

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-246379

(P2012-246379A)

(43) 公開日 平成24年12月13日(2012. 12. 13)

(51) Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)
C08L	9/00	(2006.01)	C08L	9/00	4J002
C08K	3/36	(2006.01)	C08K	3/36	4J100
C08K	5/548	(2006.01)	C08K	5/548	
C08F	8/30	(2006.01)	C08F	8/30	
B60C	1/00	(2006.01)	B60C	1/00	A
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 51 頁)					

(21) 出願番号 特願2011-118354 (P2011-118354)
 (22) 出願日 平成23年5月26日 (2011. 5. 26)

(71) 出願人 000183233
 住友ゴム工業株式会社
 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 津森 勇
 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号
 住友ゴム工業株式会社内
 (72) 発明者 野口 鈴可
 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号
 住友ゴム工業株式会社内
 (72) 発明者 上坂 憲市
 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号
 住友ゴム工業株式会社内

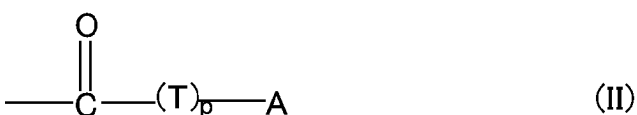
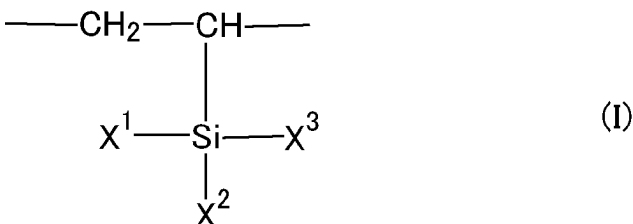
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性の優れたゴム組成物、及び空気入りタイヤを提供。

【解決手段】ゴム成分、シリカ及びメルカプト基含有シランカップリング剤を含有するゴム組成物であって、上記ゴム成分 100 質量%のうち、共役ジエンに基づく構成単位と下式 (I) で表される構成単位とを有し、下式 (II) で表される基を有する化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体の含有量が 5 質量%以上、シリカの含有量が 5 ~ 150 質量部であるゴム組成物に関する。



10

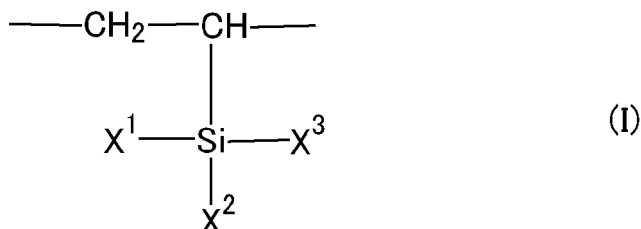
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム成分、シリカ及びシランカップリング剤を含有するゴム組成物であって、前記ゴム成分 100 質量%のうち、共役ジエンに基づく構成単位と下式 (I) で表される構成単位とを有し、下式 (II) で表される基を有する化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体の含有量が 5 質量%以上であり、前記ゴム成分 100 質量部に対する前記シリカの含有量が 5～150 質量部であり、前記シランカップリング剤がメルカプト基を有することを特徴とするゴム組成物。

【化 1】



10

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

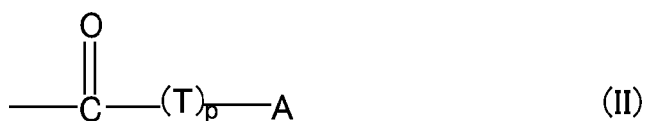
【化 2】



20

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

【化 3】



30

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

【請求項 2】

式 (Ia) の R^1 及び R^2 が炭素原子数 1～6 のヒドロカルビル基であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 3】

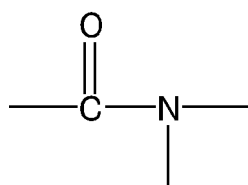
式 (I) の X^1 、 X^2 及び X^3 の 2 つが式 (Ia) で表される基又は水酸基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

40

【請求項 4】

式 (II) で表される基が、下式 (IIa) で表される基であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のゴム組成物。

【化 4】



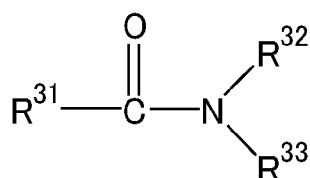
(IIa)

【請求項 5】

式 (I I) で表される基を有する化合物が、下式 (I I I) で表される化合物、下式 (I V a) で表される化合物及び下式 (I V b) で表される化合物からなる化合物群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のゴム組成物。

10

【化 5】

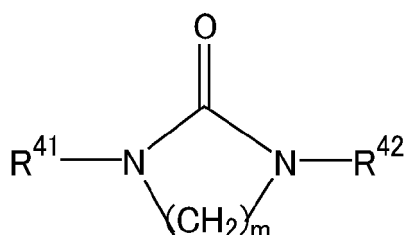


(III)

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

20

【化 6】

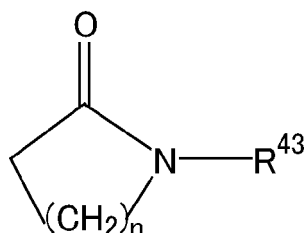


(IVa)

30

[式中、 m は 0～10 の整数を表し、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、炭素原子数が 1～20 のヒドロカルビル基又は炭素原子数が 1～20 の置換ヒドロカルビル基を表す。]

【化 7】



(IVb)

40

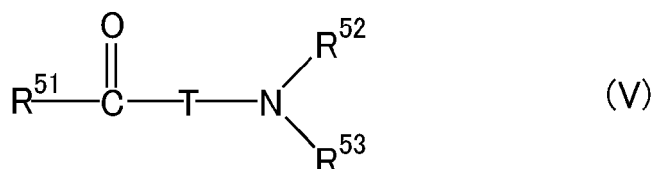
[式中、 n は 0～10 の整数を表し、 R^{43} は、炭素原子数が 1～20 のヒドロカルビル基又は炭素原子数が 1～20 の置換ヒドロカルビル基を表す。]

【請求項 6】

式 (I I) で表される基を有する化合物が、下式 (V) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のゴム組成物。

50

【化 8】



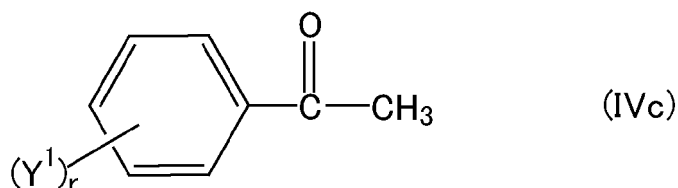
〔式中、 R^{51} は、水素原子、炭素原子数が 1～10 のヒドロカルビル基、炭素原子数が 1～10 の置換ヒドロカルビル基、又は、窒素原子及び／若しくは酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基を表し、 R^{52} 及び R^{53} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有していてもよい炭素原子数が 1～10 の基を表し、 R^{52} 及び R^{53} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{52} 及び R^{53} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよく、 T は、炭素原子数が 1～20 のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が 1～20 の置換ヒドロカルビレン基を表す。〕

10

【請求項 7】

式 (V) で表される化合物が、下式 (IVc) で表される化合物及び下式 (IVd) で表される化合物からなる化合物群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 6 に記載のゴム組成物。

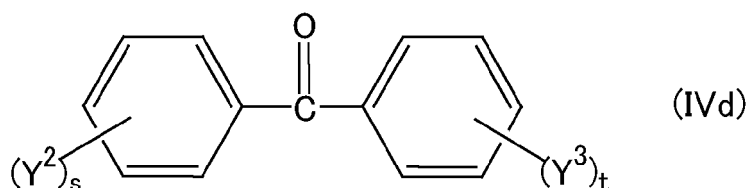
【化 9】



20

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

【化 10】



30

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

【請求項 8】

共役ジエン系重合体のビニル結合量が、共役ジエンに基づく構成単位の含有量を 100 モル％として、10 モル％以上 80 モル％以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のゴム組成物。

40

【請求項 9】

天然ゴム及び／又はブタジエンゴムを含有することを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 10】

前記シリカの窒素吸着比表面積が $40 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 11】

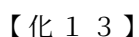
50

【化 1 1】



20

30



50

素数 2～30 のアルケニル基若しくはアルケニレン基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルキニル基若しくはアルキニレン基、又は該アルキル基若しくは該アルケニル基の末端の水素が水酸基若しくはカルボキシル基で置換されたものを示す。R²⁰² は水素、分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 のアルキレン基若しくはアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルケニレン基若しくはアルケニル基、又は分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルキニレン基若しくはアルキニル基を示す。R²⁰¹ と R²⁰² とで環構造を形成してもよい。]

【請求項 12】

トレッド用ゴム組成物として用いられることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 13】

請求項 1～12 のいずれかに記載のゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム組成物及びそれを用いて作製した空気入りタイヤに関するものである。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

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

【0004】

また、低燃費化の要求から、トレッドだけでなく様々な部材でシリカ配合ゴム組成物が使われるようになってきている。ところが、シリカは表面に親水性シラノール基が存在するため、カーボンブラックに比べゴム（特に、タイヤ用でよく使われる天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム等）との親和性が低く、耐摩耗性や力学強度（引張強度や破断伸び）の点で劣る場合が多い。

【0005】

このような点を改善するため、シランカップリング剤を用いる方法や、微粒子シリカなどの補強性の高いシリカを用いる方法がある。

【0006】

しかし、補強性の高いシリカは、一般的にゴム組成物中での分散性が低いため、耐摩耗性や力学強度をそれ程改善できない場合や、これらの特性を悪化させてしまう場合がある。

【0007】

また、従来のタイヤ用ゴム組成物で汎用されている、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドといったシランカップリング剤は、シリカの分散性を大きく改善し、良好な力学特性を与える。しかしながら、補強性の高いシリカを良好に分散させるには、多量のシランカップリング剤が必要であるため、コストが大きく上昇してしまう上、十分に添加しても良好な分散を得ることが出来ない場合もある。

【0008】

従来用いられている上記カップリング剤より反応性の高いカップリング剤として、メルカプト基を有するシランカップリング剤が提案されている（例えば、特許文献2参照）。かかるシランカップリング剤は、反応性が高いため高性能であるが、スコーチタイムがかなり短くなるため、タイヤ工業において実用化するのは難しく、ほとんど使用されていないのが現状である。

【0009】

また、特許文献3には、シリカを配合し、転がり抵抗、耐摩耗性を悪化させることなく、ウェットグリップ性能を向上できるタイヤ用ゴム組成物が開示されているが、これらの性能をバランスよく改善する点については、未だ改善の余地がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2000-344955号公報

【特許文献2】特開2009-126907号公報

【特許文献3】特開2008-31244号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

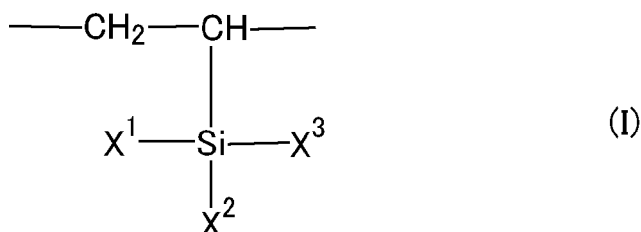
本発明は、前記課題を解決し、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く改善できるゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、ゴム成分、シリカ及びシランカップリング剤を含有するゴム組成物であって、上記ゴム成分100質量%のうち、共役ジエンに基づく構成単位と下式（I）で表される構成単位とを有し、下式（I）で表される基を有する化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体の含有量が5質量%以上であり、上記ゴム成分100質量部に対する上記シリカの含有量が5～150質量部であり、上記シランカップリング剤がメルカプト基を有するゴム組成物に関する。

