

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6607916号  
(P6607916)

(45) 発行日 令和1年11月20日 (2019. 11. 20)

(24) 登録日 令和1年11月1日 (2019. 11. 1)

(51) Int. Cl. F I

C O 8 F	8/42	(2006. 01)	C O 8 F	8/42
C O 8 F	4/48	(2006. 01)	C O 8 F	4/48
C O 8 F	36/04	(2006. 01)	C O 8 F	36/04
C O 8 K	3/36	(2006. 01)	C O 8 K	3/36
C O 8 L	47/00	(2006. 01)	C O 8 L	47/00

請求項の数 13 (全 56 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-500757 (P2017-500757)	(73) 特許権者	000000033
(86) (22) 出願日	平成28年2月19日 (2016. 2. 19)		旭化成株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/054869		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(87) 国際公開番号	W02016/133202	(74) 代理人	100079108
(87) 国際公開日	平成28年8月25日 (2016. 8. 25)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	平成29年7月7日 (2017. 7. 7)	(74) 代理人	100109346
(31) 優先権主張番号	特願2015-31082 (P2015-31082)		弁理士 大貫 敏史
(32) 優先日	平成27年2月19日 (2015. 2. 19)	(74) 代理人	100117189
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 江口 昭彦
前置審査		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	山田 千草
			東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性共役ジエン系重合体及びその製造方法、並びに変性共役ジエン系重合体組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 1 0 において測定されるムーニー緩和率が、0 . 4 5 以下であり、かつ変性率が、  
8 4 . 8 質量%以上であり、

窒素原子を有し、

前記窒素原子の含有量が、前記変性共役ジエン系重合体の総量に対して、2 5 質量 p p  
m 以上であり、

粘度検出器付き G P C - 光散乱法測定により求められる収縮因子 ( g ' ) が、0 . 8 6  
以下であり、

ゲル浸透クロマトグラフィー測定により求められる第一の数平均分子量が、2 0 0 0 0  
0 以上 2 0 0 0 0 0 0 以下であり、

前記第一の数平均分子量に対する、ゲル浸透クロマトグラフィー測定により求められる  
第一の重量平均分子量は、1 . 5 0 以上 3 . 5 0 以下であり、

少なくとも1つの末端に窒素原子を有し、

窒素原子含有アルコキシシラン置換基を中心とする星形高分子構造を有する、変性共役  
ジエン系重合体。

【請求項 2】

前記第一の数平均分子量に対する、G P C - 光散乱法測定により求められる第二の数平  
均分子量が、1 . 0 0 以上である、請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 3】

10

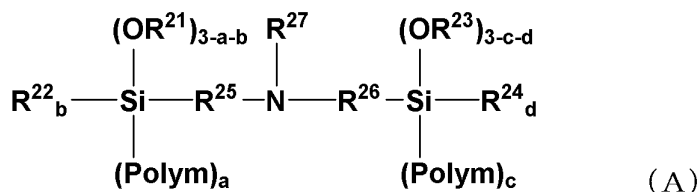
20

前記第一の重量平均分子量に対する、GPC - 光散乱法測定により求められる第二の重量平均分子量が、1.00以上である、請求項1又は2に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項4】

下記一般式(A)又は(B)で表される、請求項1～3のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体。

【化1】

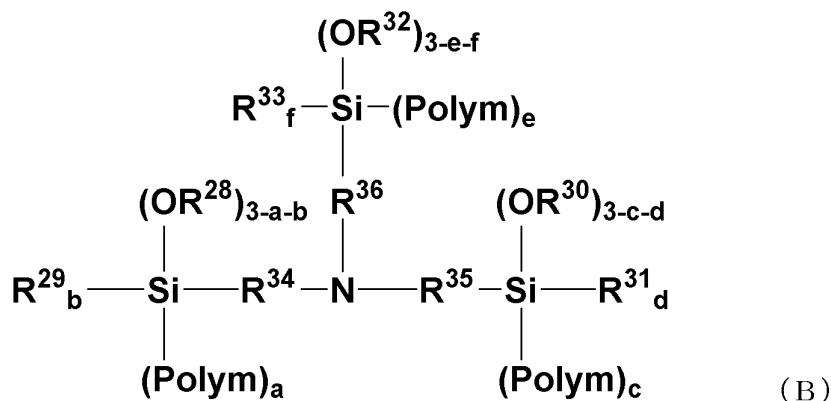


10

(式(A)中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、 $\text{R}^{25}$ 及び $\text{R}^{26}$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキレン基を示し、 $\text{R}^{27}$ は、水素原子、炭化水素で置換されたシリル基、炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基を示す。 $a$ 及び $c$ は、各々独立して、1又は2の整数を示し、 $b$ 及び $d$ は、各々独立して、0又は1の整数を示し、 $(a+b)$ 及び $(c+d)$ は、各々独立して、2以下の整数を示し、(Polym)は、共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合又は共重合することで得られる共役ジエン系重合体を示し、少なくともその一つの末端が、下記一般式(4)～(7)のいずれかで表される官能基を示す。複数存在する場合の $\text{R}^{21}$ 、及び $\text{R}^{23}$ 、並びに複数存在する(Polym)は、各々独立している。)

20

【化2】

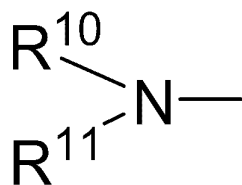


30

(式(B)中、 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{33}$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、 $\text{R}^{34} \sim \text{R}^{36}$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキレン基を示す。 $a$ 、 $c$ 、及び $e$ は、各々独立して、1又は2の整数を示し、 $b$ 、 $d$ 、及び $f$ は、各々独立して、0又は1の整数を示し、 $(a+b)$ 、 $(c+d)$ 、及び $(e+f)$ は、各々独立して、2以下の整数を示し、(Polym)は、共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合又は共重合することで得られる共役ジエン系重合体を示し、少なくともその一つの末端が、下記一般式(4)～(7)のいずれかで表される官能基を示す。複数存在する場合の $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{30}$ 、及び $\text{R}^{32}$ 、並びに複数存在する(Polym)は、各々独立している。)

40

【化 3】

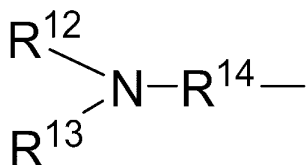


(4)

(式(4)中、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、各々独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を示し、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、炭素数5～12のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。)

10

【化 4】

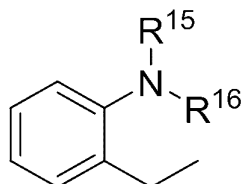


(5)

(式(5)中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、各々独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を示し、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、炭素数5～12のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。 $R^{14}$ は、炭素数1～20のアルキレン基、又は炭素数1～20の共役ジエン系重合体を示す。)

20

【化 5】

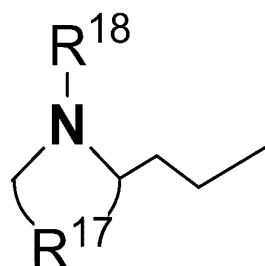


(6)

30

(式(6)中、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、各々独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種を示し、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、炭素数5～12のアルキル基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。)

【化 6】



(7)

40

(式(7)中、 $R^{17}$ は、炭素数が2～10の炭化水素基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。 $R^{18}$ は、炭素数1～12のアルキル基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。)

