

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5844575号
(P5844575)

(45) 発行日 平成28年1月20日(2016.1.20)

(24) 登録日 平成27年11月27日(2015.11.27)

(51) Int.Cl.		F I
CO8F 8/42	(2006.01)	CO8F 8/42
CO8F 36/04	(2006.01)	CO8F 36/04
CO8F 4/08	(2006.01)	CO8F 4/08
CO8K 3/04	(2006.01)	CO8K 3/04
CO8K 3/36	(2006.01)	CO8K 3/36

請求項の数 8 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-184807 (P2011-184807)
 (22) 出願日 平成23年8月26日(2011.8.26)
 (65) 公開番号 特開2013-43977 (P2013-43977A)
 (43) 公開日 平成25年3月4日(2013.3.4)
 審査請求日 平成26年8月18日(2014.8.18)

(73) 特許権者 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (74) 代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦
 (72) 発明者 松田 孝昭
 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号
 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性共役ジエン系重合体の製造方法、変性共役ジエン系重合体、変性共役ジエン系重合体組成物、及びタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を使用して測定された分子量分布が1.2~3.5の範囲である多官能アニオン重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を重合、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合することによって得られる共役ジエン系重合体を得る工程と、

前記共役ジエン系重合体の重合活性末端に、

(I) シリル基に結合したアルコキシ基の総数が4個以上であり、1つ以上の窒素原子を有する変性剤(A)を反応させる工程と、

(II) シリル基に結合したアルコキシ基の総数が2又は3個であり、1つ以上の窒素原子を有する変性剤(B)を反応させる工程と、

を有する、

変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項2】

前記多官能アニオン重合開始剤が、

炭化水素溶媒中で、ポリビニル芳香族化合物と有機リチウム化合物とを、ポリビニル芳香族化合物/有機リチウム化合物のモル比を0.01~1.0の範囲として調製された多官能アニオン重合開始剤である請求項1に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項3】

前記シリル基に結合したアルコキシ基の総数が4個以上であり、1つ以上の窒素原子を

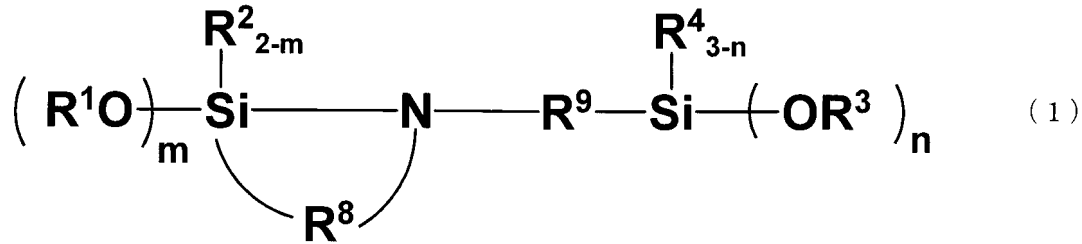
10

20

有する変性剤 (A) が、

下記一般式 (1) 又は一般式 (2) で表される化合物である請求項 1 又は 2 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

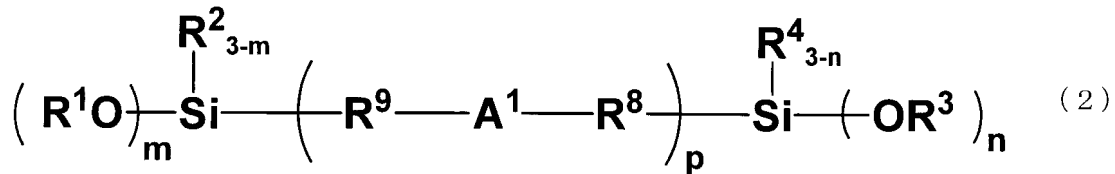
【化 1】



10

(一般式 (1) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又はアリール基を表し、 R^8 及び R^9 は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を表し、 m は 1 又は 2 の整数であり、 n は 2 又は 3 の整数である。なお、一般式 (1) で表される化合物において、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基の数の合計は 4 以上である。)

【化 2】

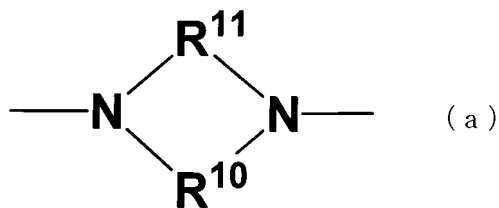


20

(一般式 (2) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又はアリール基を表し、 R^8 及び R^9 は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を表し、 R^8 、 R^9 及び A^1 が、複数存在するときは、それらは、各々同一であっても異なってもよい。 m 及び n は、それぞれ 0 ~ 3 の整数である。

p は 0 ~ 20 の整数であり、 p が 2 以上の場合、 $(\text{R}^9 - \text{A}^1 - \text{R}^8)$ で表される複数の繰り返し単位は、相異なるものであってもよい。なお、一般式 (2) で表される化合物において、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基の数の合計は 4 以上である。 A^1 は下記一般式 (a)、(b)、(c) のいずれかで表される基である。)

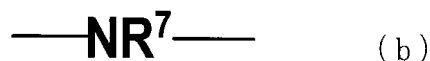
【化 3】



30

(一般式 (a) において、 R^{10} 及び R^{11} は炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基であり、かつ隣接する 2 つの N とともに 5 員環以上の環構造を形成する。)

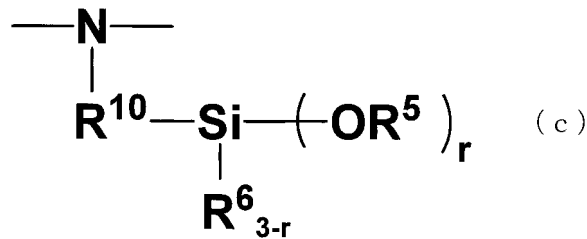
【化 4】



40

(一般式 (b) において、 R^7 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又はアリール基、活性水素を持たないヘテロ原子で置換されている炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、及び 3 有機置換シリル基からなる群より選ばれるいずれかである。)

【化5】



(一般式(c)において、 R^{10} は炭素数1~20のアルキレン基であり、 R^5 及び R^6 は炭素数1~20のアルキル基又はアリール基である。 r は0~3の整数である。)

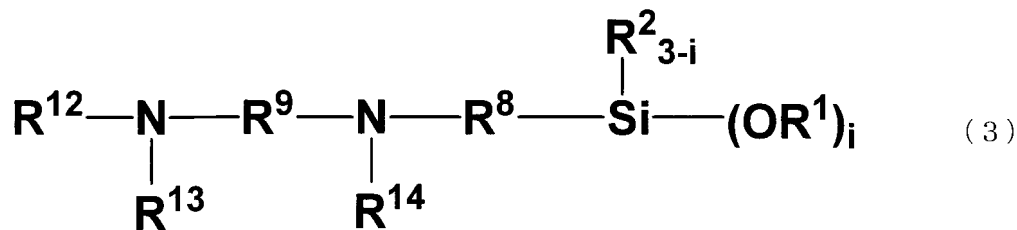
10

【請求項4】

前記シリル基に結合したアルコキシ基の総数が2又は3個であり、1つ以上の窒素原子を有する変性剤(B)が、

下記一般式(3)、一般式(4)、一般式(5)、一般式(6)、一般式(7)、一般式(8)で表される化合物からなる群より選ばれるいずれかである請求項1乃至3のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

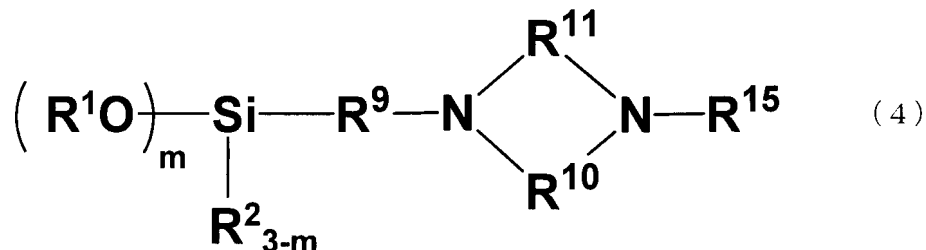
【化6】



20

(一般式(3)中、 R^1 、 R^2 は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又はアリール基を表し、 R^8 、 R^9 は炭素数1~20のアルキレン基を表し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} はSi、O、又はNを含み、活性水素を持たない有機基で置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基である。 i は2又は3の整数である。)

【化7】



30

(一般式(4)中、 R^1 、 R^2 は、各々独立して炭素数1~20のアルキル基又はアリール基であり、 R^9 は炭素数1~20のアルキレン基であり、 R^{10} 、 R^{11} は炭素数1~6の炭化水素基であって、隣接する2つのNとともに5員環以上の環構造をなし、 R^{15} は炭素数1~20の炭化水素基、活性水素を持たないヘテロ原子で置換されている炭素数1~20の炭化水素基、又は3有機置換シリル基であり、 m は2又は3の整数である。)

40

々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又はアリール基であるか、又はそれらの 2 つは互いに結合してそれらが結合しているケイ素原子と一緒に環を形成してもよい。)

【請求項 5】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を使用して測定された分子量分布が 1.2 ~ 3.5 の範囲である多官能アニオン重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を重合、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合して共役ジエン系重合体を得る工程と、

前記共役ジエン系重合体の重合活性末端に、

(I) シリル基に結合したアルコキシ基の総数が 4 個以上であり、1 つ以上の窒素原子を有する変性剤 (A) を反応させる工程と、

(II) シリル基に結合したアルコキシ基の総数が 2 又は 3 個であり、1 つ以上の窒素原子を有する変性剤 (B) を反応させる工程

により、変性共役ジエン系重合体を製造する工程と、

前記変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分 100 質量部に対してシリカ系無機充填剤 0.5 ~ 300 質量部を混合する工程と、

を有する、変性共役ジエン系重合体組成物の製造方法。

【請求項 6】

前記変性共役ジエン系重合体を 20 質量部以上含有するゴム成分 100 質量部に対し、カーボンブラックを 0.5 ~ 100 質量部を、さらに混合する工程を有する、請求項 5 に記載の変性共役ジエン系重合体組成物の製造方法。

【請求項 7】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を使用して測定された分子量分布が 1.2 ~ 3.5 の範囲である多官能アニオン重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を重合、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合して共役ジエン系重合体を得る工程と、

前記共役ジエン系重合体の重合活性末端に、

(I) シリル基に結合したアルコキシ基の総数が 4 個以上であり、1 つ以上の窒素原子を有する変性剤 (A) を反応させる工程と、

(II) シリル基に結合したアルコキシ基の総数が 2 又は 3 個であり、1 つ以上の窒素原子を有する変性剤 (B) を反応させる工程

により、変性共役ジエン系重合体を製造する工程と、

前記変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分 100 質量部に対してシリカ系無機充填剤 0.5 ~ 300 質量部を混合し、変性共役ジエン系重合体組成物を製造する工程と、

前記変性共役ジエン系重合体組成物を用いて成形する工程と、

を有する、

変性共役ジエン系重合体組成物を含むタイヤの製造方法。

【請求項 8】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を使用して測定された分子量分布が 1.2 ~ 3.5 の範囲である多官能アニオン重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を重合、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合して共役ジエン系重合体を得る工程と、

前記共役ジエン系重合体の重合活性末端に、

(I) シリル基に結合したアルコキシ基の総数が 4 個以上であり、1 つ以上の窒素原子を有する変性剤 (A) を反応させる工程と、

(II) シリル基に結合したアルコキシ基の総数が 2 又は 3 個であり、1 つ以上の窒素原子を有する変性剤 (B) を反応させる工程

により、変性共役ジエン系重合体を製造する工程と、

前記変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分 100 質量部に対してシリカ系無機充填剤 0.5 ~ 300 質量部を混合し、前記変性共役ジエン系重合体を 20 質量部以上含有する

ゴム成分 100 質量部に対し、カーボンブラックを 0.5 ~ 100 質量部を、さらに混合

10

20

30

40

50

する工程により、変性共役ジエン系重合体組成物を製造する工程と、
前記変性共役ジエン系重合体組成物を用いて成形する工程を有する、
変性共役ジエン系重合体組成物を含むタイヤの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性共役ジエン系重合体の製造方法、変性共役ジエン系重合体、変性共役ジエン系重合体組成物、及びタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、二酸化炭素排出量の抑制等、環境に対する配慮が社会的要請となっており、自動車に対する低燃費化への要望が高まってきている。このような現状から、自動車用タイヤ、特に地面と接するタイヤトレッドの材料として、転がり抵抗が小さい材料の開発が求められている。

【0003】

従来、タイヤトレッドの補強性充填剤としては、カーボンブラック、シリカ等が使用されている。

補強性充填剤としてシリカを用いると、低ヒステリシスロス性及びウェットスキッド抵抗性の向上が図られるという利点を有している。

一方、疎水性表面のカーボンブラックに対して、親水性表面のシリカは、共役ジエン系ゴムとの親和性が低く、カーボンブラックに比較して分散性が悪いという欠点を有していることから、分散性を改良させたり、シリカ-ゴム間の結合付与を行ったりするため、別途シランカップリング剤を含有させる必要がある。

