性の観点からは、重合温度はリビングアニオン重合が十分に進行する温度であることが好ましく、具体的には０℃以上であることが好ましく、８０℃以下であることが好ましい。より好ましくは、５０℃以上７５℃以下である。また、単量体全体の転化率は９９質量％未満で変性剤と反応させることが好ましい。重合器内に単量体が残っている段階で変性剤を添加し、単量体を消費しきっていないうちに成長中の重合体鎖と変性剤を反応さ

せることにより、終了末端が変性されない重合体が生成したり、その他の副反応が起こったりすることを抑制できる。より好ましくは転化率が９８質量％未満である。

[0056] 共役ジエン系重合体は、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。共役ジエン系重合体をゴム状重合体とするためには、共役ジエン系重合体の単量体全体に対して、共役ジエン化合物を４０質量％以上用いることが好ましく、５５質量％以上用いることがより好ましい。

ランダム共重合体としては、以下ものに限定されないが、例えば、ブタジエン－イソプレンランダム共重合体等の２種以上の共役ジエン化合物からなるランダム共重合体、ブタジエン－スチレンランダム共重合体、イソプレン－スチレンランダム共重合体、ブタジエン－イソプレン－スチレンランダム共重合体の共役ジエンとビニル置換芳香族化合物からなるランダム共重合体が挙げられる。

共重合体鎖中の各単量体の組成分布としては、特に限定されず、例えば、統計的ランダムな組成に近い完全ランダム共重合体、組成がテーパー状に分布しているテーパー（勾配）ランダム共重合体が挙げられる。共役ジエンの結合様式、すなわち１，４－結合や１，２－結合等の組成は、均一であってもよいし、分布があってもよい。

ブロック共重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、ブロックが２個からなる２型ブロック共重合体（ジブロック）、３個からなる３型ブロック共重合体（トリブロック）、４個からなる４型ブロック共重合体（テトラブロック）が挙げられる。１つのブロックを構成する重合体としては、１つの種類の単量体からなる重合体であっても、２種以上の単量体からなる共重合体であってもよい。例えば、１，３－ブタジエンからなる重合体ブロックを「Ｂ」で表し、１，３－ブタジエンとイソプレンの共重合体を「Ｂ／Ｉ」で表し、１，３－ブタジエンとスチレンの共重合体を「Ｂ／Ｓ」で表し、スチレンからなる重合体ブロックを「Ｓ」で表すと、Ｂ－Ｂ／Ｉ２型ブロック共重合体、Ｂ－Ｂ／Ｓ２型ブロック共重合体、Ｓ－Ｂ２型ブロック

共重合体、Ｂ－Ｂ／Ｓ－Ｓ３型ブロック共重合体、Ｓ－Ｂ－Ｓ３型ブロック共重合体、Ｓ－Ｂ－Ｓ－Ｂ４型ブロック共重合体等で表される。

上記式において、各ブロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。また、１つの重合体ブロックが２種類の単量体Ａ及びＢからなる共重合体である場合、ブロック中のＡ及びＢは均一に分布していても、又はテーパー状に分布していてもよい。

[0057] ＜重合開始剤＞

重合開始剤としては、少なくとも有機モノリチウム化合物を用いることが好ましい。

有機モノリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、低分子化合物、可溶化したオリゴマーの有機モノリチウム化合物が挙げられる。また、有機モノリチウム化合物としては、その有機基とそのリチウムの結合様式において、例えば、炭素－リチウム結合を有する化合物、窒素－リチウム結合を有する化合物、錫－リチウム結合を有する化合物が挙げられる。

有機モノリチウム化合物の重合開始剤としての使用量は、目標とする共役ジエン系重合体又は変性共役ジエン系重合体の分子量によって適宜決定することができる。重合開始剤の使用量に対する共役ジエン化合物等の単量体の使用量が重合度に関係し、すなわち、数平均分子量及び／又は重量平均分子量に関係する傾向にある。したがって、共役ジエン系重合体の分子量を増大させるためには、重合開始剤を減らす方向に調整することが好ましく、分子量を低下させるためには、重合開始剤量を増やす方向に調整することが好ましい。

有機モノリチウム化合物は、好ましくは、置換アミノ基を有するアルキルリチウム化合物又はジアルキルアミノリチウムである。この場合、重合開始末端にアミノ基からなる窒素原子を有する共役ジエン系重合体が得られる。

置換アミノ基とは、活性水素を有しない、又は、活性水素を保護した構造の、アミノ基である。活性水素を有しない置換アミノ基を有するアルキルリ

チウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、３－ジメチルアミノプロピルリチウム、３－ジエチルアミノプロピルリチウム、４－（メチルプロピルアミノ）ブチルリチウム、４－ヘキサメチレンイミノブチルリチウムが挙げられる。活性水素を保護した構造の置換アミノ基を有するアルキルリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、３－ビストリメチルシリルアミノプロピルリチウム、４－トリメチルシリルメチルアミノブチルリチウムが挙げられる。

ジアルキルアミノリチウムとしては、以下のものに限定されないが、例えば、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジ－ｎ－ヘキシルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウム－ジ－２－エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミド、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、リチウムモルホリド、１－リチオアザシクロオクタン、６－リチオ－１，３，３－トリメチル－６－アザビシクロ［３．２．１］オクタン、１－リチオ－１，２，３，６－テトラヒドロピリジンが挙げられる。

これらの置換アミノ基を有する有機モノリチウム化合物は、重合可能な単量体、例えば、１，３－ブタジエン、イソプレン、スチレン等の単量体を少量反応させて、可溶化したオリゴマーの有機モノリチウム化合物として用いることもできる。

有機モノリチウム化合物は、好ましくは、アルキルリチウム化合物である。この場合、重合開始末端にアルキル基を有する共役ジエン系重合体が得られる。

アルキルリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウ

ム、ｎ－ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウムが挙げられる。アルキルリチウム化合物としては、工業的入手の容易さ及び重合反応のコントロールの容易さの観点から、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウムが好ましい。

これらの有機モノリチウム化合物は、１種のみを単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0058] また、有機モノリチウム化合物は、他の有機金属化合物と併用してもよい。

その有機金属化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、アルカリ土類金属化合物、リチウム以外のアルカリ金属化合物、その他の有機金属化合物が挙げられる。

アルカリ土類金属化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、有機マグネシウム化合物、有機カルシウム化合物、有機ストロンチウム化合物が挙げられる。また、アルカリ土類金属のアルコキサイド、スルフォネート、カーボネート、アミドの化合物も挙げられる。有機マグネシウム化合物としては、例えば、ジブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムが挙げられる。その他の有機金属化合物としては、例えば、有機アルミニウム化合物が挙げられる。

[0059] 重合工程における重合反応様式としては、以下のものに限定されないが、例えば、回分式（「バッチ式」ともいう。）、連続式の重合反応様式が挙げられる。

連続式においては、１個又は２個以上の連結された反応器を用いることができる。

連続式の反応器は、例えば、撹拌機付きの槽型、管型のものが用いられる。連続式においては、好ましくは、連続的に単量体、不活性溶媒、及び重合開始剤が反応器にフィードされ、反応器内で重合体を含む重合体溶液が得られ、連続的に重合体溶液が排出される。

回分式の反応器は、例えば、撹拌機付の槽型のものが用いられる。回分式

においては、好ましくは、単量体、不活性溶媒、及び重合開始剤がフィードされ、必要により単量体が重合中に連続的又は断続的に追加され、反応器内で重合体を含む重合体溶液が得られ、重合終了後に重合体溶液が排出される。

本実施形態の変性共役ジエン系重合体の製造工程において、高い割合で活性末端を有する共役ジエン系重合体を得るには、重合体を連続的に排出し、短時間で次の反応に供することが可能な連続式により重合工程を行うことが好ましい。

[0060] 重合工程においては、不活性溶媒中で重合を実施することが好ましい。

不活性溶媒としては、例えば、飽和炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素系溶媒が挙げられる。

炭化水素系溶媒としては、以下のものに限定されないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素及びそれらの混合物からなる炭化水素が挙げられる。

重合反応に供する前に、不純物であるアレン類、及びアセチレン類を有機金属化合物で処理することで、高濃度の活性末端を有する共役ジエン系重合体が得られる傾向にあり、高い変性率の変性共役ジエン系重合体が得られる傾向にあるため好ましい。

[0061] 重合工程においては、極性化合物を添加してもよい。これにより、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とをランダムに共重合させることができ、極性化合物は、共役ジエン部のミクロ構造を制御するためのビニル化剤としても用いることができる傾向にある。また、重合反応の促進等にも効果がある傾向にある。

極性化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメ

チルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジメトキシベンゼン、２，２－ビス（２－オキソラニル）プロパン等のエーテル類；テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジン等の第３級アミン化合物；カリウム－ｔｅｒｔ－アミラート、カリウム－ｔｅｒｔ－ブチラート、ナトリウム－ｔｅｒｔ－ブチラート、ナトリウムアミラート等のアルカリ金属アルコキシド化合物；トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物等が挙げられる。

これらの極性化合物は、１種のみを単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

極性化合物の使用量は、特に限定されず、目的等に応じて選択することができるが、重合開始剤１モルに対して、０．０１モル以上１００モル以下であることが好ましい。

このような極性化合物（ビニル化剤）は重合体共役ジエン部分のミクロ構造の調節剤として、所望のビニル結合量に応じて、適量用いることができる。

多くの極性化合物は、同時に共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合において有効なランダム化効果を有し、芳香族ビニル化合物の分布の調整やスチレンブロック量の調整剤として用いることができる傾向にある。共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とをランダム化する方法としては、例えば、特開昭５９－１４０２１１号公報に記載されているような、スチレンの全量と１，３－ブタジエンの一部とで共重合反応を開始させ、共重合反応の途中に残りの１，３－ブタジエンを断続的に添加する方法を用いてもよい。

[0062] 重合工程において得られる、後述する反応工程前の共役ジエン系重合体は、好ましくは１１０℃で測定されるムーニー粘度が１０以上９０以下であり、より好ましくは１５以上８５以下であり、よりさらに好ましくは２０以上６０以下である。

ムーニー粘度が前記範囲であると、本実施形態の変性共役ジエン系重合体

は加工性及び耐摩耗性が優れる傾向にある。

[0063] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体中の結合共役ジエン量は、特に限定されないが、４０質量％以上１００質量％以下であることが好ましく、５５質量％以上８０質量％以下であることがより好ましい。

また、本実施形態の変性共役ジエン系重合体中の結合芳香族ビニル量は、特に限定されないが、０質量％以上６０質量％以下であることが好ましく、２０質量％以上４５質量％以下であることがより好ましい。

結合共役ジエン量及び結合芳香族ビニル量が前記範囲であると、加硫物としたときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスと、破壊特性及び耐摩耗性と、がより優れる傾向にある。

ここで、結合芳香族ビニル量は、フェニル基の紫外吸光によって測定でき、ここから結合共役ジエン量も求めることができる。具体的には、後述する実施例に記載の方法に準じて測定することができる。

[0064] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体において、共役ジエン結合単位中のビニル結合量は、特に限定されないが、１０モル％以上７５モル％以下であることが好ましく、２０モル％以上６５モル％以下であることがより好ましい。

ビニル結合量が前記範囲であると、加硫物としたときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性のバランスと、耐摩耗性及び破壊強度がより優れる傾向にある。ここで、分岐変性ジエン系重合体がブタジエンとスチレンの共重合体である場合には、ハンプトンの方法（Ｒ．Ｒ．Ｈａｍｐｔｏｎ，Ａｎａｌｙｔｉｃａｌ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，２１，９２３（１９４９））により、ブタジエン結合単位中のビニル結合量（１，２－結合量）を求めることができる。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0065] 変性共役ジエン系重合体のミクロ構造については、本実施形態の変性共役ジエン系重合体中の各結合量が上述した数値範囲にあり、さらに、変性共役ジエン系重合体のガラス転移温度が－５０℃以上－２０℃未満の範囲にある

ときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性のバランスにより一層優れた加硫物を得ることができる傾向にある。ガラス転移温度については、ＩＳＯ　２２７６８：２００６に従い、所定の温度範囲で昇温しながらＤＳＣ曲線を記録し、ＤＳＣ微分曲線のピークトップ（Ｉｎｆｌｅｃｔｉｏｎ　ｐｏｉｎｔ）をガラス転移温度とする。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0066] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体が、共役ジエン－芳香族ビニル共重合体である場合、芳香族ビニル単位が３０以上連鎖しているブロックの数が、少ないか又はないものであることが好ましい。より具体的には、共重合体がブタジエン－スチレン共重合体の場合、Ｋｏｌｔｈｏｆｆの方法（Ｉ．Ｍ．ＫＯＬＴＨＯＦＦ，ｅｔ　ａｌ．，Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．１，４２９（１９４６）に記載の方法）により共重合体を分解し、メタノールに不溶なポリスチレン量を分析する公知の方法において、芳香族ビニル単位が３０以上連鎖しているブロックが、共重合体の総量に対して、好ましくは５．０質量％以下、より好ましくは３．０質量％以下である。

[0067] （変性工程）

変性工程においては、上述のような方法で得た共役ジエン系重合体と、当該共役ジエン系重合体の活性末端と反応する結合基を有し、さらに充填剤に親和性又は結合反応性を有する所定の官能基を有する変性剤とを反応させる。

また、重合工程の後、ただちに変性工程を実施することが好ましい。その場合、変性率が高い変性共役ジエン系重合体が得られる傾向にある。

変性剤として、結合基が単官能又は２官能の化合物を用いると、直鎖状の末端変性ジエン系重合体が得られ、結合基が３官能以上の多官能化合物を用いると、分岐状の変性ジエン系重合体が得られる。