【請求項 5】

請求項1～4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であって、

50

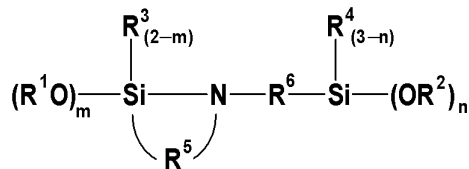
分子内に少なくとも１つ窒素原子を有する有機リチウム化合物の存在下、少なくとも共役ジエン化合物を重合し、共役ジエン系重合体を得る重合工程と、

前記共役ジエン系重合体を、１分子中にシリル基に結合したアルコキシ基を４つ以上と３級アミノ基とを有する変性剤により、変性させる変性工程と、を有する、変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 6】

前記変性剤は、下記一般式（１）～（３）のいずれかで表される変性剤を含む、請求項 5 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

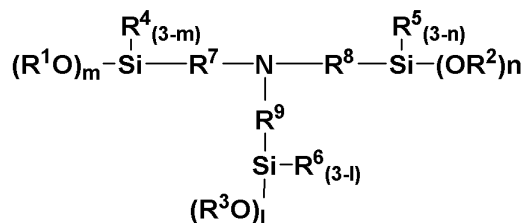
【化 7】



(1)

（式（１）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 20 のアリール基を示し、 $\text{R}^5$ は、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基を示し、 $\text{R}^6$ は、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基を示す。 $m$ は、1 又は 2 の整数を示し、 $n$ は、2 又は 3 の整数を示し、 $(m + n)$ は、4 以上の整数を示す。複数存在する場合の  $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立している。）

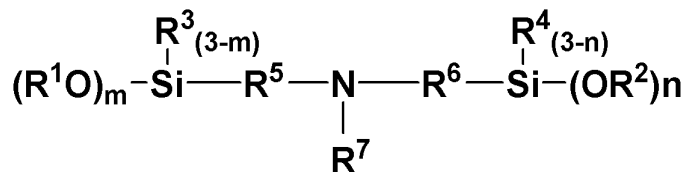
【化 8】



(2)

（式（２）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、各々独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 20 のアリール基を示し、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ は、各々独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基を示す。 $m$ 、 $n$ 、及び  $l$ は、各々独立して、1 ～ 3 の整数を示し、 $(m + n + l)$ は、4 以上の整数を示す。複数存在する場合の  $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、各々独立している。）

【化 9】



(3)

（式（３）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 20 のアリール基を示し、 $\text{R}^5$ 及び  $\text{R}^6$ は、各々独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基を示す。 $m$ 、及び  $n$ は、各々独立して、1 ～ 3 の整数を示し、 $(m + n)$ は、4 以上の整数を示す。 $\text{R}^7$ は、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、又は炭化水素基で置換されたシリル基を示す。複数存在する場合の  $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立している。）

【請求項 7】

前記変性剤は、前記式（１）で表される変性剤を含み、かつ前記式（１）における  $m$  は 2 を示しかつ  $n$  は 3 を示し、又は、前記式（２）で表される変性剤を含み、かつ前記式（２）における  $m$ 、 $n$ 、及び  $l$ は全て 3 を示す、請求項 6 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 8】

10

20

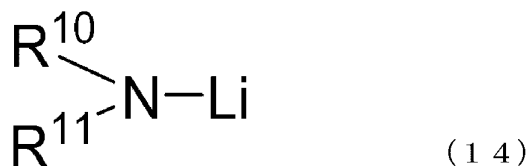
30

40

50

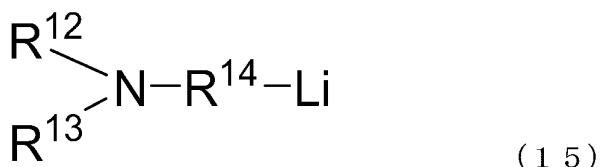
前記有機リチウム化合物は、下記一般式(14)～(17)のいずれかで表される有機リチウム化合物を含む、請求項5～7のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【化10】



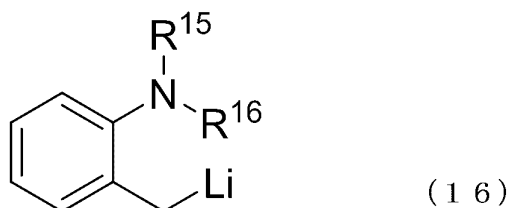
(式(14)中、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、各々独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を示し、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、炭素数5～12のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。)

【化11】



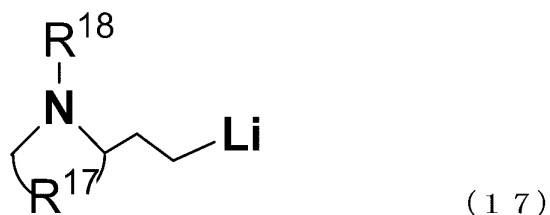
(式(15)中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、各々独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を示し、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、炭素数5～12のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。 $R^{14}$ は、炭素数1～20のアルキレン基、又は炭素数1～20の共役ジエン系重合体を示す。)

【化12】



(式(16)中、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、各々独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種を示し、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、炭素数5～12のアルキル基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。)

【化13】



(式(17)中、 $R^{17}$ は、炭素数が2～10の炭化水素基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。 $R^{18}$ は、炭素数1～12のアルキル基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。)

【請求項9】

前記重合工程において、重合方式が連続式であり、重合温度が45以上80以下であり、かつ、ソリッドコンテンツが16質量%以下である、請求項5～8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。

【請求項10】

前記重合工程において、重合方式が連続式であり、かつ、前記有機リチウム化合物の濃度が炭化水素溶媒の容積に対して0.010mol/L以下である、請求項5～9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。

【請求項11】

前記変性工程において、前記共役ジエン化合物の含有量が、単量体及び重合体の総量に対して、100質量ppm以上50000質量ppm以下である、請求項5～10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。

10

【請求項12】

請求項5～11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によって得られる、変性共役ジエン系重合体。

【請求項13】

ゴム成分と、該ゴム成分100質量部に対して0.5質量部以上300質量部以下のシリカ系無機充填剤と、を含み、

前記ゴム成分は、該ゴム成分100質量部に対して、請求項1～4及び12のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体を20質量部以上含む、変性共役ジエン系重合体組成物。

20

【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及びその製造方法、並びに変性共役ジエン系重合体組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

30

近年、自動車に対する低燃費化の要求の高まりに伴い、転がり抵抗が低いタイヤが求められている。そのために、地面と直接接するタイヤトレッドに用いられるゴム材料として、低発熱性のゴム材料が求められている。一方で、タイヤトレッドに用いられるゴム材料は、安全性の観点から、湿潤路面でのブレーキ性能（ウェットスキッド抵抗性）に優れることと、実用上十分な破壊強度とが要求される。

【0003】

このような要求に応えるゴム材料として、ゴム材料に用いる補強性充填剤としてシリカを用いたゴム組成物がある。また、シリカの表面と相互作用する官能基を有するジエン系ゴムを用いたゴム組成物もあり、そのジエン系ゴムは、シリカの表面との親和性が高いことに起因して、ゴム組成物中でのシリカの分散性が良好であることと、優れた低発熱性と

40

【0004】

例えば、特許文献1には、グリシジルアミノ基を有する変性剤を重合体末端に反応させて得られる変性ジエン系ゴムが開示されており、特許文献2には、グリシドキシアルコキシシランを重合体末端に反応させて得られる変性ジエン系ゴムが開示されている。また、特許文献3及び4には、アミノ基を含有するアルコキシシラン類を重合体末端に反応させて得られる変性ジエン系ゴム、及びこれらとシリカとの組成物について開示されている。さらに、特許文献5には、重合体活性末端と多官能性シラン化合物をカップリング反応させて得られるジエン系ゴムが開示されている。