このようなシリカに関する問題に鑑みて、運動性の高いゴム分子末端部に、シリカとの親和性や反応性を有する官能基を導入することによって、共役ジエン系ゴム材料中におけるシリカの分散性を改良したり、さらにはゴム分子末端部をシリカ粒子との結合で封じることによって、ヒステリシスロスを低減化したりする試みがなされている。

【0004】

例えば、グリシジルアミノ基を有する変性剤をジエン系重合体末端に反応させて得られる変性ジエン系ゴム（例えば、特許文献1参照。）、グリシドキシアルコキシシランをジエン系重合体末端に反応させて得られる変性ジエン系ゴム（例えば、特許文献2参照。）、さらにはアミノ基を含有するアルコキシシラン類をジエン系重合体末端に反応させて得られる変性ジエン系ゴム（例えば、特許文献3、4参照。）、及びこれらとシリカとを組み合わせた組成物の提案がなされている。

また、多官能アニオン重合開始剤を用いてジエン系ゴムの重合を行い、その後、グリシジルアミノ基等の変性剤によって変性することにより、官能化された重合体末端数を増加させ、ジエン系ゴムとシリカとにより構成される組成物の性能、すなわちシリカ分散性を向上させ、ヒステリシスロスを低減化させる技術（例えば、特許文献5参照。）の提案もなされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第01/23467号パンフレット

【特許文献2】特開平07-233217号公報

【特許文献3】特開2001-158834号公報

【特許文献4】特開2003-171418号公報

【特許文献5】特開2006-306962号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

しかしながら、近年においては、低燃費化の要求のさらなる高まりとともに、一層、ヒステリシスロスの低減化等、各種性能に優れたゴム組成物の開発が要求されるようになっている。

【0007】

そこで本発明においては、シリカ系無機充填剤を含む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や低温特性といった安全性に関する特性とのバランスに優れ、実用上十分な耐摩耗性や破壊強度を有し、良好な加工性をも満足する、変性共役ジエン系重合体組成物及び当該変性共役ジエン系重合体組成物を含むタイヤ、さらには前記変性共役ジエン系重合体組成物を構成する変性共役ジエン系重合体、及びその製造方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記従来技術の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の多官能性アニオン重合開始剤を用いて重合し、重合活性末端を特定の官能基を有する化合物で変性することによって得られる変性共役ジエン系重合体を含有する変性共役ジエン系重合体組成物が、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0009】

〔1〕

ゲルパーメーションクロマトグラフィー（GPC）を使用して測定された分子量分布が1.2～3.5の範囲である多官能アニオン重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を重合、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合することによって得られる共役ジエン系重合体を得る工程と、

20

前記共役ジエン系重合体の重合活性末端に、

（I）シリル基に結合したアルコキシ基の総数が4個以上であり、1つ以上の窒素原子を有する

変性剤（A）を反応させる工程と、

（II）シリル基に結合したアルコキシ基の総数が2又は3個であり、1つ以上の窒素原子を有する変性剤（B）を反応させる工程と、

を有する、

30

変性共役ジエン系重合体の製造方法。

〔2〕

前記多官能アニオン重合開始剤が、炭化水素溶媒中で、ポリビニル芳香族化合物と有機リチウム化合物とを、ポリビニル芳香族化合物/有機リチウム化合物のモル比を0.01～1.0の範囲として調製された多官能アニオン重合開始剤である前記〔1〕に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

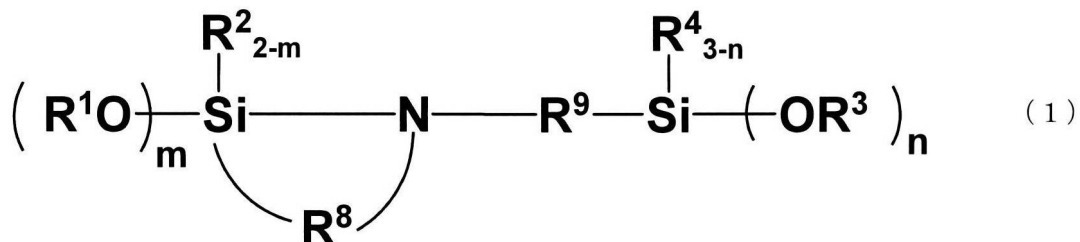
〔3〕

前記シリル基に結合したアルコキシ基の総数が4個以上であり、1つ以上の窒素原子を有する変性剤（A）が、下記一般式（1）又は一般式（2）で表される化合物である前記〔1〕又は〔2〕に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

40

【0010】

【化1】



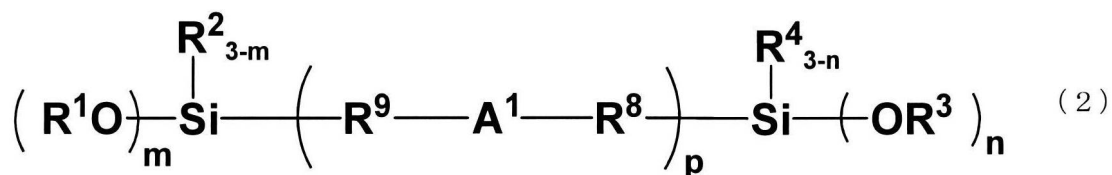
【0011】

50

前記一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又はアリール基を表し、 R^8 及び R^9 は、炭素数1~20のアルキレン基を表し、 m は1又は2の整数であり、 n は2又は3の整数である。なお、一般式(1)で表される化合物において、炭素数1~20のアルコキシ基の数の合計は4以上である。

【0012】

【化2】



10

【0013】

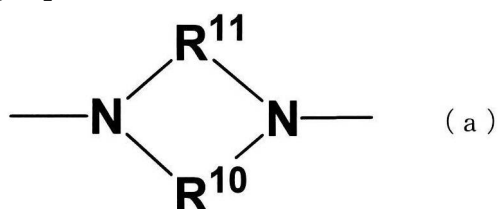
前記一般式(2)中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又はアリール基を表し、 R^8 及び R^9 は、炭素数1~20のアルキレン基を表し、 R^8 、 R^9 及び A^1 が、複数存在するときは、それらは、各々同一であっても異なってもよい。 m 及び n は、それぞれ0~3の整数である。

p は0~20の整数であり、 p が2以上の場合、 $(R^9 - A^1 - R^8)$ で表される複数の繰り返し単位は、相異なるものであってもよい。なお、一般式(2)で表される化合物において、炭素数1~20のアルコキシ基の数の合計は4以上である。 A^1 は下記一般式(a)、(b)、(c)のいずれかで表される基である。

20

【0014】

【化3】



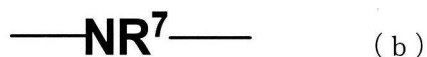
【0015】

前記一般式(a)において、 R^{10} 及び R^{11} は炭素数1~20のアルキレン基であり、かつ隣接する2つのNとともに5員環以上の環構造を形成する。

30

【0016】

【化4】

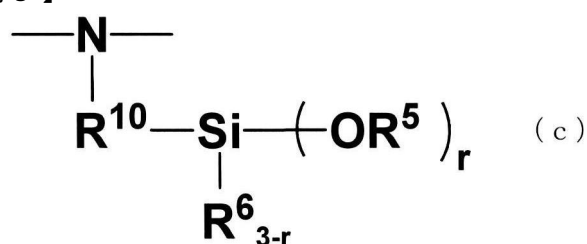


【0017】

前記一般式(b)において、 R^7 は炭素数1~20のアルキル基又はアリール基、活性水素を持たないヘテロ原子で置換されている炭素数1~20の炭化水素基、及び3有機置換シリル基からなる群より選ばれるいずれかである。

【0018】

【化5】



40

【0019】

前記一般式(c)において、 R^{10} は炭素数1~20のアルキレン基であり、 R^5 及び R^6

50

は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又はアリール基である。r は 0 ~ 3 の整数である。

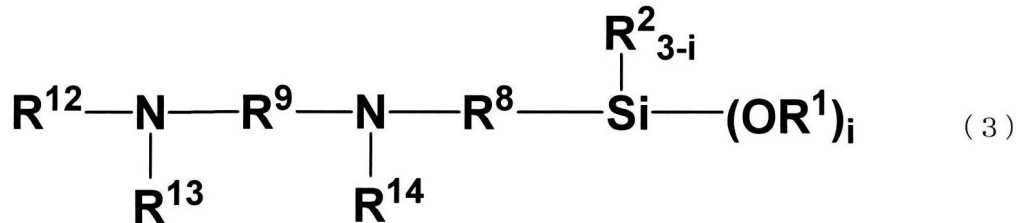
【0020】

〔4〕

前記シリル基に結合したアルコキシ基の総数が 2 又は 3 個であり、1 つ以上の窒素原子を有する変性剤 (B) が、下記一般式 (3)、一般式 (4)、一般式 (5)、一般式 (6)、一般式 (7)、一般式 (8) で表される化合物からなる群より選ばれるいずれかである前記〔1〕乃至〔3〕のいずれか一に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【0021】

【化6】



10

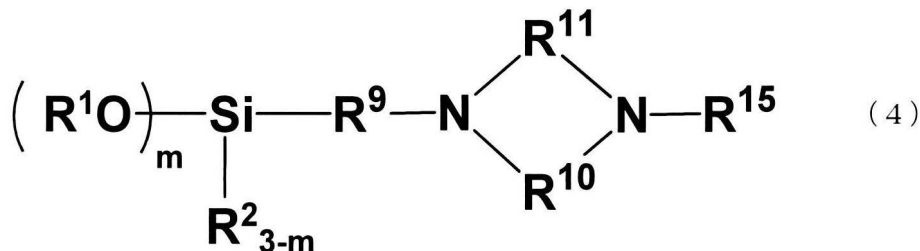
【0022】

前記一般式 (3) 中、 R^1 、 R^2 は、各々独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又はアリール基を表し、 R^8 、 R^9 は炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を表し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は Si、O、又は N を含み、活性水素を持たない有機基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。 i は 2 又は 3 の整数である。

20

【0023】

【化7】



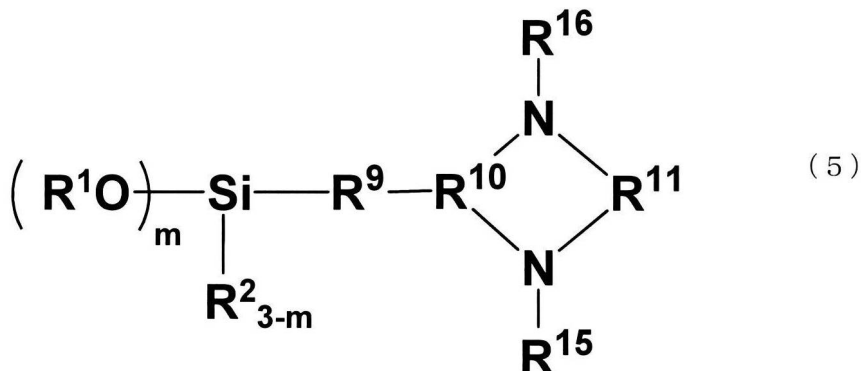
【0024】

前記一般式 (4) 中、 R^1 、 R^2 は、各々独立して炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又はアリール基であり、 R^9 は炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基であり、 R^{10} 、 R^{11} は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であって、隣接する 2 つの N とともに 5 員環以上の環構造をなし、 R^{15} は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、活性水素を持たないヘテロ原子で置換されている炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、又は 3 有機置換シリル基であり、 m は 2 又は 3 の整数である。

30

【0025】

【化8】



40

【0026】

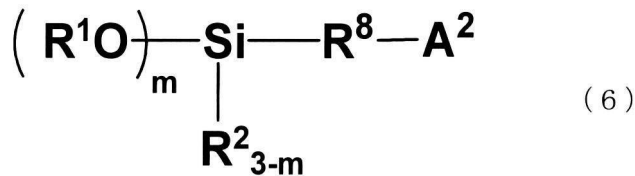
前記一般式 (5) 中、 R^1 、 R^2 は、各々独立して炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又はアリール基であり、 R^9 は炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基であり、 R^{10} 、 R^{11} は炭素数 1 ~ 6

50

の炭化水素基であって、隣接する2つのNとともに5員環以上の環構造をなし、 R^{15} 、 R^{16} は炭素数1~20の炭化水素基、活性水素を持たないヘテロ原子で置換されている炭素数1~20の炭化水素基、又は3有機置換シリル基であり、 m は2又は3の整数である。

【0027】

【化9】



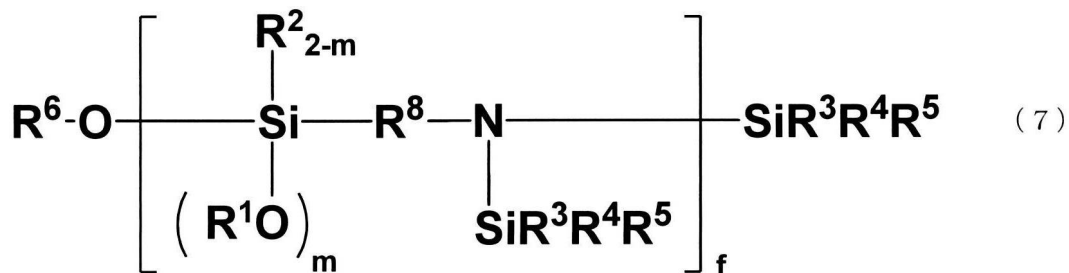
10

【0028】

前記一般式(6)において、 A^2 は三級アミン、ピリジン、シアン、イミンの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基であり、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又はアリール基であり、 R^8 は炭素数1~20のアルキレン基である。 m は2又は3の整数である。