【化1】



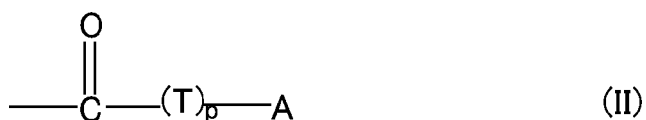
〔式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に、下式（Ia）で表される基、水酸基、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも1つが、下式（Ia）で表される基又は水酸基である。〕

【化2】



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

【化 3】



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

【0013】

式 (I a) の R^1 及び R^2 が炭素原子数 1 ～ 6 のヒドロカルビル基であることが好ましい。 10

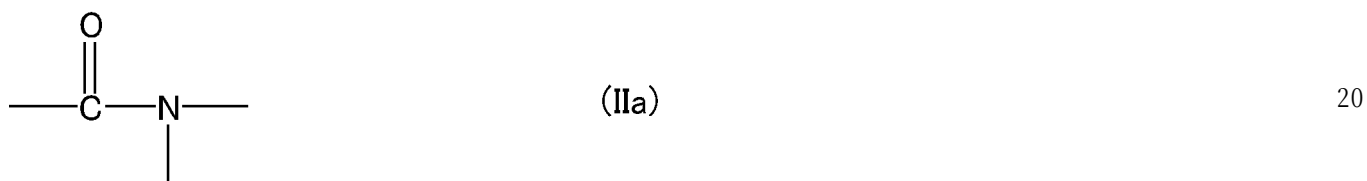
【0014】

式 (I) の X^1 、 X^2 及び X^3 の 2 つが式 (I a) で表される基又は水酸基であることが好ましい。

【0015】

式 (I I) で表される基が、下式 (I I a) で表される基であることが好ましい。

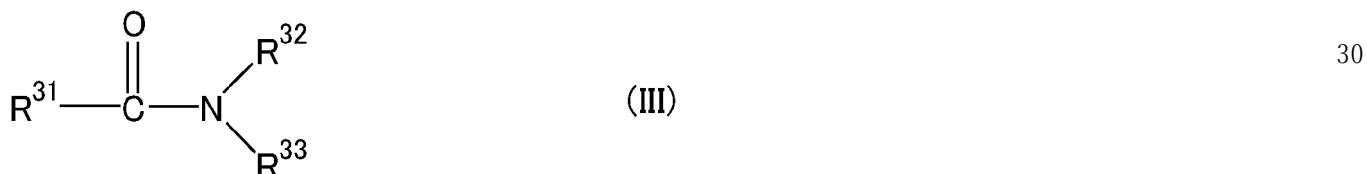
【化 4】



【0016】

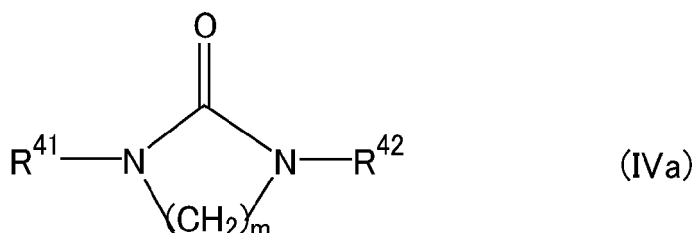
式 (I I) で表される基を有する化合物が、下式 (I I I) で表される化合物、下式 (I V a) で表される化合物及び下式 (I V b) で表される化合物からなる化合物群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることが好ましい。

【化 5】



〔式中、 R^{31} は、水素原子、炭素原子数が 1 ～ 10 のヒドロカルビル基、炭素原子数が 1 ～ 10 の置換ヒドロカルビル基、又は、窒素原子及び／若しくは酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基を表し、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有していてもよい炭素原子数が 1 ～ 10 の基を表し、 R^{32} 及び R^{33} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{32} 及び R^{33} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。〕 40

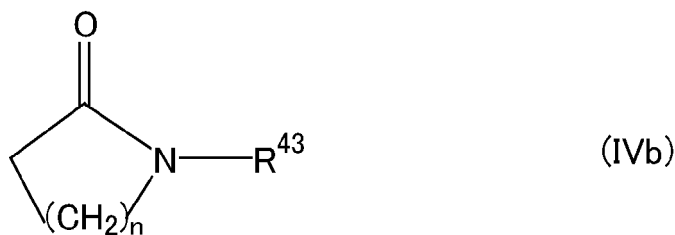
【化 6】



〔式中、m は 0 ～ 10 の整数を表し、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、炭素原子数 50

が 1 ～ 20 のヒドロカルビル基又は炭素原子数が 1 ～ 20 の置換ヒドロカルビル基を表す。
。]

【化 7】



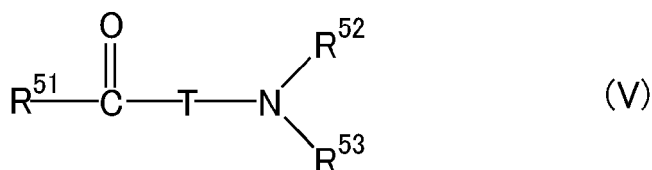
10

[式中、n は 0 ～ 10 の整数を表し、 R^{43} は、炭素原子数が 1 ～ 20 のヒドロカルビル基又は炭素原子数が 1 ～ 20 の置換ヒドロカルビル基を表す。]

【0017】

式 (I I) で表される基を有する化合物が、下式 (V) で表される化合物であることが好ましい。

【化 8】



20

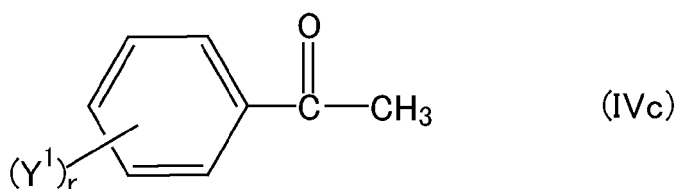
[式中、 R^{51} は、水素原子、炭素原子数が 1 ～ 10 のヒドロカルビル基、炭素原子数が 1 ～ 10 の置換ヒドロカルビル基、又は、窒素原子及び／若しくは酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基を表し、 R^{52} 及び R^{53} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有していてもよい炭素原子数が 1 ～ 10 の基を表し、 R^{52} 及び R^{53} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、 R^{52} 及び R^{53} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよく、T は、炭素原子数が 1 ～ 20 のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が 1 ～ 20 の置換ヒドロカルビレン基を表す。]

【0018】

30

式 (V) で表される化合物が、下式 (IVc) で表される化合物及び下式 (IVd) で表される化合物からなる化合物群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることが好ましい。

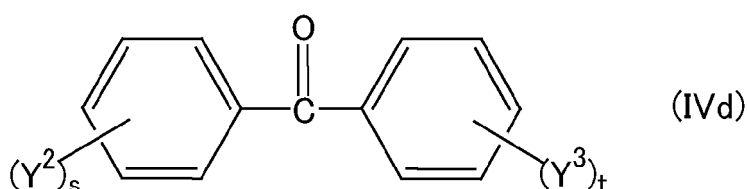
【化 9】



40

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

【化 10】



50

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

【0019】

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

【0020】

上記ゴム組成物は、天然ゴム及び／又はブタジエンゴムを含有することが好ましい。

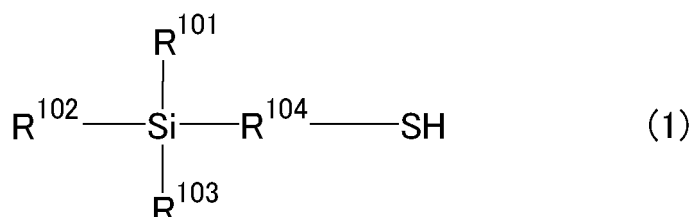
【0021】

上記シリカの窒素吸着比表面積が 40 ～ 400 m^2/g であることが好ましい。

【0022】

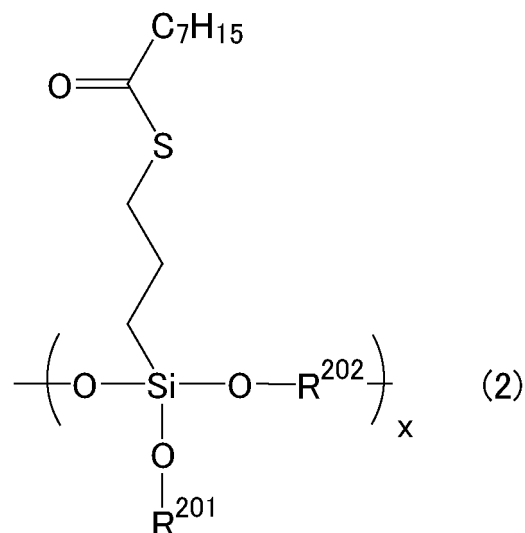
上記シランカップリング剤が、下式 (1) で表される化合物、及び／又は下式 (2) で示される結合単位 A と下式 (3) で示される結合単位 B との合計量に対して、結合単位 B を 1 ～ 70 モル%の割合で共重合した化合物であることが好ましい。

【化 1 1】

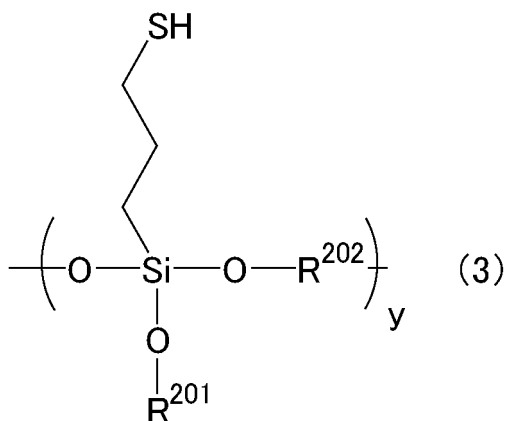


〔式中、 R^{101} は $-O-(R^{111}-O)_z-R^{112}$ (z 個の R^{111} は、同一又は異なって、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ～ 30 の 2 価の炭化水素基を表す。 R^{112} は、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基、炭素数 6 ～ 30 のアリール基又は炭素数 7 ～ 30 のアラルキル基を表す。 z は 1 ～ 30 の整数を表す。) で表される基を表す。 R^{102} 及び R^{103} は、同一若しくは異なって、 R^{101} と同一の基、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ～ 12 のアルキル基又は $-O-R^{113}$ (R^{113} は水素原子、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2 ～ 30 のアルケニル基、炭素数 6 ～ 30 のアリール基又は炭素数 7 ～ 30 のアラルキル基を表す。) で表される基を表す。 R^{104} は、分岐若しくは非分岐の炭素数 1 ～ 30 のアルキレン基を表す。〕

【化 1 2】



【化 1 3】



10

〔式中、 x 、 y はそれぞれ 1 以上の整数である。 R^{201} は水素、ハロゲン、分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 のアルキル基若しくはアルキレン基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルケニル基若しくはアルケニレン基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルキニル基若しくはアルキニレン基、又は該アルキル基若しくは該アルケニル基の末端の水素が水酸基若しくはカルボキシル基で置換されたものを示す。 R^{202} は水素、分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 のアルキレン基若しくはアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルケニレン基若しくはアルケニル基、又は分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルキニレン基若しくはアルキニル基を示す。 R^{201} と R^{202} とで環構造を形成してもよい。〕