【先行技術文献】

50

## 【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】国際公開第07/114203号パンフレット

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、疎水性の高いジエン系ゴムに対して、親水性の表面を有するシリカを配合して得られるゴム組成物は、シリカの粒子同士が凝集することに起因して、分散性が良くない。また、上記特許文献1～5に開示されるように、シリカとの反応性が高い官能基を重合末端に導入した変性ジエン系ゴムを、シリカと配合してゴム組成物とする場合、混練り工程中にシリカ粒子と変性ジエン系ゴムの官能基との反応が進行する。その結果、ゴム組成物は、その粘度が上昇することに起因して、混練りが困難になったり、混練り後にシートにする際の肌荒れ又はシート切れが生じやすくなったり等の加工性が悪化する傾向がみられる。また、このようなゴム組成物を加硫物とするときは、特に無機充填剤を含む加硫物とするときは、剛性又は動的弾性率の低下に起因して、操縦安定性が悪化する。さらに、このような加硫物は、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスが十分ではない。

## 【0007】

そこで、本発明は、加硫物とする際の加工性に優れ、加硫物としたとき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と、破壊強度及び耐摩耗性と、に優れる、変性共役ジエン系重合体を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは、上記従来技術の課題を解決するために鋭意研究検討した結果、ムーニー緩和率及び変性率が特定範囲である、変性共役ジエン系共重合体が、加硫物とする際の加工性に優れ、加硫物としたとき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と、破壊強度及び耐摩耗性に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

## 【0009】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

## [ 1 ]

110 において測定されるムーニー緩和率が、0.45以下であり、変性率が、75質量%以上である、変性共役ジエン系重合体。

## [ 2 ]

窒素原子を有し、

前記窒素原子の含有量が、前記変性共役ジエン系重合体の総量に対して、25質量ppm以上である、[ 1 ]に記載の変性共役ジエン系重合体。

## [ 3 ]

少なくとも1つの末端に窒素原子を有し、

窒素原子含有アルコキシシラン置換基を中心とする星形高分子構造を有する、[ 1 ]又は[ 2 ]に記載の変性共役ジエン系重合体。

## [ 4 ]

粘度検出器付きGPC-光散乱法測定により求められる収縮因子( $g'$ )が、0.86以下である、[ 1 ]～[ 3 ]のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体。

## [ 5 ]

ゲル浸透クロマトグラフィー測定により求められる第一の数平均分子量に対する、GPC

10

20

30

40

50

C - 光散乱法測定により求められる第二の数平均分子量が、1.00以上である、[1] ~ [4] のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体。

[6]

ゲル浸透クロマトグラフィー測定により求められる第一の重量平均分子量に対する、GPC - 光散乱法測定により求められる第二の重量平均分子量が、1.00以上である、[1] ~ [5] のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体。

[7]

前記第一の数平均分子量が、200000以上2000000以下であり、

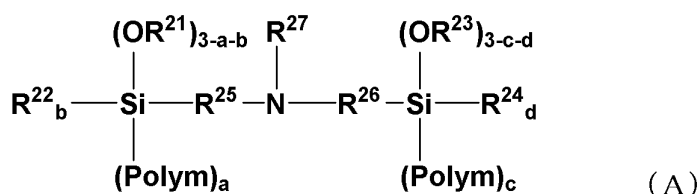
前記第一の数平均分子量に対する前記第一の重量平均分子量は、1.50以上3.50以下である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体。

10

[8]

下記一般式(A)又は(B)で表される、[1] ~ [7] のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体。

【化1】

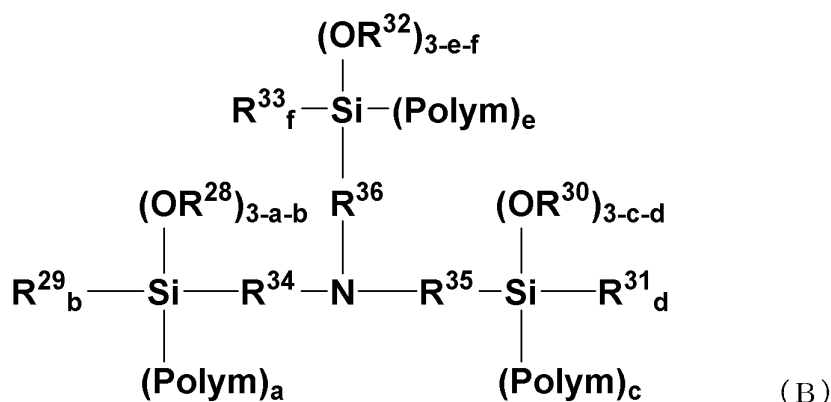


20

(式(A)中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基を示し、 $\text{R}^{25}$ 及び $\text{R}^{26}$ は、各々独立して、炭素数1~20のアルキレン基を示し、 $\text{R}^{27}$ は、水素原子、炭化水素で置換されたシリル基、炭素数1~20のアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基を示す。a及びcは、各々独立して、1又は2の整数を示し、b及びdは、各々独立して、0又は1の整数を示し、(a+b)及び(c+d)は、各々独立して、2以下の整数を示し、(Polym)は、共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合又は共重合することで得られる共役ジエン系重合体を示し、少なくともその一つの末端が、下記一般式(4)~(7)のいずれかで表される官能基を示す。複数存在する場合の $\text{R}^{21}$ 、及び $\text{R}^{23}$ 、並びに複数存在する(Polym)は、各々独立している。)

30

【化2】



40

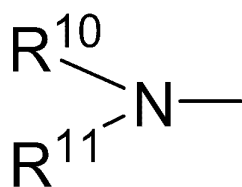
(式(B)中、 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{33}$ は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基を示し、 $\text{R}^{34} \sim \text{R}^{36}$ は、各々独立して、炭素数1~20のアルキレン基を示す。a、c、及びeは、各々独立して、1又は2の整数を示し、b、d、及びfは、各々独立して、0又は1の整数を示し、(a+b)、(c+d)、及び(e+f)は、各々独立して、2以下の整数を示し、(Polym)は、共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合又は共重合することで得られる共役ジエン系重合体を示し、少なくともその一つの末端が、下記一般式(4)~(7)のいずれかで表される官能基を示す。複数存在する場合の $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{30}$ 、及び $\text{R}^{32}$ 、並びに複

50



数存在する ( P o l y m ) は、各々独立している。 )

【化 3】

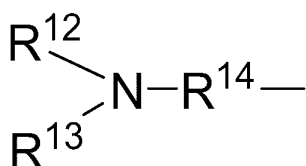


(4)

(式 (4) 中、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 14 のシクロアルキル基、及び炭素数 6 ~ 20 のアラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を示し、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の  $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、炭素数 5 ~ 12 のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。)

10

【化 4】

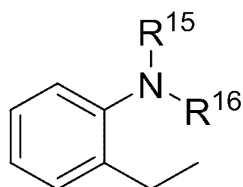


(5)

(式 (5) 中、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 14 のシクロアルキル基、及び炭素数 6 ~ 20 のアラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を示し、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の  $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、炭素数 5 ~ 12 のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。 $R^{14}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、又は炭素数 1 ~ 20 の共役ジエン系重合体を示す。)

20

【化 5】

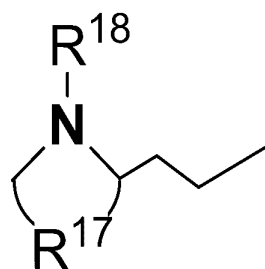


(6)