【0029】

【化10】



20

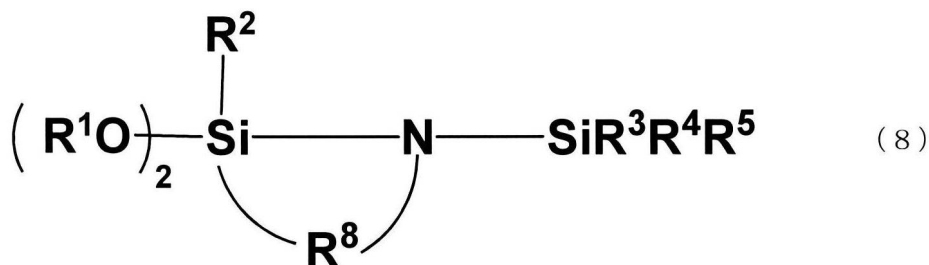
【0030】

前記一般式(7)において、 R^1 、 R^2 、 R^6 は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又はアリール基を表し、 R^8 は炭素数1~20のアルキレン基を表す。 R^3 、 R^4 及び R^5 は、各々独立に炭素数1~20のアルキル基又はアリール基であるか、又はそれらの2つは互いに結合してそれらが結合しているケイ素原子と一緒に環を形成してもよい。 m は1~2の整数であり、 f は1~10の整数である。

30

【0031】

【化11】



40

【0032】

前記一般式(8)において、 R^1 、 R^2 は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又はアリール基を表し、 R^8 は炭素数1~20のアルキレン基を表す。 R^3 、 R^4 及び R^5 は、各々独立に炭素数1~20のアルキル基又はアリール基であるか、又はそれらの2つは互いに結合してそれらが結合しているケイ素原子と一緒に環を形成してもよい。

【0033】

〔5〕

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の製造方法によって得られる変性共役ジエン系重合体。

【0034】

50

〔 6 〕

前記〔 5 〕に記載の変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分 1 0 0 質量部に対してシリカ系無機充填剤 0 . 5 ~ 3 0 0 質量部を含む変性共役ジエン系重合体組成物。

【 0 0 3 5 〕

〔 7 〕

前記〔 5 〕に記載の変性共役ジエン系重合体を 2 0 質量部以上含有するゴム成分 1 0 0 質量部に対し、

カーボンブラックを 0 . 5 ~ 1 0 0 質量部、さらに含有する前記〔 6 〕に記載の変性共役ジエン系重合体組成物。

〔 8 〕

前記〔 6 〕又は〔 7 〕に記載の変性共役ジエン系重合体組成物を含むタイヤ。

10

【発明の効果】

【 0 0 3 6 〕

本発明によれば、シリカ系無機充填剤を含む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や低温特性といった安全性に関する特性とのバランスに優れ、実用上十分な耐摩耗性や破壊強度を有し、良好な加工性をも満足する変性共役ジエン系重合体組成物及び当該変性共役ジエン系重合体組成物を含むタイヤ、さらには前記変性共役ジエン系重合体組成物を構成する変性共役ジエン系重合体、及びその製造方法が得られる。

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 7 〕

本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と言う。）について詳細に説明する。

なお、本発明は、以下の実施形態に制限されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【 0 0 3 8 〕

〔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、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を使用して測定された分子量分布が 1 . 2 ~ 3 . 5 の範囲である多官能アニオン重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を重合、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合することによって得られる共役ジエン系重合体を得る工程と、

30

前記共役ジエン系重合体の重合活性末端に、

（ I ）シリル基に結合したアルコキシ基の総数が 4 個以上であり、 1 つ以上の窒素原子を有する

変性剤（ A ）を反応させる工程と、

（ II ）シリル基に結合したアルコキシ基の総数が 2 又は 3 個であり、 1 つ以上の窒素原子を有する変性剤（ B ）を反応させる工程と、

40

を有する。

【 0 0 3 9 〕

（重合工程）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体の製造方法においては、変性工程の前段階として、先ず、所定の多官能アニオン重合開始剤を用いて共役ジエン系重合体を製造する。

当該共役ジエン系重合体を重合する工程において使用する多官能アニオン重合開始剤について説明する。

【 0 0 4 0 〕

< 多官能アニオン重合開始剤 >

多官能アニオン重合開始剤は、ポリビニル芳香族化合物と有機リチウム化合物とを反応させることにより調製できる。

50

例えば、炭化水素溶媒中で、有機リチウム化合物とポリビニル芳香族化合物とを反応させる方法、有機リチウム化合物と共役ジエン化合物とを反応させた後にポリビニル芳香族化合物を反応させる方法、有機リチウム化合物とモノビニル芳香族化合物とを反応させた後にポリビニル芳香族化合物を反応させる方法、共役ジエン化合物及びノ又はモノビニル芳香族化合物及びポリビニル芳香族化合物の二者又は三者の存在下で有機リチウム化合物を反応させる方法等が挙げられる。

特に、炭化水素溶媒中で、有機リチウム化合物とポリビニル芳香族化合物とを反応させる方法、有機リチウム化合物と共役ジエン化合物とを反応させた後にポリビニル芳香族化合物を反応させる方法、共役ジエン化合物及びポリビニル芳香族化合物の存在下でモノ有機リチウム化合物を反応させる方法で調製された多官能アニオン開始剤が好ましい。

また、多官能アニオン重合開始剤の生成の促進や安定化を図るために、調製の際に、系内にルイス塩基を添加することが好ましい。

【0041】

[ポリビニル芳香族化合物]

多官能アニオン重合開始剤の調製に用いるポリビニル芳香族化合物としては、例えば、*o*、*m*及び*p*-ジビニルベンゼン、*o*、*m*及び*p*-ジイソプロペニルベンゼン、1,2,4-トリビニルベンゼン、1,2-ビニル-3,4-ジメチルベンゼン、1,3-ジビニルナフタレン、1,3,5-トリビニルナフタレン、2,4-ジビニルピフェニル、3,5,4'-トリビニルピフェニル、1,2-ジビニル-3,4-ジメチルベンゼン、1,5,6-トリビニル-3,7-ジエチルナフタレン等が挙げられる。

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。

特に、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼンが好ましく、これらの*o*-、*m*-、*p*-の異性体の混合物であってもよい。工業的利用を行う場合には、これら異性体混合物を用いる方が経済的に有利である。

【0042】

[共役ジエン化合物とモノビニル芳香族化合物]

多官能アニオン重合開始剤の調製には、前記ポリビニル芳香族化合物と共に共役ジエン化合物及びノ又はモノ芳香族ビニル化合物を用いてもよい。

共役ジエン化合物としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘプタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられ、特に、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

また、モノビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン等が挙げられ、特に、スチレンが好ましい。

共役ジエン化合物及びノ又はモノ芳香族ビニル化合物は、GPCで測定した多官能アニオン重合開始剤のポリスチレン換算の重量平均分子量が500~20,000の範囲内となるように添加することが好ましく、1,000~10,000となるように添加することがさらに好ましい。

【0043】

[有機リチウム化合物]

多官能アニオン重合開始剤の調製に用いる有機リチウム化合物としては、例えば、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*iso*-プロピルリチウム、ベンジルリチウム等のモノ有機リチウム化合物；1,4-ジリチオブタン、1,5-ジリチオペンタン、1,6-ジリチオヘキサン、1,10-ジリチオデカン、1,1-ジリチオジフェニレン、ジリチオポリブタジエン、ジリチオポリイソプレン、1,4-ジリチオベンゼン、1,2-ジリチオ-1,2-ジフェニルエタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン、1,3,5-トリリチオ-2,4,6-トリエチルベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物が挙げられる。特に、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*

10

20

30

40

50

- ブチルリチウムのモノ有機リチウム化合物が好ましい。

【0044】

[溶媒]

多官能アニオン重合開始剤の調製に用いる溶媒としては、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等が挙げられる。

【0045】

[ルイス塩基]

多官能アニオン重合開始剤の生成の促進や安定化のためには、多官能アニオン重合開始剤の調製工程中、系内にルイス塩基を添加することが有効である。

ルイス塩基としては、3級モノアミン、3級ジアミン、鎖状又は環状エーテル等が挙げられる。

3級モノアミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、1,1-ジメトキシトリメチルアミン、1,1-ジエトキシトリメチルアミン、1,1-ジエトキシトリエチルアミン、N,N-ジメチルホルムアミドジイソプロピルアセタール、N,N-ジメチルホルムアミドジシクロヘキシルアセタール等の化合物が挙げられる。

3級ジアミンとしては、例えば、N,N,N',N'-テトラメチルジアミノメタン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルジアミノブタン、N,N,N',N'-テトラメチルジアミノペンタン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサレンジアミン、ジピペリジノペンタン、ジピペリジノエタン等の化合物が挙げられる。

鎖状エーテルとしては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、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メチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレンジメチルエーテルが挙げられる。

環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、ビス(2-オキサニル)エタン、2,2-ビス(2-オキサニル)プロパン、1,1-ビス(2-オキサニル)エタン、2,2-ビス(2-オキサニル)ブタン、2,2-ビス(5-メチル-2-オキサニル)プロパン、2,2-ビス(3,4,5-トリメチル-2-オキサニル)プロパン等の化合物が挙げられる。

前記ルイス塩基の中でも、3級モノアミンであるトリメチルアミン、トリエチルアミン、3級ジアミンであるN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、及び環状エーテルであるテトラヒドロフラン、2,2-ビス(2-オキサニル)プロパンが好ましい。

前記ルイス塩基は、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。

【0046】

[ルイス塩基添加量]

また、多官能アニオン重合開始剤を調製する際にルイス塩基を添加する場合は、重合開始剤を調製するときに用いられる前記溶媒に対し30~50,000ppmの範囲内で添加することが好ましく、200~20,000ppmの範囲内で添加することがより好ましい。

反応促進や安定化の効果を十分に発現するためには30ppm以上添加することが好ましく、後の重合工程でのミクロ構造調整の自由度を確保することや重合後の溶媒を回収し、精製する工程における重合溶媒との分離を考慮すると50,000ppm以下添加することが好ましい。

【0047】

[ポリビニル芳香族化合物/有機リチウム化合物]

共役ジエン系重合体の重合工程において用いる多官能アニオン重合開始剤は、ポリビニル芳香族化合物と有機リチウムとのモル比が、ポリビニル芳香族化合物/有機リチウム化合物=0.01~1.0の範囲となるようにして調製されたものであることが好ましい。

有機リチウムに対するポリビニル芳香族化合物の使用量が多いほど、後述する共役ジエン系重合体の変性反応によって官能基を付与される分子鎖末端の割合が増加し、後述するシリカ系粒子との親和性や反応性の向上が図られ、変性共役ジエン系重合体組成物における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良好なものとなり、耐摩耗性、破壊特性の向上も図られる。

一方、有機リチウム化合物に対してポリビニル芳香族化合物の使用量が少ない方が組成物混練時などでの加工性を良好なものにすることができ、かかる観点から1.0モル以下とすることが好ましい。

加工性については組成物のムーニー粘度を指標とすることができる。組成物のムーニー粘度が高すぎる場合、熔融時のトルクが上昇して電力消費が増大するなどの悪影響が生じる。

10

また混練後のシーティング工程で均一なシート作製が難しくなるといったことも生じる。

一般に、低ヒステリシスロス性を改善する場合、組成物のムーニー粘度が上昇し加工性が悪化する傾向にあるが、上述した観点からあまり高くしないことが実用上重要である。

これらのバランスを良好なものとする観点からポリビニル芳香族化合物の量は、有機リチウム化合物1モルに対して0.02~1.0モルの範囲が好ましく、0.02~0.5モルの範囲がさらに好ましい。

【0048】

[多官能アニオン重合開始剤の調製温度、反応時間]

20

多官能アニオン重合開始剤を調製する際の温度は、10 ~ 140 の範囲が好ましく、35 ~ 110 の範囲がより好ましい。

生産性の観点から10以上であることが好ましく、高温による副反応を抑制するために140以下であることが好ましい。

多官能アニオン重合開始剤を調製する反応時間は、反応温度に左右されるが、5分~24時間の範囲である。

【0049】

[多官能アニオン重合開始剤の重量平均分子量、分子量分布]

多官能アニオン重合開始剤のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、500~20,000の範囲であることが好ましく、より好ましくは1,000~10,000である。

30

分子量分布は(Mw/Mn)1.2~3.5の範囲であり、好ましくは1.2~2.5の範囲であり、より好ましくは1.2~2.0の範囲である。

この範囲の分子量分布を有する多官能アニオン重合開始剤を使用して得られた共役ジエン系重合体を含む変性共役ジエン系重合体組成物は、ムーニー粘度が低下し、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が優れる加硫物となる。