20

【0023】

上記ゴム組成物は、トレッド用ゴム組成物として用いられることが好ましい。

【0024】

本発明はまた、上記ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤに関する。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、特定の共役ジエン系重合体と、シリカと、メルカプト基を有するシランカップリング剤（メルカプト系シランカップリング剤）とを配合したゴム組成物であるので、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性がバランス良く改善された空気入りタイヤを提供できる。

30

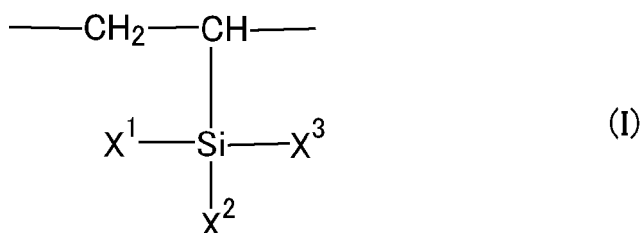
【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明のゴム組成物は、共役ジエンに基づく構成単位と下式（I）で表される構成単位とを有し、下式（II）で表される基を有する化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体と、シリカと、メルカプト系シランカップリング剤とを含む。これらの併用により、ゴム成分中にシリカを良好に分散できるため、低燃費性及び耐摩耗性を両立できるとともに、優れたウェットグリップ性能、ドライグリップ性能及び力学強度も得られる。また、耐スコーチ性が改善され、適切なスコーチタイムを保持できるため、ゴム焼けの発生が防止される。従って、タイヤ製造時の加工性が良好である。更に、低燃費性及び耐摩耗性を両立できるため、環境への配慮という点で好適である。

40

【化 1 4】



〔式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に、下式（Ia）で表される基、水酸基、

50

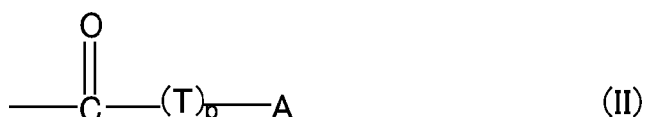
ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも 1 つが、下式 (I a) で表される基又は水酸基である。]

【化 1 5】



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

【化 1 6】



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

【0027】

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

【0028】

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

【0029】

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

【0030】

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

【0031】

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

【0032】

R^1 及び R^2 の炭素原子数が 1～6 の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも

10

20

30

40

50

1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。

【0033】

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

10

【0034】

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

【0035】

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

20

【0036】

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

【0037】

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

30

【0038】

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

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

40

【0039】

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

50

【0040】

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

【0041】

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

10

【0042】

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

【0043】

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

20

【0044】

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

30

【0045】

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

40

【0046】

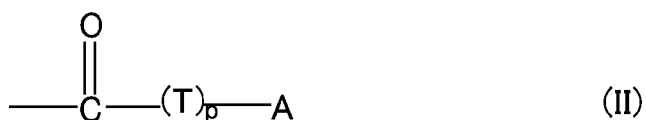
共役ジエン系重合体中の式(I)で表される構成単位の含有量は、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く高める観点から、重合体単位質量あたり、好ましくは、0.001mmol/g重合体以上0.1mmol/g重合体以下である。より好ましくは、0.002mmol/g重合体以上0.07mmol/g重合体以下である。更に好ましくは、0.003mmol/g重合体以上0.05mmol/g重合体以下である。

【0047】

上記共役ジエン系重合体は、下式(II)で表される基を有する化合物により重合体の少なくとも一端が変性されてなる重合体である。

50

【化 1 7】



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

【0 0 4 8】

p は 0 又は 1 の整数を表す。T は、炭素原子数が 1 ～ 2 0 のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が 1 ～ 2 0 の置換ヒドロカルビレン基を表す。A は窒素原子を有する官能基を表し、アミノ基、イソシアノ基、シアノ基、ピリジル基、ピペリジル基、ピラジニル基、モルホリノ基などをあげることができる。

10

【0 0 4 9】

式 (I I) で表される基を有する化合物としては、式 (I I) の p が 0 であり、A がアミノ基である下式 (I I a) で表される基を有する化合物をあげることができる。

【化 1 8】



20

【0 0 5 0】

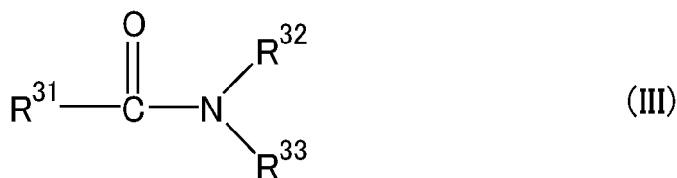
式 (I I a) で表される基を有する化合物としては、ホルムアミド、アセトアミド、プロピオンアミドなどのカルボン酸アミド化合物をあげることができる。また、イミダゾリジノン及びその誘導体、ラクタム類などの環状化合物をあげることができる。

【0 0 5 1】

式 (I I a) で表される基を有する化合物としては、下式 (I I I) で表されるカルボン酸アミド化合物をあげることができる。

30

【化 1 9】



〔式中、R^{3 1} は、水素原子、炭素原子数が 1 ～ 1 0 のヒドロカルビル基、炭素原子数が 1 ～ 1 0 の置換ヒドロカルビル基、又は、窒素原子及び／若しくは酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基を表し、R^{3 2} 及び R^{3 3} は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有していてもよい炭素原子数が 1 ～ 1 0 の基を表し、R^{3 2} 及び R^{3 3} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、R^{3 2} 及び R^{3 3} は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。〕

40

【0 0 5 2】

R^{3 1} のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラ

50

【0 0 5 3】

R^{3 1}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基及び酸素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

【0054】

R^{3 1}の窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基とは、窒素原子及び／又は酸素原子を環内に含む複素環式化合物残基を表し、該基としては、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-フリル基などをあげることができる。

10

【0055】

R^{3 1}としては、好ましくは、炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～10の置換ヒドロカルビル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基である。

【0056】

式(I I I)のR^{3 2}及びR^{3 3}としては、炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～10の置換ヒドロカルビル基などをあげることができる。

【0057】

20

R^{3 2}及びR^{3 3}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基をあげることができる。

【0058】

R^{3 2}及びR^{3 3}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基及び酸素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

30

【0059】

R^{3 2}及びR^{3 3}が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が2～20の2価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基；-CH₂CH₂-NH-CH₂-で表される基、-CH₂CH₂-N=CH-で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

【0060】

40

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

【0061】

R^{3 2}及びR^{3 3}としては、好ましくは、ヒドロカルビル基であり、より好ましくは、アルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基である。

【0062】

50

式 (I I I) で表されるカルボン酸アミド化合物としては、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド化合物；

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

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

4-ピリジルアミド、N, N-ジメチル-4-ピリジルアミド等のピリジルアミド化合物；

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

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

N, N-ジメチルメタクリルアミド、N, N-ジエチルメタクリルアミドなどのメタクリルアミド化合物；

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

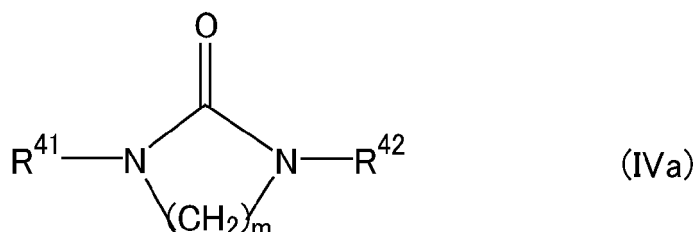
N, N, N', N'-テトラメチルフタルアミド、N, N, N', N'-テトラエチルフタルアミドなどのフタルアミド化合物；

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

【 0 0 6 3 】

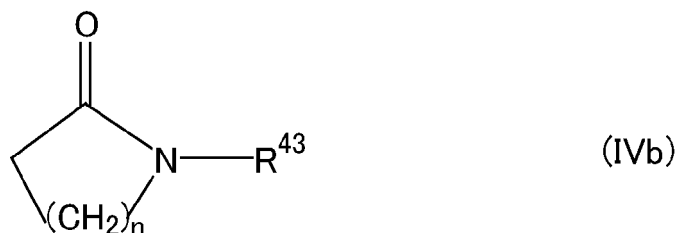
また、式 (I I a) で表される基を有する環状化合物としては、下式 (I V a) 又は下式 (I V b) で表される化合物をあげることができる。

【 化 2 0 】



[式中、mは0～10の整数を表し、R⁴¹及びR⁴²は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～20のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～20の置換ヒドロカルビル基を表す。]

【 化 2 1 】



[式中、nは0～10の整数を表し、R⁴³は、炭素原子数が1～20のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～20の置換ヒドロカルビル基を表す。]

【 0 0 6 4 】

式 (I V a) 及び式 (I V b) の R⁴¹、R⁴² 及び R⁴³ は、それぞれ独立に、炭素原

子数が1～20のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～20の置換ヒドロカルビル基を表す。

【0065】

R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基をあげることができる。

【0066】

R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などのアルコキシアリール基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基、 $tert$ -ブチルジメチルシリロキシメチル基、トリメトキシシリルプロピル基などをあげることができる。

10

【0067】

式(IVa)の R^{41} 及び R^{42} としては、好ましくはヒドロカルビル基であり、より好ましくはアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。

20

【0068】

式(IVb)の R^{43} としては、好ましくはヒドロカルビル基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基であり、更に好ましくはメチル基、フェニル基である。

【0069】

式(IVa)及び式(IVb)の m 及び n は、それぞれ0～10の整数を表す。低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く高める観点から、好ましくは2以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは7以下である。

【0070】

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

30

【0071】

式(IVb)で表される化合物としては、 N -メチル- β -プロピオラクタム、 N -($tert$ -ブチル)- β -プロピオラクタム、 N -フェニル- β -プロピオラクタム等の β -プロピオラクタム化合物；

40

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

1-($tert$ -ブチル)-2-ピペリドン、1-フェニル-2-ピペリドン、1-(p -メチ

50

ルフェニル) - 2 - ピペリドン、1 - (p - メトキシフェニル) - 2 - ピペリドン、1 - ナフチル - 2 - ピペリドン等の 2 - ピペリドン化合物；

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

N - フェニル - ω - ラウリロラクタム等の ω - ラウリロラクタム化合物をあげることができる。

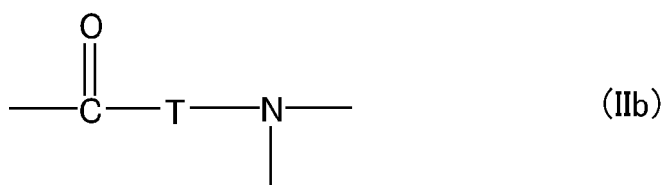
【0072】

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

【0073】

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

【化 2 2】



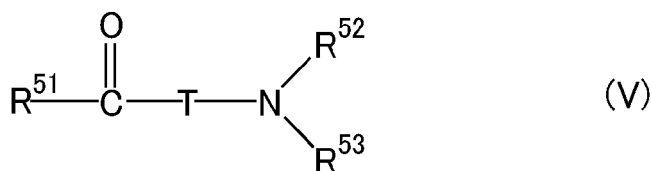
[式中、T は、炭素原子数が 1 ~ 20 のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が 1 ~ 20 の置換ヒドロカルビレン基を表す。]