30

(式 (6) 中、 $R^{15}$  及び  $R^{16}$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 14 のシクロアルキル基、及び炭素数 6 ~ 20 のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を示し、 $R^{15}$  及び  $R^{16}$  は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の  $R^{15}$  及び  $R^{16}$  は、炭素数 5 ~ 12 のアルキル基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。)

【化 6】



(7)

40

(式 (7) 中、 $R^{17}$  は、炭素数が 2 ~ 10 の炭化水素基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。 $R^{18}$  は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。)

[ 9 ]

50

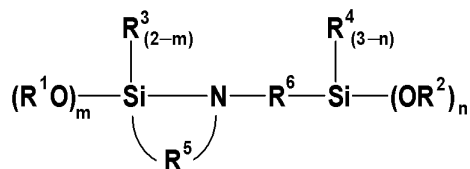
[ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法であって、  
分子内に少なくとも 1 つ窒素原子を有する有機リチウム化合物の存在下、少なくとも共  
役ジエン化合物を重合し、共役ジエン系重合体を得る重合工程と、

前記共役ジエン系重合体を、1 分子中にシリル基に結合したアルコキシ基を 4 つ以上と  
3 級アミノ基とを有する変性剤により、変性させる変性工程と、を有する、変性共役ジ  
エン系重合体の製造方法。

[ 1 0 ]

前記変性剤は、下記一般式 ( 1 ) ~ ( 3 ) のいずれかで表される変性剤を含む、[ 9 ]  
に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

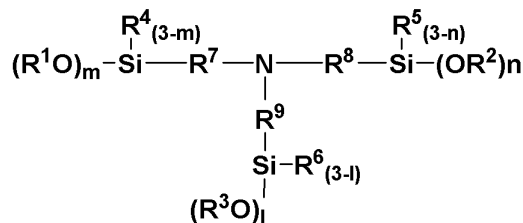
【化 7】



( 1 )

( 式 ( 1 ) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 6  
~ 20 のアリール基を示し、 $\text{R}^5$  は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を示し、 $\text{R}^6$  は、炭  
素数 1 ~ 20 のアルキレン基を示す。 $m$  は、1 又は 2 の整数を示し、 $n$  は、2 又は 3 の整  
数を示し、 $(m+n)$  は、4 以上の整数を示す。複数存在する場合の  $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は、各々  
独立している。 )

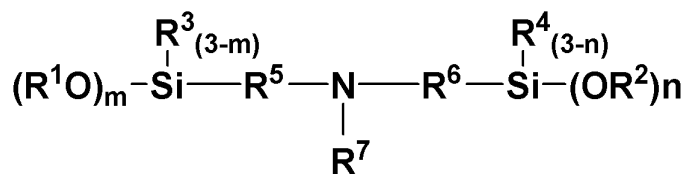
【化 8】



( 2 )

( 式 ( 2 ) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 6  
~ 20 のアリール基を示し、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン  
基を示す。 $m$ 、 $n$ 、及び  $l$  は、各々独立して、1 ~ 3 の整数を示し、 $(m+n+l)$  は、  
4 以上の整数を示す。複数存在する場合の  $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$  は、各々独立している。 )

【化 9】



( 3 )

( 式 ( 3 ) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 6  
~ 20 のアリール基を示し、 $\text{R}^5$  及び  $\text{R}^6$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキ  
レン基を示す。 $m$ 、及び  $n$  は、各々独立して、1 ~ 3 の整数を示し、 $(m+n)$  は、4 以  
上の整数を示す。 $\text{R}^7$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又  
は炭化水素基で置換されたシリル基を示す。複数存在する場合の  $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は、各々独  
立している。 )

[ 1 1 ]

前記変性剤は、前記式 ( 1 ) で表される変性剤を含み、かつ前記式 ( 1 ) における  $m$  は  
2 を示しかつ  $n$  は 3 を示し、又は、前記式 ( 2 ) で表される変性剤を含み、かつ前記式 ( 2 )  
における  $m$ 、 $n$ 、及び  $l$  は全て 3 を示す、[ 1 0 ] に記載の変性共役ジエン系重合体  
の製造方法。

10

20

30

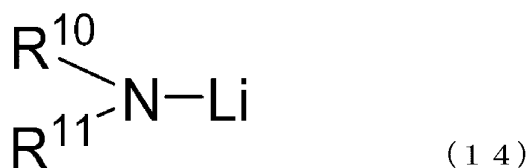
40

50

[ 1 2 ]

前記有機リチウム化合物は、下記一般式 ( 1 4 ) ~ ( 1 7 ) のいずれかで表される有機リチウム化合物を含む、[ 9 ] ~ [ 1 1 ] のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

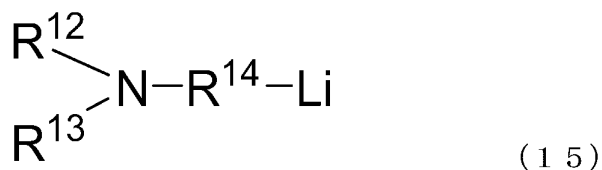
【化 1 0】



10

(式 ( 1 4 ) 中、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 14 のシクロアルキル基、及び炭素数 6 ~ 20 のアラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を示し、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の  $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、炭素数 5 ~ 12 のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。)

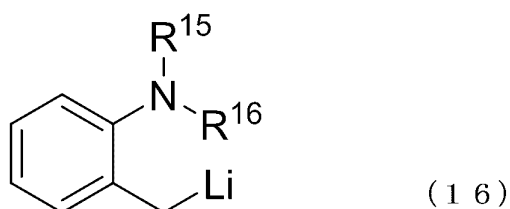
【化 1 1】



20

(式 ( 1 5 ) 中、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 14 のシクロアルキル基、及び炭素数 6 ~ 20 のアラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を示し、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の  $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、炭素数 5 ~ 12 のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。 $R^{14}$  は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、又は炭素数 1 ~ 20 の共役ジエン系重合体を示す。)

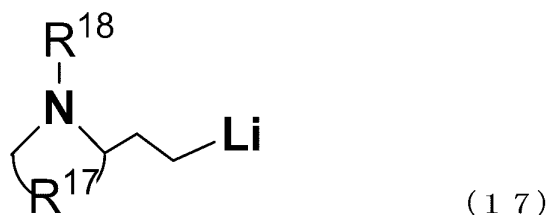
【化 1 2】



30

(式 ( 1 6 ) 中、 $R^{15}$  及び  $R^{16}$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 3 ~ 14 のシクロアルキル基、及び炭素数 6 ~ 20 のアリアル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を示し、 $R^{15}$  及び  $R^{16}$  は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の  $R^{15}$  及び  $R^{16}$  は、炭素数 5 ~ 12 のアルキル基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。)

【化 1 3】



40

(式 ( 1 7 ) 中、 $R^{17}$  は、炭素数が 2 ~ 10 の炭化水素基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。 $R^{18}$  は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。)

50

[ 1 3 ]

前記重合工程において、重合方式が連続式であり、重合温度が45 以上80 以下であり、かつ、ソリッドコンテンツが16質量%以下である、[ 9 ] ~ [ 1 2 ] のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[ 1 4 ]

前記重合工程において、重合方式が連続式であり、かつ、前記有機リチウム化合物の濃度が炭化水素溶媒の容積に対して0.010mol/L以下である、[ 9 ] ~ [ 1 3 ] のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[ 1 5 ]