変性剤としては、好ましくは、窒素、ケイ素、スズ、リン、酸素、硫黄、ハロゲンのうち、少なくとも１種の元素を含む単官能又は多官能の化合物が用いられる。また、オニウム生成剤を含む末端変性剤を加えて反応させるこ

とにより、前記変性共役ジエン系重合体にオニウム構造を導入することができる。また、これらの元素を含む官能基を分子中に複数含有する変性剤、又はこれらの元素を複数含む官能基を含有する変性剤を用いることもできる。

変性剤としては、水酸基、カルボキシル基、１級及び２級アミノ基等の、活性水素は少ないか、無い官能基を有するものが好ましい。活性水素は、共役ジエン系重合体の活性末端を失活させる傾向にある。

[0068] ＜変性剤の具体的記載＞

窒素含有化合物としては、以下に限定するものではないが、例えば、イソシアナート化合物、イソチオシアナート化合物、イソシアヌル酸誘導体、窒素基含有カルボニル化合物、窒素基含有ビニル化合物、窒素基含有エポキシ化合物等が挙げられる。

ケイ素含有化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ハロゲン化ケイ素化合物、エポキシ化ケイ素化合物、ビニル化ケイ素化合物、アルコキシケイ素化合物、窒素含有基を含むアルコキシケイ素化合物等が挙げられる。

スズ含有化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ハロゲン化スズ化合物、有機スズカルボキシレート化合物等が挙げられる。

リン含有化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、亜リン酸エステル化合物、ホスフィノ化合物等が挙げられる。

酸素含有化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、エポキシ化合物、エーテル化合物、エステル化合物等が挙げられる。

硫黄含有化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、メルカプト基誘導体、チオカルボニル化合物、イソチオシアナート等が挙げられる。

ハロゲン含有化合物としては、以下に限定されるものではないが、上記のハロゲン化ケイ素化合物、ハロゲン化スズ化合物等が挙げられる。

オニウム生成剤としては、１級又は２級のアミンを形成しうる保護化アミン化合物（アンモニウムを生成する）、ヒドロホスフィンを形成しうる保護

化ホスフィン化合物（ホスフォニウムを生成する）、水酸基、チオールを形成しうる化合物（オキソニウム、スルホニウムを生成する）等が挙げられ、オニウム生成剤と上記変性共役ジエン系重合体を結合するための官能基をそれぞれ分子中に有する末端変性剤を用いることが好ましい。前記変性共役ジエン系重合体を結合するための官能基としては、カルボニル基（ケトン、エステル等）、ビニル基等の不飽和基、エポキシ基、ハロゲン化ケイ素基、アルコキシケイ素基等が挙げられる。

[0069] 変性剤は、好ましくは窒素含有官能基を有し、その窒素含有官能基としては、好ましくは活性水素を有さないアミン化合物であり、例えば、３級アミン化合物、上記の活性水素を保護基で置換した保護化アミン化合物、一般式－Ｎ＝Ｃで表されるイミン化合物が挙げられる。

変性剤である窒素含有化合物のイソシアナート化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、２，４－トリレンジイソシアナート、２，６－トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート（Ｃ－ＭＤＩ）、フェニルイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ブチルイソシアナート、１，３，５－ベンゼントリイソシアナート等が挙げられる。

イソシアヌル酸誘導体としては、以下に限定されるものではないが、例えば、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、１，３，５－トリ（オキシラン－２－イル）－１，３，５－トリアジナン－２，４，６－トリオン、１，３，５－トリス（イソシアナトメチル）－１，３，５－トリアジナン－２，４，６－トリオン、１，３，５－トリビニル－１，３，５－トリアジナン－２，４，６－トリオン等が挙げられる。

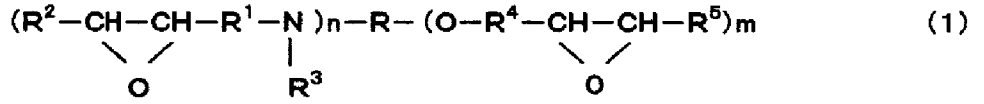
窒素基含有カルボニル化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、１－メチル－３－エ

チル－２－イミダゾリジノン、１－メチル－３－（２－メトキシエチル）－２－イミダゾリジノン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－メチル－２－ピペリドン、Ｎ－メチル－２－キノロン、４，４’－ビス（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、メチル－２－ピリジルケトン、メチル－４－ピリジルケトン、プロピル－２－ピリジルケトン、ジ－４－ピリジルケトン、２－ベンゾイルピリジン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル尿素、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ’，Ｎ’－ジフェニル尿素、Ｎ，Ｎ－ジエチルカルバミン酸メチル、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ’，Ｎ’－ジメチルアミノアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルピコリン酸アミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルイソニコチン酸アミド等が挙げられる。

窒素基含有ビニル化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド、Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－メチルフタルイミド、Ｎ，Ｎ－ビストリメチルシリルアクリルアミド、モルホリノアクリルアミド、３－（２－ジメチルアミノエチル）スチレン、（ジメチルアミノ）ジメチル－４－ビニルフェニルシラン、４，４’－ビニリデンビス（Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン）、４，４’－ビニリデンビス（Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリン）、１，１－ビス（４－モルホリノフェニル）エチレン、１－フェニル－１－（４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノフェニル）エチレン等が挙げられる。

窒素基含有エポキシ化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、アミノ基に結合したエポキシ基含有炭化水素化合物があり、さらにエーテル基に結合したエポキシ基を有してもよい。例えば、一般式（１）で表わされる。

[0070] [化6]



[0071] 前記式（１）中、Ｒは、２価以上の炭化水素基、又は、エーテル、エポキシ、ケトン等の酸素を有する極性基、チオエーテル、チオケトン等の硫黄を有する極性基、３級アミノ基、イミノ基等の窒素を有する極性基から選ばれる少なくとも１種の極性基を有する２価以上の有機基である。

２価以上の炭化水素基は、飽和又は不飽和の直鎖状、分岐状、環状であってもよい炭化水素基であり、アルキレン基、アルケニレン基、フェニレン基等を含む。好ましくは、炭素数が１～２０の炭化水素基である。例えば、メチレン、エチレン、ブチレン、シクロヘキシレン、１，３－ビス（メチレン）－シクロヘキサン、１，３－ビス（エチレン）－シクロヘキサン、ｏ－、ｍ－、ｐ－フェニレン、ｍ－、ｐ－キシレン、ビス（フェニレン）－メタン等が挙げられる。

前記式（１）中、R^1、R^4は、炭素数１～１０の炭化水素基であり、R^1、R^4は互いに同一でも異なっていてもよい。

R^2、R^5は、水素又は炭素数１～１０の炭化水素基であり、R^2、R^5は互いに同一でも異なっていてもよい。

R^3は炭素数１～１０の炭化水素基、又は下記式（２）の構造である。

R^1、R^2、R^3は、互いに結合した環状構造であってもよい。

また、R^3が炭化水素基の場合、Ｒと互いに結合した環状構造であってもよい。前記の環状構造の場合、R^3に結合しているＮとＲとが直接結合している形態であってもよい。

前記式（１）上記中、ｎは１以上の整数であって、ｍは０又は１以上の整数である。

[0072] [化7]



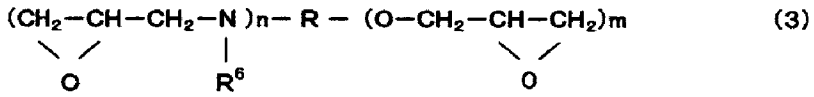
(2)

[0073] 前記式（２）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]は、前記式（１）のＲ[1]、Ｒ[2]と同様に定義され、Ｒ[1]、Ｒ[2]は互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0074] 変性剤として用いる窒素基含有エポキシ化合物としては、エポキシ基含有炭化水素基を有するものが好ましく、より好ましくはグリシジル基含有炭化水素基を有するものである。

アミノ基又はエーテル基に結合したエポキシ基含有炭化水素基としては、例えば、グリシジルアミノ基、ジグリシジルアミノ基又はグリシジドキシ基が挙げられる。さらに好ましい分子構造は、グリシジルアミノ基又はジグリシジルアミノ基、及びグリシジドキシ基をそれぞれ有するエポキシ基含有化合物であり、下記一般式（３）で表わされる化合物が挙げられる。

[0075] [化8]



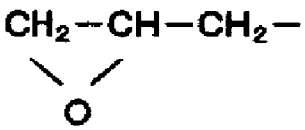
(3)

[0076] 前記式（３）中、Ｒは、前記式（１）のＲと同様に定義され、Ｒ[6]は、炭素数１～１０の炭化水素基又は下記式（４）の構造である。

Ｒ[6]が炭化水素基の場合、Ｒと互いに結合して環状構造であってもよく、その場合は、Ｒ[6]に結合しているＮとＲとが直接結合している形態であってもよい。

式（３）中、ｎは１以上の整数であって、ｍは０又は１以上の整数である。

[0077] [化9]



(4)

[0078] 変性剤として用いる窒素基含有エポキシ化合物としては、最も好ましくは分子中にジグリシジルアミノ基を１個以上及びグリシドキシ基を１個以上有

する化合物である。

変性剤として用いる窒素基含有エポキシ化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、Ｎ，Ｎ－ジグリシジル－４－グリシドキシアニリン、１－Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノメチル－４－グリシドキシ－シクロヘキサン、４－（４－グリシドキシフェニル）－（Ｎ，Ｎ－ジグリシジル）アニリン、４－（４－グリシドキシフェノキシ）－（Ｎ，Ｎ－ジグリシジル）アニリン、４－（４－グリシドキシベンジル）－（Ｎ，Ｎ－ジグリシジル）アニリン、４－（Ｎ，Ｎ’－ジグリシジル－２－ピペラジニル）－グリシドキシベンゼン、１，３－ビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－ｍ－キシレンジアミン、４，４－メチレン－ビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン）、１，４－ビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノ）シクロヘキサン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－ｐ－フェニレンジアミン、４，４’－ビス（ジグリシジルアミノ）ベンゾフェノン、４－（４－グリシジルピペラジニル）－（Ｎ，Ｎ－ジグリシジル）アニリン、２－〔２－（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノ）エチル〕－１－グリシジルピロリジン、Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン、４，４’－ジグリシジル－ジベンジルメチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジグリシジルオルソトルイジン、Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノメチルシクロヘキサン等が挙げられる。これらのうち特に好ましいものとしては、Ｎ，Ｎ－ジグリシジル－４－グリシドキシアニリン、１，３－ビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサンが挙げられる。

[0079] 変性剤であるハロゲン化ケイ素化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジブチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、テトラクロロシラン、トリス（トリメチルシロキシ）クロロシラン、トリス（ジメチルアミノ）クロロシラン、ヘキサクロロジシラン、ビス（トリクロロシリル）メタン、１，２－ビス（トリクロロシリル）エタン、１，２－ビス（メチルジクロロシリル）エタン、１，４－ビス（トリクロロシリル）ブ

タン、１，４ビス（メチルジクロロシリル）ブタン等が挙げられる。

[0080] 変性剤であるエポキシ化ケイ素化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、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－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、エポキシ変性シリコーン等が挙げられる。

[0081] 変性剤であるアルコキシケイ素化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリフェノキシメチルシラン、メトキシ置換ポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0082] 変性剤である窒素含有基を含むアルコキシケイ素化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、３－ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、３－ジメチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、３－モルホリノプロピルトリメトキシシラン、３－ピペリジノプロピルトリエトキシシラン、３－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－（４－メチル－１－ピペラジノ）プロピルトリエトキシシラン、１－［３－（トリエトキシシリル）－プロピル］－３－メチルヘキサヒドロピリミジン、３－（４－トリメチルシリル－１－ピペラジノ）プロピルトリエトキシシラン、３－（３－トリエチルシリル－１－イミダゾリジニル）プロピルメチルジエトキシシラン、３－（３－トリメチルシリル－１－ヘキサヒドロピリミジニル）プロピルトリメトキシシラン、３－ジメチルアミノ－２－（ジメチルアミノメチル）プロピルトリメトキシシラン、ビス（３－ジメトキシメチルシリルプロピル）－Ｎ－メチルアミン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－Ｎ－メチルアミン、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）メチルアミン、トリス（トリメトキシシリル）アミン、トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）アミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラ（３－トリメトキシシリルプロピル）エチレンジアミン、３－イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、３－シアノプロピルトリメトキシシラン、２，２－ジメトキシ－１－（３－トリ

メトキシシリルプロピル）－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジエトキシ－１－（３－トリエトキシシリルプロピル）－１－アザ－２－シラシクロペンタン、

２，２－ジメトキシ－１－（４－トリメトキシシリルブチル）－１－アザ－２－シラシクロヘキサン、２，２－ジメトキシ－１－（３－ジメトキシメチルシリルプロピル）－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジメトキシ－１－フェニル－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジエトキシ－１－ブチル－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジメトキシ－１－メチル－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジメトキシ－８－（４－メチルピペラジニル）メチル－１，６－ジオキサ－２－シラシクロオクタン、２，２－ジメトキシ－８－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）メチル－１，６－ジオキサ－２－シラシクロオクタン等が挙げられる。