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

【0074】

式 (I I b) で表される基を有する化合物としては、下式 (V) で表される化合物をあげることができる。

【化 2 3】



[式中、R⁵¹ は、水素原子、炭素原子数が 1 ~ 10 のヒドロカルビル基、炭素原子数が 1 ~ 10 の置換ヒドロカルビル基、又は、窒素原子及び／若しくは酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基を表し、R⁵² 及び R⁵³ は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有していてもよい炭素原子数が 1 ~ 10 の基を表し、R⁵² 及び R⁵³ は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、R⁵² 及び R⁵³ は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよく、T は、炭素原子数が 1 ~ 20 のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が 1 ~ 20 の置換ヒドロカルビレン基を表す。]

【0075】

R⁵¹ のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラ

ルキル基をあげることができる。

【0076】

R^{5 1}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基及び酸素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

【0077】

R^{5 1}の窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基とは、窒素原子及び／又は酸素原子を環内に含む複素環式化合物残基を表し、該基としては、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-フリル基などをあげることができる。

【0078】

R^{5 1}としては、好ましくは、水素原子、炭素原子数が1~10のヒドロカルビル基、炭素原子数が1~10の置換ヒドロカルビル基である。炭素原子数が1~10のヒドロカルビル基としては、好ましくは、炭素原子数が1~4のアルキル基及びフェニル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、フェニル基である。また、炭素原子数が1~10の置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、窒素原子を有する基を置換基として有するアリール基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノフェニル基、4-モルホリノフェニル基である。

【0079】

式(V)のR^{5 2}及びR^{5 3}としては、炭素原子数が1~10のヒドロカルビル基、炭素原子数が1~10の置換ヒドロカルビル基などをあげることができる。

【0080】

R^{5 2}及びR^{5 3}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基をあげることができる。

【0081】

R^{5 2}及びR^{5 3}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基及び酸素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

【0082】

R^{5 2}及びR^{5 3}が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が2~20の2価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基；-CH₂CH₂-NH-CH₂-で表される基、-CH₂CH₂-N=CH-で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

【0083】

R^{5 2}及びR^{5 3}の窒素に二重結合で結合する同一の基としては、窒素原子及び酸素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が2~12の2価の基があげられる。例えば、エチリデン基、1-メチルプロピリデン基、1,3-ジメチルブチリデン基、1-メチルエチリデン基、4-N, N-ジメチルアミノベンジリデン基などをあげることができる。

【0084】

R^{5 2} 及び R^{5 3} としては、好ましくは、ヒドロカルビル基であり、より好ましくは、アルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が 1～4 のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基である。

【0085】

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

【0086】

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

【0087】

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

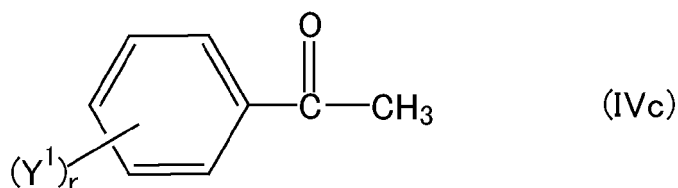
【0088】

式 (V) で表される化合物としては、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、3, 5-ビス(ジヘキシルアミノ)-ベンズアルデヒド等のジアルキルアミノ置換ベンズアルデヒド化合物；4-ジメチルアミノアセトフェノン、4-ジエチルアミノアセトフェノン等のジアルキルアミノ置換アセトフェノン化合物；4-モルホリノアセトフェノン、4'-イミダゾール-1-イル-アセトフェノン、4-ピラゾリルアセトフェノン等のヘテロ環基置換アセトフェノン化合物；4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)-ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジエチルアミノベンゾフェノン、3-ジメチルアミノベンゾフェノン、3-ジエチルアミノベンゾフェノン等のジアルキルアミノ置換ベンゾフェノン化合物；4-モルホリノベンゾフェノン、4'-(イミダゾール-1-イル)-ベンゾフェノン、4-ピラゾリルベンゾフェノン等のヘテロ環基置換ベンゾフェノン化合物をあげることができる。

【0089】

式 (V) で表される化合物としては、好ましくは、置換アセトフェノン化合物、置換ベンゾフェノン化合物であり、下式 (IVc) 又は下式 (IVd) で表される化合物をあげることができる。

【化 2 4】



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

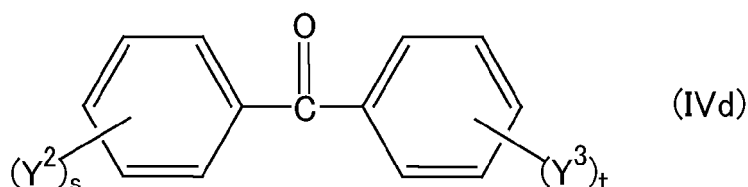
10

20

30

40

【化 25】



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

10

【0090】

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

【0091】

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

20

【0092】

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

30

【0093】

上記共役ジエン系重合体は、耐摩耗性の観点から、芳香族ビニルに基づく構成単位(芳香族ビニル単位)を有していることが好ましく、芳香族ビニル単位の含有量としては、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位との総量を 100 質量%として、好ましくは 10 質量%以上(共役ジエン単位の含有量は 90 質量%以下)であり、より好ましくは 15 質量%以上(共役ジエン単位の含有量は 85 質量%以下)である。また、低燃費性の観点から、芳香族ビニル単位の含有量は、好ましくは 50 質量%以下(共役ジエン単位の含有量は 50 質量%以上)であり、より好ましくは 45 質量%以下(共役ジエン単位の含有量は 55 質量%以上)である。

40

【0094】

上記共役ジエン系重合体のビニル結合量は、共役ジエン単位の含有量を 100 モル%として、低燃費性の観点から、好ましくは 80 モル%以下であり、より好ましくは 70 モル%以下である。また、ウェットグリップ性能の観点から、好ましくは 10 モル%以上であり、より好ましくは 15 モル%以上であり、更に好ましくは 20 モル%以上であり、特に好ましくは 40 モル%以上である。該ビニル結合量は、赤外分光分析法により、ビニル基の

50

吸収ピークである 910 cm^{-1} 付近の吸収強度より求められる。

【0095】

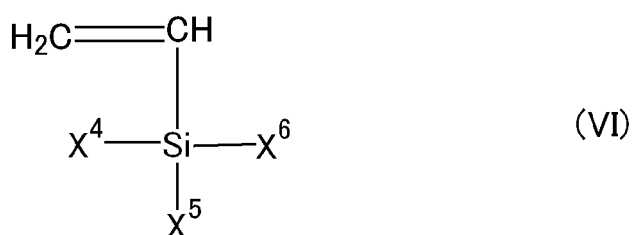
上記共役ジエン系重合体の分子量分布は、低燃費性の観点から、好ましくは1～5であり、より好ましくは1～2である。分子量分布は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）法により、数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）を測定し、 M_w を M_n で除すことにより求められる。

【0096】

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

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

【化26】



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

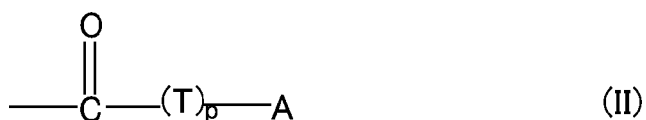
【化27】



〔式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～6のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～6の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、 R^3 及び R^4 は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。〕

（工程B）：工程Aで得られた重合体と下式（II）で表される基を有する化合物とを反応させる工程。

【化28】



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

【0097】

（工程A）で用いられるアルカリ金属触媒としては、アルカリ金属、有機アルカリ金属化合物、アルカリ金属と極性化合物との錯体、アルカリ金属を有するオリゴマーなどをあげることができる。該アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどをあげることができる。該有機アルカリ金属化合物としては、エチルリチウム、 n -プロピルリチウム、 i so-プロピルリチウム、 n -ブチルリチウム、 sec -ブチルリチウム、 $tert$ -オクチルリチウム、 n -デシルリチウム、フェニルリチウム、

2-ナフチルリチウム、2-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、4-シクロペンチルリチウム、ジメチルアミノプロピルリチウム、ジエチルアミノプロピルリチウム、t-ブチルジメチルシリロキシプロピルリチウム、N-モルホリノプロピルリチウム、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、1,4-ジリチオ-2-ブテン、ナトリウムナフタレニド、ナトリウムピフェニリド、カリウムナフタレニドなどをあげることができる。また、アルカリ金属と極性化合物との錯体としては、カリウム-テトラヒドロフラン錯体、カリウム-ジエトキシエタン錯体などをあげることができ、アルカリ金属を有するオリゴマーとしては、 α -メチルスチレンテトラマーのナトリウム塩をあげることができる。これらの中でも、有機リチウム化合物又は有機ナトリウム化合物が好ましく、炭素原子数が2~20の有機リチウム化合物又は有機ナトリウム化合物がより好ましい。

10

【0098】

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

20

【0099】

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

30

【0100】

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

【0101】

式(VIa)の R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、炭素原子数が1~6のヒドロカルビル基、炭素原子数が1~6の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、 R^3 及び R^4 は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。

【0102】

R^3 及び R^4 の炭素原子数が1~6のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などをあげることができる。

40

【0103】

R^3 及び R^4 の炭素原子数が1~6の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有す

50

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

【0104】

R³ 及び R⁴ の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基などをあげることができる。

【0105】

R³ 及び R⁴ が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1～12の2価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基； $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

10

【0106】

R³ 及び R⁴ が結合した基としては、含窒素基が好ましく、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ で表される基がより好ましい。

【0107】

R³ 及び R⁴ のヒドロカルビル基としては、アルキル基が好ましく、炭素原子数が1～4のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基が更に好ましく、エチル基、*n*-ブチル基が特に好ましい。R³ 及び R⁴ の置換ヒドロカルビル基としては、アルコキシアルキル基が好ましく、炭素原子数が1～4のアルコキシアルキル基がより好ましい。R³ 及び R⁴ の置換シリル基としては、トリアルキルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基がより好ましい。

20

【0108】

R³ 及び R⁴ としては、好ましくは、アルキル基、アルコキシアルキル基、置換シリル基又は R³ 及び R⁴ が結合した含窒素基であり、より好ましくは、アルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、より更に好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基である。

【0109】

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

30

【0110】

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

【0111】

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

40

【0112】

式 (VI a) で表される基としては、経済性及び入手容易性から、好ましくは、非環状アミノ基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノ基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基で置換されたジアルキルアミノ基であり、より更に好ましくは、

50

ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ（*n*-プロピル）アミノ基、ジ（*n*-ブチル）アミノ基である。

【0113】

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

【0114】

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

10

【0115】

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

【0116】

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

20

【0117】

（工程A）で用いられる式（VI）で表されるビニル化合物としては、 $X^4 \sim X^6$ の1つが式（VIa）で表される非環状アミノ基であり、2つがヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基である化合物として、（ジアルキルアミノ）ジアルキルビニルシラン、{ジ（トリアルキルシリル）アミノ}ジアルキルビニルシラン、（ジアルキルアミノ）ジアルコキシアルキルビニルシランなどをあげることができる。