前記変性工程において、前記共役ジエン化合物の含有量が、単量体及び重合体の総量に対して、100質量ppm以上50000質量ppm以下である、[ 9 ] ~ [ 1 4 ] のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

10

[ 1 6 ]

[ 9 ] ~ [ 1 5 ] のいずれか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。

[ 1 7 ]

ゴム成分と、該ゴム成分100質量部に対して0.5質量部以上300質量部以下のシリカ系無機充填剤と、を含み、

前記ゴム成分は、該ゴム成分100質量部に対して、[ 1 ] ~ [ 8 ] 及び[ 1 6 ] のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体を20質量部以上含む、変性共役ジエン系重合体組成物。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明に係る変性共役ジエン系重合体によれば、加硫物とする際の優れた加工性と、加硫物としたときにおける優れた低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスと、優れた破壊強度及び耐摩耗性とを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

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

30

【0012】

〔変性共役ジエン系重合体〕

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、110 において測定されるムーニー緩和率（以下、単に「ムーニー緩和率」又は「MSR」ともいう。）が、0.45以下であり、変性率が、75質量%以上である。

【0013】

変性共役ジエン系重合体の110 において測定されるムーニー緩和率は、該変性共役ジエン系重合体の分岐構造及び分子量の指標となる。変性共役ジエン系重合体の110 におけるムーニー緩和率は、0.45以下であり、0.42以下であることが好ましく、0.40以下であることがより好ましく、0.38以下であることがさらに好ましく、0.35以下であることがよりさらに好ましい。また、ムーニー緩和率の下限は特に限定されず、検出限界値以下であってもよいが、0.05以上であることが好ましい。ムーニー緩和率が0.45以下であることで、本実施形態の効果が発現される。

40

【0014】

変性共役ジエン系重合体の110 において測定されるMSRは、その変性共役ジエン系重合体の分子量及び分岐数の指標となる。例えば、上記MSRが減少するにつれて、変性共役ジエン系重合体の分子量及び分岐数（例えば、星形高分子の分岐数（「星形高分子の腕数」ともいう。））が増加する傾向にある。後述するムーニー粘度が等しい変性共役ジエン系重合体を比較する場合には、変性共役ジエン系重合体の分岐が多いほどMSRが

50

小さくなるため、この場合のMSRは、分岐度の指標として用いることができる。

【0015】

MSRは、ムーニー粘度計を用いて、次のように測定される。ムーニー緩和率の測定温度は、110とする。まず、試料を1分間予熱した後、2rpmでローターを回転させ、その4分後のトルクを測定し、測定した値をムーニー粘度(ML(1+4))とする。その後、即座にローターの回転を停止させ、停止後1.6秒間~5秒間の0.1秒ごとのトルクをムーニー単位で記録し、トルクと時間(秒)を両対数プロットした際の直線の傾きを求め、その絶対値をムーニー緩和率(MSR)とする。より具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定する。

【0016】

ムーニー緩和率を0.45以下とするためには、例えば、変性共役ジエン系重合体の重量平均分子量を70000以上かつ分岐度を3以上にする、又は変性共役ジエン系重合体の重量平均分子量を65000以上かつ分岐度を4以上にすれば、0.45以下となる傾向にある。また、ムーニー緩和率を0.40以下とするためには、例えば、変性共役ジエン系重合体の重量平均分子量を75000以上かつ分岐度を3以上にする、又は変性共役ジエン系重合体の重量平均分子量を70000以上かつ分岐度を4以上にすれば、0.40以下となる傾向にある。さらに、分岐度は、例えば、変性剤の官能基数、変性剤の添加量、又はメタレーションの進行度、によって制御することができる。

【0017】

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、加硫物とする際の加工性と加硫物としたときの耐摩耗性との観点から、110で測定されるムーニー粘度が、100以上200以下であることが好ましく、110以上180以下であることがより好ましく、120以上160以下であることがさらに好ましい。ムーニー粘度は、後述する実施例に記載の方法により測定する。

【0018】

本実施形態の変性共役ジエン系重合体において、ムーニー緩和率は0.45以下であり、かつ変性率が75質量%以上である。より好ましくは、ムーニー緩和率が0.45以下であり、かつ変性率が78質量%以上であり、さらに好ましくは、ムーニー緩和率が0.44以下であり、かつ変性率が80質量%以上であり、よりさらに好ましくは、ムーニー緩和率が0.43以下であり、かつ変性率が85質量%以上であり、さらにより好ましくは、ムーニー緩和率が0.42以下であり、かつ変性率が88質量%以上であり、特に好ましくは、ムーニー緩和率が0.40以下であり、かつ変性率が90質量%以上である。

【0019】

ムーニー緩和率が0.45以下であり、かつ変性率が75質量%以上である変性共役ジエン系重合体を得るためには、例えば、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を重合開始剤として用い、重合後にさらに特定の分岐率を与える変性剤を用いて変性する方法が挙げられる。しかしながら、単に、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を重合開始剤として用いて重合すると、連鎖移動反応が促進され、重合活性末端の失活した低分子量体が生成してしまうことに起因して、変性率が小さくなる。よって、単に、重合開始剤と特定の分岐率を与える変性剤とを用いるだけでは、変性率が75質量%以上であり、MSRが0.45以下である変性共役ジエン系重合体を得ることができない傾向にある。よって、変性率が75質量%以上であり、MSRが0.45以下である変性共役ジエン系重合体を得るためには、上記の連鎖移動反応が過剰に促進されないように、各種重合条件を制御することができる。このような重合条件の制御手段は、後述する実施例中の製造方法に記載する。

【0020】

本実施形態の効果をより奏する観点から、変性率(特定官能基を有する重合体(例えば、重合開始末端に窒素原子を有する重合体及び/又は後述する式(1)又は(2)で表される変性剤により変性されている変性共役ジエン系重合体)の量)は、75質量%以上、好ましくは78質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは85質量

10

20

30

40

50

%以上、よりさらに好ましくは88質量%以上、さらにより好ましくは90質量%以上である変性共役ジエン系重合体となるように、製造することが好ましい。変性率は、官能基含有の変性成分と非変性成分を分離できるクロマトグラフィーによって測定することができる。このクロマトグラフィーを用いた方法としては、特定官能基を吸着するシリカ等の極性物質を充填剤としたゲル浸透クロマトグラフィー用のカラムを使用し、非吸着成分の内部標準を比較に用いて定量する方法が挙げられる。より具体的には、変性率は、試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液を、ポリスチレン系ゲルカラムで測定したクロマトグラムとシリカ系カラムで測定したクロマトグラムとの差分から、シリカカラムへの吸着量を測定する。さらに具体的には、変性率は、実施例に記載の方法により測定する。

10

#### 【0021】

変性率を75質量%以上とするためには、変性剤の添加量及び反応によって制御することができる傾向にあり、例えば、重合開始剤に後述する分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を用いておいて重合する。

#### 【0022】

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、窒素原子を有し、酸化燃焼 - 化学発光法 (JIS - 2609: 原油及び原油製品?窒素分試験方法) から測定される窒素原子の含有量 (以下、単に「窒素含有量」ともいう。) が、当該変性共役ジエン系重合体の総量に対して、25質量ppm以上であることが好ましい。

#### 【0023】

変性共役ジエン系重合体の窒素含有量は、本実施形態の効果をより優れたものにする観点から、当該変性共役ジエン系重合体の総量に対して、25質量ppm以上であることが好ましく、40質量ppm以上であることがより好ましく、50質量ppm以上であることがさらに好ましく、60質量ppm以上であることがよりさらに好ましく、また、500質量ppm以下であることが好ましく、400質量ppm以下であることがより好ましく、300質量ppm以下であることがさらに好ましく、250質量ppm以下あることがよりさらに好ましい。窒素原子の含有量は、より具体的に、後述する実施例に記載の方法により測定する。