[0083] 変性剤である１級又は２級のアミンを形成しうる保護化アミン化合物として、不飽和結合と保護化アミンを分子中に有する化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、４，４’－ビニリデンビス〔Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アニリン〕、４，４’－ビニリデンビス〔Ｎ，Ｎ－ビス（トリエチルシリル）アニリン〕、４，４’－ビニリデンビス〔Ｎ，Ｎ－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリル）アニリン〕、４，４’－ビニリデンビス〔Ｎ－メチル－Ｎ－（トリメチルシリル）アニリン〕、４，４’－ビニリデンビス〔Ｎ－エチル－Ｎ－（トリメチルシリル）アニリン〕、４，４’－ビニリデンビス〔Ｎ－メチル－Ｎ－（トリエチルシリル）アニリン〕、４，４’－ビニリデンビス〔Ｎ－エチル－Ｎ－（トリエチルシリル）アニリン〕、４，４’－ビニリデンビス〔Ｎ－メチル－Ｎ－（ｔ－ブチルジメチルシリル）アニリン〕、４，４’－ビニリデンビス〔Ｎ－エチル－Ｎ－（ｔ－ブチルジメチルシリル）アニリン〕、１－〔４－Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノフェニル〕－１－〔４－Ｎ－メチル－Ｎ－（トリメチルシリル）アミノフェニル〕エチレン、１－〔４－Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノフェニル〕－１－〔４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノフェニル〕エチレン等が挙げられる。

[0084] 変性剤である１級又は２級のアミンを形成しうる保護化アミン化合物として、アルコキシシランと保護化アミンを分子中に有する化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノエチルトリメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジエトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリエチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、３－（４－トリメチルシリル－１－ピペラジノ）プロピルトリエトキシシラン、３－（３－トリエチルシリル－１－イミダゾリジニル）プロピルメチルジエトキシシラン、３－（３－トリメチルシリル－１－ヘキサヒドロピリミジニル）プロピルトリメトキシシラン、２，２－ジメトキシ－１－（３－トリメトキシシリルプロピル）－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジエトキシ－１－（３－トリエトキシシリルプロピル）－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジメトキシ－１－（４－トリメトキシシリルブチル）－１－アザ－２－シラシクロヘキサン、２，２－ジメトキシ－１－（３－ジメトキシメチルシリルプロピル）－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジメトキシ－１－フェニル－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジエトキシ－１－ブチル－１－アザ－２－シラシクロペンタン、２，２－ジメトキシ－１－メチル－１－アザ－２－シラシクロペンタン等が挙げられる。

[0085] 変性剤であるハロゲン化スズ化合物としては、以下に限定されるものではないが、テトラクロロスズ、テトラブロムスズ、トリクロロブチルスズ、トリクロロオクチルスズ、ジブロムジメチルスズ、ジクロロジブチルスズ、クロロトリブチルスズ、クロロトリオクチルスズ、クロロトリフェニルスズ、１，２－ビス（トリクロロスタニル）エタン、１，２－ビス（メチルジクロロスタニル）エタン、１，４－ビス（トリクロロスタニル）ブタン、１，４

ビス（メチルジクロロスタニル）ブタン等が挙げられる。

[0086] 変性剤である有機スズカルボキシレート化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、エチルスズトリステアレート、ブチルスズトリオクタノエート、ブチルスズトリスステアレート、ブチルスズトリラウレート、ジブチルスズビスオクタノエート等が挙げられる。

[0087] 変性剤である亜リン酸エステル化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリフェノキシド等が挙げられる。

[0088] 変性剤であるホスフィノ化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、Ｐ，Ｐ－ビス（トリメチルシリル）ホスフィノプロピルトリメトキシシシラン、Ｐ，Ｐ－ビス（トリエチルシリル）ホスフィノプロピルメチルエトキシシラン等の保護化ホスフィノ化合物、３－ジメチルフォスフィノプロピルトリメトキシシシラン、３－ジフェニルフォスフィノプロピルトリメトキシシシラン等が挙げられる。

[0089] 変性剤である酸素含有化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル、１，４－ジグリシジルベンゼン、１，３，５－トリグリシジルベンゼン、ポリエポキシ化液状ポリブタジエン、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油等のポリエポキシ化合物、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル等のエステル化合物が挙げられ、これらは重合体末端に水酸基を生成する。

[0090] 変性剤である硫黄含有化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、Ｓ－トリメチルシリルチオプロピルトリメトキシシシラン、Ｓ－トリエチルシリルチオプロピルメチルジエチルシラン等の保護化チオール化合物、Ｓ－メチルチオプロピルトリメトキシシシラン、Ｓ－エチルチオプロピルメチルジエトキシシシラン、Ｎ，Ｎ－ジエチルジチオカルバミン酸エチル、フェニルイソチオシアナート、フェニル－１，４－ジイソチオシアナー

ト、ヘキサメチレンジイソチオシアナート、ブチルイソチオシアナート等が挙げられる。

[0091] 変性剤は、好ましくはケイ素含有官能基を有し、そのケイ素含有官能基は、好ましくはアルコキシシリル基又はシラノール基を有する。

変性剤が有するアルコキシシリル基は、例えば、共役ジエン系重合体が有する活性末端と反応して、アルコキシリチウムが解離し、共役ジエン系重合体鎖の末端と変性剤残基のケイ素との結合を形成する傾向にある。変性剤１分子が有するＳｉＯＲの総数から、反応により減じたＳｉＯＲ数を差し引いた値が、変性剤残基が有するアルコキシシリル基の数となる。また、変性剤が有するアザシラサイクル基は、＞Ｎ－Ｌｉ結合及び共役ジエン系重合体末端と変性剤残基のケイ素との結合を形成する。なお、＞Ｎ－Ｌｉ結合は、仕上げ時の水等により容易に＞ＮＨ及びＬｉＯＨとなる傾向にある。また、変性剤において、未反応で残存したアルコキシシリル基は仕上げ時の水等により容易にシラノール（Ｓｉ－ＯＨ基）となる傾向にある。

変性工程において、１個のケイ素原子に対し３個のアルコキシ基を有する変性剤を用いる場合、すなわちトリアルコキシシラン基１モルに対し、３モルの共役ジエン系重合体の活性末端を反応させる場合、２モルまでの共役ジエン系重合体との反応は起こるが、１モルのアルコキシ基は未反応で残存する傾向にある。これは、１モルの共役ジエン系重合体が、反応せずに未反応の重合体として残存することから確かめられる。なお、アルコキシシ基は多く反応させることにより、仕上げ時、貯蔵時に縮合反応を起こすことに起因して重合体粘度が大きく変わることを抑制できる傾向にある。好ましくは、１つの珪素原子当たり１個のアルコキシシリル基を有する変性剤を用いることが好ましい。

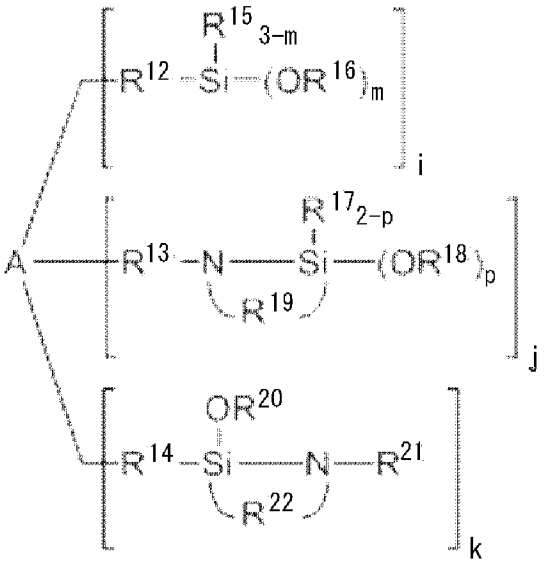
[0092] 変性工程における反応温度は、好ましくは共役ジエン系重合体の重合温度と同様の温度であり、特に重合後に加熱をしない温度が好ましい。０℃以上１２０℃以下であることがより好ましく、さらに好ましくは５０℃以上１００℃以下である。

変性工程における反応時間は、好ましくは１０秒以上、より好ましくは３０秒以上である。

変性工程における混合は、機械的な攪拌、スタティックミキサーによる攪拌等のいずれの混合方法を適用してもよい。重合工程が連続式である場合は、変性工程も連続式であることが好ましい。変性工程における反応器は、例えば、撹拌機付きの槽型、管型のものが用いられる。変性剤は、不活性溶媒により希釈して反応器に連続的に供給してもよい。重合工程が回分式の場合は、重合反応器に変性剤を投入する方法でも、別の反応器に移送して反応工程を行ってもよい。

[0093] 変性剤としては、下記一般式（ＶＩ）に示す化合物が好ましい。

[0094] [化10]



・・・（ＶＩ）

[0095] 式（ＶＩ）中、R^{12}～R^{14}は、各々独立に、単結合又は炭素数１～２０のアルキレン基を表し、R^{15}～R^{18}、及びR^{20}は、各々独立に、炭素数１～２０のアルキル基を表し、R^{19}及びR^{22}は、各々独立に、炭素数１～２０のアルキレン基を表し、R^{21}は、炭素数１～２０のアルキル基又はトリアルキルシリル基を表す。

ｍは、１～３の整数を表し、ｐは、１又は２を表す。

複数存在する場合のＲ^{12}～Ｒ^{22}、ｍ、及びｐは、各々独立している。

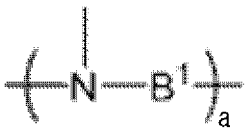
ｉは、０～６の整数を表し、ｊは０～６の整数を表し、ｋは０～６の整数を表し、（ｉ＋ｊ＋ｋ）は１～１０の整数を表す。

Ａは、単結合、炭素数１～２０の炭化水素基、又は、酸素原子、窒素原子、珪素原子、硫黄原子、リン原子からなる群より選ばれる少なくとも１種の原子を有し、活性水素を有しない有機基を表す。

Ａが表す炭化水素基としては、飽和、不飽和、脂肪族、及び芳香族の炭化水素基を含む。活性水素を有しない有機基は、共役ジエン系重合体が有する活性末端を不活性化させる有機基である。その有機基としては、水酸基（－ＯＨ）、第２級アミノ基（＞ＮＨ）、第１級アミノ基（－NH_2）、スルフヒドリル基（－ＳＨ）の活性水素を有する官能基がない、有機基である。なお、（ｉ＋ｊ＋ｋ）が１の場合は、Ａは無いものとしてよい。

前記式（ＶＩ）において、Ａは下記一般式（ＩＩ）～（Ｖ）のいずれかを表すものであることが好ましい。

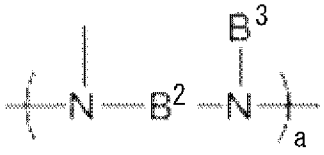
[0096] [化11]



・・・（ＩＩ）

[0097] 式（ＩＩ）中、Ｂ^{1}は、単結合又は炭素数１～２０の炭化水素基を表し、ａは、１～１０の整数を表し、Ｂ^{1}は、複数存在する場合には、各々独立している。

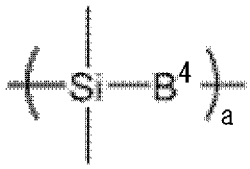
[0098] [化12]



・・・（ＩＩＩ）

[0099] 式（ＩＩＩ）中、Ｂ[2]は、単結合又は炭素数１～２０の炭化水素基を表し、Ｂ[3]は、炭素数１～２０のアルキル基を表し、ａは、１～１０の整数を表し、Ｂ[2]及びＢ[3]は、それぞれ複数存在する場合には、各々独立している。

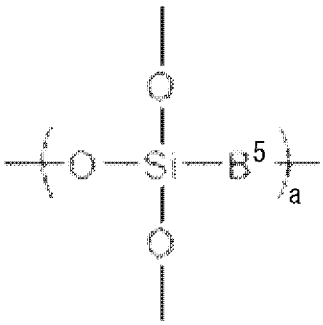
[0100] [化13]



・・・（ＩＶ）

[0101] 式（ＩＶ）中、Ｂ[4]は、単結合又は炭素数１～２０の炭化水素基を表し、ａは、１～１０の整数を表し、Ｂ[4]は、複数存在する場合は、各々独立している。

[0102] [化14]



・・・（Ｖ）

[0103] 式（Ｖ）中、Ｂ[5]は、単結合又は炭素数１～２０の炭化水素基を表し、ａは、１～１０の整数を表し、Ｂ[5]は、複数存在する場合は、各々独立している。

[0104] 前記式（ＶＩ）において、Ａが下記一般式（ＩＩ）～（Ｖ）のいずれかを表すものであることにより、より優れた性能を有する変性共役ジエン系重合体を得ることができる傾向にある。

[0105] 前記式（ＶＩ）の変性剤として、（ｉ＋ｊ＋ｋ）が１～２のものとしては、上述した変性剤と重複するものも含み、かつ以下のものに限定されないが、例えば、３－ジメトキシメチルシリルプロピルジメチルアミン（１官能）

、３－トリメトキシシリルプロピルジメチルアミン（２官能）、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）メチルアミン（４官能）、ビス（３－ジメトキシメチルシリルプロピル）メチルアミン（２官能）、（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］エチルアミン（４官能）、［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリメトキシシリルプロピル）メチルアミン（４官能）、ビス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］メチルアミン（４官能）、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）エチルアミン（４官能）、１－（３－トリエトキシシリルプロピル）－２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン（４官能）、１－（３－ジメトキシメチルシリルプロピル）－２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン（３官能）、［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－ジエトキシエチルシリルプロピル）メチルアミン（３官能）、ビス［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］メチルアミン（４官能）、（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（１－メトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－メチルアミン（３官能）が挙げられる。

[0106] 以下、多官能化合物として、（ｉ＋ｊ＋ｋ）が３以上のものとして、前記式（ＶＩ）においてＡが式（ＩＩ）で表される場合の変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）アミン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］アミン、ビス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリメトキシシリルプロピル）アミン、トリス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］アミン、トリス（３－エトキシシリルプロピル）アミン、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペ

ンタン）プロピル］アミン、ビス［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリエトキシシリルプロピル）アミン、トリス［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］アミン、テトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン、トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－ビス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、トリス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン、テトラキス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、

トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（１－メトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－［３－（１－メトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、ビス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（１－メトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、トリス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－［３－（１－メトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、テトラキス（３－トリエトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン、

トリス（３－トリエトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジエトキシ

－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）－ビス［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、トリス［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリエトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン、テトラキス［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、トリス（３－トリエトキシシリルプロピル）－［３－（１－エトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－［３－（１－エトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、ビス［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリエトキシシリルプロピル）－［３－（１－エトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、トリス［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－［３－（１－エトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、テトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－ビス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラキス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペ

ンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（１－メトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－［３－（１－メトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（１－メトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－［３－（１－メトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラキス（３－トリエトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン、

トリス（３－トリエトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）－ビス［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリエトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン、テトラキス［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、トリス（３－トリエトキシシリルプロピル）－［３－（１－エトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－［３－（１－エトキシ－２－トリメ

チルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリエトキシシリルプロピル）－［３－（１－エトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－［３－（１－エトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，６－ヘキサメチレンジアミン、ペンタキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－ジエチレントリアミンが挙げられる。

[0107] 前記式（ＶＩ）において、Ａが前記式（ＩＩＩ）で表される場合の変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）－メチル－１，３－プロパンジアミン、ビス（２－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－メチル－１，３－プロパンジアミン、ビス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリメトキシシリルプロピル）－メチル－１，３－プロパンジアミン、トリス（３－トリエトキシシリルプロピル）－メチル－１，３－プロパンジアミン、ビス（２－トリエトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－メチル－１，３－プロパンジアミン、ビス［３－（２，２－ジエトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリエトキシシリルプロピル）－メチル－１，３－プロパンジアミン、N^1，$N^{1'}$－（プロパン－１，３－ジイル）ビス（N^1－メチル－N^3，N^3－ビス（３－（トリメトキシシリル）プロピル）－１，３－プロパンジアミン）、N^1－（３－（ビス（３－（トリメトキシシリル）プロピル）アミノ）プロピル）－N^1－メチル－N^3－（３－（メチル（３－（トリメトキシシリル）プロピル）アミノ）プロピル

）－N^3－（３－（トリメトキシシリル）プロピル）－１，３－プロパンジアミンが挙げられる。

[0108] 前記式（ＶＩ）において、Ａが式（ＩＶ）で表される場合の変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、テトラキス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］シラン、トリス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリメトキシシリルプロピル）シラン、トリス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－［３－（１－メトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］シラン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－ビス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］シラン、（３－トリメトキシシリル）－［３－（１－メトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）－ビス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］シラン、ビス［３－（１－メトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）－ビス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］シラン、トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］シラン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（１－メトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］シラン、ビス［３－（１－メトキシ－２－トリメチルシリル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］－ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）シラン、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－ビス［３－（１－メトキシ－２－メチル－１－シラ－２－アザシクロペンタン）プロピル］シランが挙げられる。

[0109] 前記式（ＶＩ）において、Ａが前記式（Ｖ）で表される場合の変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、３－トリス［２－（２，２－

ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）エトキシ］シリル－１－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロパン、３－トリス［２－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）エトキシ］シリル－１－トリメトキシシリルプロパンが挙げられる。

[0110] 前記式（ＶＩ）において、Ａが酸素原子を有し、活性水素を有しない有機基を表すものである場合の変性剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］エーテル（４官能）、３，４，５－トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）－シクロヘキシル－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］エーテル（８官能）が挙げられる。

[0111] 前記式（ＶＩ）においてＡがリン原子を有し、活性水素を有しない有機基を表すものである場合の変性剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、（３－トリメトキシシリルプロピル）ホスフェイト、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］ホスフェイト、ビス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリメトキシシリルプロピル）ホスフェイト、トリス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］ホスフェイトが挙げられる。

[0112] 前記式（ＶＩ）において、Ａは、好ましくは前記式（ＩＩ）又は前記式（ＩＩＩ）を表し、ｋは、０を表す。これにより、入手が容易な変性剤となる傾向にあり、しかも、変性共役ジエン系重合体を加硫物としたときに、耐摩耗性及び低ヒステリシスロス性能がより優れるものとなる傾向にある。このような変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］アミン、トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）アミン、トリス（３－トリエトキシシリルプロピル）アミン

、トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、テトラキス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、テトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン、テトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）－メチル－１，３－プロパンジアミン、ビス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－（３－トリスメトキシシリルプロピル）－メチル－１，３－プロパンジアミンが挙げられる。

[0113] 前記式（ＶＩ）において、Ａは、より好ましくは式（ＩＩ）又は式（ＩＩＩ）を表し、ｋは０を表し、式（ＩＩ）又は式（ＩＩＩ）において、ａは２～１０の整数を表す。このような変性剤を用いることにより、加硫したときに、耐摩耗性及び低ヒステリシスロス性能がより優れるものとなる傾向にある。

このような変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、テトラキス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン、テトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－プロパンジアミン、テトラキス（３－トリメトキシシリルプロピル）－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、N^1－（３－（ビス（３－（トリメトキシシリル）プロピル）アミノ）プロピル）－N^1－メチル－N^3－（３－（メチル（３－（トリメトキシシリル）プロピル）アミノ）プロピル）－N^3－（３－（トリメトキシシリル）プロピル）－１，３－プロパンジアミンが挙げられる。

[0114] 変性剤としての式（ＶＩ）で表される化合物の添加量は、重合開始剤のモル数対変性剤のモル数が、所望の化学量論的比率で反応させるよう調整することができ、そのことにより所望の分岐度が達成される。具体的な重合開始剤のモル数は、変性剤のモル数に対して、好ましくは１．０倍モル以上、よ

り好ましくは２．０倍モル以上であることが好ましい。この場合、式（ＶＩ）において、変性剤の官能基数（（ｍ－１）×ｉ＋ｐ×ｊ＋ｋ）は、１～１０の整数であることが好ましく、２～１０の整数であることがより好ましい。

[0115] （水素化工程）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン部を水素化したものであってもよい。共役ジエン部を水素化する方法は、特に限定されず、公知の方法が利用できる。

好適な水素化の方法としては、触媒の存在下、重合体溶液に気体状水素を吹き込む方法で水素化する方法が挙げられる。

触媒としては、例えば、貴金属を多孔質無機物質に担持させた触媒等の不均一系触媒；ニッケル、コバルト等の塩を可溶化し有機アルミニウム等と反応させた触媒、チタノセン等のメタロセンを用いた触媒等の均一系触媒が挙げられる。これら中でも、マイルドな水素化条件を選択できる観点から、チタノセン触媒が好ましい。また、芳香族基の水素化は、貴金属の担持触媒を用いることによって行うことができる。

[0116] 水素化触媒としては、以下のものに限定されないが、例えば、（１）Ｎｉ，Ｐｔ，Ｐｄ，Ｒｕ等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、（２）Ｎｉ，Ｃｏ，Ｆｅ，Ｃｒ等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩等の遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラー型水添触媒、（３）Ｔｉ，Ｒｕ，Ｒｈ，Ｚｒ等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等が挙げられる。さらに、水素化触媒として、例えば、特公昭４２－８７０４号公報、特公昭４３－６６３６号公報、特公昭６３－４８４１号公報、特公平１－３７９７０号公報、特公平１－５３８５１号公報、特公平２－９０４１号公報、特開平８－１０９２１９号公報に記載された公知の水素化触媒も挙げられる。好ましい水素化触媒としては、チタノセン化合物と還元性有機金属化合物との反応混合物が挙げられる。

[0117] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体の製造工程においては、変性工程の後、変性共役ジエン系重合体溶液に、必要に応じて、失活剤、中和剤等を添加してもよい。

失活剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール等が挙げられる。

中和剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、バーサチック酸（炭素数９～１１個で、１０個を中心とする、分岐の多いカルボン酸混合物）等のカルボン酸；無機酸の水溶液、炭酸ガスが挙げられる。

[0118] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、重合後のゲル生成を防止する観点、及び加工時の安定性を向上させる観点から、ゴム用安定剤を添加することが好ましい。

ゴム用安定剤としては、公知のものを用いることができ、以下に限定されるものではないが、例えば、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）、ｎ－オクタデシル－３－（４’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）プロピネート、２－メチル－４，６－ビス［（オクチルチオ）メチル］フェノール等の酸化防止剤が挙げられる。

[0119] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体の加工性をより改善するために、必要に応じて、伸展油を変性共役ジエン系共重合体に添加することができる。

伸展油を変性共役ジエン系重合体に添加する方法としては、以下の方法に限定されないが、伸展油を該重合体溶液に加え、混合して、油展共重合体溶液としたものを脱溶媒する方法が好ましい。

伸展油としては、例えば、アロマ油、ナフテン油、パラフィン油等が挙げられる。これらの中でも、環境安全上の観点、並びにオイルブリード防止及びウェットグリップ特性の観点から、ＩＰ３４６法による多環芳香族（ＰＣＡ）成分が３質量％以下であるアロマ代替油が好ましい。

アロマ代替油としては、Ｋａｕｔｓｃｈｕｋ　Ｇｕｍｍｉ　Ｋｕｎｓｔｓ

ｔｏｆｆｅ５２（１２）７９９（１９９９）に示されるＴＤＡＥ（Ｔｒｅａｔｅｄ Ｄｉｓｔｉｌｌａｔｅ Ａｒｏｍａｔｉｃ Ｅｘｔｒａｃｔｓ）、ＭＥＳ（Ｍｉｌｄ Ｅｘｔｒａｃｔｉｏｎ Ｓｏｌｖａｔｅ）等の他、ＲＡＥ（Ｒｅｓｉｄｕａｌ Ａｒｏｍａｔｉｃ Ｅｘｔｒａｃｔｓ）が挙げられる。

伸展油の添加量は、特に限定されないが、変性共役ジエン系重合体１００質量部に対し、１０質量部以上６０質量部以下が好ましく、２０質量部以上３７．５質量部以下がより好ましい。

[0120] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体を、重合体溶液から取得する方法としては、公知の方法を用いることができる。その方法として、例えば、スチームストリッピング等で溶媒を分離した後、重合体を濾別し、さらにそれを脱水及び乾燥して重合体を取得する方法、フラッシングタンクで濃縮し、さらにベント押出し機等で脱揮する方法、ドラムドライヤー等で直接脱揮する方法が挙げられる。

[0121] 〔重合体組成物〕

本実施形態の重合体組成物は、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を１０質量％以上含む。

本実施形態の重合体組成物は、本実施形態の変性共役ジエン系重合体以外の重合体を含んでもよい。

当該本実施形態の変性共役ジエン系重合体以外の重合体としては、本実施形態の変性共役ジエン系重合体の構造以外の構造を有するゴム状重合体（以下、「他のゴム状重合体」という。）、又は樹脂状重合体が挙げられる。

他のゴム状重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、共役ジエン系重合体又はその水素添加物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合体又はその水素添加物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合体又はその水素添加物、非ジエン系重合体、天然ゴムが挙げられる。具体的な他のゴム状重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、ブタジエンゴム又はその水素添加物、イソプ

レンゴム又はその水素添加物、スチレン－ブタジエンゴム又はその水素添加物、スチレン－ブタジエンブロック共重合体又はその水素添加物、スチレン－イソプレンブロック共重合体又はその水素添加物等のスチレン系エラストマー、アクリロニトリル－ブタジエンゴム又はその水素添加物が挙げられる。

前記非ジエン系重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、エチレン－プロピレンゴム、エチレン－プロピレン－ジエンゴム、エチレン－ブテン－ジエンゴム、エチレン－ブテンゴム、エチレン－ヘキセンゴム、エチレン－オクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、α、β－不飽和ニトリル－アクリル酸エステル－共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴムが挙げられる。

前記天然ゴムとしては、以下のものに限定されないが、例えば、スモークドシートであるＲＳＳ３～５号、ＳＭＲ、エポキシ化天然ゴムが挙げられる。

[0122] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体と本実施形態の変性共役ジエン系重合体以外の重合体（他の重合体と言う）とを混合する方法としては、変性共役ジエン系重合体の溶液と他の重合体の溶液とを混合する方法、変性共役ジエン系重合体と他の重合体を機械的に混合する方法等、種々の方法が挙げられる。

上述した他の重合体は、水酸基、アミノ基等の極性を有する官能基を付与した変性ゴムであってもよい。タイヤ用に用いる場合、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン－ブタジエンゴム、天然ゴム、ブチルゴムが好ましく用いられる。

他の重合体が前記「他のゴム状重合体」である場合、その重量平均分子量は、性能と加工特性のバランスの観点から、２，０００以上２，０００，０００以下であることが好ましく、５，０００以上１，５００，０００以下で

あることがより好ましい。また、低分子量のゴム状重合体、いわゆる液状ゴムを用いることもできる。これらの他のゴム状重合体は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0123] 本実施形態の重合体組成物を、本実施形態の変性共役ジエン系重合体と、他のゴム状重合体とを含む組成物とする場合において、他のゴム状重合体に対する本実施形態の変性共役ジエン系重合体の含有比率（質量比）は、（変性共役ジエン系重合体／他のゴム状重合体）として、１０／９０以上１００／０以下が好ましく、２０／８０以上９０／１０以下がより好ましく、５０／５０以上８０／２０以下がさらに好ましい。したがって、前記組成物は、当該組成物の総量（１００質量部）に対して、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を、好ましくは１０質量部以上１００質量部以下含み、より好ましくは２０質量部以上９０質量部以下含み、さらに好ましくは５０質量部以上８０質量部以下含む。