【0050】

<共役ジエン系重合体の重合>

本実施形態の変性共役ジエン系重合体を得るための、変性前の共役ジエン系重合体は、上述した多官能アニオン重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を重合、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合させることにより得られる。

40

以下、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を得るための変性前の重合体を、「共役ジエン系重合体」と記載するが、これは、共役ジエン化合物のみを重合させた重合体と共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合させた共重合体との双方を含むものとする。

【0051】

共役ジエン化合物としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘプタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられる。これらは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。好ましい共役ジエン化合物としては、1

50

、3 - ブタジエン、イソプレンが挙げられる。

芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、p - メチルスチレン、m - 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等が挙げられる。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。好ましい芳香族ビニル化合物としては、スチレンが挙げられる。

【0052】

共役ジエン系重合体は、ランダム共重合体であってもブロック共重合体であってもよい。

前記ランダム共重合体としては、ブタジエン - イソプレンランダム共重合体、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等が挙げられる。

10

共重合体鎖中の各単量体の組成分布としては、統計的ランダムな組成に近い完全ランダム共重合体、もしくはテーパ状に組成に分布があるテーパランダム共重合体等がある。

共役ジエンの結合様式、すなわち1, 4 - 結合と1, 2 - 結合等の組成は均一であっても分布があってもよい。

【0053】

前記ブロック共重合体としては、ブロックが2個からなる2型ブロック共重合体、3個からなる3型ブロック共重合体、4個からなる4型ブロック共重合体等がある。

例えば、スチレン等の芳香族ビニル化合物からなるブロックをSで、ブタジエンやイソプレン等の共役ジエン化合物からなるブロック及び/又は芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との共重合体からなるブロックをBで表すと、S - B 2型ブロック共重合体、S - B - S 3型ブロック共重合体、S - B - S - B 4型ブロック共重合体等で表される。

20

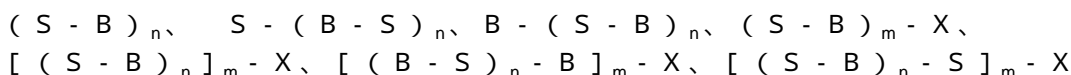
上式において、各ブロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。

ブロックBが芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との共重合体の場合、ブロックB中の芳香族ビニル化合物は均一に分布していても、又はテーパ状に分布していてもよい。またブロックBには、芳香族ビニル化合物が均一に分布している部分及び/又はテーパ状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。またブロックBには、芳香族ビニル化合物含有量が異なるセグメントが複数個共存していてもよい。ブロック共重合体中にブロックS、ブロックBがそれぞれ複数存在する場合、それらの分子量や組成等の構造は同一でも、異なってもよい。

30

【0054】

前記ブロック共重合体として、より一般的には、例えば次の一般式で表されるような構造が挙げられる。



(nは1以上の整数、好ましくは1 ~ 5の整数である。mは2以上の整数、好ましくは2 ~ 11の整数である。Xはカップリング剤の残基又は多官能開始剤の残基を示す。また、Xに結合しているポリマー鎖の構造は同一でも異なってもよい。)

本実施形態の変性共役ジエン系重合体の変性前の状態である共役ジエン系重合体は、上記一般式で表される構造を有するものの任意の混合物でもよい。

40

【0055】

共役ジエン系重合体は、上述した多官能アニオン重合開始剤を用い、アニオン重合反応により成長して得られる。特に、リビングアニオン重合による成長反応によって得られる活性末端を有する(共)重合体であることがより好ましい。これにより、後述する変性工程により、高変性率の変性共役ジエン系重合体を得ることができる。

重合様式としては、特に限定されないが、回分式、連続式等の重合様式で行うことができる。連続式においては、1個又は2個以上の連結された反応器を用いることができる。反応器は、攪拌機付きの槽型、管型等のものが用いられる。

【0056】

50

後述する変性工程を経た後の状態である変性共役ジエン系重合体は、変性後に共役ジエン系重合体の二重結合の全部又は一部を飽和炭化水素に変換した水素化共役ジエン系重合体であってもよい。

このような二重結合の全部又は一部が飽和炭化水素に変換された重合体は、耐熱性、耐候性が向上するため、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、また、分子の運動性を変化させ、あるいは他の高分子化合物との相容性を改善することができる。

その結果、自動車用途等、種々の用途で優れた性能を発揮するため、好ましい。

より具体的には、共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の水素化率（すなわち水添率）は、目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。耐熱老化性及び耐候性の良好な重合体を得る場合、（共）重合体中の共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の水添率は70%を超えることが好ましい。より好ましくは75%以上、さらに好ましくは85%以上、さらにより好ましくは90%以上である。また、熱安定性、分子運動性又は樹脂との相容性の改良には、（共）重合体中の水添率は好ましくは3%～70%、より好ましくは5%～65%、さらに好ましくは10%～60%である。

なお、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体中の芳香族ビニル化合物に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、水添率を50%以下とすると好ましく、より好ましくは30%以下、さらに好ましくは20%以下である。

上述した水添率は、核磁気共鳴装置（NMR）により測定することができる。

【0057】

水素化の方法としては公知の方法が利用できる。

特に好適な水素化の方法は、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ある。

触媒としては、不均一系触媒として、貴金属を多孔質無機物質に担持させた触媒、均一系触媒として、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が挙げられる。このうち、特にマイルドな水素化条件を選択できるチタノセン触媒が好適である。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可能である。

例えば、共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合を水添する触媒として（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。具体例としては、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水素化触媒を使用することができる。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。

【0058】

共役ジエン化合物中に、アレン類、アセチレン類等が不純物として含有されていると、後述する変性反応を阻害するおそれがある。そのため、これらの不純物の含有量濃度（質量）の合計は、共役ジエン化合物中200ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましく、50ppm以下であることがさらに好ましい。アレン類としては、例えば、プロパジエン、1,2-ブタジエン等が挙げられる。アセチレン類としては、例えば、エチルアセチレン、ビニルアセチレン等が挙げられる。

【0059】

上述した共役ジエン系重合体の重合反応は、溶媒中で行うことが好ましい。

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。

具体的には、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水

10

20

30

40

50

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等が挙げられる。

重合反応に供する前に、不純物であるアレン類やアセチレン類を有機金属化合物で処理することは、高濃度の活性末端を有する重合体が得られる傾向にあり、更には高い変性率が達成される傾向にあるため好ましい。

【0060】

共役ジエン系重合体の重合反応においては、芳香族ビニル化合物を共役ジエン化合物とランダムに共重合させる目的で、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、あるいは重合速度の改善等の目的で、少量の極性物質を添加してもよい。

極性物質としては、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三級アミン化合物；カリウム-t-アミラート、カリウム-t-ブチラート、ナトリウム-t-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を用いることができる。これらの極性物質は、それぞれ単独で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。

極性物質の添加量は、特に限定されず、目的と効果の程度に応じて選択される。通常、重合開始剤1モルに対して0.01~100モルが好ましい。

このような極性物質(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。

多くの極性物質は、同時に共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合において有効なランダム化効果を有し、芳香族ビニル化合物の分布の調整やスチレンブロック量の調整剤として用いることができる。共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とをランダム化する方法としては、特開昭59-140211号公報に記載されているような、共重合の途中に1,3-ブタジエンの一部を断続的に添加する方法を用いてもよい。

【0061】

共役ジエン系重合体の重合温度は、リビングアニオン重合が進行する温度であれば、特に限定されないが、生産性の観点から、0以上であることが好ましく、重合終了後の活性末端に対する変性剤の反応量を十分に確保する観点から、120以下であることが好ましい。

【0062】

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、5~70質量%であることが好ましく、10~50質量%であることがより好ましい。

結合芳香族ビニル量が上記範囲であると、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がさらに優れ、耐摩耗性や破壊強度も満足する加硫物を得ることができる。

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、後述する実施例に従った方法により測定することができる。

【0063】

また、共役ジエン系重合体が共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との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無いものであることが好ましい。

具体的には、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、K o l t h o f fの方法(I. M. K O L T H O F F, e t a l., J. P o l y m. S c i. 1, 429(1946)に記載の方法)により共役ジエン系重合体を分解し、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、重合体量に対して好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量

10

20

30

40

50

%以下である。

【0064】

また、変性共役ジエン系重合体の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、10～75モル%であることが好ましく、25～65モル%であることがより好ましい。

ビニル結合量が上記範囲であると、低ヒステリシロス性とウェットスキッド抵抗性のバランスがさらに優れ、耐摩耗性や破壊強度も満足する加硫物を得ることができる。

ここで、変性共役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。

10

ミクロ構造(上記変性共役ジエン系重合体中の各結合量)が上記範囲にあり、さらには変性共役ジエン系重合体のガラス転移温度が-45～-15の範囲にあるときに、低ヒステリシロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスが一層優れた加硫物を得ることができる。

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(Inflexion point)をガラス転移温度と定義する。

【0065】

(変性工程)

20

上述した方法により共役ジエン系重合体を得た後、その活性末端に、(I)シリル基に結合したアルコキシ基の総数が4個以上であり、1つ以上の窒素原子を有する変性剤(A)を反応させる工程と、(II)シリル基に結合したアルコキシ基の総数が2又は3個であり、1つ以上の窒素原子を有する変性剤(B)を反応させる工程とにより、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を得る。

【0066】

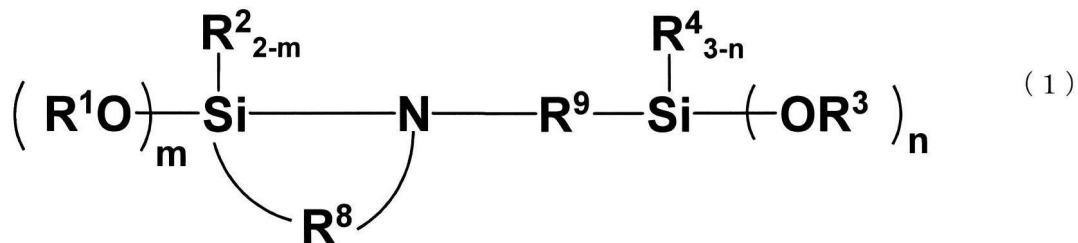
<変性剤>

変性工程(I)で用いられる、シリル基に結合したアルコキシ基の総数が4個以上であり、1つ以上の窒素原子を有する変性剤(A)としては、例えば、下記一般式(1)又は一般式(2)が挙げられる。

30

【0067】

【化12】



【0068】

40

(一般式(1)中、R¹～R⁴は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基又はアリール基を表し、R⁸及びR⁹は、炭素数1～20のアルキレン基を表し、mは1又は2の整数であり、nは2又は3の整数である。なお、一般式(1)で表される化合物において、炭素数1～20のアルコキシ基の数の合計は4以上である。)

【0069】

前記一般式(1)で表される変性剤としては、例えば、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-(5-トリメトキシシリルペンチル)-1-アザ

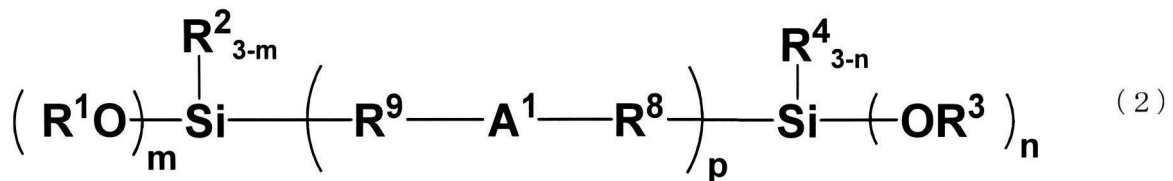
50

- 2 - シラシクロヘプタン、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 - ジエトキシ - 1 - (3 - ジエトキシエチルシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン、2 - メトキシ - 2 - メチル - 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 - エトキシ - 2 - エチル - 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 - メトキシ - 2 - メチル - 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 - エトキシ - 2 - エチル - 1 - (3 - ジエトキシエチルシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン等が挙げられる。

これらの中でも、変性剤の官能基とシリカ等の無機充填剤との反応性及び相互作用の観点や、本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物の加工性の観点から、mが2、nが3であるものが好ましい。具体的には、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が好ましい。

【0070】

【化13】



【0071】

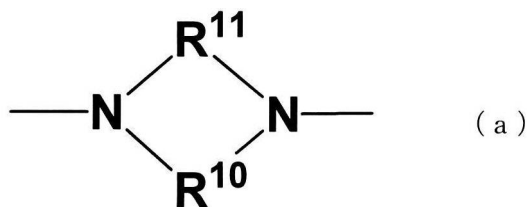
(一般式(2)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又はアリール基を表し、 R^8 及び R^9 は、炭素数1~20のアルキレン基である。

R^8 、 R^9 及び A^1 が、複数存在するときは、それらは、各々同一であっても異なってもよい。m及びnは、それぞれ0~3の整数である。

pは0~20の整数であり、pが2以上の場合、($\text{R}^9 - \text{A}^1 - \text{R}^8$)で表される複数の繰り返し単位は、相異なるものであってもよい。なお、一般式(2)で表される化合物において、炭素数1~20のアルコキシ基の数の合計は4以上である。 A^1 は下記一般式(a)、(b)、(c)のいずれかで表される基である。)