20

#### 【0024】

窒素含有量が25質量ppm以上である変性共役ジエン系重合体を得るためには、例えば、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を重合開始剤として共役ジエン系重合体を連続重合した後、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する変性剤を反応させる方法が挙げられる。また、窒素含有量が500質量ppm以下である変性共役ジエン系重合体を得るためには、例えば、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物である重合開始剤と、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する変性剤とを組み合わせ、数平均分子量100000以下の共役ジエン系重合体を重合及び変性させる方法が挙げられる。

30

#### 【0025】

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、粘度検出器付きゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) - 光散乱法測定により求められる収縮因子 ( $g'$ ) (以下、単に「収縮因子 ( $g'$ )」又は「収縮因子」ともいう。) が、0.86以下であることが好ましい。

40

#### 【0026】

収縮因子 ( $g'$ ) は、該変性共役ジエン系共重合体の分岐構造の指標となる。変性共役ジエン系重合体の収縮因子 ( $g'$ ) は、0.86以下であることが好ましく、0.81以下であることがより好ましく、0.77以下であることがさらに好ましい。また、収縮因子 ( $g'$ ) の下限は特に限定されず、検出限界値以下であってもよいが、0.02以上であることが好ましい。収縮因子 ( $g'$ ) が0.81以下であることで、本実施形態の効果がより確実に発現される。

#### 【0027】

収縮因子 ( $g'$ ) が0.86以下である変性共役ジエン系重合体を得るためには、例え

50

ば、リビング活性末端との反応点を4つ以上有する変性剤を、重合開始剤の総モル数に対して、3分の1以下のモル数添加する方法、すなわち3分岐以上の変性共役ジエン系重合体を得ることが挙げられる。

#### 【0028】

粘度検出器付きGPC-光散乱法測定(以下、単に「粘度検出器付きGPC-光散乱法測定」又は「3D-GPC測定」ともいう。)により測定される収縮因子( $g'$ )は、その変性共役ジエン系重合体の分岐数の指標ともなる。例えば、上記収縮因子( $g'$ )が減少するにつれて、変性共役ジエン系重合体の分岐数(例えば、星形高分子の分岐数(「星形高分子の腕数」ともいう。))が増加する傾向にある。絶対分子量が等しい変性共役ジエン系重合体を比較する場合には、変性共役ジエン系重合体の分岐が多いほど収縮因子( $g'$ )が小さくなるため、この場合の収縮因子( $g'$ )は、分岐度の指標として用いることができる。

10

#### 【0029】

収縮因子( $g'$ )は、3D-GPC測定を用いて測定される。固有粘度と分子量との関係式( $[\eta] = KM$  ( $[\eta]$ :固有粘度、 $M$ :分子量))における定数( $K$ 、 $a$ )を、 $\log K = -3.883$ 、 $a = 0.771$ として、分子量 $M$ の範囲を1000~20000まで入力し、標準固有粘度 $[\eta]_0$ と分子量 $M$ との関係を作成した。この標準固有粘度 $[\eta]_0$ に対して、3D-GPC測定で得られたサンプルの各分子量 $M$ での固有粘度 $[\eta]$ を標準固有粘度 $[\eta]_0$ に対する固有粘度 $[\eta]$ の関係として $[\eta]/[\eta]_0$ を各分子量 $M$ で算出し、その平均値を収縮因子( $g'$ )とした。より具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定する。

20

#### 【0030】

変性共役ジエン系重合体は、少なくとも1つの末端に窒素原子を有し、窒素含有アルコキシシラン置換基を中心とする星形高分子構造を有することが好ましい。少なくとも1つの末端に窒素原子を有するためには、例えば、後述する製造方法に記載する重合工程において、重合開始剤に窒素を含有するものを用いることにより、達成することができる傾向にある。また、その窒素含有アルコキシシランは、変性剤由来の構造であることが好ましい。本明細書でいう「星形高分子構造」とは、1つの分岐点から線状分子鎖(腕)が複数結合している構造である。また、ここでいう一つの分岐点は、少なくとも窒素原子を含む線状分子鎖と、アルコキシシラン基を含む線状分子鎖と、結合している。

30

#### 【0031】

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定により求められるポリスチレン換算の第一の数平均分子量( $M_n$ )に対する、GPC-光散乱法測定により求められる第二の数平均分子量( $M_{n-i}$ )が、1.00以上であることが好ましく、1.20以上であることがより好ましく、1.30以上であることがさらに好ましい。

#### 【0032】

第一の数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定により、得られるポリスチレン換算の数平均分子量であり、相対分子量である。相対分子量は、測定する高分子の回転半径に影響を受ける。一方、第二の数平均分子量は、GPC-光散乱法測定により測定される数平均分子量であり、絶対分子量である。絶対分子量は、高分子の回転半径に影響を受けない。よって、第一の数平均分子量に対する第二の数平均分子量( $M_{n-i}/M_n$ )は、高分子の分岐構造と分子量の指標となる。すなわち、( $M_{n-i}/M_n$ )が1.00以上である場合、分子量が高く、分岐構造を有している構造であることになる。(  $M_{n-i}/M_n$  )の上限は特にないが、3.00以下であることが好ましい。

40

#### 【0033】

(  $M_{n-i}/M_n$  )が1.00以上であることで、得られる変性共役ジエン系重合体の星形高分子由来の分岐度が向上する傾向にある。(  $M_{n-i}/M_n$  )が1.00以上である変性共役ジエン系重合体を得るためには、例えば、3以上の分岐を有し、かつ、第一の数平均分子量が30000以上である変性共役ジエン系重合体とすることで得られる傾

50

向にあり、さらには、4以上の分岐を有し、かつ、第一の数平均分子量が320000以上である変性共役ジエン系重合体とすることである。

【0034】

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定により求められるポリスチレン換算の第一の重量平均分子量（ $M_w$ ）に対する、GPC - 光散乱法測定により求められる第二の重量平均分子量（ $M_w - i$ ）が、1.00以上であることが好ましく、1.02以上であることがより好ましく、1.05以上であることがさらに好ましい。

【0035】

第一の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定により、得られるポリスチレン換算の重量平均分子量であり、相対分子量である。相対分子量は、測定する高分子の回転半径に影響を受ける。一方、第二の重量平均分子量は、GPC - 光散乱法測定により、得られる重量平均分子量は絶対分子量である。絶対分子量は、高分子の回転半径に影響を受けない。よって、第一の数平均分子量に対する第二の数平均分子量（ $M_w - i / M_w$ ）は、高分子の分岐構造と分子量の指標となる。すなわち、（ $M_w - i / M_w$ ）が1.00以上である場合は、分子量が高く、分岐構造を有している構造であることになる。（ $M_w - i / M_w$ ）の上限は特にないが、2.00以下であることが好ましい。

10

【0036】

（ $M_w - i / M_w$ ）が1.00以上であることで、得られる変性共役ジエン系重合体の変性率が向上する傾向にある。（ $M_w - i / M_w$ ）が1.00以上である変性共役ジエン系重合体を得るためには、例えば、3以上の分岐を有し、かつ、第一の数平均分子量を60万以上である変性共役ジエン系重合体とすることで得られる傾向にある。ゲル浸透クロマトグラフィー測定及びGPC - 光散乱法測定の方法については、後述する実施例に記載の方法により測定する。