（変性共役ジエン系重合体／他のゴム状重合体）の含有比率が上記範囲であると、加硫物としたときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスが優れ、耐摩耗性及び破壊強度も満足する。

[0124] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、加硫物として好適に用いられる。加硫物としては、例えば、タイヤ、ホース、靴底、防振ゴム、自動車部品、免振ゴムが挙げられ、また、耐衝撃性ポリスチレン、ＡＢＳ樹脂等の樹脂強化用ゴムも挙げられる。特に、変性共役ジエン系重合体は、タイヤ用のトレッドゴムの組成物に好適に用いられる。加硫物は、例えば、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を、必要に応じて、シリカ系無機充填剤、カーボンブラック等の無機充填剤、本実施形態の変性共役ジエン系重合体以外のゴム状重合体、シランカップリング剤、ゴム用軟化剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤等と混練して、ゴム組成物とした後、加熱して加硫することにより得ることができる。

[0125] 〔ゴム組成物〕

本実施形態のゴム組成物は、本実施形態の変性共役ジエン共重合体１０質

量％以上を含むゴム状重合体１００質量部と、充填剤５～１５０質量部とを含む。

また、当該充填剤は、シリカ系無機充填剤を含むことが好ましい。

本実施形態のゴム組成物は、シリカ系無機充填剤を分散させることで、加硫物とする際の加工性により優れる傾向にあり、加硫物としたときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスと、破壊強度及び耐摩耗性と、により優れる傾向にある。

本実施形態のゴム組成物が、タイヤ、防振ゴム等の自動車部品、靴等の加硫ゴム用途に用いられる場合にも、シリカ系無機充填剤を含むことが好ましい。

充填剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、シリカ系無機充填剤、カーボンブラック、金属酸化物、金属水酸化物が挙げられる。これらの中でも、シリカ系無機充填剤が好ましい。これらは１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0126] 本実施形態のゴム組成物中の充填剤の含有量は、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を含むゴム状重合体１００質量部に対して、５．０質量部以上１５０質量部以下であり、１０質量部以上１２０質量部以下であることが好ましく、２０質量部以上１００質量部以下であることがより好ましい。

充填剤の含有量は、充填剤の添加効果が発現する観点から５．０質量部以上であり、充填剤を十分に分散させ、ゴム組成物の加工性及び機械強度を実用的に十分なものとする観点から、１５０質量部以下である。

[0127] シリカ系無機充填剤としては、特に限定されず、公知のものを用いることができるが、SiO_2又はSi_3Alを構成単位として含む固体粒子が好ましく、SiO_2又はSi_3Alを構成単位の主成分として含む固体粒子がより好ましい。ここで、主成分とは、シリカ系無機充填剤中に５０質量％以上、好ましくは７０質量％以上、より好ましくは８０質量％以上含有される成分をいう。

シリカ系無機充填剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、シ

リカ、クレイ、タルク、マイカ、珪藻土、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、ガラス繊維等の無機繊維状物質が挙げられる。また、表面を疎水化したシリカ系無機充填剤、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤との混合物も挙げられる。これらの中でも、強度及び耐摩耗性等の観点から、シリカ及びガラス繊維が好ましく、シリカがより好ましい。シリカとしては、例えば、乾式シリカ、湿式シリカ、合成ケイ酸塩シリカが挙げられる。これらのシリカの中でも、破壊特性の改良効果及びウェットスキッド抵抗性のバランスに優れる観点から、湿式シリカが好ましい。

本実施形態のゴム組成物において、実用上良好な耐摩耗性及び破壊特性を得る観点から、シリカ系無機充填剤のＢＥＴ吸着法で求められる窒素吸着比表面積は、１００ｍ^2／ｇ以上３００ｍ^2／ｇ以下であることが好ましく、１７０ｍ^2／ｇ以上２５０ｍ^2／ｇ以下であることがより好ましい。また必要に応じて、比較的比表面積が小さい（例えば、比表面積が２００ｍ^2／ｇ以下の）シリカ系無機充填剤と、比較的比表面積の大きい（例えば、２００ｍ^2／ｇ以上の）シリカ系無機充填剤）と、を組み合わせて用いることができる。

本実施形態において、特に比較的比表面積の大きい（例えば、２００ｍ^2／ｇ以上の）シリカ系無機充填剤を用いる場合に、変性共役ジエン系重合体は、シリカの分散性を改善し、特に耐摩耗性の向上に効果があり、良好な破壊特性と低ヒステリシスロス性とを高度にバランスさせることができる傾向にある。

ゴム組成物中のシリカ系無機充填剤の含有量は、変性共役ジエン系重合体を含むゴム状重合体１００質量部に対して、５．０質量部以上１５０質量部であり、２０質量部以上１００質量部以下であることが好ましい。シリカ系無機充填剤の含有量は、無機充填剤の添加効果が発現する観点から、５．０質量部以上であり、無機充填剤を十分に分散させ、ゴム組成物の加工性及び機械強度を実用的に十分なものとする観点から、１５０質量部以下である。

[0128] カーボンブラックとしては、以下のものに限定されないが、例えば、ＳＲＦ、ＦＥＦ、ＨＡＦ、ＩＳＡＦ、ＳＡＦ等の各クラスのカーボンブラックが

挙げられる。これらの中でも、窒素吸着比表面積が５０ｍ^2／ｇ以上、かつ、ジブチルフタレート（ＤＢＰ）吸油量が８０ｍＬ／１００ｇ以下のカーボンブラックが好ましい。

カーボンブラックの含有量は、変性共役ジエン系重合体を含むゴム状重合体１００質量部に対して、０．５質量部以上１００質量部以下が好ましく、３．０質量部以上１００質量部以下がより好ましく、５．０質量部以上５０質量部以下がさらに好ましい。カーボンブラックの含有量は、ドライグリップ性能、導電性等のタイヤ等の用途に求められる性能を発現する観点から、０．５質量部以上とすることが好ましく、分散性の観点から、１００質量部以下とすることが好ましい。

[0129] 金属酸化物とは、化学式ＭｘＯｙ（Ｍは、金属原子を表し、ｘ及びｙは、各々独立して、１～６の整数を表す。）を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいう。金属酸化物としては、以下のものに限定されないが、例えば、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛が挙げられる。

金属水酸化物としては、以下のものに限定されないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウムが挙げられる。

[0130] 本実施形態のゴム組成物は、シランカップリング剤を含んでもよい。

シランカップリング剤は、ゴム状重合体と無機充填剤との相互作用を緊密にする機能を有しており、ゴム状重合体及びシリカ系無機充填剤のそれぞれに対する親和性又は結合性の基を有しており、硫黄結合部分とアルコキシシリル基又はシラノール基部分とを一分子中に有する化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、ビス－［３－（トリエトキシシリル）－プロピル］－テトラスルフィド、ビス－［３－（トリエトキシシリル）－プロピル］－ジスルフィド、ビス－［２－（トリエトキシシリル）－エチル］－テトラスルフィドが挙げられる。

シランカップリング剤の含有量は、上述した無機充填剤１００質量部に対して、０．１質量部以上３０質量部以下が好ましく、０．５質量部以上２０質量部以下がより好ましく、１．０質量部以上１５質量部以下がさらに好ま

しい。シランカップリング剤の含有量が上記範囲であると、シランカップリング剤の添加効果を一層顕著なものにできる傾向にある。

[0131] 本実施形態のゴム組成物は、その加工性の改良を図る観点から、ゴム用軟化剤を含んでもよい。

ゴム用軟化剤としては、鉱物油、又は、液状若しくは低分子量の合成軟化剤が好適である。ゴムの軟化、増容、及び加工性の向上を図るために使用されているプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素中５０質量％以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が全炭素中３０質量％以上４５質量％以下を占めるものがナフテン系、芳香族炭素数が全炭素中３０質量％を超えて占めるものが芳香族系と呼ばれている。

本実施形態の変性共役ジエン系重合体が共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との共重合体である場合、用いるゴム用軟化剤としては、適度な芳香族化合物含量を有するものが共重合体との馴染みがよい傾向にあるため好ましい。

ゴム用軟化剤の含有量は、変性共役ジエン系重合体を含有するゴム状重合体１００質量部に対して、０質量部以上１００質量部以下が好ましく、１０質量部以上９０質量部以下がより好ましく、３０質量部以上９０質量部以下がさらに好ましい。ゴム用軟化剤の含有量がゴム状重合体１００質量部に対して１００質量部以下であることで、ブリードアウトを抑制し、ゴム組成物表面のベタツキを抑制する傾向にある。

[0132] 変性共役ジエン系重合体とその他のゴム状重合体、シリカ系無機充填剤、カーボンブラックやその他の充填剤、シランカップリング剤、ゴム用軟化剤等の添加剤を混合する方法については、以下のものに限定されないが、例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー、単軸スクリュー押出機、２軸スクリュー押出機、多軸スクリュー押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶解混合後、溶剤を加熱除去する方法が挙げら

れる。

これらのうち、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機を用いた溶融混練法が、生産性、良混練性の観点から好ましい。また、ゴム状重合体とその他の充填剤、シランカップリング剤、及び添加剤とを一度に混練する方法、複数の回数に分けて混合する方法のいずれも適用可能である。

[0133] 本実施形態のゴム組成物は、加硫剤により加硫処理を施した加硫組成物としてもよい。加硫剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、有機過酸化物及びアゾ化合物等のラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物が挙げられる。

硫黄化合物には、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物等が含まれる。加硫剤の含有量は、ゴム状重合体１００質量部に対して、０．０１質量部以上２０質量部以下が好ましく、０．１質量部以上１５質量部以下がより好ましい。加硫方法としては、従来公知の方法を適用でき、加硫温度は、１２０℃以上２００℃以下が好ましく、より好ましくは１４０℃以上１８０℃以下である。

加硫に際しては、必要に応じて加硫促進剤を用いてもよい。加硫促進剤としては、従来公知の材料を用いることができ、以下のものに限定されないが、例えば、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒド－アミン系、アルデヒド－アンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系の加硫促進剤が挙げられる。また、加硫助剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、亜鉛華、ステアリン酸が挙げられる。加硫促進剤の含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、０．０１質量部以上２０質量部以下が好ましく、０．１質量部以上１５質量部以下がより好ましい。

ゴム組成物には、本実施形態の目的を損なわない範囲内で、上述した以外のその他の軟化剤及び充填剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、滑剤等の各種添加剤を用いてもよい。その他の軟化剤としては、公知の軟化剤を用いることができる。その他の充填剤としては、例え

ば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウムが挙げられる。上記の耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、潤滑剤としては、それぞれ公知の材料を用いることができる。

[0134] 〔タイヤ〕

本実施形態のゴム組成物は、タイヤ用のゴム組成物として好適に用いられる。

本実施形態のゴム組成物は、以下のものに限定されないが、例えば、省燃費タイヤ、オールシーズンタイヤ、高性能タイヤ、スタッドレスタイヤ等の各種タイヤ：トレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ各部位への利用が可能である。特に、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を含有するタイヤ用のゴム組成物は、加硫物としたときに低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性に優れているので、省燃費タイヤ、高性能タイヤのトレッド用として、より好適に用いられる。

実施例

[0135] 以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて本実施形態について詳細に説明するが、本実施形態は、以下の実施例及び比較例により何ら限定されるものではない。

各種の物性は下記に示す方法により測定した。

[0136] ＜１，３－ブタジエンの精製＞

変性共役ジエン系重合体の重合に用いる１，３－ブタジエンを、下記工程により精製した。

（水洗工程）

循環水量１ｍ^3／ｈｒ、更新（メイクアップ）水量０．１ｍ^3／ｈｒの条件で運転した。

１，３－ブタジエンと洗浄水とは、スタティックミキサー（(株)ノリタケカンパニーリミテッド社製のスタティックミキサーＮ６０シリーズ）を使用して混合し、その後、デカンターに移送し、当該デカンターで１，３－ブタジエン相と水相とを分離した。

なお、液温度３０℃、デカンター圧力１．０ＭＰａＧの条件で運転した。

デカンターでの１，３－ブタジエン相の滞留時間は３０分間であった。

前記デカンターで分離した水相を、脱１，３－ブタジエン槽へ導入し、スチームと混合して８９℃に加熱し、同時に、全圧を０．０１ＭＰａＧとして、１，３－ブタジエンを水相から分離した。

[0137]（脱酸素剤による酸素除去工程）

続いて、脱酸素剤として、ダイクリーンＦ－５０４（栗田工業製）の１０％水溶液を使用し、循環流速：１ｍ^3／ｈｒで、前記（水洗工程）後の１，３－ブタジエンと前記脱酸素剤の水溶液とをスタティックミキサーを使用して混合し、液液抽出を行った。その後、デカンターに移動し、当該デカンターで、１，３－ブタジエン相と水相とを分離した。

デカンターでの１，３－ブタジエン相の滞留時間は３０分間であった。なお、液温度３０℃、デカンター圧力１．０ＭＰａＧの条件で運転した。

[0138]（重合禁止剤除去工程）

さらに続いて、１０％苛性ソーダ水溶液を、循環流速：１ｍ^3／ｈｒで、ポールリング入り充填塔を使用して、前記（脱酸素剤による酸素除去工程）後の１，３－ブタジエンと混合し、液液抽出を行い、さらに他のデカンターに移送し、当該他のデカンターで、１，３－ブタジエン相と水相とを分離した。