【0118】

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

30

40

ノ）ジエチルビニルシラン、（ジメチルアミノ）ジプロピルビニルシラン、（エチルメチルアミノ）ジプロピルビニルシラン、（ジエチルアミノ）ジプロピルビニルシラン、（エチル-*n*-プロピルアミノ）ジプロピルビニルシラン、（エチルイソプロピルアミノ）ジプロピルビニルシラン、（ジ（*n*-プロピル）アミノ）ジプロピルビニルシラン、（ジイソプロピルアミノ）ジプロピルビニルシラン、（*n*-ブチル-*n*-プロピルアミノ）ジプロピルビニルシラン、（ジ（*n*-ブチル）アミノ）ジプロピルビニルシラン、（ジメチルアミノ）ジブチルビニルシラン、（エチルメチルアミノ）ジブチルビニルシラン、（ジエチルアミノ）ジブチルビニルシラン、（エチル-*n*-プロピルアミノ）ジブチルビニルシラン、（エチルイソプロピルアミノ）ジブチルビニルシラン、（ジ（*n*-プロ

50

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

【0119】

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

【0120】

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

【0121】

X⁴~X⁶の2つが式(VI a)で表される非環状アミノ基であり、1つがヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基である化合物として、ビス(ジアルキルアミノ) アルキルビニルシラン、ビス{ジ(トリアルキルシリル) アミノ} アルキルビニルシラン、ビス(ジアルキルアミノ) アルコキシアルキルビニルシランなどをあげることができる。

【0122】

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

ビス(ジメチルアミノ) エチルビニルシラン、ビス(エチルメチルアミノ) エチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ) エチルビニルシラン、ビス(エチル-n-プロピルアミノ) エチルビニルシラン、ビス(エチルイソプロピルアミノ) エチルビニルシラン、ビス(ジ(n-プロピル) アミノ) エチルビニルシラン、ビス(ジイソプロピルアミノ) エチルビニルシラン、ビス(n-ブチル-n-プロピルアミノ) エチルビニルシラン、ビス(ジ(n-ブチル) アミノ) エチルビニルシラン、

ビス(ジメチルアミノ) プロピルビニルシラン、ビス(エチルメチルアミノ) プロピルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ) プロピルビニルシラン、ビス(エチル-n-プロピルアミノ) プロピルビニルシラン、ビス(エチルイソプロピルアミノ) プロピルビニルシラン、ビス(ジ(n-プロピル) アミノ) プロピルビニルシラン、ビス(ジイソプロピルアミノ) プロピルビニルシラン、ビス(n-ブチル-n-プロピルアミノ) プロピルビニルシラン、ビス(ジ(n-ブチル) アミノ) プロピルビニルシラン、

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

【0123】

ビス{ジ(トリアルキルシリル) アミノ} アルキルビニルシランとしては、ビス{ジ(トリメチルシリル) アミノ} メチルビニルシラン、ビス{ジ(t-ブチルジメチルシリル)

10

20

30

40

50

アミノ} メチルビニルシラン、ビス {ジ (トリメチルシリル) アミノ} エチルビニルシラン、ビス {ジ (トープチルジメチルシリル) アミノ} エチルビニルシランなどをあげることができる。

【0124】

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

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

10

【0125】

X⁴ ~ X⁶ の3つが式 (V I a) で表される非環状アミノ基である化合物として、トリ (ジアルキルアミノ) ビニルシランなどをあげることができる。

例えば、トリ (ジメチルアミノ) ビニルシラン、トリ (エチルメチルアミノ) ビニルシラン、トリ (ジエチルアミノ) ビニルシラン、トリ (エチルプロピルアミノ) ビニルシラン、トリ (ジプロピルアミノ) ビニルシラン、トリ (ブチルプロピルアミノ) ビニルシランなどをあげることができる。

【0126】

X⁴ ~ X⁶ の2つが式 (V I a) で表される環状アミノ基であり、1つがヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基である化合物として、ビス (モルホリノ) メチルビニルシラン、ビス (ピペリジノ) メチルビニルシラン、ビス (4, 5-ジヒドロイミダゾリル) メチルビニルシラン、ビス (ヘキサメチレンイミノ) メチルビニルシランなどをあげることができる。

20

【0127】

X⁴、X⁵ 及び X⁶ の2つが式 (V I a) で表される基である式 (V I) で表されるビニル化合物として、好ましくは、X⁴、X⁵ 及び X⁶ の2つが非環状アミノ基であるビニル化合物であり、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性の観点から、より好ましくは、ビス (ジアルキルアミノ) アルキルビニルシランであり、更に好ましくは、ビス (ジメチルアミノ) メチルビニルシラン、ビス (ジエチルアミノ) メチルビニルシラン、ビス (ジ (n-プロピル) アミノ) メチルビニルシラン、ビス (ジ (n-ブチル) アミノ) メチルビニルシランである。中でも、化合物の入手容易性の観点からは、ビス (ジエチルアミノ) メチルビニルシラン、ビス (ジ (n-ブチル) アミノ) メチルビニルシランが好ましい。

30

【0128】

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

40

【0129】

(工程 A) の重合は、共役ジエン単位のビニル結合量を調整する剤、共役ジエン系重合体鎖中での共役ジエン単位と共役ジエン以外の単量体に基づく構成単位の分布を調整する剤 (以下、総称して「調整剤」と記す。) などの存在下で行ってもよい。このような剤としては、エーテル化合物、第三級アミン、ホスフィン化合物などをあげることができる。該エーテル化合物としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサンなどの環状エーテル; ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの脂肪族モノエーテル

50

；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどの脂肪族ジエーテル；ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテルなどがあげられる。該第三級アミンとして、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン、N，N-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリンなどをあげることができる。また、該ホスフィン化合物として、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどをあげることができる。これらは単独で用いても、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0130】

（工程A）での重合温度は、通常25～100℃であり、好ましくは35～90℃である。より好ましくは50～80℃である。重合時間は、通常10分～5時間である。

【0131】

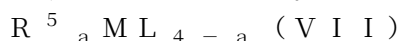
（工程B）において、工程Aで調製された重合体に接触させる式（I I）で表される基を有する化合物の量は、有機アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属1モルあたり、通常、0.1～3モルであり、好ましくは、0.5～2モルであり、より好ましくは、1～1.5モルである。

【0132】

（工程B）において、工程Aで調製された重合体と式（I I）で表される基を有する化合物とを接触させる温度は、通常25～100℃であり、好ましくは35～90℃である。より好ましくは50～80℃である。接触させる時間は、通常、60秒～5時間であり、好ましくは5分～1時間であり、より好ましくは15分～1時間である。

【0133】

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



（式中、 R^5 はアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基または芳香族残基を表し、Mはケイ素原子またはスズ原子を表し、Lはハロゲン原子またはヒドロカルビルオキシ基を表し、aは0～2の整数を表す。）

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

【0134】

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

【0135】

カップリング剤の添加量は、アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属1モル当たり、共役ジエン系重合体の加工性の観点から、好ましくは0.03モル以上であり、より好ましくは0.05モル以上である。また、低燃費性の観点から、好ましくは0.4モル以下であり、より好ましくは0.3モル以下である。

【0136】

共役ジエン系重合体は、公知の回収方法、例えば、（1）共役ジエン系重合体の炭化水素溶液に凝固剤を添加する方法、（2）共役ジエン系重合体の炭化水素溶液にスチームを添加する方法によって、共役ジエン系重合体の炭化水素溶液から回収することができる。回

10

20

30

40

50

収した共役ジエン系重合体は、バンドドライヤーや押出型ドライヤーなどの公知の乾燥機で乾燥してもよい。

【0137】

また、上記共役ジエン系重合体の製造方法においては、加水分解などにより、重合体の式(Ia)で表される基を水酸基に置換させる処理を行うことが好ましい。該処理は、重合体単独の状態で行ってもよく、後述のような組成物の状態で行ってもよい。加水分解する方法としては、例えば、スチームストリッピングによる方法等の公知の方法が挙げられる。上記処理により、式(I)の $X^1 \sim X^3$ を水酸基とすることができ、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をよりバランスよく向上できる。

【0138】

上記共役ジエン系重合体は、ゴム成分として本発明のゴム組成物に用いることができ、他のゴム成分や添加剤などと併用することが好ましい。

【0139】

他のゴム成分としては、従来のスチレンーブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム(BR)、ブタジエンーイソプレン共重合体ゴム、ブチルゴムなどをあげることができる。また、天然ゴム(NR)、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーオクテン共重合体などもあげることができる。これらのゴム成分は、2種以上組み合わせて用いてもよい。中でも、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く改善できるという点から、NR及び／又はBRを使用することが好ましく、NR及びBRの両成分を使用することがより好ましい。

【0140】

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

【0141】

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

【0142】

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

【0143】

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

【0144】

ゴム成分100質量%中のBRの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上である。5質量%未満であると、耐摩耗性が低下する傾向がある。上記BRの含有量は、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。60質量%を超えると、ウェットグリップ性能が低下する傾向がある。

【0145】

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

【0146】

本発明のゴム組成物は補強剤としてシリカを配合することを特徴とする。シリカの配合量（含有量）は、ゴム成分 100 質量部に対して、5～150 質量部が好ましく、10～100 質量部がより好ましい。シリカの配合量が 5 質量部未満であると耐摩耗性が十分でない傾向があり、一方、シリカの配合量が 150 質量部をこえると、加工性が悪化する傾向がある。シリカは単独で用いてもよく、2 種以上組み合わせ用いてもよい。

10

【0147】

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

【0148】

また、シリカの窒素吸着比表面積（ $N_2 SA$ ）は $40 \sim 400 m^2 / g$ であることが好ましく、特に $60 \sim 360 m^2 / g$ であることが好ましい。窒素吸着比表面積が $40 m^2 / g$ 未満のシリカでは補強効果が小さく耐摩耗性が低下する傾向があり、 $400 m^2 / g$ を超えるシリカでは分散性が悪く、ヒステリシスロスが増大し低燃費性が低下する傾向がある。

20

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

【0149】

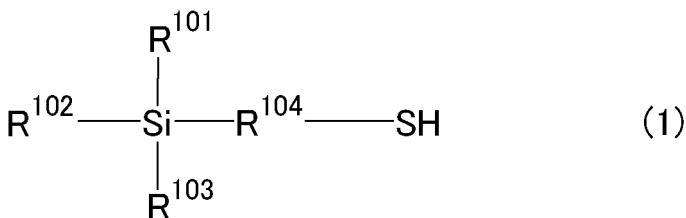
本発明では、メルカプト基を有するシランカップリング剤（メルカプト系シランカップリング剤）が使用される。本発明の効果が良好に得られるという点から、メルカプト系シランカップリング剤としては、下式（1）で表される化合物、及び／又は下式（2）で示される結合単位 A と下式（3）で示される結合単位 B との合計量に対して、結合単位 B を 1～70 モル%の割合で共重合した化合物を好適に使用できる。

30

【0150】

下式（1）で表されるシランカップリング剤を配合することにより、ウェットグリップ性能及び転がり抵抗特性（低燃費性）をより向上できる。

【化 29】



40

【0151】

上記式（1）の R^{101} は $-O-(R^{111}-O)_z-R^{112}$ （ z 個の R^{111} は、同一又は異なって、分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 の 2 価の炭化水素基を表す。 R^{112} は、分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルケニル基、炭素数 6～30 のアリール基又は炭素数 7～30 のアラールキル基を表す。 z は 1～30 の整数を表す。）で表される基を表す。

【0152】

上記 R^{111} は、同一又は異なって、分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30（好ましくは炭素数 1～15、より好ましくは炭素数 1～3）の 2 価の炭化水素基を表す。

該炭化水素基としては、例えば、分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 のアルキレン基、

50

分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルケニレン基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルキニレン基、炭素数 6～30 のアリーレン基等が挙げられる。なかでも、上記アルキレン基が好ましい。

【0153】

R^{111} の分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30（好ましくは炭素数 1～15、より好ましくは炭素数 1～3）のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基等が挙げられる。