【0072】

【化14】

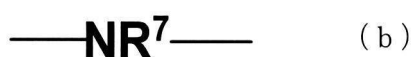


【0073】

(一般式(a)において、 R^{10} 及び R^{11} は炭素数1~20のアルキレン基であり、かつ隣接する2つのNとともに5員環以上の環構造を形成する。)

【0074】

【化15】



【0075】

(一般式(b)において、 R^7 は炭素数1~20のアルキル基又はアリール基、活性水素をアリール基、活性水素を持たないヘテロ原子で置換されている炭素数1~20の炭化水素基、又は3有機置換シリル基である。)

【0076】

10

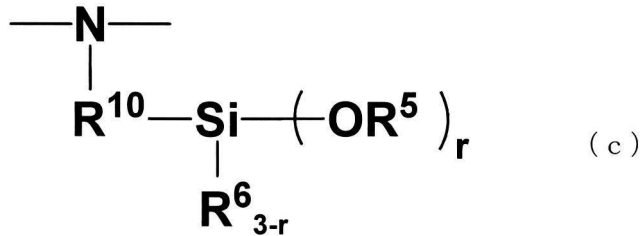
20

30

40

50

【化 16】



【0077】

(一般式(c)において、 R^{10} は炭素数1~20のアルキレン基であり、 R^5 及び R^6 は炭素数1~20のアルキル基又はアリール基である。 r は0~3の整数である。)

10

【0078】

上記一般式(2)で表される変性剤としては、以下の化合物が挙げられる。

すなわち、上記一般式(2)中の A^1 が、下記一般式(a)の化合物としては、例えば、1,4-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ピペラジン、1,4-ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ピペラジン、1,4-ビス[3-(ジメトキシメチルシリル)プロピル]ピペラジン、1,3-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]イミダゾリジン、1,3-ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]イミダゾリジン、1,3-ビス[3-(ジエトキシエチルシリル)プロピル]イミダゾリジン、1,3-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ヘキサヒドロピリミジン、1,3-ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ヘキサヒドロピリミジン、1,3-ビス[3-(トリプトキシシリル)プロピル]-1,2,3,4-テトラヒドロピリミジン等が挙げられる。

20

また、上記一般式(2)中の A^1 が、下記一般式(b)の化合物としては、例えば、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)メチルアミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)エチルアミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)プロピルアミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ブチルアミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)フェニルアミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ベンジルアミン、ビス(トリエトキシシリルメチル)メチルアミン、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)メチルアミン、ビス(トリエトキシシリルメチル)プロピルアミン、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)プロピルアミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)N-トリメチルシリルアミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)N-トリメチルシリルアミン、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)N-トリメチルシリルアミン化合物等が挙げられる。

30

さらに、上記一般式(2)中の A^1 が、下記一般式(c)の化合物としては、例えば、トリス(トリエトキシシリルメチル)アミン、トリス(2-トリエトキシシリルエチル)アミン、トリス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物等が挙げられる。

これらの中でも、変性剤の官能基とシリカ等の無機充填剤との反応性及び相互作用性の観点や、本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物の加工性の観点から、 m 及び n が3であるものが好ましい。具体的には、1,4-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ピペラジン、1,4-ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ピペラジン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)N-トリメチルシリルアミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)N-トリメチルシリルアミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)メチルアミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)エチルアミン、トリス(トリエトキシシリルメチル)アミンが好ましい。

40

【0079】

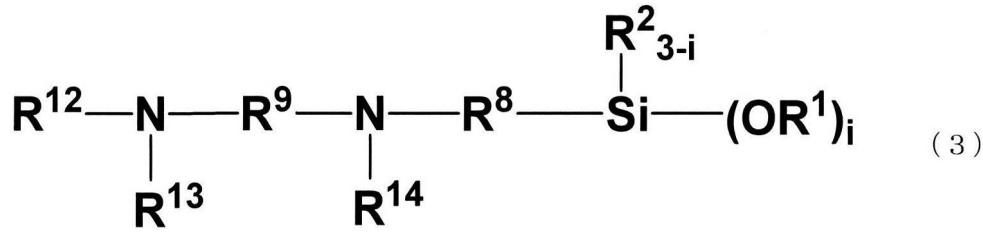
変性工程(II)で用いられる、シリル基に結合したアルコキシ基の総数が2又は3個であり、1つ以上の窒素原子を有する変性剤(B)としては、例えば、下記一般式(3)、一般式(4)、一般式(5)、一般式(6)、一般式(7)、一般式(8)で表される

50

化合物が挙げられる。

【0080】

【化17】



【0081】

(一般式(3)中、 R^1 、 R^2 は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又はアリール基を表し、 R^8 、 R^9 は炭素数1~20のアルキレン基を表し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} はSi、O、又はNを含み、活性水素を持たない有機基で置換されているもよい炭素数1~20の炭化水素基である。 i は2~3の整数である。)

【0082】

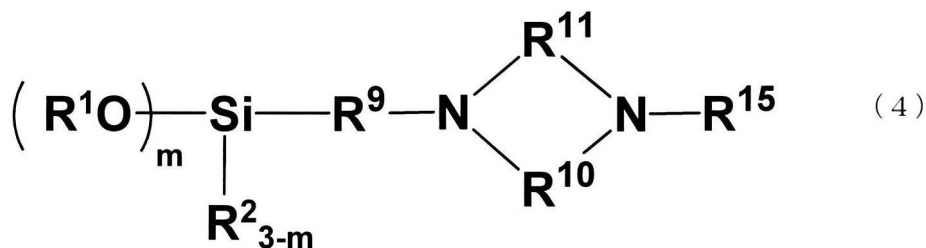
上記一般式(3)で表される化合物としては、例えば、N-[2-(トリメトキシシラニル)-エチル]-N', N'-トリメチルエタン-1, 2-ジアミン、N-[2-(ジメトキシメチルシラニル)-エチル]-N-エチル-N', N'-ジメチルエタン-1, 2-ジアミン、N-[3-(トリメトキシシラニル)-プロピル]-N, N', N'-トリメチルプロパン-1, 3-ジアミン、N-[3-(ジメトキシメチルシラニル)-プロピル]-N-エチル-N', N'-ジメチルプロパン-1, 3-ジアミン、N-[3-(トリエトキシシラニル)-プロピル]-N, N', N'-トリエチル-2-メチルプロパン-1, 3-ジアミン、N-[3-(ジメトキシメチルシラニル)-プロピル]-2, N, N', N'-テトラメチルプロパン-1, 3-ジアミン、N-(2-ジメチルアミノエチル)-N'-[2-(トリメトキシシラニル)-エチル]-N, N'-ジメチルエタン-1, 2-ジアミン、N-[2-(ジエトキシプロピルシラニル)-エチル]-N'-(3-エトキシプロピル)-N, N'-ジメチルエタン-1, 2-ジアミン、N-[2-(トリメトキシシラニル)-エチル]-N'-メトキシメチル-N, N'-ジメチルエタン-1, 2-ジアミン、N-[2-(トリメトキシシラニル)-エチル]-N, N'-ジメチル-N'-(2-トリメチルシラニルエチル)-エタン-1, 2-ジアミン、N-[2-(トリエトキシシラニル)-エチル]-N, N'-ジエチル-N'-(2-ジブチルメトキシシラニルエチル)-エタン-1, 2-ジアミン等が挙げられる。

好ましい化合物としては、N-[2-(トリメトキシシラニル)-エチル]-N, N'-トリメチルエタン-1, 2-ジアミンである。

この化合物で変性された変性共役ジエン系重合体を含有する組成物は、加硫処理を施したときに、ウェットスキッド特性、低ヒステリシスロス性、耐摩耗性、破壊強度のバランスに特に優れる。

【0083】

【化18】



【0084】

(一般式(4)中、 R^1 、 R^2 は、各々独立して炭素数1~20のアルキル基又はアリール基であり、 R^9 は炭素数1~20のアルキレン基であり、 R^{10} 、 R^{11} は炭素数1~6の炭化水素基であって、隣接する2つのNとともに5員環以上の環構造をなし、 R^{14} は炭素

10

20

30

40

50

数 1 ~ 20 の炭化水素基、活性水素を持たないヘテロ原子で置換されている炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、又は 3 有機置換シリル基であり、m は 2 又は 3 の整数である。)

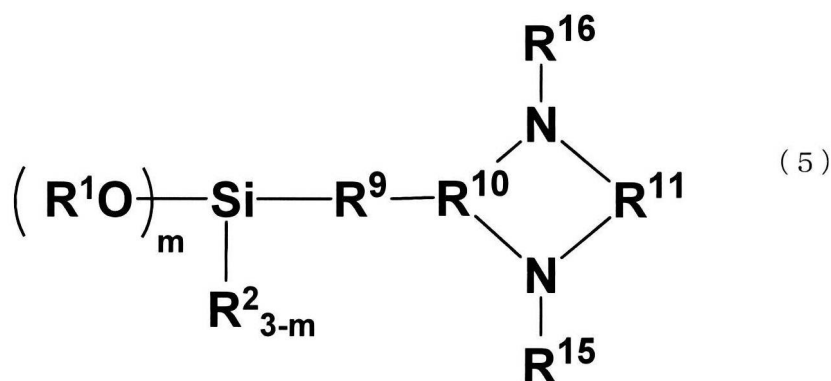
【0085】

上記一般式(4)で表される化合物としては、例えば、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-メチルピペラジン、1-[3-(ジエトキシエチルシリル)プロピル]-4-メチルピペラジン、1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-3-メチルイミダゾリジン、1-[3-(ジエトキシエチルシリル)プロピル]-3-エチルイミダゾリジン、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、1-[3-(ジメトキシメチルシリル)プロピル]-3-メチルヘキサヒドロピリミジン、3-[3-(トリプトキシシリル)プロピル]-1-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロピリミジン、3-[3-(ジメトキシメチルシリル)プロピル]-1-エチル-1,2,3,4-テトラヒドロピリミジン、1-(2-エトキシエチル)-3-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]イミダゾリジン、(2-{3-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]テトラヒドロピリミジン-1-イル}エチル)ジメチルアミン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-(トリメチルシリル)ピペラジン、1-[3-(ジメトキシメチルシリル)プロピル]-4-(トリメチルシリル)ピペラジン、1-[3-(トリプトキシシリル)プロピル]-4-(トリメチルシリル)ピペラジン、1-[3-(ジエトキシエチルシリル)プロピル]-3-(トリエチルシリル)イミダゾリジン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-3-(トリメチルシリル)イミダゾリジン、1-[3-(ジメトキシメチルシリル)プロピル]-3-(トリメチルシリル)ヘキサヒドロピリミジン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-3-(トリメチルシリル)ヘキサヒドロピリミジン、1-[4-(トリエトキシシリル)ブチル]-4-(トリメチルシリル)ピペラジン等が挙げられる。

これらの中でも 1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-メチルピペラジン、1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-3-メチルイミダゾリジン、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、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-(トリメチルシリル)ピペラジン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-3-(トリメチルシリル)イミダゾリジン、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-3-(トリメチルシリル)ヘキサヒドロピリミジンが好ましく用いられ、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-メチルピペラジンがより好ましい。

【0086】

【化19】



【0087】

(一般式(5)中、R¹、R²は、各々独立して炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又はアリール基であり、R⁹は炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基であり、R¹⁰、R¹¹は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であって、隣接する 2 つの N とともに 5 員環以上の環構造をなし、R¹⁵、R¹⁶は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、活性水素を持たないヘテロ原子で置換されている炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、又は 3 有機置換シリル基であり、m は 2 又は 3 の整数である。)

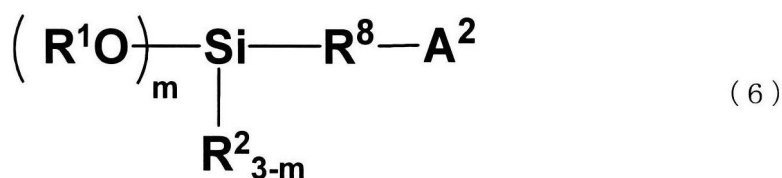
【 0 0 8 8 】

上記一般式(5)で表される化合物としては、例えば、2-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1,3-ジメチルイミダゾリジン、2-(ジエトキシエチルシリル)-1,3-ジエチルイミダゾリジン、2-(トリエトキシシリル)-1,4-ジエチルピペラジン、2-(ジメトキシメチルシリル)-1,4-ジメチルピペラジン、5-(トリエトキシシリル)-1,3-ジプロピルヘキサヒドロピリミジン、5-(ジエトキシエチルシリル)-1,3-ジエチルヘキサヒドロピリミジン、{2-[3-(2-ジメチルアミノエチル)-2-(エチルジメトキシシリル)-イミダゾリジン-1-イル]-エチル}-ジメチルアミン、5-(トリメトキシシリル)-1,3-ビス-(2-メトキシエチル)-ヘキサヒドロピリミジン、5-(エチルジメトキシシリル)-1,3-ビス-(2-トリメチルシリルエチル)-ヘキサヒドロピリミジン}-1,3-ジメチルイミダゾリジン、2-(3-ジエトキシエチルシリル-プロピル)-1,3-ジエチルイミダゾリジン、2-(3-トリエトキシシリル-プロピル)-1,4-ジエチルピペラジン、2-(3-ジメトキシメチルシリル-プロピル)-1,4-ジメチルピペラジン、5-(3-トリエトキシシリル-プロピル)-1,3-ジプロピルヘキサヒドロピリミジン、5-(3-ジエトキシエチルシリル-プロピル)-1,3-ジエチルヘキサヒドロピリミジン、{2-[3-(2-ジメチルアミノエチル)-2-(3-エチルジメトキシシリル-プロピル)-イミダゾリジン-1-イル]-エチル}-ジメチルアミン、5-(3-トリメトキシシリル-プロピル)-1,3-ビス-(2-メトキシエチル)-ヘキサヒドロピリミジン、5-(3-エチルジメトキシシリル-プロピル)-1,3-ビス-(2-トリメチルシリルエチル)-ヘキサヒドロピリミジン、2-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1,3-ビス(トリメチルシリル)イミダゾリジン、2-(ジエトキシエチルシリル)-1,3-ビス(トリエチルシリル)イミダゾリジン、2-(トリエトキシシリル)-1,4-ビス(トリメチルシリル)ピペラジン、2-(ジメトキシメチルシリル)-1,4-ビス(トリメチルシリル)ピペラジン、5-(トリエトキシシリル)-1,3-ビス(トリプロピルシリル)ヘキサヒドロピリミジン等が挙げられる。