当該他のデカンターでの１，３－ブタジエン相の滞留時間は６０分間であった。なお、重合禁止剤除去工程においては、液温度３０℃、デカンター圧力１．０ＭＰａＧの条件で運転した。

[0139]（脱水塔工程）

前記他のデカンターで分離した１，３－ブタジエン相に、混合ヘキサンを加えて、１，３－ブタジエン濃度：５０質量％として、脱水塔へ供給した。

脱水塔においてトップ（塔頂）から、留出した１，３－ブタジエンと水の共沸混合物を冷却、凝縮させた後、デカンターに移送し、当該デカンターで１，３－ブタジエン相と水相とを分離した。

水相は除去し、１，３－ブタジエン相は、脱水塔の塔入り口に戻し、連続的に脱水塔工程を行った。

脱水塔のボトム（塔底）から脱水された１，３－ブタジエンとヘキサンとの混合液を取り出した。

[0140] （吸着工程）

前記１，３－ブタジエンとヘキサンとの混合液を、活性アルミナ入り５００Ｌのデシカントドライヤー（（株）日立製作所製　竪型円筒槽）を通過させ、１，３－ブタジエン中の微量の残余不純物を吸着除去し、精製した１，３－ブタジエンを得た。

[0141] ＜スチレンの精製＞

変性共役ジエン系重合体の重合に用いるスチレンを、下記工程により精製した。

３ｍｍΦ×３ｍｍの円柱型に成形したγ－アルミナを、濃度０．６％の塩化パラジウム水溶液に含浸させ、１００°Ｃで１昼夜乾燥させた。次いで、その乾燥物を水素気流下で４００°Ｃの温度で１６時間還元処理して組成がＰｄ（０．３％）／γ－Al_2O_3の水素添加触媒を得た。得られた触媒２００ｇを管型反応器に充填し、この触媒の温度を８０℃に保ちながら、８時間循環させることにより、精製したスチレンを得た。

[0142] ＜ノルマルヘキサンの精製＞

変性共役ジエン系重合体の重合に用いるノルマルヘキサンを、下記工程により精製した。

モレキュラーシーブ１３－Ｘ（ユニオン昭和）２０００ｇを管型反応器に充填し、室温で２４時間循環させることにより、精製したノルマルヘキサンを得た。

[0143] ＜原料の純度分析＞

原料中の不純物として、アレン類、アセチレン類、アミン類の定量分析を行った。

アレン類及びアセチレン類は、ガスクロマトグラフィー法により定性・定

量した。

なお、カラムはＲｔ－Ａｌｕｍｉｎａ　ＢＯＮＤ／ＭＡＰＤ（島津製作所）を用いた。

また、アミン類は、ホウ酸を用いて抽出し、滴定法により定量し、不純物の総計（ｐｐｍ）を算出した。

[0144] ＜（物性１）結合スチレン量＞

変性共役ジエン系重合体を試料として、試料１００ｍｇを、クロロホルムで１００ｍＬにメスアップし、溶解して測定サンプルとした。

スチレンのフェニル基による紫外線吸収波長（２５４ｎｍ付近）の吸収量により、試料である変性共役ジエン系重合体１００質量％に対しての結合スチレン量（質量％）を測定した（島津製作所社製の分光光度計「ＵＶ－２４５０」）。

[0145] ＜（物性２）ブタジエン部分のミクロ構造（１，２－ビニル結合量）＞

変性共役ジエン系重合体を試料として、試料５０ｍｇを、１０ｍＬの二硫化炭素に溶解して測定サンプルとした。

溶液セルを用いて、赤外線スペクトルを６００～１０００ｃｍ$^{-1}$の範囲で測定して、所定の波数における吸光度によりハンプトンの方法（Ｒ．Ｒ．Ｈａｍｐｔｏｎ，Ａｎａｌｙｔｉｃａｌ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　２１，９２３（１９４９）に記載の方法）の計算式に従い、ブタジエン部分のミクロ構造、すなわち、１，２－ビニル結合量（ｍｏｌ％）を求めた（日本分光社製のフーリエ変換赤外分光光度計「ＦＴ－ＩＲ２３０」）。

[0146] ＜（物性３）分子量＞

変性共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを３本連結したＧＰＣ測定装置（東ソー社製の商品名「ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ」）を使用して、ＲＩ検出器（東ソー社製の商品名「ＨＬＣ８０２０」）を用いてクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用して得られる検量線に基づいて、重量平均分子量（Mw_1）、数平均分子量（Mn_1）、分子量分布（Mw_1/Mn_1）、変性共役ジエン系重合体のピークトップ

分子量（Mp_1）、及び分子量２００万以上５００万以下の変性共役ジエン系重合体の割合を求めた。

溶離液はＴＨＦ（テトラヒドロフラン）を使用した。

カラムは、東ソー社製の商品名「ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｈ」を３本接続し、その前段にガードカラムとして東ソー社製の商品名「ＴＳＫｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　ＳｕｐｅｒＭＰ（ＨＺ）－Ｈ」を接続して使用した。

測定用の試料１０ｍｇを２０ｍＬのＴＨＦに溶解して測定溶液とし、測定溶液１０μＬをＧＰＣ測定装置に注入して、オーブン温度４０℃、ＴＨＦ流量０．３５ｍＬ／分の条件で測定した。

前記ピークトップ分子量（Mp_1）は、以下のようにして求めた。

測定して得られるＧＰＣ曲線において、最も高分子量の成分として検出されるピークを選択した。その選択したピークについて、そのピークの極大値に相当する分子量を算出し、ピークトップ分子量とした。

また、上記の分子量２００万以上５００万以下の割合は、重合体の総質量に対する分子量２００万以上５００万以下の質量の割合として求めた。

[0147] ＜（物性４）重合体ムーニー粘度＞

変性共役ジエン系重合体を試料として、ムーニー粘度計（上島製作所社製の商品名「ＶＲ１１３２」）を用い、ＪＩＳ　Ｋ６３００に準拠し、Ｌ形ローターを用いてムーニー粘度を測定した。

測定温度は、１００℃とした。

まず、試料を１分間試験温度で予熱した後、ローターを２ｒｐｍで回転させ、４分後のトルクを測定してムーニー粘度（$ML_{(1+4)}$）とした。

[0148] ＜（物性５）ガラス転移温度（Ｔｇ）＞

変性共役ジエン系重合体を試料として、ＩＳＯ　２２７６８：２００６に準拠して、マックサイエンス社製の示差走査熱量計「ＤＳＣ３２００Ｓ」を用い、ヘリウム５０ｍＬ／分の流通下、－１００℃から２０℃／分で昇温しながらＤＳＣ曲線を記録し、ＤＳＣ微分曲線のピークトップ（Ｉｎｆｌｅｃ

ｔｉｏｎ　ｐｏｉｎｔ）をガラス転移温度とした。なお、Ｔｇはオイル添加前の試料を測定した値である。

[0149] ＜（物性６）共役ジエン系重合体の総量に対する変性率＞

変性共役ジエン系重合体を測定用試料として、シリカ系ゲルを充填剤としたＧＰＣカラムに、変性した塩基性重合体成分が吸着する特性を応用することにより、クロマトグラムを測定した。

前記測定用試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む測定用試料溶液を、ポリスチレン系カラムで測定したクロマトグラムと、シリカ系カラムで測定したクロマトグラムと、の差分よりシリカ系カラムへの吸着量を測定し、変性率を求めた。

具体的には、以下に示すとおりである。

測定用試料溶液の調製：

前記測定用試料１０ｍｇ及び標準ポリスチレン５ｍｇを２０ｍＬのＴＨＦ（テトラヒドロフラン）に溶解させて、測定用試料溶液とした。

ポリスチレン系カラムを用いたＧＰＣ測定条件：

東ソー社製の商品名「ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ」を使用して、ＴＨＦを溶離液として用い、測定用試料溶液１０μＬを装置に注入し、カラムオーブン温度４０℃、ＴＨＦ流量０．３５ｍＬ／分の条件で、ＲＩ検出器を用いてクロマトグラムを得た。カラムは、東ソー社製の商品名「ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｈ」を３本接続し、その前段にガードカラムとして東ソー社製の商品名「ＴＳＫｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　ＳｕｐｅｒＭＰ（ＨＺ）－Ｈ」を接続して使用した。

シリカ系カラムを用いたＧＰＣ測定条件：

東ソー社製の商品名「ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ」を使用して、ＴＨＦを溶離液として用い、測定用試料溶液５０μＬを装置に注入し、カラムオーブン温度４０℃、ＴＨＦ流量０．５ｍＬ／分の条件で、ＲＩ検出器を用いてクロマトグラムを得た。カラムは、商品名「Ｚｏｒｂａｘ　ＰＳＭ－１０００Ｓ」、「ＰＳＭ－３００Ｓ」、「ＰＳＭ－６０Ｓ」を接続して使用し、その前

段にガードカラムとして商品名「ＤＩＯＬ　４．６×１２．５ｍｍ　５ｍｉｃｒｏｎ」を接続して使用した。

変性率の計算方法：

ポリスチレン系カラムを用いたクロマトグラムのピーク面積の全体を１００として、試料のピーク面積をＰ１、標準ポリスチレンのピーク面積をＰ２、シリカ系カラムを用いたクロマトグラムのピーク面積の全体を１００として、試料のピーク面積をＰ３、標準ポリスチレンのピーク面積をＰ４として、下記式より変性率（質量％）を求めた。

変性率（質量％）＝［１－（Ｐ２×Ｐ３）／（Ｐ１×Ｐ４）］×１００

（上記式において、Ｐ１＋Ｐ２＝Ｐ３＋Ｐ４＝１００とする。）

[0150] ＜（物性７）低分子量成分の変性率＞

前記（物性３）の測定に従い、標準ポリスチレンを使用して得られる検量線に基づいて、重量平均分子量（Mw_2）と数平均分子量（Mn_2）と分子量分布（Mw_2/Mn_2）と、変性共役ジエン系重合体のピークトップ分子量（Mp_2）を測定した。

但し、前記ピークトップ分子量（Mp_2）は、ピークトップが複数存在する場合には分子量が最小であるピークトップの分子量であるものとし、このピークトップ分子量（Mp_2）を２で除すことにより得られた分子量におけるチャートの高さをＬ１とした。

シリカカラムを用いて（物性６）の測定に従って測定されたチャートの、ピークトップ分子量（Mp_2）を２で除すことにより得られた分子量における高さをＬ２とした。

低分子量成分の変性率は、Ｌ１／Ｌ２により算出した。

[0151] ［低分子量成分の変性度］

低分子量成分の変性度を、前記（物性７）低分子量成分の変性率（ＦＬ）を、前記（物性６）共役ジエン系重合体の総量に対する変性率（ＦＴ）で除すことにより算出した。

低分子量成分の変性度＝（ＦＬ／ＦＴ）×１００

[0152] ＜（物性８）収縮因子（ｇ’）＞

変性共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを３本連結した粘度検出器付きのＧＰＣ－光散乱測定装置を使用して、クロマトグラムを測定し、溶液粘度及び光散乱法に基づいて分子量を求めた。

溶離液はテトラヒドロフランとトリエチルアミンとの混合溶液（ＴＨＦｉｎ　ＴＥＡ：トリエチルアミン５ｍＬをテトラヒドロフラン１Ｌに混合させ調整した。）を使用した。

カラムは、ガードカラム：東ソー社製の商品名「ＴＳＫｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　ＨＨＲ－Ｈ」と、カラム：東ソー社製の商品名「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ６０００ＨＨＲ」、「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ５０００ＨＨＲ」、「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ４０００ＨＨＲ」とを接続して使用した。

オーブン温度４０℃、ＴＨＦ流量１．０ｍＬ／分の条件で粘度検出器付きのＧＰＣ－光散乱測定装置（マルバーン社製の商品名「Ｖｉｓｃｏｔｅｋ　ＴＤＡｍａｘ」）を用いた。

測定用の試料１０ｍｇを２０ｍＬのＴＨＦに溶解して測定用試料溶液とし、測定用試料溶液２００μＬをＧＰＣ測定装置に注入して測定した。

得られた測定用試料溶液の固有粘度と分子量を、固有粘度と分子量の関係式（［η］＝ＫＭα（［η］：固有粘度、Ｍ：分子量）における定数（Ｋ、α）を、ｌｏｇＫ＝－３．８８３、α＝０．７７１として、分子量Ｍの範囲を１０００～２０００００００まで入力して作成した標準固有粘度［η］$_0$と分子量Ｍとの関係に対して、各分子量Ｍでの固有粘度［η］を標準固有粘度［η］$_0$に対する固有粘度［η］の関係として［η］／［η］$_0$を各分子量Ｍで算出し、その平均値を収縮因子（ｇ’）とした。

なお、ｇ’はＭが１００万以上２００万以下において平均した値である。

[0153] ＜（物性９）ケイ素含有量＞

ＩＣＰ質量分析装置（アジレント・テクノロジー社製Ａｇｉｌｅｎｔ７７００ｓ）を用いて、変性共役ジエン系重合体中の、ケイ素含有量の測定を行

った。

[0154] ＜（物性１０）窒素含有量＞

微量全窒素分析装置（三菱化学アナリテック製ＴＮ－２１００Ｈ）を用いて、変性共役ジエン系重合体中の、窒素含有量の測定を行った。

[0155] 〔（実施例１）変性共役ジエン系重合体（試料１）〕

内容積が１０Ｌで、内部の高さ（Ｌ）と直径（Ｄ）との比（Ｌ／Ｄ）が４．０であり、底部に入口、頂部に出口を有し、攪拌機及び温度制御用のジャケットを有する槽型圧力容器を重合反応器とした。