10

【0154】

R^{111} の分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30（好ましくは炭素数 2～15、より好ましくは炭素数 2～3）のアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、1-プロペニレン基、2-プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、1-ペンテニレン基、2-ペンテニレン基、1-ヘキセニレン基、2-ヘキセニレン基、1-オクテニレン基等が挙げられる。

【0155】

R^{111} の分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30（好ましくは炭素数 2～15、より好ましくは炭素数 2～3）のアルキニレン基としては、例えば、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ペンチニレン基、ヘキシニレン基、ヘプチニレン基、オクチニレン基、ノニニレン基、デシニレン基、ウンデシニレン基、ドデシニレン基等が挙げられる。

20

【0156】

R^{111} の炭素数 6～30（好ましくは炭素数 6～15）のアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

【0157】

上記 z は 1～30（好ましくは 2～20、より好ましくは 3～7、更に好ましくは 5～6）の整数を表す。

【0158】

上記 R^{112} は、分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルケニル基、炭素数 6～30 のアリール基又は炭素数 7～30 のアラルキル基を表す。なかでも、分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 のアルキル基が好ましい。

30

【0159】

R^{112} の分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30（好ましくは炭素数 3～25、より好ましくは炭素数 10～15）のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 i so-ブチル基、 s ec-ブチル基、 t er-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。

【0160】

R^{112} の分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30（好ましくは炭素数 3～25、より好ましくは炭素数 10～15）のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、1-オクテニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、オクタデセニル基等が挙げられる。

40

【0161】

R^{112} の炭素数 6～30（好ましくは炭素数 10～20）のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基等が挙げられる。

【0162】

50

R^{112} の炭素数 7～30（好ましくは炭素数 10～20）のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0163】

上記式 (1) の R^{101} の具体例としては、例えば、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{11}H_{23}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{12}H_{25}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{13}H_{27}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{14}H_{29}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{15}H_{31}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_3-C_{13}H_{27}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_4-C_{13}H_{27}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_6-C_{13}H_{27}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_7-C_{13}H_{27}$ 等が挙げられる。なかでも、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{11}H_{23}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{13}H_{27}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{15}H_{31}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_6-C_{13}H_{27}$ が好ましい。

10

【0164】

R^{102} 及び R^{103} は、同一若しくは異なっており、 R^{101} と同一の基（すなわち、 $-O-(R^{111}-O)_z-R^{112}$ で表される基）、分岐若しくは非分岐の炭素数 1～12 のアルキル基又は $-O-R^{113}$ （ R^{113} は水素原子、分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 のアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルケニル基、炭素数 6～30 のアリール基又は炭素数 7～30 のアラルキル基を表す。）で表される基を表す。なかでも、化学的安定性という理由から、 R^{101} と同一の基、 $-O-R^{113}$ （ R^{113} が分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 のアルキル基の場合）で表される基が好ましい。

20

【0165】

R^{102} 及び R^{103} の分岐若しくは非分岐の炭素数 1～12 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基等が挙げられる。

【0166】

R^{113} の分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30（好ましくは炭素数 1～10、より好ましくは炭素数 1～3）のアルキル基としては、例えば、上記 R^{112} の分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 のアルキル基と同様の基を挙げることができる。

【0167】

R^{113} の分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30（好ましくは炭素数 2～10、より好ましくは炭素数 2～5）のアルケニル基としては、例えば、上記 R^{112} の分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルケニル基と同様の基を挙げることができる。

30

【0168】

R^{113} の炭素数 6～30（好ましくは炭素数 6～12）のアリール基としては、例えば、上記 R^{112} の炭素数 6～30 のアリール基と同様の基を挙げることができる。

【0169】

R^{113} の炭素数 7～30（好ましくは 7～13）のアラルキル基としては、例えば、上記 R^{112} の炭素数 7～30 のアラルキル基と同様の基を挙げることができる。

【0170】

上記式 (1) の R^{102} 及び R^{103} の具体例としては、例えば、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{11}H_{23}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{12}H_{25}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{13}H_{27}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{14}H_{29}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{15}H_{31}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_3-C_{13}H_{27}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_4-C_{13}H_{27}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_6-C_{13}H_{27}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_7-C_{13}H_{27}$ 、 C_2H_5-O- 、 CH_3-O- 、 C_3H_7-O- 等が挙げられる。なかでも、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{11}H_{23}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{13}H_{27}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_5-C_{15}H_{31}$ 、 $-O-(C_2H_4-O)_6-C_{13}H_{27}$ 、 C_2H_5-O- が好ましい。

40

【0171】

R^{104} の分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30（好ましくは炭素数 1～10、より好ま

50

しくは炭素数 1～5) のアルキレン基としては、例えば、上記 R^{111} の分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 のアルキレン基と同様の基を挙げることができる。

【0172】

上記式 (1) で表されるシランカップリング剤としては、例えば、エボニックデグッサ社製の Si 363 等を使用することができる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

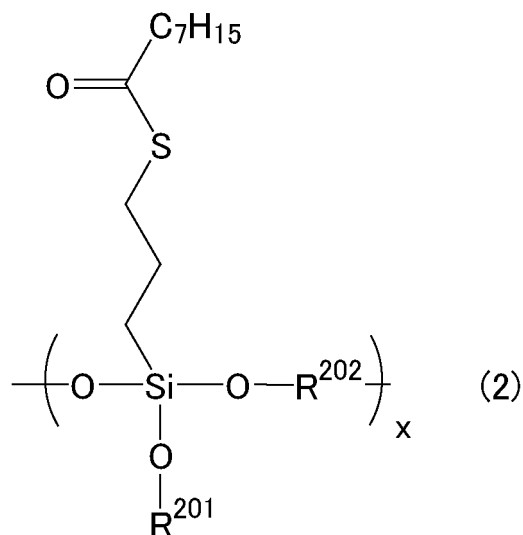
【0173】

下式 (2) で示される結合単位 A と下式 (3) で示される結合単位 B との合計量に対して、結合単位 B を 1～70 モル% の割合で共重合したシランカップリング剤は、結合単位 A と結合単位 B のモル比が上記条件を満たすため、ビスー (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィドなどのポリスルフィドシランに比べ、加工中の粘度上昇が抑制される。これは結合単位 A のスルフィド部分が C-S-C 結合であるため、テトラスルフィドやジスルフィドに比べ熱的に安定であることから、ムーニー粘度の上昇が少ないためと考えられる。

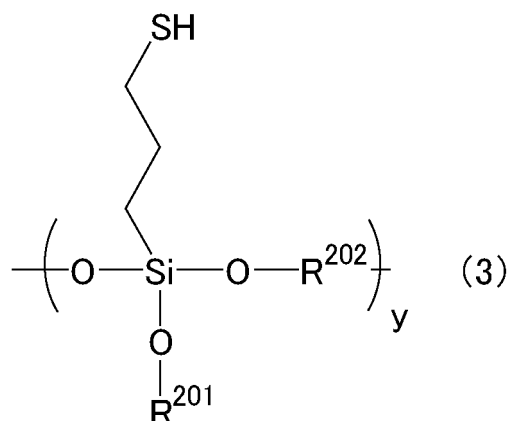
【0174】

また、結合単位 A と結合単位 B のモル比が上記条件を満たすため、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプトシランに比べ、スコーチ時間の短縮が抑制される。この理由は、結合単位 B はメルカプトシランの構造を持っているが、結合単位 A の $-C_7H_{15}$ 部分が結合単位 B の $-SH$ 基を覆うことにより、ポリマーと反応しにくくなるためであると考えられる。従って、加硫促進剤を増量したり、スコーチしやすい SBR を配合した場合であっても、良好な加工性が得られる。

【化 30】



【化 31】



〔式中、 x 、 y はそれぞれ 1 以上の整数である。 R^{201} は水素、ハロゲン、分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 のアルキル基若しくはアルキレン基、分岐若しくは非分岐の炭

素数 2～30 のアルケニル基若しくはアルケニレン基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルキニル基若しくはアルキニレン基、又は該アルキル基若しくは該アルケニル基の末端の水素が水酸基若しくはカルボキシル基で置換されたものを示す。R²⁰² は水素、分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 のアルキレン基若しくはアルキル基、分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルケニレン基若しくはアルケニル基、又は分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルキニレン基若しくはアルキニル基を示す。R²⁰¹ と R²⁰² とで環構造を形成してもよい。]

【0175】

R²⁰¹ のハロゲンとしては、塩素、臭素、フッ素などが挙げられる。

【0176】

R²⁰¹、R²⁰² の分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、s e c-ブチル基、t e r t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。該アルキル基の炭素数は、好ましくは 1～12 である。

【0177】

R²⁰¹、R²⁰² の分岐若しくは非分岐の炭素数 1～30 のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基等が挙げられる。該アルキレン基の炭素数は、好ましくは 1～12 である。

【0178】

R²⁰¹、R²⁰² の分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、1-オクテニル基等が挙げられる。該アルケニル基の炭素数は、好ましくは 2～12 である。

【0179】

R²⁰¹、R²⁰² の分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルケニレン基としては、ビニレン基、1-プロペニレン基、2-プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、1-ペンテニレン基、2-ペンテニレン基、1-ヘキセニレン基、2-ヘキセニレン基、1-オクテニレン基等が挙げられる。該アルケニレン基の炭素数は、好ましくは 2～12 である。

【0180】

R²⁰¹、R²⁰² の分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルキニル基としては、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、ノニニル基、デシニル基、ウンデシニル基、ドデシニル基等が挙げられる。該アルキニル基の炭素数は、好ましくは 2～12 である。

【0181】

R²⁰¹、R²⁰² の分岐若しくは非分岐の炭素数 2～30 のアルキニレン基としては、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ペンチニレン基、ヘキシニレン基、ヘプチニレン基、オクチニレン基、ノニニレン基、デシニレン基、ウンデシニレン基、ドデシニレン基等が挙げられる。該アルキニレン基の炭素数は、好ましくは 2～12 である。

【0182】

上記構造のシランカップリング剤において、結合単位 A の繰返し数 (x) と結合単位 B の繰返し数 (y) の合計の繰返し数 (x+y) は、3～300 の範囲が好ましい。この範囲内であると、結合単位 B のメルカプトシランを、結合単位 A の -C₇H₁₅ が覆うため、スコータタイムが短くなることを抑制できるとともに、シリカやゴム成分との良好な反応性を確保することができる。

【0183】

上記構造のシランカップリング剤としては、例えば、Momentive 社製の N X T-

10

20

30

40

50

Z 3 0、N X T-Z 4 5、N X T-Z 6 0等を使用することができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0184】

メルカプト系シランカップリング剤の配合量は、前記シリカ100質量部に対して、1質量部以上であることが好ましく、2質量部以上であることがより好ましい。メルカプト系シランカップリング剤の配合量が1質量部未満では、未加硫ゴム組成物の粘度が高く加工性が悪くなる傾向がある。また、メルカプト系シランカップリング剤の配合量は、シリカ100質量部に対して、20質量部以下であることが好ましく、15質量部以下であることがより好ましい。メルカプト系シランカップリング剤の配合量が20質量部をこえると、コストの増加に見合った効果が得られない傾向がある。