これらの中でも、2-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1,3-ジメチルイミダゾリジン、2-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1,3-(ビストリメチルシリル)イミダゾリジンが好ましい。

【 0 0 8 9 】

【化20】



【 0 0 9 0 】

(一般式(6)において、 A^2 は三級アミン、ピリジン、シアン、イミンの中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する一価の基であり、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又はアリール基であり、 R^8 は炭素数1~20のアルキレン基である。 m は1~3の整数である。)

【 0 0 9 1 】

上記一般式(6)で表される化合物としては、例えば、[3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル]トリエトキシシラン、[2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル]トリエトキシシラン、[3-(1-ピロリジニル)プロピル]トリエトキシシラン、[3-(1-ヘプタメチレンイミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[3-(1-ドデカメチレンイミノ)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]-4,5-ジヒドロイミダゾール、3-[10-(トリエトキシシリル)デシル]-4-オキサゾリン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル

化合物、エチルジエトキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物等が挙げられる。

また、[3 - (ジメチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[3 - (ジエチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[2 - (ジメチルアミノ)エチル]トリエトキシシラン、[3 - (ジブチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[(3 - メチル - 3 - エチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジエトキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物等が挙げられる。

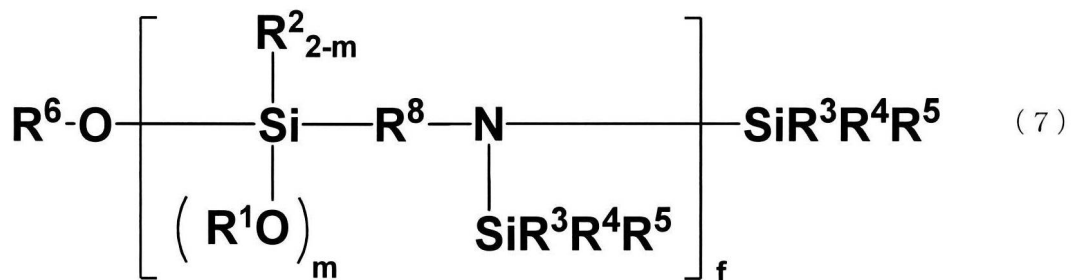
さらに、2 - (トリエトキシシリルエチル)ピリジン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジエトキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物等が挙げられる。2 - シアノエチルトリエトキシシラン、3 - シアノプロピルトリエトキシシラン、11 - シアノウンデシルトリエトキシシラン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジエトキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物等が挙げられる。

これらの中で、3 - シアノプロピルトリエトキシシランが好ましい。

一般式(6)中、 A^2 がイミンを含む場合、N - (1, 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルエチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - エチリデン - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルプロピリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (4 - N, N - ジメチルアミノベンジリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (シクロヘキシリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジエトキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物等が挙げられる。

【0092】

【化21】



【0093】

(一般式(7)において、 R^1 、 R^2 、 R^6 は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又はアリール基を表し、 R^8 は炭素数1~20のアルキレン基を表す。

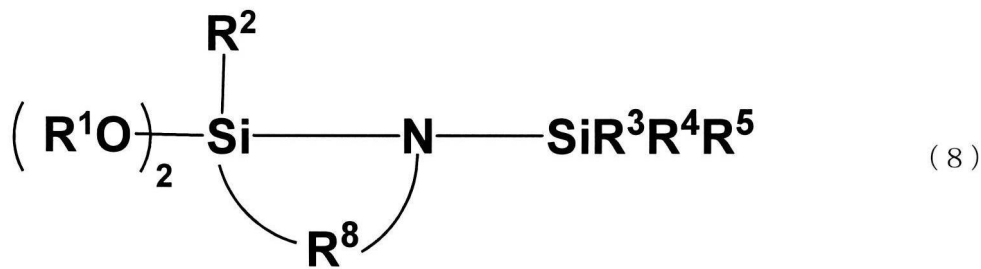
R^3 、 R^4 及び R^5 は、各々独立に炭素数1~20のアルキル基又はアリール基であるか、又はそれらの2つは互いに結合してそれらが結合しているケイ素原子と一緒に環を形成してもよい。 m は1~2の整数であり、 f は1~10の整数である。)

【0094】

上記一般式(7)で表される化合物としては、例えば、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)アミノエチルトリエトキシシラン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジエトキシシリル化合物、メチルジメトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物等が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

【 化 2 2 】



【 0 0 9 6 】

(一般式(8)において、 R^1 、 R^2 は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又はアリール基を表し、 R^8 は炭素数1~20のアルキレン基を表す。 R^3 、 R^4 及び R^5 は、各々独立に炭素数1~20のアルキル基又はアリール基であるが、又はそれらの2つは互いに結合してそれらが結合しているケイ素原子と一緒に環を形成してもよい。 m は1~2の整数である。)

10

【 0 0 9 7 】

上記一般式(8)で表される化合物としては、例えば、1-トリメチルシリル-2,2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン及びこれらのジエトキシシリル化合物に対応するジメトキシシリル化合物、メチルエトキシシリル化合物、エチルエトキシシリル化合物、メチルメトキシシリル化合物、エチルメトキシシリル化合物等が挙げられる。

20

【 0 0 9 8 】

上述した変性剤を用いた共役ジエン系重合体の変性反応について説明する。

なお、変性反応において、上述した変性剤は1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 9 9 】

<変性反応温度、変性反応時間>

上述した変性剤を、共役ジエン系重合体の重合活性末端に反応させる際の、反応温度、反応時間等については、特に制限されるものではないが、0以上120以下で30秒間以上反応させることが好ましい。

【 0 1 0 0 】

<変性剤の添加量>

上述した(I)変性工程で使用する、シリル基に結合したアルコキシ基の総数が4個以上であり1つ以上の窒素原子を有する変性剤(A)は、添加した変性剤(A)中のシリル基に結合したアルコキシ基の合計モル数(A-a)が、上述した多官能アニオン重合開始剤に含まれるリチウムの合計モル数の0.05~2倍の範囲となるように添加することが好ましく、0.1~1倍の範囲となるように添加することがより好ましく、0.1~0.8倍の範囲となるように添加することがさらに好ましい。

30

【 0 1 0 1 】

多官能アニオン重合開始剤を用いて重合して得られた共役ジエン系重合体の1分子当たりの活性リチウム末端の数は平均して1個を超える。よって4個以上のアルコキシ基と反応することで非常に高い分子量成分が生成し耐摩耗性を向上することができる。この高分子量成分を制御して加工性を損なわせないという観点から、変性剤(A)は、添加した変性剤(A)中のアルコキシ基の合計モル数(A-a)が、上述した多官能アニオン重合開始剤に含まれるリチウムの合計モル数の2倍以下とすることが好ましい。また、所定の変性率を得て、かつ、変性共役ジエン系分子鎖末端部にアルコキシ基を残存させる観点から、変性剤(A)は、添加した変性剤中のシリル基に結合したアルコキシ基の合計モル数(A-a)が、上述した多官能アニオン重合開始剤に含まれるリチウムの合計モル数の0.05倍以上とすることが好ましい。

40

【 0 1 0 2 】

上述した(II)変性工程で使用する、シリル基に結合したアルコキシ基の総数が2又

50

は3個であり1つ以上の窒素原子を有する変性剤(B)は、添加した変性剤(B)中のシリル基に結合したアルコキシ基の合計モル数(B-a)が、上述した多官能アニオン重合開始剤に含まれるリチウムの合計モル数の0.3~3倍の範囲となるように添加することが好ましく、0.5~2倍の範囲となるように添加することがより好ましい。

【0103】

上述したように、多官能アニオン重合開始剤を用いて重合して得られた共役ジエン系重合体の1分子当たりの活性リチウム末端の数は平均して1個を超える。よって、2又は3個のアルコキシ基と反応することで高分子量成分が生成する。この高分子量成分を制御して加工性を損なわせないという観点から、変性剤(B)は、添加した変性剤(B)中のアルコキシ基の合計モル数(B-a)が、上述した多官能アニオン重合開始剤に含まれるリチウムの合計モル数の3倍以下とすることがより好ましい。また、所定の変性率を得て、かつ、変性共役ジエン系分子鎖末端部にアルコキシ基を残存させる観点から、変性剤(B)は、添加した変性剤(B)中のシリル基に結合したアルコキシ基の合計モル数(B-a)が、上述した多官能アニオン重合開始剤に含まれるリチウムの合計モル数の0.3倍以上とすることが好ましい。

【0104】

添加する変性剤(A)と変性剤(B)との比率は、 $(A-a)/[(A-a)+(B-a)]$ のモル比で0.05~0.5の範囲が好ましく、より好ましくは0.1~0.3である。加工性の観点から0.5以下となるように添加することが好ましい。

【0105】

変性剤(A)及び変性剤(B)を添加する順序は、特に限定されず、変性剤(A)を添加した後に変性剤(B)を添加する方法、変性剤(B)を添加した後に変性剤(A)を添加する方法、変性剤(A)と変性剤(B)の混合物を添加する方法等が選択される。

【0106】

<変性率>

変性共役ジエン系重合体中の官能基成分を有する重合体の含有量、すなわち変性率は、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を用いた組成物を加硫物とした場合において、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良好なものとなり、実用上十分な耐摩耗性、破壊特性を得るためには、60質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

変性率は、上述した共役ジエン化合物中の不純物であるアレン類、アセチレン類の濃度やこれらの処理方法、及び重合温度を制御することによって、上記のように60質量%以上の変性率を得ることができる。

官能基成分を有する重合体の含有量、すなわち変性率の測定方法としては、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る測定方法が好ましい。

このクロマトグラフィーによる測定方法としては、官能基成分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(GPC)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好適である。

【0107】

上述した変性反応を経て得られる本実施形態の変性共役ジエン系共重合体の重量平均分子量(GPC測定：ポリスチレン換算)は、加工性や物性を考慮して10万~200万が好ましく、20万~100万がより好ましく、25万~50万がさらに好ましい。

また、回分式プロセスで共役ジエン系重合体の重合を行った場合には、GPCの分子量分布で複数のピークが見られる。その最も低分子量側のピークは主に、多官能アニオン重合開始剤中に混在している単官能成分により重合が開始して生成した成分と考えられる。また、多官能アニオン重合開始剤中の多官能成分に起因して生成する高分子量側の量が多いほど低ヒステリシスロス性、耐摩耗性等の物性に優れる反面、加工性が悪化する。加工性や物性を考慮して、最も低分子量側のピーク面積が10~70%であることが好ましい。

多官能アニオン重合開始剤を調製する際のポリビニル芳香族化合物と有機リチウム化合

10

20

30

40

50

物とのモル比と、変性剤の添加量とを、前述した範囲内で調整することで、上記のように最も低分子量側のピーク面積を10～70%とすることができる。

多官能アニオン重合開始剤を調製する際のポリビニル芳香族化合物と有機リチウム化合物とのモル比と、変性剤の添加量とを、前述した範囲内で調整することで、上記のように最も低分子量側のピーク面積を10～70%とすることができる。

【0108】

(反応停止処理)

上述した変性剤により、共役ジエン系重合体の変性反応を行った後、重合体溶液中に、必要に応じて反応停止剤を添加してもよい。反応停止剤としては、通常、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；ステアリン酸、ラウリン酸、オクタン酸等の有機酸；水等が使用できる。

10

【0109】

(その他の処理)

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

また、共役ジエン系重合体の変性反応を行った後、重合体溶液に、酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤としては、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤等が挙げられる。

20

【0110】

(重合体回収方法)

本実施形態における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、従来公知の方法を適用できる。

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、さらにベント押し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等が適用できる。

【0111】

[変性共役ジエン系重合体組成物]