20

【0037】

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、性能と加工特性とのバランスの観点から、第一の数平均分子量（ $M_n$ ）が200000以上2000000以下であることが好ましく、250000以上1500000以下であることがより好ましく、300000以上1000000以下であることがさらに好ましい。第一の数平均分子量がこのような下限値以上であることで、加硫物としたときの強度を一層向上させることができる傾向にあり、このような上限値以下であることで、加工性を一層向上させることができる傾向にある。また、本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、性能と加工性のバランスの観点から、第一の重量平均分子量が400000以上4000000以下であることが好ましく、500000以上3000000以下であることがより好ましく、600000以上2000000以下であることがさらに好ましい。

30

【0038】

本実施形態の変性共役ジエン系重合体の、第一の数平均分子量（ $M_n$ ）に対する第一の重量平均分子量（ $M_w$ ）（ $M_w / M_n$ ）は、加硫物の物性の観点から、好ましくは1.00以上3.50以下であり、より好ましくは1.50以上3.40以下であり、さらに好ましくは1.60以上2.70以下であり、よりさらに好ましくは1.70以上2.50以下である。また、第一の数平均分子量（ $M_n$ ）が200000以上2,000000以下であり、（ $M_w / M_n$ ）が1.50以上3.50以下であることが、より好ましい。

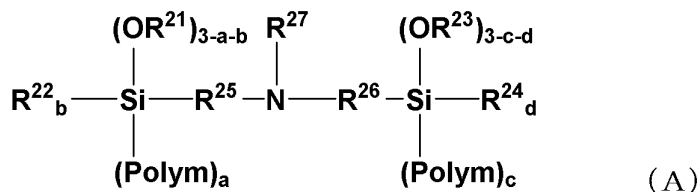
40

【0039】

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、下記一般式（A）又は（B）で表される、変性共役ジエン系重合体であることが好ましい。



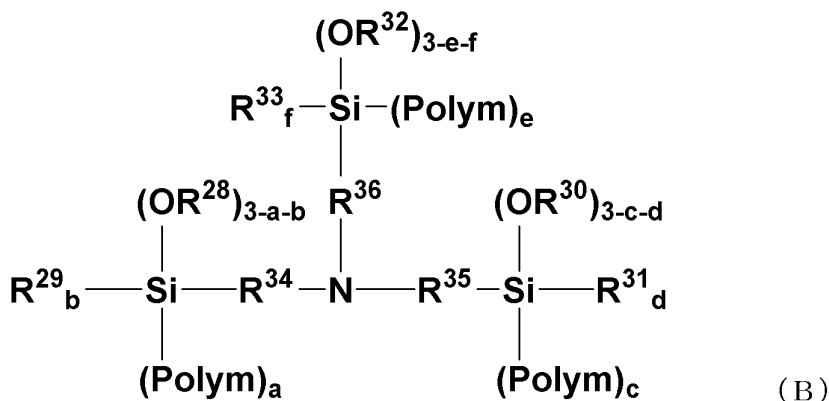
## 【化 1 4】



式 (A) 中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基を示し、 $\text{R}^{25}$  及び  $\text{R}^{26}$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を示し、 $\text{R}^{27}$  は、水素原子、炭化水素で置換されたシリル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基を示す。a 及び c は、各々独立して、1 又は 2 の整数を示し、b 及び d は、各々独立して、0 又は 1 の整数を示し、 $(a + b)$  及び  $(c + d)$  は、各々独立して、2 以下の整数を示し、 $(\text{Polym})$  は、共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合又は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示し、少なくともその一つの末端が、下記一般式 (4) ~ (7) のいずれかで表される官能基を示す。複数存在する場合の  $\text{R}^{21}$ 、及び  $\text{R}^{23}$ 、並びに複数存在する  $(\text{Polym})$  は、各々独立している。変性共役ジエン系重合体が有し得る、上述した星形高分子構造としては、例えば、式 (A) で表される変性共役ジエン系重合体において、 $\text{R}^{25}$  と結合している Si 原子を分岐点として、その分岐点は、線状分子鎖 (腕) である、 $\text{R}^{25}$ 、 $(\text{OR}^{21})_{3-a-b}$ 、 $\text{R}^{22}_b$ 、及び  $(\text{Polym})_a$  と結合している構造が挙げられる。

## 【0040】

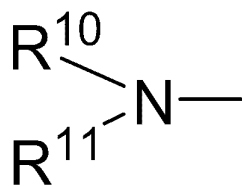
## 【化 1 5】



式 (B) 中、 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{33}$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基を示し、 $\text{R}^{34} \sim \text{R}^{36}$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を示す。a、c、及び e は、各々独立して、1 又は 2 の整数を示し、b、d、及び f は、各々独立して、0 又は 1 の整数を示し、 $(a + b)$ 、 $(c + d)$ 、及び  $(e + f)$  は、各々独立して、2 以下の整数を示し、 $(\text{Polym})$  は、共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合又は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示し、少なくともその一つの末端が、下記一般式 (4) ~ (7) のいずれかで表される官能基を示す。複数存在する場合の  $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{30}$ 、及び  $\text{R}^{32}$ 、並びに複数存在する  $(\text{Polym})$  は、各々独立している。変性共役ジエン系重合体が有し得る、上述した星形高分子構造としては、例えば、式 (B) で表される変性共役ジエン系重合体において、 $\text{R}^{34}$  と結合している Si 原子を分岐点として、その分岐点は、線状分子鎖 (腕) である、 $\text{R}^{34}$ 、 $(\text{OR}^{28})_{3-a-b}$ 、 $\text{R}^{29}_b$ 、及び  $(\text{Polym})_a$  と結合している構造が挙げられる。

## 【0041】

【化 1 6】



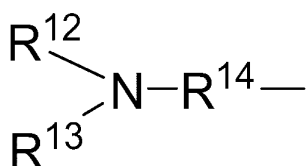
(4)

式(4)中、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、各々独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を示す。 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、炭素数5～12のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。

10

【0042】

【化 1 7】



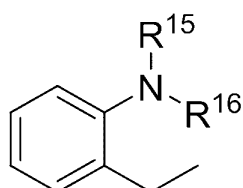
(5)

式(5)中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、各々独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を示す。 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、炭素数5～12のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。 $R^{14}$ は、炭素数1～20のアルキレン基、又は炭素数1～20の共役ジエン系重合体を示す。

20

【0043】

【化 1 8】



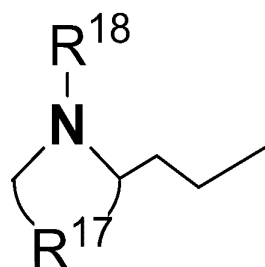
(6)

式(6)中、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、各々独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種を示す。 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、炭素数5～12のアルキル基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

30

【0044】

【化 1 9】



(7)

式(7)中、 $R^{17}$ は、窒素原子とともに環状構造を形成し、合計の炭素数が2～12のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。 $R^{18}$ は

40

50

、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

【0045】

式 (A) において、 $R^{21} \sim R^{24}$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示すことが好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示すことがより好ましい。 $R^{25}$  及び  $R^{26}$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基を示すことが好ましく、炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を示すことがより好ましい。 $R^{27}$  は、水素原子、又は炭素数 0 ~ 6 のアルキル基を示すことが好ましく、水素原子を示すことがより好ましい。また、 $R^{21} \sim R^{24}$  が示すものとしては、以下のものに限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びイソブチル基が挙げられ、好ましくはメチル基、及びエチル基である。また、 $R^{25}$  及び  $R^{26}$  が示すものとしては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、及びペンチレン基が挙げられ、好ましくはエチレン基、プロピレン基、及びブチレン基である。 $R^{27}$  が示すものとしては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びイソブチル基が挙げられ、好ましくは水素原子、メチル基、及びエチル基である。