10

【0185】

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

【0186】

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

20

【0187】

カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ $N_2 SA$ ）は、通常、 $5 \sim 200 m^2 / g$ であり、下限は $50 m^2 / g$ 、上限は $150 m^2 / g$ であることが好ましい。また、カーボンブラックのジブチルフタレート（DBP）吸収量は、通常、 $5 \sim 300 ml / 100 g$ であり、下限は $80 ml / 100 g$ 、上限は $180 ml / 100 g$ であることが好ましい。カーボンブラックの $N_2 SA$ やDBP吸収量が上記範囲の下限未満では、補強効果が小さく耐摩耗性が低下する傾向があり、上記範囲の上限を超えると、分散性が悪く、ヒステリシスロスが増大し低燃費性が低下する傾向がある。該窒素吸着比表面積は、ASTMD 4820-93に従って測定され、該DBP吸収量は、ASTMD 2414-93に従って測定される。市販品としては、東海カーボン社製商品名シースト6、シースト7HM、シーストKH、エボニックデグッサ社製商品名CK3、Special Black 4A等を用いることができる。

30

【0188】

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

40

【0189】

上記加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルファイド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド等のチアゾール系加

50

硫促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等のチウラム系加硫促進剤；N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-ト-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤をあげることができ、その使用量は、ゴム成分100質量部に対して0.1～5質量部が好ましく、さらに好ましくは0.2～3質量部である。

【0190】

10

上記共役ジエン系重合体に、他のゴム成分や添加剤などを配合してゴム組成物を製造する方法としては、公知の方法、例えば、各成分をロールやバンバリーのような公知の混合機で混練する方法を用いることができる。

【0191】

混練条件としては、加硫剤及び加硫促進剤以外の添加剤を配合する場合、混練温度は、通常50～200℃であり、好ましくは80～190℃であり、混練時間は、通常30秒～30分であり、好ましくは1分～30分である。加硫剤、加硫促進剤を配合する場合、混練温度は、通常100℃以下であり、好ましくは室温～80℃である。また、加硫剤、加硫促進剤を配合した組成物は、通常、プレス加硫などの加硫処理を行って用いられる。加硫温度としては、通常120～200℃、好ましくは140～180℃である。

20

【0192】

本発明のゴム組成物は、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性のバランスに優れており、これらの性能の顕著な改善効果を得ることができる。

【0193】

本発明のゴム組成物は、タイヤの各部材に好適に用いることができ、特にトレッドに好適に用いることができる。

【0194】

本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて各種添加剤を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤのトレッドの形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧して、本発明の空気入りタイヤを製造できる。

30

【0195】

本発明の空気入りタイヤは、乗用車用タイヤ、トラック・バス用タイヤ（重荷重用タイヤ）として好適に用いることができる。

【実施例】

【0196】

以下、実施例によって本発明を説明する。

物性評価は次の方法で行った。なお、以下の評価においては、実施例1～4及び比較例2～4は比較例1を基準比較例とし、実施例5～16及び比較例6～22は比較例5を基準比較例とした。

40

【0197】

1. ビニル結合量（単位：モル％）

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

【0198】

2. スチレン単位の含量（単位：質量％）

JIS K6383（1995）に従って、屈折率から重合体のスチレン単位の含量を求めた。

【0199】

50

3. 分子量分布 (M_w/M_n)

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

- (1) 装置：東ソー社製 HLC-8020
- (2) 分離カラム：東ソー社製 GMH-XL (2 本直列)
- (3) 測定温度：40℃
- (4) キャリア：テトラヒドロフラン
- (5) 流量：0.6 mL/分
- (6) 注入量：5 μ L
- (7) 検出器：示差屈折
- (8) 分子量標準：標準ポリスチレン

【0200】

4. $\tan \delta$

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

【0201】

5. 転がり抵抗

転がり抵抗試験機を用い、試験用タイヤを、リム (15×6 JJ)、内圧 (230 kPa)、荷重 (3.43 kN)、速度 (80 km/h) で走行させたときの転がり抵抗を測定し、基準比較例を 100 とした時の指数で表示した。指数は大きい方が良好 (低燃費性) である。

【0202】

6. ウェットグリップ性能

各試験用タイヤを車両 (国産 FF2000 cc) の全輪に装着して、湿潤アスファルト路面にて初速度 100 km/h からの制動距離を求めた。結果は指数で表し、数字が大きいほどウェットスキッド性能 (ウェットグリップ性能) が良好である。指数は次の式で求めた。

ウェットスキッド性能 = (基準比較例の制動距離) / (各実施例又は各比較例の制動距離) × 100

【0203】

7. LAT 摩耗試験

LAT 試験機 (Laboratory Abrasion and Skid Tester) を用い、荷重 50 N、速度 20 km/h、スリップアングル 5° の条件にて、各加硫ゴム組成物の容積損失量を測定した。表 2 ~ 4 の数値 (耐摩耗性指数) は、基準比較例の容積損失量を 100 としたときの相対値である。当該数値が大きいほど耐摩耗性に優れている。

【0204】

製造例 1 (重合体 1 の合成)

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

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

10

20

30

40

50

1, 3-ブタジエンの供給量は821 g、スチレンの供給量は259 gであった。
次に、得られた重合体溶液を130 rpmの撹拌速度で撹拌し、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン11.0 mmolを添加し、15分間撹拌した。重合体溶液にメタノール0.54 mlを含むヘキサン溶液20 mlを加えて、更に重合体溶液を5分間撹拌した。

【0205】

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学(株)製、商品名:スミライザーGM)1.8 g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D)0.9 gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体1を回収した。重合体1の評価結果を表1に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式(I)で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり0.006 mmol/g重合体であった。

10

【0206】

製造例2(重合体2の合成)

内容積20リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン(比重0.68 g/cm³)10.2 kg、1, 3-ブタジエン547 g、スチレン173 g、テトラヒドロフラン6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル5.0 mlを重合反応器内に投入した。次に、n-ブチルリチウム12.9 mmolをn-ヘキサン溶液として投入し、1, 3-ブタジエンとスチレンの共重合を0.83時間行った。重合中、撹拌速度を130 rpm、重合反応器内温度を65℃とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給した。

20

該0.83時間の重合後、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン11.0 mmolをシクロヘキサン溶液として、撹拌速度を130 rpm、重合反応器内温度を65℃の条件下で、重合反応器内に投入した。

次に、重合反応器内に連続的に単量体を供給し、1, 3-ブタジエンとスチレンの共重合を1.67時間行った。全重合での1, 3-ブタジエンの供給量は821 g、スチレンの供給量は259 gであった。

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

30

【0207】

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学(株)製、商品名:スミライザーGM)1.8 g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D)0.9 gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体2を回収した。重合体2の評価結果を表1に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式(I)で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり0.006 mmol/g重合体であった。

40

【0208】

製造例3(重合体3の合成)

内容積20リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン(比重0.68 g/cm³)10.2 kg、1, 3-ブタジエン547 g、スチレン173 g、テトラヒドロフラン6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル5.0 mlを重合反応器内に投入した。次に、n-ブチルリチウム13.7 mmolをn-ヘキサン溶液として投入し、1, 3-ブタジエンとスチレンの共重合を1時間行った。重合中、撹拌速度を130 rpm、重合反応器内温度を65℃とし、単量体を重合反応器内に

50

連続的に供給した。

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

次に、重合反応器内に連続的に単量体を供給し、1, 3-ブタジエンとスチレンの共重合を0.5時間行った。重合中、攪拌速度を130 rpm、重合反応器内温度を65℃とした。該0.5時間の重合後、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン11.0 mmolをシクロヘキサン溶液として、攪拌速度を130 rpm、重合反応器内温度を65℃の条件下で、重合反応器内に投入した。次に、重合反応器内に連続的に単量体を供給し、1, 3-ブタジエンとスチレンの共重合を0.5時間行った。重合中、攪拌速度を130 rpm、重合反応器内温度を65℃とした。

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

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

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

【0209】

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（住友化学（株）製、商品名：スミライザーGM）1.8 g、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーTP-D）0.9 gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体3を回収した。重合体3の評価結果を表1に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（I）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり0.018 mmol/g重合体であった。

【0210】

製造例4（重合体4の合成）

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

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

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

【0211】

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（住友化学（株）製、商品名：スミライザーGM）1.8 g、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーTP-D）0.9 gを加え、次に、

スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体 4 を回収した。重合体 4 の評価結果を表 1 に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式 (I) で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり 0.006 mmol/g 重合体であった。

【0212】

製造例 5 (重合体 5 の合成)

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン (比重 0.68 g/cm³) 10.2 kg、1,3-ブタジエン 547 g、スチレン 173 g、テトラヒドロフラン 6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応器内に投入した。次に、n-ブチルリチウム 15.1 mmol を n-ヘキサン溶液として投入し、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を 1 時間行った。重合中、攪拌速度を 130 rpm、重合反応器内温度を 65℃とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給した。

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

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

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

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

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

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

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

【0213】

重合体溶液に 2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート (住友化学 (株) 製、商品名: スミライザー GM) 1.8 g、ペンタエリスリチルテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート) (住友化学 (株) 製、商品名: スミライザー TP-D) 0.9 g を加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体 5 を回収した。重合体 5 の評価結果を表 1 に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式 (I) で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり 0.018 mmol/g 重合体であった。

【0214】

製造例 6 (重合体 6 の合成)

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン (比重 0.68 g/cm³) 10.2 kg、1,3-ブタジエン 547 g、スチレン 173 g、テトラヒドロフラン 6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応器内に投入した。次に、ビス (ジエチルアミノ) メチルビニルシラン 1

10

20

30

40

50

1. 0 mmol 及び n-ブチルリチウム 13.4 mmol を、それぞれ、シクロヘキサン溶液及び n-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

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

次に、得られた重合体溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、N-メチル-ε-カプロラクタム 11.0 mmol を添加し、15 分間攪拌した。重合体溶液にメタノール 0.54 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合体溶液を 5 分間攪拌した。

【0215】

重合体溶液に 2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート (住友化学 (株) 製、商品名: スミライザー GM) 1.8 g、ペンタエリスリチルテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート) (住友化学 (株) 製、商品名: スミライザー TP-D) 0.9 g を加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体 6 を回収した。重合体 6 の評価結果を表 1 に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式 (I) で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり 0.006 mmol/g 重合体であった。

【0216】

製造例 7 (重合体 7 の合成)

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン (比重 0.68 g/cm³) 10.2 kg、1, 3-ブタジエン 547 g、スチレン 173 g、テトラヒドロフラン 6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応器内に投入した。次に、n-ブチルリチウム 13.7 mmol を n-ヘキサン溶液として投入し、1, 3-ブタジエンとスチレンの共重合を 1 時間行った。重合中、攪拌速度を 130 rpm、重合反応器内温度を 65℃ とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給した。

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

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

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

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

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

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

次に、得られた重合体溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、N-メチル-ε-カプロラクタム 11.0 mmol を添加し、15 分間攪拌した。重合体溶液にメタノール 0.54 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合体溶液を 5 分間攪拌した。

【0217】

重合体溶液に 2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5

10

20

30

40

50

ーメチルベンジル)ー4ーメチルフェニルアクリレート(住友化学(株)製、商品名:スミライザーGM)1.8g、ペンタエリスリチルテトラキス(3ーラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D)0.9gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体7を回収した。重合体7の評価結果を表1に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式(I)で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり0.018mmol/g重合体であった。

【0218】

製造例8(重合体8の合成)