本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物は、上記に亘って説明した変性共役ジエン系重合体を、ゴム成分全体を100質量部としたとき、20質量部以上含有するゴム成分100質量部に対し、シリカ系無機充填剤が0.5～300質量部を含有されているものとする。

30

【0112】

(ゴム成分)

本実施形態における変性共役ジエン系重合体組成物は、上述した変性共役ジエン系重合体以外のゴム状重合体を変性共役ジエン系重合体と組み合わせ、上記ゴム成分として使用できる。

<変性共役ジエン系重合体以外のゴム状重合体>

このようなゴム状重合体としては、例えば、共役ジエン系重合体又はその水添物、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添物、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添物、非ジエン系重合体、天然ゴム等が挙げられる。

40

具体的には、ブタジエンゴム又はその水添物、イソpreneゴム又はその水添物、スチレン-ブタジエンゴム又はその水添物、スチレン-ブタジエンブロック共重合体又はその水添物、スチレン-イソpreneブロック共重合体又はその水添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添物等が挙げられる。

また、非ジエン系重合体としては、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

50

ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 α -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、多硫化ゴム等が挙げられる。

上述した各種ゴム状重合体は、官能基を付与した変性ゴムであってもよい。

これらのゴム状重合体は、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本実施形態における変性共役ジエン系重合体に、上述したゴム状重合体を組み合わせ、上記ゴム成分として使用する場合、これらの比率は、変性共役ジエン系共重合体/上述したゴム状重合体として、20/80~100/0が好ましく、30/70~90/10がより好ましく、50/50~80/20がさらに好ましい。

【0113】

(シリカ系無機充填剤)

本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物に含有されているシリカ系無機充填剤としては、 SiO_2 、又は Si_3Al を、構成単位の主成分とする固体粒子が使用できる。

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等が挙げられる。

また、表面を疎水化したシリカ系無機充填剤や、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤との混合物も使用できる。

これらの中でも、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、乾式シリカ、湿式シリカ、合成ケイ酸塩シリカ等が使用できるが、中でも破壊特性の改良効果並びにウェットスキッド抵抗性の両立効果が最も顕著である湿式シリカが好ましい。

本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物において、実用上良好な耐摩耗性や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、 $170 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $200 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

上記のように、変性共役ジエン系重合体組成物における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20質量部以上含有するゴム成分100質量部に対し、0.5~300質量部であるが、5~200質量部が好ましく、20~100質量部がより好ましい。

シリカ系無機充填剤の含有量が0.5質量部以上とすることにより添加効果が発現でき、300質量部以下とすることにより分散性の劣化が生じず、組成物において良好な加工性、高い機械強度が得られる。

【0114】

(その他の成分)

<カーボンブラック>

本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物には、上述したシリカ系無機充填剤以外の補強性充填剤として、カーボンブラックを添加してもよい。

カーボンブラックは、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカーボンブラックが使用でき、窒素吸着比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、DBP(ジブチルフタレート)吸油量が $80 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 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20質量部以上含有するゴム成分100質量部に対し、0.5~100質量部が好ましく、3~100質量部がより好ましく、5~50質量部がさらに好ましい。

ドライグリップ性能や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ためには0.5質量部以上添加することが好ましいが、分散性の観点から100質量部以下とすることが好ましい。

【0115】

<金属酸化物、金属水酸化物>

なお、本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物には、上述したシリカ系無機充填剤やカーボンブラック以外に金属酸化物や金属水酸化物を、さらに添加してもよい。

10

20

30

40

50

金属酸化物とは、化学式 M_xO_y (Mは金属原子、x、yは各々1~6の整数)を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいい、例えばアルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等を用いることができる。また金属酸化物と金属酸化物以外の無機充填剤の混合物も使用できる。

金属水酸化物とは、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム等である。

【0116】

<シランカップリング剤>

また、本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物においては、シランカップリング剤を含有させてもよい。

シランカップリング剤は、ゴム成分とシリカ系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、ゴム成分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いる。

シランカップリング剤としては、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]-テトラスルフィド等が挙げられる。

シランカップリング剤の含有量は、上述したシリカ系無機充填剤100質量部に対して、0.1~30質量部が好ましく、0.5~20質量部がより好ましく、1~15質量部がさらに好ましい。

シランカップリング剤の含有量が、シリカ系無機充填剤100質量部に対して0.1質量部以上であると有効な使用効果が得られ、また、30質量部を超えて配合する必要はない。

【0117】

<加硫剤>

本実施形態の変性共役ジエン系共重合体組成物は、加硫剤により加硫処理を施した加硫組成物としてもよい。

加硫剤としては、例えば、有機過酸化物及びアゾ化合物等のラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物が使用できる。

硫黄化合物には、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物等が含まれる。

加硫剤の含有量は、通常は、変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部に対して0.01~20質量部であるものとし、0.1~15質量部が好ましい。

加硫方法としては、従来公知の方法を適用でき、加硫温度は、例えば、120~200、好適には140~180とすることができる。

【0118】

<加硫促進剤、加硫助剤>

また、上述した加硫に際しては、必要に応じて加硫促進剤を用いてもよい。

加硫促進剤としては、従来公知の材料を用いることができ、例えば、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒド-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等の加硫促進剤が挙げられる。

また、加硫助剤としては、亜鉛華、ステアリン酸等を使用できる。

加硫促進剤の含有量は、通常、変性共役ジエン系重合体を含有するゴム成分100質量部に対し0.01~20質量部であるものとし、0.1~15質量部が好ましい。

【0119】

<ゴム用軟化剤>

本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物には、加工性の改良を図るために、ゴム用軟化剤を配合してもよい。

ゴム用軟化剤としては、鉱物油、又は液状若しくは低分子量の合成軟化剤が好適である。

。

10

20

30

40

50

ゴムの軟化、増容、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%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30~45%のものがナフテン系、芳香族炭素数が30%を超えるものが芳香族系と呼ばれている。本実施形態において用いるゴム用軟化剤としては、ナフテン系及び/又はパラフィン系のものが好ましい。

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成分100質量部に対し0~100質量部が好ましく、10~90質量部がより好ましく、30~90質量部がさらに好ましい。

ゴム用軟化剤の含有量が前記ゴム成分100質量部に対して100質量部以下とすることによりブリードアウトの発生を防止でき、組成物表面にベタツキが生じなくなるため、好ましい。

【0120】

<その他の添加剤>

本実施形態における変性共役ジエン系重合体組成物には、本発明の目的を損なわない範囲内で、上述した以外の軟化剤や充填剤、さらに、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、滑剤等の各種添加剤を用いてもよい。

充填剤としては、具体的には炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム等が挙げられる。

目的とする製品の硬さや流動性を調節するために、必要に応じて配合する軟化剤としては、例えば、流動パラフィン、ヒマシ油、アマニ油等が挙げられる。

耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、潤滑剤としては、公知の材料を適用できる。

【0121】

〔変性共役ジエン系重合体組成物の製造方法〕

変性共役ジエン系重合体とシリカ系無機充填剤、その他必要に応じて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、加硫剤、任意の添加剤等を混合して変性共役ジエン系重合体組成物を製造する方法については、特に限定されるものではない。

例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶解混合後、溶剤を加熱除去する方法等が挙げられる。

これらのうち、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機による溶融混練法が生産性、良混練性の観点から好ましい。

また、変性共役ジエン系重合体と各種配合剤とを一度に混練する方法、複数の回数に分けて混合する方法のいずれも適用可能である。

【0122】

〔タイヤ〕

本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物は、常法に従い加硫成形することにより、タイヤとすることができる。

様々なタイヤ部材として使用することができるが、中でもタイヤトレッド材として使用することが好ましい。

【実施例】

【0123】

以下、具体的な実施例と比較例を挙げて本発明について詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0124】

〔試料の分析方法〕

試料の分析は、下記に示す方法により行った。

<(1)結合スチレン量>

試料をクロロホルムに溶解してクロロホルム溶液とし、スチレンのフェニル基によるU

10

20

30

40

50

V 2 5 4 n m の吸収により、結合スチレン量（質量％）を測定した。

測定機器としては、島津製作所製：U V - 2 4 5 0 を使用した。

【 0 1 2 5 】

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

試料を二硫化炭素に溶解して二硫化炭素溶液とし、溶液セルを用いて、赤外線スペクトルを $600 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定して所定の波数における吸光度により、スチレン-ブタジエン共重合体の場合はハンプトン法、ブタジエン重合体の場合はモレロ法の計算式に従いブタジエン部分のミクロ構造を求めた。

測定機器としては、日本分光（株）製：F T - I R 2 3 0 を使用した。

【 0 1 2 6 】

< (3) ムーニー粘度 >

J I S K 6 3 0 0 に従い、1 0 0 で 1 分間余熱し、4 分後の粘度を測定した。数値が小さいほど粘度が小さいことを示す。

【 0 1 2 7 】

< (4) 分子量及び分子量分布 >

ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを 3 本連結して用いた G P C を使用して、クロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用した検量線により分子量 (M w , M n) を求め、さらに全ピーク面積に対する最低分子量ピーク面積の比を計算して最低分子量ピーク面積比を計算した。溶離液としてはテトラヒドロフラン (T H F) を使用した。

カラムは、ガードカラム：東ソー T S K g u a r d c o l u m n H H R - H、カラム：東ソー T S K g e l G 6 0 0 0 H H R、T S K g e l G 5 0 0 0 H H R、T S K g e l G 4 0 0 0 H H R を使用した。

オープン温度 4 0 、T H F 流量 1 . 0 m L / 分の条件で、R I 検出器（東ソー製 H L C 8 0 2 0 ）を用いて分子量の測定を行った。

試料は 2 0 m L の T H F に対して 1 0 m g を溶解し、2 0 0 μ L 注入して測定した。

【 0 1 2 8 】

< (5) 変性率 >

シリカ系ゲルを充填剤とした G P C カラムに変性した成分が吸着する特性を応用し、試料及び分子量 5 0 0 0 の標準ポリスチレン（ポリスチレンはカラムに吸着しない）を含む試料溶液を用いて、前記ポリスチレン系ゲルカラムの G P C と、シリカ系カラム（ガードカラム：D I O L 4 . 6 \times 1 2 . 5 m m 5 m i c r o n、カラム：Z o r b a x P S M - 1 0 0 0 S、P S M - 3 0 0 S、P S M - 6 0 S、オープン温度 4 0 、T H F 流量 0 . 5 m l / 分）の G P C （東ソー製 C C P 8 0 2 0 シリーズビルドアップ型 G P C システム：A S - 8 0 2 0、S D - 8 0 2 2、C C P S、C O - 8 0 2 0、R I - 8 0 2 1）の両クロマトグラムを、R I 検出器を用いて測定し、それらの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定し変性率を求めた。

試料は、2 0 m L の T H F に対して 1 0 m g を標準ポリスチレン 5 m g とともに溶解し、2 0 0 μ L 注入して測定した。

具体的な手順としては、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 1 0 0 として、サンプルピーク面積を P 1、標準ポリスチレンのピーク面積を P 2 とし、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 1 0 0 として、サンプルピーク面積を P 3、標準ポリスチレンのピーク面積を P 4 として、変性率（％）は $[1 - (P 2 \times P 3) / (P 1 \times P 4)] \times 1 0 0$ の計算式により算出した。

【 0 1 2 9 】

〔多官能アニオン重合開始剤〕

（多官能アニオン重合開始剤 a ~ c の調製）

内容積 1 0 L の攪拌装置及びジャケットを具備するオートクレーブを洗浄乾燥し、窒素置換を行った後、下記表 1 に示す条件に従い、乾燥処理を施した 1 , 3 - ブタジエン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジビニルベンゼン (D V B) を加え、次いで n - ブチルリチウム (N B L) を加えて 7 5 で 1 時間反応し調製した。

10

20

30

40

50

多官能アニオン重合開始剤の調製には、m - ジビニルベンゼン、p - ジビニルベンゼン、エチルビニルベンゼン等を含み、ジビニルベンゼン濃度が57質量%であるジビニルベンゼン混合物（新日鐵化学製）を用いた。

下記表1中のジビニルベンゼン量については、上記市販のジビニルベンゼンが混合物であることから、不純物の含有量を除いて換算したジビニルベンゼン純量を表した。

【0130】

【表1】

アニオン重合開始剤	a	b	c
ジビニルベンゼン (g)	10.5	21	63
n-ブチルリチウム (g)	104	104	104
DVB/NBL (モル比)	0.05	0.10	0.30
ブタジエン (g)	1000	1000	1000
シクロヘキサン (g)	4800	4800	4800
THF (ppm)	500	500	500
重量平均分子量	2000	2800	5600
Mw/Mn	2.0	2.4	2.9

10

20

【0131】

〔実施例1〕

内容積10リットルで、攪拌機及びジャケットを具備する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、予め不純物を除去したブタジエン740g、スチレン260g、シクロヘキサン4800g、極性物質として2,2-ビス(2-オキシラニル)プロパン0.85gを反応器へ入れ、反応器内の温度を42に保持した。

上述のようにして調製した多官能重合開始剤aをリチウム添加量として10.5mmolとなるように反応器に供給した。

30

反応開始後、重合による発熱で、反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は75に達した。

重合反応終了後、反応器に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を1.05mmol添加して、74の温度条件で3分間の変性反応を実施した。