予め水分除去した、１，３－ブタジエンを１８．１ｇ／分、スチレンを９．９ｇ／分、ｎ－ヘキサンを１５０．１ｇ／分の条件で混合した。この混合物に含まれるアレン類は１０ｐｐｍであり、アセチレン類は１２ｐｐｍであり、アミン類は１ｐｐｍであった。不純物総計は２３ｐｐｍであった。

この混合溶液を反応基の入口に供給する配管の途中に設けたスタティックミキサーにおいて、残存不純物不活性処理用のｎ－ブチルリチウムを０．１０４ｍｍｏｌ／分で添加、混合した後、反応基の底部に連続的に供給した。更に、極性物質として２，２－ビス（２－オキソラニル）プロパンを０．０２１６ｇ／分の速度で、重合開始剤としてｎ－ブチルリチウムを０．２５２ｍｍｏｌ／分の速度で、攪拌機で激しく混合する重合反応器の底部へ供給し、連続的に重合反応を継続させた。反応器頂部出口における重合溶液の温度が７５℃となるように温度を制御した。重合が十分に安定したところで、反応器頂部出口より、カップリング剤添加前の重合体溶液を少量抜出し、酸化防止剤（ＢＨＴ）を重合体１００ｇあたり０．２ｇとなるように添加した後に溶媒を除去し、各種の分子量を測定した。その他の物性も併せて表１に示す。

次に、反応器の出口より流出した重合体溶液に、変性剤としてビス（３－トリメトキシシリルプロピル）－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］アミン（表中、「Ａ」と略す。）を０．０４３ｍｍｏｌ／分の速度で連続的に添加し、変性剤を添加された重合体

溶液はスタティックミキサーを通ることで混合され変性反応した。

変性反応した重合体溶液に、酸化防止剤（ＢＨＴ）を重合体１００ｇあたり０．２ｇとなるように０．０５５ｇ／分（ｎ－ヘキサン溶液）で連続的に添加し、カップリング反応を終了した。酸化防止剤と同時に、重合体１００ｇに対してオイル（ＪＸ日鉱日石エネルギー社製　ＪＯＭＯプロセスＮＣ１４０）が３７．５ｇとなるように連続的に添加し、スタティックミキサーで混合した。スチームストリッピングにより溶媒を除去して、変性共役ジエン系重合体（試料１）を得た。試料１の物性を表１に示す。

[0156] 〔（実施例２）変性共役ジエン系重合体（試料２）〕

変性剤をトリス（３－トリメトキシシリルプロピル）アミン（表中、「Ｂ」と略す。）に替えた。その他の条件は（実施例１）と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料２）を得た。試料２の物性を表１に示す。

[0157] 〔（実施例３）変性共役ジエン系重合体（試料３）〕

変性剤をＮ，Ｎ，Ｎ’－トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）－Ｎ’－［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン（表中、「Ｃ」と略す。）に替え、重合開始剤であるｎ－ブチルリチウムの添加量を０．３１７ｍｍｏｌ／分にし、極性物質添加量を０．０２７ｇ／分にし、変性剤添加量を０．０４１ｍｍｏｌ／分にした。その他の条件は、（実施例１）と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料３）を得た。試料３の物性を表１に示す。

[0158] 〔（実施例４）変性共役ジエン系重合体（試料４）〕

変性剤をＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス［３－（２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン）プロピル］－１，３－プロパンジアミン（表中、「Ｄ」と略す。）に替え、変性剤の添加量を０．０３３ｍｍｏｌ／分とした。その他の条件は、（実施例１）と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料４）を得た。試料４の物性を表１に示す。

[0159] 〔（実施例５）変性共役ジエン系重合体（試料５）〕

重合開始剤であるｎ－ブチルリチウムの添加量を０．１５ｍｍｏｌ／分と

し、極性物質添加量を０．０１３１ｇ／分にし、変性剤をＮ－（３－トリメトキシシリルプロピル）－２，２－ジメトキシ－１－アザ－２－シラシクロペンタン（表中、「Ｅ」と略す。）に替え、変性剤の添加量を０．０３７ｍｍｏｌ／分とした。その他の条件は、（実施例１）と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料５）を得た。試料５の物性を表１に示す。

[0160] 〔（実施例６）変性共役ジエン系重合体（試料６）〕

重合開始剤であるｎ－ブチルリチウムの添加量を０．０８ｍｍｏｌ／分とし、極性物質添加量を０．００７６ｇ／分にし、変性剤をＮ－３－トリメトキシシリルプロピルトリアゾール（表中、「Ｆ」と略す。）に替え、変性剤の添加量を０．０４１ｍｍｏｌ／分とした。その他の条件は、（実施例１）と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料６）を得た。試料６の物性を表１に示す。

[0161] 〔（実施例７）変性共役ジエン系重合体（試料７）〕

ブタジエン及びスチレンの添加量をそれぞれ２３ｇ／分、及び５ｇ／分、極性物質添加量を０．０１５５ｇ／分とした。その他の条件は、（実施例１）と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料７）を得た。試料７の物性を表１に示す。

[0162] 〔（実施例８）変性共役ジエン系重合体（試料８）〕

ブタジエン及びスチレンの添加量をそれぞれ１６ｇ／分、及び１２ｇ／分、極性物質添加量を０．０２４ｇ／分とした。その他の条件は、（実施例４）と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料８）を得た。試料８の物性を表１に示す。

[0163] 〔（実施例９）変性共役ジエン系重合体（試料９）〕

変性剤としてＮ,Ｎ－ジメチル－フェニルジメトキシシリルプロピルアミン（表中、「Ｇ」と略す。）を、０．０３ｍｍｏｌ／分の速度で連続的に添加した。その他の条件は、（実施例６）と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料９）を得た。試料９の物性を表１に示す。

[0164] 〔（実施例１０）変性共役ジエン系重合体（試料１０）〕

変性剤の添加量を０．０２８ｍｍｏｌ／分とした。その他の条件は、（実施例１）と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料１０）を得た。試料１０の物性を表１に示す。

[0165] 〔（実施例１１）変性共役ジエン系重合体（試料１１）〕

試料４と試料９とを質量比２：１で混練りすることにより、試料１１を得た。試料１１の物性を表２に示す。

[0166] 〔（比較例１）変性共役ジエン系重合体（試料１２）〕

１，３－ブタジエンの精製において、水洗工程でのデカンターでの１，３－ブタジエン相の滞留時間を１０分間に調整した。また、重合禁止剤除去工程でのデカンターでの１，３－ブタジエン相の滞留時間は２０分間に調整した。

また、スチレンの精製において、Ｐｄ（０．３％）／γ－Ａｌ$_2$Ｏ$_3$の水素添加触媒を得た。得られた触媒２０００ｇを管型反応器に充填し、この触媒の温度を８０℃に保ちながら、４時間循環精製したスチレンを使用した。ノルマルヘキサンの精製においては、（実施例１）と同様の精製を実施した。

１，３－ブタジエン、スチレン、ｎ－ヘキサンの混合物に含まれるアレン類は２５ｐｐｍであり、アセチレン類は２０ｐｐｍであり、アミン類は９ｐｐｍであった。不純物総計は５４ｐｐｍであった。これを用いた以外は、（実施例１）と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料１２）を得た。試料１２の物性を表２に示す。

[0167] 〔（比較例２）変性共役ジエン系重合体（試料１３）〕

変性剤の添加量を０．０２０ｍｍｏｌ／分とした。その他の条件は、（実施例１）と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料１３）を得た。試料１３の物性を表２に示す。

[0168] 〔（比較例３）変性共役ジエン系重合体（試料１４）〕

変性剤としてＮ，Ｎ－ジメチル－フェニルジメトキシシリルプロピルアミン（表中、「Ｇ」と略す。）を、０．０３ｍｍｏｌ／分の速度で連続的に添加した。その他の条件は、（比較例１）と同様にして、変性共役ジエン系重合

体（試料１４）を得た。試料１４の物性を表２に示す。

[0169] 〔（比較例４）変性共役ジエン系重合体（試料１５）〕

内容積１０リットルの攪拌機及びジャケットを付けた温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、（実施例１）と同様に精製した１，３－ブタジエン５１８ｇ、スチレン２８２ｇ、ノルマルヘキサン５６００ｇ、極性物質０．５３ｇを反応器に入れ、反応器の内温を５５℃に保持した後、重合開始剤としてｎ－ブチルリチウム８．７５ｍｍｏｌを反応器に供給した。

反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度が８３℃に達した。

反応器の温度が低下し始めた後、１分経過した時、重合反応終了とした。

重合反応終了後に反応器内の温度が８３℃の時に、溶液相中に３－（４－メチルピペラジン－１－イル）プロピルトリエトキシシラン４．３７５ｍｍｏｌを添加し、５分間撹拌して変性反応を実施し、変性反応した重合体溶液に、酸化防止剤（ＢＨＴ）を重合体１００ｇあたり０．２ｇ添加し、変性共役ジエン系重合体（試料１５）を得た。オイルは添加しなかった。試料１５の物性を表１に示す。なお、ｇ’は、分子量が１００万以上２００万以下の範囲の成分が少なすぎたため、算出することができなかった。

[0170] 〔（実施例１２）変性共役ジエン系重合体（試料１６）〕

（比較例１）により得られた変性共役ジエン系重合体と、（比較例４）により得られた変性共役ジエン系重合体とを、質量比で、（比較例１）：（比較例４）＝２：１で混合することにより、試料１６を得た。試料１６の物性を表２に示す。

[0171] 〔（実施例１３）変性共役ジエン系重合体（試料１７）〕

（比較例２）により得られた変性共役ジエン系重合体と、（比較例４）により得られた変性共役ジエン系重合体とを質量比で、（比較例２）：（比較例４）＝２：１で混合することにより、試料１７を得た。試料１７の物性を表２に示す。

[0172]

[表1]

No.				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
変性共役ジエン系重合体(試料No.)				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
重合条件	1，3－ブタジエン		g／分	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1	23	16	18.1	18.1
	スチレン		g／分	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	5	12	9.9	9.9
	ノルマルヘキサン		g／分	150.1	150.1	150.1	150.1	150.1	150.1	150.1	150.1	150.1	150.1
	不純物総計		ppm	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
	重合温度		℃	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	処理用n－ブチルリチウム		mmol／分	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104	0.104
	重合開始剤 n－ブチルリチウム		mmol／分	0.252	0.252	0.317	0.252	0.15	0.08	0.252	0.252	0.08	0.252
	極性物質添加量		g／分	0.0216	0.0216	0.027	0.0216	0.0131	0.0076	0.0155	0.024	0.0076	0.0216
	変性剤	種類	ー	A	B	C	D	E	F	A	D	G	A
		添加量	mmol／分	0.043	0.043	0.041	0.033	0.037	0.041	0.043	0.033	0.03	0.028
物性値	(物性1)結合スチレン量		質量%	35	35	35	35	35	35	17	42	35	35
	(物性2)1，2－ビニル結合量		mol%	41	41	41	41	41	41	23	46	41	41
	(物性3)重量平均分子量		10^4g／mol	65.1	64.8	65.3	83.9	63.9	61.6	64.9	81.3	31.2	62.7
	(物性3)数平均分子量		10^4g／mol	31.8	31.7	32.2	38.8	30.6	29.7	30.1	37.8	15.0	29.6
	(物性3)ピークトップ分子量		10^4g／mol	63.6	63.3	63.7	89.9	47.9	59.2	70.1	88.3	29.1	62.1
	(物性3)分子量分布		ー	2.05	2.04	2.03	2.16	2.09	2.07	2.16	2.15	2.08	2.12
	(物性3)分子量200万～500万の重合体の割合		質量%	1.6	1.7	1.9	3.4	1.3	1.1	1.5	4	0.6	1.4
	(物性4)重合体ムーニー粘度(100℃)		ー	56	59	64	81	61	58	54	64	31	49
	(物性5)ガラス転移温度		℃	−24	−24	−24	−24	−24	−24	−63	−10	−24	−24
	(物性6)変性率		質量%	81	83	84	82	82	81	79	80	61	58
	(物性7)低分子量成分の変性率		質量%	47	49	43	43	46	50	41	42	32	30
	低分子量成分の変性度		%	58	59	51	52	56	62	52	53	52	52
	(物性8)収縮因子(g')		ー	0.68	0.67	0.52	0.51	0.82	0.95	0.73	0.54	0.97	0.69
	(物性9)ケイ素含有量		質量ppm	57	55	73	58	59	31	58	57	110	37
	(物性10)窒素含有量		質量ppm	19	19	36	31	17	50	20	42	65	12
	窒素／ケイ素モル比		ー	0.67	0.69	0.99	1.07	0.58	3.23	0.69	1.48	1.18	0.65

[0173]

[表2]