内容積20リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン(比重0.68g/cm³)10.2kg、1,3ーブタジエン547g、スチレン173g、テトラヒドロフラン6.1ml、エチレングリコールジエチルエーテル5.0mlを重合反応器内に投入した。次に、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン8.26mmol及びnーブチルリチウム14.3mmolを、それぞれ、シクロヘキサン溶液及びnーヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

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

次に、得られた重合体溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、4,4'ービス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン11.8mmolを添加し、15分間攪拌した。重合体溶液にメタノール0.54mlを含むヘキサン溶液20mlを加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

【0219】

重合体溶液に2ーtertーブチルー6ー(3ーtertーブチルー2ーヒドロキシー5ーメチルベンジル)ー4ーメチルフェニルアクリレート(住友化学(株)製、商品名:スミライザーGM)1.8g、ペンタエリスリチルテトラキス(3ーラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D)0.9gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体8を回収した。重合体8の評価結果を表1に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式(I)で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり0.005mmol/g重合体であった。

【0220】

製造例9(重合体9の合成)

内容積20リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン(比重0.68g/cm³)10.2kg、1,3ーブタジエン547g、スチレン173g、テトラヒドロフラン6.1ml、エチレングリコールジエチルエーテル5.0mlを重合反応器内に投入した。次に、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン12.2mmol及びnーブチルリチウム15.1mmolを、それぞれ、シクロヘキサン溶液及びnーヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

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

次に、得られた重合体溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、4'ー(イミダゾールー1ーイル)ーアセトフェノン12.2mmolを添加し、15分間攪拌した。重合体溶液にメタノール0.54mlを含むヘキサン溶液20mlを加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

【0221】

重合体溶液に2ーtertーブチルー6ー(3ーtertーブチルー2ーヒドロキシー5ーメチルベンジル)ー4ーメチルフェニルアクリレート(住友化学(株)製、商品名:スミライザーGM)1.8g、ペンタエリスリチルテトラキス(3ーラウリルチオプロピオ

10

20

30

40

50

ネット) (住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D) 0.9 gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体9を回収した。重合体9の評価結果を表1に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式(I)で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり0.007 mmol/g重合体であった。

【0222】

製造例10 (重合体10の合成)

内容積5リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン(比重0.68 g/cm³) 2.55 kg、1,3-ブタジエン137 g、スチレン43 g、テトラヒドロフラン1.5 ml、エチレングリコールジエチルエーテル1.2 mlを重合反応器内に投入した。次に、n-ブチルリチウム3.6 mmolをn-ヘキサン溶液として投入し、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を2.5時間行った。重合中、攪拌速度を130 rpm、重合反応器内温度を65℃とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給した。1,3-ブタジエンの供給量は205 g、スチレンの供給量は65 gであった。

該2.5時間の重合後、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン2.8 mmolをシクロヘキサン溶液として、攪拌速度130 rpm、重合反応器内温度65℃の条件下で、重合反応器内に投入し30分間攪拌した。

次に、メタノール0.14 mlを含むヘキサン溶液20 mlを重合反応器内に投入し、重合体溶液を5分間攪拌した。

【0223】

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学(株)製、商品名:スミライザーGM) 1.8 g、ペンタエリスリチルトetraキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D) 0.9 gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体10を回収した。重合体10の評価結果を表1に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式(I)で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり0.006 mmol/g重合体であった。

【0224】

製造例11 (重合体11の合成)

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

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

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

【0225】

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学(株)製、商品名:スミライザーGM) 1.8 g、ペンタエリスリチルトetraキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D) 0.9 gを加え、次にスチームストリッピングによって重合体溶液から重合体11を回収した。重合体11の評価結果を表1に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式(I)で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり0.006 mmol

／g 重合体であった。

【0226】

製造例12（重合体12の合成）

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

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

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

【0227】

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（住友化学（株）製、商品名：スミライザーGM）1.8g、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーTP-D）0.9gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体12を回収した。重合体12の評価結果を表1に示す。なお、重合体12は合成時に式（VI）で表される化合物を使用しなかったため、式（I）で表される構成単位を含有していなかった。

【0228】

製造例13（重合体13の合成）

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

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

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

【0229】

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（住友化学（株）製、商品名：スミライザーGM）1.8g、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーTP-D）0.9gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体13を回収した。重合体13の評価結果を表1に示す。なお、重合体13は合成時に式（VI）で表される化合物を使用しなかったため、式（I）で表される構成単位を含有していなかった。

【0230】

製造例14（重合体14の合成）

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

溶液及びn-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

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

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

【0231】

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学(株)製、商品名:スミライザーGM)1.8g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D)0.9gを加え、次に、重合体溶液を、常温、24時間で蒸発させ、更に55℃で12時間減圧乾燥し、重合体14を得た。重合体14の評価結果を表1に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式(I)で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり0.006mmol/g重合体であった。

【0232】

【表1】

	重合体													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
スチレン単位の含量(質量%)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	24	25
ビニル結含量(モル%)	60	60	59	60	59	59	59	59	60	59	60	59	58	62
分子量分布(Mw/Mn)	1.2	1.3	1.4	1.2	1.4	1.2	1.3	1.2	1.3	1.1	1.2	1.1	1.1	1.2

【0233】

以下に、実施例及び比較例で用いた各種薬品について説明する。

天然ゴム:RSS#3

ブタジエンゴム:宇部興産(株)製のウベボールBR150B

SBR:日本ゼオン製(株)のNS116R(スチレン単位の含量:20質量%、ビニル結含量:60モル%)

重合体1~14:上記製造例1~14

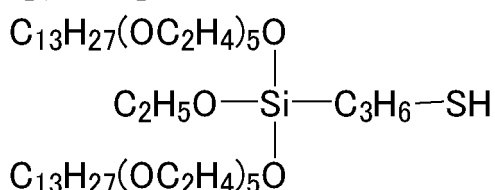
シリカ:エボニックデグッサ社製のウルトラシルVN3-G(N₂SA:175m²/g)

シランカップリング剤1:エボニックデグッサ社製のSi69(ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド)

シランカップリング剤2:Momentive社製のNXT-Z45(結合単位Aと結合単位Bとの共重合体(結合単位A:55モル%、結合単位B:45モル%))

シランカップリング剤3:エボニックデグッサ社製のSi363(下記式で表される化合物)

【化32】



カーボンブラック1:三菱化学(株)製のダイアブラックN339(N₂SA:96m²/g、DBP吸収量:124ml/100g)

カーボンブラック2:三菱化学(株)製のダイアブラックN220(N₂SA:114m

² / g、DBP吸収量：114 ml / 100 g)

オイル：(株) ジャパンエナジー製のX-140

老化防止剤：住友化学(株)製のアンチゲン3C

ステアリン酸：日油(株)製のビーズステアリン酸つばき

酸化亜鉛：三井金属鉱業(株)製の亜鉛華1号

ワックス：大内新興化学工業(株)製のサンノックN

硫黄：鶴見化学工業(株)製の粉末硫黄

加硫促進剤1：住友化学(株)製のソクシノールCZ

加硫促進剤2：住友化学(株)製のソクシノールD

【0234】

10

(実施例及び比較例)

表2～4に示す配合内容に従い、(株)神戸製鋼所製の1.7Lバンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の材料を150℃の条件下で5分間混練りし、混練り物を得た。次に、得られた混練り物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、オープンロールを用いて、80℃の条件下で5分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を170℃で20分間、0.5mm厚の金型でプレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。また、得られた未加硫ゴム組成物をトレッドの形状に成形し、タイヤ成型機上で他のタイヤ部材とともに貼り合わせて未加硫タイヤを形成し、170℃で12分間加硫し、試験用タイヤ(サイズ：195/65R15)を製造した。

【0235】

20

得られた加硫ゴム組成物及び試験用タイヤを使用して、上記試験方法により評価を行った。それぞれの試験結果を表2～4に示す。

【0236】

【表 2】

		比較例				実施例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
配合 (質量部)	天然ゴム	20	20	20	20	20	20	20	—
	ブタジエンゴム	20	20	20	20	20	20	20	20
	SBR	60	—	—	60	—	—	—	—
	重合体1	—	60	—	—	60	—	60	80
	重合体2	—	—	60	—	—	60	—	—
	シリカ	75	75	75	75	75	75	75	75
	シランカップリング剤1	6	6	6	—	—	—	—	—
	シランカップリング剤2	—	—	—	6	6	6	3	6
	カーボンブラック1	5	5	5	5	5	5	5	5
	オイル	20	20	20	20	20	20	20	20
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1
	硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
評価	tan δ (指数)	100	130	132	106	136	138	134	130
	転がり抵抗 (指数)	100	127	130	104	131	134	129	127
	ウェットグリップ性能 (指数)	100	126	128	106	132	134	130	140
	耐摩耗性 (指数)	100	119	121	110	129	131	124	119

【0 2 3 7】

10

20

30

【表 3】

		実施例											
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
配合（質量部）	天然ゴム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	—
	ブタジエンゴム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	—
	重合体1	60	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	60
	重合体2	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体3	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体4	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体5	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—
	重合体6	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—
	重合体7	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—
	重合体8	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—
	重合体9	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—
	重合体10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40
	重合体14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—
	シリカ	75	75	75	75	75	75	75	75	75	50	75	75
	シランカップリング剤1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	シランカップリング剤3	6	6	6	6	6	6	6	6	6	4	6	6
	カーボンブラック2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	オイル	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
評価	tan δ（指数）	130	132	135	126	129	127	128	120	122	134	127	130
	転がり抵抗（指数）	127	130	131	127	124	125	125	120	120	126	122	124
	ウェットグリップ性能（指数）	126	128	132	126	127	120	124	116	118	127	119	125
	耐摩耗性（指数）	120	121	125	120	122	117	120	117	120	115	114	119

【 0 2 3 8 】

【表 4】

	比較例																	
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
天然ゴム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ブタジエンゴム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
重合体1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-
重合体2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-
重合体3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-
重合体4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-
重合体5	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
重合体6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-
重合体7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-
重合体8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-
重合体9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-
重合体10	-	60	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
重合体11	-	-	60	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
重合体12	-	-	-	60	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
重合体13	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
重合体14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60
シリカ	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
シランカップリング剤1	6	6	6	6	6	-	-	-	-	6	6	6	6	6	6	6	6	6
シランカップリング剤3	-	-	-	-	-	6	6	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
カーボンブラック2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
オイル	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加硫促進剤1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加硫促進剤2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
tan δ (指数)	100	116	119	112	123	101	118	120	115	113	115	120	118	105	110	108	105	109
転がり抵抗(指数)	100	106	109	109	120	102	119	115	112	108	111	118	117	103	112	110	107	110
ウェットグリップ性能(指数)	100	112	117	110	119	100	115	125	112	115	111	123	114	105	110	113	107	109
耐摩耗性(指数)	100	107	111	112	110	108	109	115	117	112	116	111	108	102	108	112	110	108

配合(質量部)

評価

【0239】

表2～4に示すように、共役ジエンに基づく構成単位と上記式(I)で表される構成単位とを有し、かつ上記式(II)で表される基を有する化合物によって末端が変性された重合体(重合体1～9、14)、及びメルカプト系シランカップリング剤(シランカップリング剤2、3)を含んだ実施例のゴム組成物は、比較例のゴム組成物に比べて、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性がバランス良く改善された。

10

20

30

40

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC012 AC111 CP103 DJ016 EX087 FD010 FD016 FD020 FD150 FD203
FD207 GN01
4J100 AB02Q AP16R AS02P BA29R CA31 FA19 HA61 HC42

【要約の続き】

【選択図】 なし