その後、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-メチルピペラジンを7.35mmol添加して、70の温度条件で3分間の変性反応を実施した。

この重合体溶液に酸化防止剤(2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール:BHT)2.1gを添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施して、変性成分を有するスチレン-ブタジエン共重合体(試料A)を得た。

40

試料Aを分析した結果、結合スチレン量は26質量%、結合ブタジエン量は74質量%であった。

また、試料Aのムーニー粘度は61であった。

赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分のマイクロ構造の1,2-結合量は57%であった。

また、シリカ系吸着カラムを用いるGPCから求めた変性率は89%であった。

(試料A)の分析結果を下記表2に示す。

【0132】

〔実施例2~4〕

上述した多官能アニオン重合開始剤の種類及びこれらの添加量、2,2-ビス(2-オ

50

キソラニル)プロパン、変性剤の種類及びこれらの添加量を、下記表2に示すように調整して、製造条件については、上述した(試料A)と同様として、変性成分を有するスチレン-ブタジエン共重合体(試料B、試料C、試料D)を得た。

(試料B)、(試料C)、(試料D)の分析結果を下記表2に示す。

【0133】

〔実施例5〕

内容積10リットルで、攪拌機及びジャケットを具備する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、予め不純物を除去したブタジエン1000g、シクロヘキサン4800g、極性物質として2,2-ビス(2-オキシソラニル)プロパン1.01gを反応器へ入れ、反応器内の温度を42に保持した。

上述のようにして調製した多官能重合開始剤aをリチウム添加量として10.5mmolとなるように反応器に供給した。

反応開始後、重合による発熱で、反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は79に達した。

重合反応終了後、反応器に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を2.1mmol添加して、74の温度条件で3分間の変性反応を実施した。

その後、反応器に1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-メチルピペラジンを8.4mmol添加して、70の温度条件で3分間の変性反応を実施した。

この重合体溶液に酸化防止剤(2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール:BHT)2.1gを添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施して、変性成分を有するブタジエン重合体(試料E)を得た。

(試料E)を分析した結果、ムーニー粘度は62であった。赤外分光光度計を用いた測定結果よりモレ口法に準じて計算して求めたブタジエン部分のミクロ構造の1,2-結合量は13であった。また、シリカ系吸着カラムを用いるGPCから求めた変性率は93%であった。(試料E)の分析結果を下記表2に示す。

【0134】

〔比較例1〕

上述した〔実施例1〕と同様にして多官能アニオン重合開始剤aを用いてスチレン-ブタジエン共重合体を得、その後、下記表2に示すような変性剤を添加して変性を行い、変性成分を有するスチレン-ブタジエン共重合体(試料F)を得た。

(試料F)の分析結果を下記表2に示す。

【0135】

〔比較例2〕

上述した〔実施例1〕と同様にして多官能アニオン重合開始剤bを用いてスチレン-ブタジエン共重合体を得、その後、下記表2に示すような変性剤を添加して変性を行い、変性成分を有するスチレン-ブタジエン共重合体(試料G)を得た。

(試料G)の分析結果を下記表2に示す。

【0136】

〔比較例3〕

内容積10リットルで、攪拌機及びジャケットを具備する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、予め不純物を除去したブタジエン740g、スチレン260g、シクロヘキサン4800g、極性物質として2,2-ビス(2-オキシソラニル)プロパン0.62gを反応器へ入れ、反応器内温を42に保持した。

重合開始剤として、n-ブチルリチウム7.5mmolを含むシクロヘキサン溶液を反応器に供給した。重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は74に達した。

重合反応終了後、反応器に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を1.175mmol添加して、74の温度条件で3分間の変性反応を実施した。その後、1-[3-(トリエトキシシリル)プロピ

10

20

30

40

50

ル] - 4 - メチルピペラジンを 6 . 2 4 m m o l 添加して、7 0 の温度条件で 3 分間の変性反応を実施した。

この重合体溶液に、酸化防止剤 (B H T) 2 . 1 g を添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施して、変性成分を有するスチレン - ブタジエン共重合体 (試料 H) を得た。

(試料 H) の分析結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 3 7 】

下記表 2 において、変性剤 (A 1) ~ (A 3) は、シリル基に結合したアルコキシ基の総数が 4 個以上であり、1 つ以上の窒素原子を有する変性剤 (A) に相当し、変性剤 (B 1) ~ (B 3) は、シリル基に結合したアルコキシ基の総数が 2 又は 3 個であり、1 つ以上の窒素原子を有する変性剤 (B) に相当する。

【 0 1 3 8 】

【表 2】

試料 No.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
	A	B	C	D	E	F	G	H
ブタジエン (g)	740	740	740	740	1000	740	740	740
スチレン (g)	260	260	260	260	—	260	260	260
多官能開始剤 種類	a	a	b	c	a	a	b	—
添加量 (Li量) (mmol)	10.5	10.5	13.5	17.5	10.5	9.5	10.5	—
n-ブチルリチウム 極性物質添加量 *1 (g)	—	—	—	—	—	—	—	7.5
変性剤-A1 添加量 *2 (mmol)	1.05	—	—	—	2.1	—	—	1.17
変性剤-A2 添加量 *3	—	2.1	—	1.75	—	—	—	—
変性剤-A3 添加量 *4 (mmol)	—	—	1.1	—	—	—	2.9	—
変性剤-B1 添加量 *5 (mmol)	7.35	—	—	—	8.4	7.6	—	6.24
変性剤-B2 添加量 *6 (mmol)	—	7.35	—	14.0	—	—	—	—
変性剤-B3 添加量 *7 (mmol)	—	—	10.8	—	—	—	—	—
変性率 (%)	89	91	91	91	90	90	89	89
ムーニー粘度	61	63	67	66	62	60	70	65
結合スチレン量 (%)	26	26	26	26	—	26	26	26
1, 2-ビニル結合量 (%)	57	57	57	57	13	57	56	56
重量平均分子量 (Mw) (万)	37.5	38.4	41.5	40.5	37.5	39.9	42.3	39.5
数平均分子量 (Mn) (万)	26.7	26.8	28.6	25.6	25.7	25.8	28.6	29.6
Mw/Mn	1.40	1.43	1.45	1.58	1.46	1.55	1.48	1.33

- * 1 2-2-ビス(2-オキソニル)プロパン
* 2 2-2-ジメトキシ-1-(3-トリメチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン
* 3 ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)メチルアミン
* 4 ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)-1, 4-ペペラジン
* 5 1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-メチルピペラジン
* 6 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
* 7 3-(ジメチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン

【0139】

〔変性共役ジエン重合体組成物の製造〕

〔実施例 6 ~ 10、比較例 4 ~ 6〕

上記表 2 に示す試料 (試料 A ~ 試料 G) を原料ゴムとして、下記表 3 に示す配合に従い、それぞれの原料ゴムを含有する変性共役ジエン重合体組成物を得た。

【0140】

【表 3】

変性共役ジエン系重合体（資料A～資料H）	70.0質量部
高シスポリブタジエン（宇部興産(株)製。商品名「UBEPOL BR150」）	30.0質量部
シリカ（Degussa製、商品名「ウルトラジルVN3」）	70.0質量部
カーボンブラック（東海カーボン(株)製 商品名「シーストKH」）	5.0質量部
シランカップリング剤（Degussa社製 商品名「Si69」）	5.6質量部
伸展油（JX日鉱日石エネルギー(株)製、商品名「NC140」）	37.5質量部
亜鉛華	2.5質量部
ステアリン酸	2.0質量部
老化防止剤（N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン）	2.0質量部
硫黄	1.7質量部
加硫促進剤（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（ジフェニルグアニジン）	1.5質量部
合計	229.5質量部

10

【0141】

変性共役ジエン重合体組成物は、下記の方法により混練を行った。

20

温度制御装置を具備する密閉混練機（内容量0.3リットル）を使用し、第一段の混練として、充填率65%、ローター回転数50/57rpmの条件で、原料ゴム（試料A～試料G、天然ゴム）、充填剤（シリカ、カーボンブラック）、有機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（配合物）は155～160で変性共役ジエン重合体組成物を得た。

次に、第二段の混練として、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排出温度（配合物）を155～160に調整した。

冷却後、第三段の混練として、70に設定したオープンロールにて、硫黄、加硫促進剤を加えて混練した。

30

その後、成型し、160で20分間、加硫プレスにて加硫した。

加硫後、変性共役ジエン重合体組成物の物性を測定した。

物性測定結果を下記表4に示した。

なお、変性共役ジエン重合体組成物の各物性は、下記に示す方法により測定した。

【0142】

<バウンドラバー量>

第2段混練工程の終了後の配合物：約0.2グラムを約1mm角状に裁断し、ハリスかご（100メッシュ金網製）へ入れ、重量を測定した。

その後、トルエン中に24時間浸せき後、乾燥処理を施し、重量を測定した。

40

非溶解成分の量から充填剤に結合したゴム（変性共役ジエン系重合体+天然ゴム）の量を計算し、最初の配合物中のゴム量に対する充填剤と結合したゴムの割合を求めた。

数値が大きいほどバウンドラバー量が多いことを示す。

【0143】

<配合物ムーニー粘度>

ムーニー粘度計を使用し、JIS K 6300-1により、第3段混練工程後の配合物を、130で予熱を1分間行った後に、ローターを毎分2回転で回転させ4分後の粘度を測定した。

数値が小さいほど粘度が小さく加工性に優れることを示す。

【0144】

50

< 引張強さ >

加硫試験片を、J I S K 6 2 5 1 の引張試験法により測定した。
指数値が大きいほど耐破壊性に優れることを示す。

【 0 1 4 5 】

< 粘弾性パラメータ >

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 (A R E S) を使用し、ねじりモードで加硫試験片の粘弾性パラメータを測定した。

0 において周波数 1 0 H z、ひずみ 1 % で測定した $\tan \delta$ をウェットグリップ性能の指標とした。指数値が大きいほどウェットグリップ性能が良好であることを示す。

また、5 0 において周波数 1 0 H z、ひずみ 3 % で測定した $\tan \delta$ を省燃費特性の指標とした。指数値の小さいほど省燃費性能が良好であることを示す。

また、ひずみ 0 . 1 % と 1 0 % での貯蔵弾性率 (G') の差を $\Delta G'$ としてペイン効果の指標とした。指数値の小さいほどシリカ等充填剤の分散性が良いことを示す。

【 0 1 4 6 】

< 耐摩耗性 >

アクロン摩耗試験機を使用し、J I S K 6 2 6 4 - 2 に従って、荷重 4 4 . 1 N、1 0 0 0 回転での加硫試験片の摩耗量を測定し、指数化した。

指数値の大きいほど耐摩耗性が優れることを示す。

【 0 1 4 7 】

【表 4】

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例4	比較例5	比較例6
変性スチレン-ブタジエン共重合体		A	B	C	D	E	F	G	H
加硫物物性	配合物ムーニー粘度	64	74	80	85	71	92	62	57
	パウンドラパー量 (%)	75	79	83	77	78	71	67	59
	引張強さ 指数	115	119	124	117	109	102	110	100
	耐摩耗性 指数	121	122	130	132	137	120	110	100
	0°C $\tan \delta$ (歪み1%) 指数	110	114	110	111	119	107	114	100
	50°C $\tan \delta$ (歪み3%) 指数	65	61	62	65	56	85	89	100
	$\Delta G'$ (歪み3%) 指数	51	61	62	66	67	82	80	100

【 0 1 4 8 】

上記表 4 に示すように、上述した (試料 A ~ E) を用いた実施例 6 ~ 1 0 の変性共役ジエン系重合体組成物は、試料 F、G、H を用いた比較例 4 ~ 6 の組成物と比較した場合、シリカ配合組成物においてパウンドラパー量が増加し、ペイン効果が小さくシリカの分散性が優れており、高温の $\tan \delta$ が大幅に低減されたことからヒステリシスロスが少なく、タイヤの低転がり抵抗性が実現されており、低燃費性に優れていることが分かった。

また低温の $\tan \delta$ が高いことからウェットスキッド抵抗が良好で、低燃費性とウェットスキッド抵抗性のバランスが良好であることが分かった。

また、耐摩耗性も大きく改良され、引張強さも良好であった。

以上のことから、本発明の変性共役ジエン系重合体は公知技術で得られるポリマーを凌ぐ性能バランスを有することが分かった。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 4 9 】

本発明の変性共役ジエン系重合体を無機充填剤と組み合わせた変性共役ジエン系重合体組成物は、自動車の内装・外装品、防振ゴム、ベルト、はきもの、発泡体、各種工業部品、タイヤ用途等の分野において産業上の利用可能性がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 9/00 (2006.01) C 0 8 L 9/00
B 6 0 C 1/00 (2006.01) B 6 0 C 1/00 A

(72)発明者 山田 千草
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内
(72)発明者 吉田 淳一
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 柳本 航佑

(56)参考文献 国際公開第2010/044252(WO, A1)
特開2005-336347(JP, A)
特開2011-006543(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 F 8 / 0 0 - 8 / 5 0
C 0 8 F 4 / 0 0 - 4 / 7 0
C 0 8 F 3 6 / 0 4
B 6 0 C 1 / 0 0
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
CAplus / REGISTRY (STN)