No.				実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例12	実施例13
変性共役ジエン系重合体(試料No.)				11	12	13	14	15	16	17
重合条件	1，3－ブタジエン		g／分	－	18.1	18.1	18.1	518g	－	－
	スチレン		g／分	－	9.9	9.9	9.9	282g	－	－
	ノルマルヘキサン		g／分	－	150.1	150.1	150.1	5600g	－	－
	不純物総計		ppm	－	54	23	54	48	－	－
	重合温度		℃	－	70	70	70	55-83	－	－
	処理用n－ブチルリチウム		mmol／分	－	0.104	0.104	0.104	0	－	－
	重合開始剤　n－ブチルリチウム		mmol／分	－	0.252	0.252	0.252	8.75mmol	－	－
	極性物質添加量		g／分	－	0.0216	0.0216	0.0216	0.53g	－	－
	変性剤	種類	－	－	A	A	G	H	－	－
		添加量	mmol／分	－	0.043	0.02	0.03	4.375mmol	－	－
物性値	(物性1)結合スチレン量		質量%	35	35	35	35	34	35	35
	(物性2)1，2－ビニル結合量		mol%	41	41	41	41	40	41	41
	(物性3)重量平均分子量		10^4g／mol	73.4	65.1	64.1	30.1	36.4	60.3	59.5
	(物性3)数平均分子量		10^4g／mol	30.9	31.8	29.4	14.2	34.4	26.1	25.3
	(物性3)ピークトップ分子量		10^4g／mol	85.7	62.9	62	27.8	35.8	58.9	56.8
	(物性3)分子量分布		－	2.38	2.05	2.18	2.12	1.06	2.31	2.35
	(物性3)分子量200万～500万の重合体の割合		質量%	2.5	1.6	1.0	0.5	0	1.1	0.7
	(物性4)重合体ムーニー粘度(100℃)		－	65	56	44	29	60	57	48
	(物性5)ガラス転移温度		℃	-24	-24	-24	-24	-25	-25	-24
	(物性6)変性率		質量%	75	79	44	59	80	80	56
	(物性7)低分子量成分の変性率		質量%	40	31	11	26	65	46	39
	低分子量成分の変性度		%	53	39	25	44	81	57	69
	(物性8)収縮因子(g')		－	0.59	0.69	0.71	0.96	-	0.69	0.71
	(物性9)ケイ素含有量		質量ppm	75	56	26	109	157	90	54
	(物性10)窒素含有量		質量ppm	42	18	9	61	171	69	29
	窒素／ケイ素モル比		－	1.13	0.64	0.69	1.12	2.18	1.54	1.08

[0174] 〔（実施例１４～２６）、及び（比較例５～８）〕

表１に示す（試料１～１７）を原料ゴムとして、以下に示す配合に従い、それぞれの原料ゴムを含有するゴム組成物を得た。

変性共役ジエン系重合体（試料１～１７）：１００質量部（オイル抜き）

シリカ１（エボニック　デグサ社製の商品名「Ｕｌｔｒａｓｉｌ　７０００ＧＲ」窒素吸着比表面積１７０m^2／ｇ）：５０．０質量部

シリカ２（ローディア社製の商品名「Ｚｅｏｓｉｌ　Ｐｒｅｍｉｕｍ　２００ＭＰ」窒素吸着比表面積２２０m^2／ｇ）：２５．０質量部

カーボンブラック（東海カーボン社製の商品名「シーストＫＨ（Ｎ３３９）」）：５．０質量部

シランカップリング剤（エボニック　デグサ社製の商品名「Ｓｉ７５」、ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド）：６．０質量部

Ｓ－ＲＡＥオイル（ＪＸ日鉱日石エネルギー社製の商品名「プロセスＮＣ１４０」）：３７．５質量部

亜鉛華：２．５質量部

ステアリン酸：１．０質量部

老化防止剤（Ｎ－（１，３－ジメチルブチル）－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン）：２．０質量部

硫黄：２．２質量部

加硫促進剤１（Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアジルスルフィンアミド）：１．７質量部

加硫促進剤２（ジフェニルグアニジン）：２．０質量部

合計：２３９．４質量部

上述した材料を次の方法により混練してゴム組成物を得た。

温度制御装置を備える密閉混練機（内容量０．３Ｌ）を使用し、第一段の混練として、充填率６５％、ローター回転数３０～５０ｒｐｍの条件で、原料ゴム（試料１～１７）、充填剤（シリカ１、シリカ２、カーボンブラック

）、シランカップリング剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸を混練した。

このとき、密閉混合機の温度を制御し、排出温度は１５５～１６０℃で各ゴム組成物（配合物）を得た。

[0175] （評価１）トルクの上昇時間

第一段の混練り時、密閉混練機の混練開始後、トルクが上昇開始してから一定値になるまでにかかる時間を測定した。

各々の測定値は、比較例５の結果を１００として指数化した。

指数が小さい方が、上昇時間が短く、成型性が良好であることを示す。

次に、第二段の混練りとして、上記で得た配合物を室温まで冷却後、老化防止剤を加え、シリカの分散を向上させるため再度混練した。この場合も、混合機の温度制御により、配合物の排出温度を１５５～１６０℃に調整した。冷却後、第三段の混練りとして、７０℃に設定したオープンロールにて、硫黄、加硫促進剤１、２を加えて混練した。その後、成型し、１６０℃で２０分間、加硫プレスにて加硫した。加硫前のゴム組成物、及び加硫後のゴム組成物を評価した。具体的には、下記の方法により評価した。評価結果を表３及び表４に示す。

[0176] （評価２）コンパウンドムーニー粘度

第二段の混練り後、ゴム組成物を試料として、ムーニー粘度計（上島製作所社製の商品名「ＶＲ１１３２」）を用い、ＪＩＳ　Ｋ６３００に準拠し、Ｌ形ローターを用いてムーニー粘度を測定した。

測定温度は、１１０℃とした。

まず、試料を１分間試験温度で予熱した後、ローターを２ｒｐｍで回転させ、４分後のトルクを測定してムーニー粘度（$ML_{(1+4)}$）とした。

[0177] （評価３）粘弾性パラメータ

加硫後のゴム組成物について、レオメトリックス・サイエンティフィック社製の粘弾性試験機「ＡＲＥＳ」を使用し、ねじりモードで粘弾性パラメータを測定した。各々の測定値は、比較例５のゴム組成物に対する結果を１０

０として指数化した。

０℃において周波数１０Ｈｚ、ひずみ１％で測定したｔａｎδをウェットグリップ性の指標とした。値が大きいほどウェットグリップ性が良好であることを示す。また、５０℃において周波数１０Ｈｚ、ひずみ３％で測定したｔａｎδの逆数を省燃費性の指標とした。値が大きいほど省燃費性が良好であることを示す。

[0178] （評価４）引張破断強度、引張破断伸び、Ｍ１００

加硫後のゴム組成物について、ＪＩＳ　Ｋ６２５１の引張試験法に準拠し、引張破断強度、引張破断伸び、及びＭ１００（１００％延伸時の弾性率）を測定し、比較例５の結果を１００として指数化した。

[0179] （評価５）耐摩耗性

加硫後のゴム組成物について、アクロン摩耗試験機（安田精機製作所社製）を使用し、ＪＩＳ　Ｋ６２６４－２に準拠して、荷重４４．４Ｎ、１０００回転の摩耗量を測定し、比較例５の結果を１００として指数化した。指数が大きいほど耐摩耗性が良好であることを示す。

[0180]

[表3]

		実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
変性ジエン系重合体(試料No.)		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
トルク上昇時間	指数	88	86	98	97	90	85	95	93	94	93
コンパウンドムーニー粘度	指数	100	101	95	109	114	122	97	95	93	98
50℃ tanδ(歪み3%)	指数	112	115	119	115	109	105	131	83	101	105
0℃ tanδ(歪み1%)	指数	101	100	99	102	103	100	91	124	89	98
引張破断強度	指数	102	103	101	114	109	112	105	95	96	101
引張破断伸び	指数	99	100	100	116	109	110	104	92	91	100
M100	指数	91	88	86	89	92	96	81	119	100	95
耐摩耗性	指数	108	109	107	119	112	116	113	100	99	105

[0181] [表4]

		実施例24	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	実施例25	実施例26
変性ジエン系重合体(試料No.)		11	12	13	14	15	16	17
トルク上昇時間	指数	95	100	121	132	65	71	79
ヨンパウンドムーニー粘度	指数	94	100	89	91	62	69	78
50℃ tanδ(歪み3%)	指数	117	100	81	85	160	130	119
0℃ tanδ(歪み1%)	指数	99	100	87	81	119	111	108
引張破断強度	指数	113	100	89	89	75	91	82
引張破断伸び	指数	110	100	92	92	78	89	81
M100	指数	88	100	121	115	61	73	85
耐摩耗性	指数	104	100	90	90	81	89	85

[0182] 表３及び表４に示す通り、実施例１４～２６のゴム組成物は、比較例５～８のゴム組成物と比較して、混練り時のトルク上昇が速やかでトルク上昇時間が短く、良好な加工性を示すことが確認された。

また、加硫物としたときに、ウェットグリップ性と低燃費性のバランスに優れ、耐摩耗性にも優れることが確認された。

さらに、加硫物としたときに実用十分な破壊強度及び剛性を有していることも確認された。

比較例８のゴム組成物は、加工性及び低燃費性は優れていたが、破壊強度及び剛性に劣っていた。

[0183] 本出願は、２０１７年３月７日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願２０１７－０４３２２９）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0184] 本発明に係る変性共役ジエン系重合体は、タイヤトレッド、自動車の内装・外装品、防振ゴム、ベルト、履物、発砲体、各種工業用品用途等の分野において産業上の利用可能性がある。

請求の範囲

[請求項1] 重量平均分子量が、２０×１０^{4}以上３００×１０^{4}以下であり、

分子量分布Ｍｗ／Ｍｎが１．６以上４．０以下である、変性共役ジエン系重合体であって、

共役ジエン系重合体の総量に対する変性率が５０質量％以上であり、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）曲線におけるピークトップ、又は前記ピークトップが複数存在する場合には分子量が最小であるピークトップの分子量の１／２である分子量の成分の変性率が、

前記共役ジエン系重合体の総量に対する変性率の１／２以上であり、

当該変性共役ジエン系重合体に含まれる窒素の含有量が、３質量ｐｐｍ以上７０質量ｐｐｍ以下である、

変性共役ジエン系重合体。

[請求項2] ３Ｄ－ＧＰＣによる収縮因子（ｇ’）が、０．８６以上１．０以下である、請求項１に記載の変性共役ジエン系重合体。

[請求項3] ３Ｄ－ＧＰＣによる収縮因子（ｇ’）が、０．３０以上０．８６未満である、請求項１に記載の変性共役ジエン系重合体。

[請求項4] ３Ｄ－ＧＰＣによる収縮因子（ｇ’）が、０．３０以上０．７０以下である、請求項３に記載の変性共役ジエン系重合体。

[請求項5] 前記変性共役ジエン系重合体に含まれる窒素とケイ素の含有量がそれぞれ３質量ｐｐｍ以上であり、

ケイ素に対する窒素のモル比が１．１以上１０未満である、

請求項１乃至４のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。

[請求項6] 前記変性共役ジエン系重合体に含まれる窒素とケイ素の含有量がそれぞれ３質量ｐｐｍ以上であり、

ケイ素に対する窒素のモル比が０．１以上０．９未満である、

請求項１乃至４のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。

[請求項7] 前記変性共役ジエン系重合体のガラス転移温度が－２０℃以上０℃以下である、

請求項１乃至６のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。

[請求項8] 前記変性共役ジエン系重合体のガラス転移温度が－５０℃以上－２０℃未満である、請求項１乃至６のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。

[請求項9] 前記変性共役ジエン系重合体のガラス転移温度が－７０℃以上－５０℃未満である、請求項１乃至６のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。

[請求項10] 請求項１乃至９のいずれか一項に記載の変性共役ジエン共重合体を１０質量％以上含有する重合体組成物。

[請求項11] 請求項１乃至９のいずれか一項に記載の変性共役ジエン共重合体を１０質量％以上含むゴム状重合体１００質量部と、

充填剤５～１５０質量部と、

を、含むゴム組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/008330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C08F8/00(2006.01)i, C08F8/42(2006.01)i, C08F36/00(2006.01)i, C08K3/00(2018.01)i, C08L15/00(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)
Int. Cl. C08F6-246, C08K3/00, C08L15

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-79217 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 16 May 2016, claims, paragraphs [0038], [0040], example 1 (Family: none)	1-6, 8, 10, 11
X	WO 2016/199779 A1 (ASAHI KASEI CORP.) 15 December 2016, claims, paragraphs [0099], [0103], examples & TW 201708273 A	1-6, 8, 10-11
X	WO 2008/013090 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 31 January 2008, claims, paragraph [0093], example 1 & US 2009/0203843 A1, claims, example 1, paragraphs [0115]-[0117] & EP 2045272 A1 & CN 101495522 A & KR 10-2009-0008478 A & TW 200829613 A	1-4, 7-11

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09.04.2018	29.05.2018

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/008330

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/131914 A1 (TRINSEO EUROPE GMBH) 25 August 2016, claims, pages 58, 59 & EP 3059099 A1 & CN 107466307 A & TW 201638110 A	1-11
P, A	JP 2017-203120 A (ASAHI KASEI CORP.) 16 November 2017, claims, examples (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００８３３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F8/00(2006.01)i, C08F8/42(2006.01)i, C08F36/00(2006.01)i, C08K3/00(2018.01)i, C08L15/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F6-246, C08K3/00, C08L15

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2016-79217 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2016.05.16, 特許請求の範囲、[0038][0040]、実施例１（ファミリーなし）	1-6,8,10,11
X	WO 2016/199779 A1 (旭化成株式会社) 2016.12.15, 請求の範囲、[0099][0103]、実施例 & TW 201708273 A	1-6,8,10-11
X	WO 2008/013090 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2008.01.31, 請求の範囲、[0093]、実施例１ & US 2009/0203843 A1(Claims,Example1,[0115]-[0117]) & EP 2045272 A1 & CN 101495522 A & KR	1-4,7-11

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

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０９．０４．２０１８	２９．０５．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９２７９
渡辺　陽子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	10-2009-0008478 A & TW 200829613 A	
Ａ	WO 2016/131914 A1 (TRINSEO EUROPE GMBH) 2016.08.25, Claims,P.58-59 & EP 3059099 A1 & CN 107466307 A & TW 201638110 A	1-11
ＰＡ	JP 2017-203120 A（旭化成株式会社）2017.11.16, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-11