10

【0046】

式 (A) において、(Poly m) の数平均分子量は、特に制限されないが、250000 以上 1500000 以下であることが好ましく、350000 以上 900000 以下であることがより好ましい。

【0047】

式 (B) において、 $R^{28} \sim R^{33}$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示すことが好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示すことがより好ましい。 $R^{34} \sim R^{36}$  は、各々独立して、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基を示すことが好ましく、炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を示すことがより好ましい。また、 $R^{28} \sim R^{33}$  が示すものとしては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びイソブチル基が挙げられ、好ましくはメチル基、及びエチル基である。また、 $R^{34} \sim R^{36}$  が示すものとしては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、及びペンチレン基が挙げられ、好ましくはエチレン基、プロピレン基、及びブチレン基である。

20

【0048】

式 (B) において、(Poly m) の数平均分子量は、特に制限されないが、250000 以上 1500000 以下であることが好ましく、350000 以上 900000 以下であることがより好ましい。

30

【0049】

式 (4) において、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  が示すものがアルキル基の場合には、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示すことが好ましい。 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  が示すものがシクロアルキル基の場合には、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、炭素数 5 ~ 7 のシクロアルキル基を示すことが好ましい。 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  が示すものがアラルキル基の場合には、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、炭素数 6 ~ 8 のアラルキル基を示すことが好ましい。 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  が結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成している場合には、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、炭素数 5 ~ 7 のアルキル基を示すことが好ましい。また、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  が示すものとしては、以下のものに限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びイソブチル基が挙げられ、好ましくはブチル基、及びイソブチル基である。 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  が結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成している場合には、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  が示すものとしては、以下のものに限定されないが、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、及びヘキシレン基が挙げられ、好ましくは、ブチレン基、ペンチレン基、及びヘキシレン基である。

40

【0050】

式 (5) において、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  が結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成している場合には、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示すことが好ましい。また、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  が示すものとしては、以下のものに限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びイソブチル基が挙げられ、好ま

50

しくは、ブチル基、及びイソブチル基である。 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  が結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成している場合には、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  が示すものとしては、以下のものに限定されないが、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、及びヘキシレン基が挙げられ、好ましくは、ブチレン基、ペンチレン基、及びヘキシレン基である。

【0051】

式(5)において、 $R^{14}$  は、炭素数1～8のアルキレン基を示すことが好ましい。また、 $R^{14}$  が示すものとしては、以下のものに限定されないが、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、及びヘキシレン基が挙げられ、好ましくは、エチレン基、プロピレン基、及びブチレン基である。

10

【0052】

式(6)において、 $R^{15}$  及び  $R^{16}$  が示すものとしては、以下のものに限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びイソブチル基が挙げられ、好ましくは、メチル基、及びエチル基である。

【0053】

式(7)において、 $R^{17}$  は、合計の炭素数4～6のアルキル基を示すことが好ましい。 $R^{18}$  は、炭素数1～4のアルキル基を示すことが好ましい。また、 $R^{17}$  が示すものとしては、以下のものに限定されないが、例えば、ブチレン基、ペンチレン基、及びヘキシレン基が挙げられ、好ましくは、ペンチレン基、及びヘキシレン基である。 $R^{18}$  が表すものとしては、以下のものに限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びイソブチル基が挙げられ、好ましくは、メチル基、及びエチル基である。

20

【0054】

〔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は、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を重合開始剤として用い、少なくとも共役ジエン化合物を重合し、共役ジエン系重合体を得る重合工程と、該共役ジエン系重合体を、1分子中にシリル基に結合したアルコキシ基を4つ以上と3級アミノ基とを有する変性剤により、変性させる変性工程と、を有する、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を構成する共役ジエン系重合体は、単一の共役ジエン化合物の単独重合体、異なる種類の共役ジエン化合物の重合体すなわち共重合体、又は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。

30

【0055】

〔重合工程〕

本実施形態の重合工程は、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物の存在下、少なくとも共役ジエン化合物を重合し、共役ジエン系重合体を得る。

【0056】

<重合開始剤>

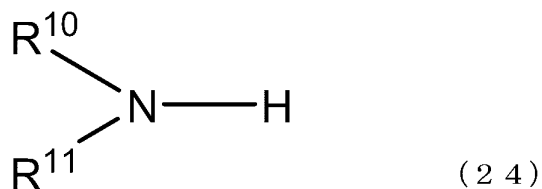
本実施形態の重合開始剤は、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物、又は、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する化合物及び有機リチウム化合物を含む重合開始剤系、を用いることができる。重合開始剤系は、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を、予め所定の反応器で調製しておいてもよいし、後述する重合又は共重合を行うための反応器中に供給し、重合又は共重合と同時に、もしくはその前に、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する化合物と有機リチウムとを反応させてもよい。

40

【0057】

本実施形態の重合開始剤系に用いる、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する化合物としては、下記一般式(24)～(26)のいずれかで表される化合物を用いることができる。

【化 20】

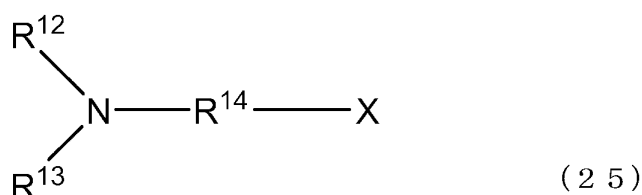


式(24)中、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、各々独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を示す。 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、炭素数5～12のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。

10

【0058】

【化 21】

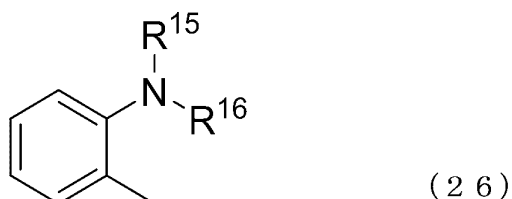


20

式(25)中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、各々独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を示す。 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、炭素数5～12のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。 $R^{14}$ は、炭素数1～20のアルキレン基、又は炭素数1～20の共役ジエン系重合体を示す。 $X$ は、Cl原子、Br原子、又はI原子を示す。

【0059】

【化 22】



30

式(26)中、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、各々独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種を示す。 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、炭素数5～12のアルキル基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい

40

【0060】

式(24)において、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ が示すものとして、以下のものに限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、3-フェニル-1-プロピル基、イソブチル基、デシル基、ヘプチル基、及びフェニル基が挙げられる。式(24)で表される化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジプロピルアミン、ジヘプチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、ジデシルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、エチルベンジルアミン、及びメチルフェネチルアミンが挙げられる。式(24)で表される化合物は、これらに限定されるものではなく、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む

50

。式(24)で表される化合物は、後述する変性共役ジエン系重合体組成物のヒステリシスロス低減、後述する変性共役ジエン系重合体の不快臭の低減の観点、及び後述する連鎖移動反応制御の観点から、ジブチルアミン、及びジヘキシルアミンが好ましく、より好ましくはジブチルアミンである。

#### 【0061】

R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>が結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成している場合に、式(24)で表される化合物としては、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、アザシクロオクタン、1,3,3-トリメチル-6-アザビシクロ[3.2.1]オクタン、1,2,3,6-テトラヒドロピリジン、及び3,5-ジメチルピペリジンが挙げられる。式(24)で表される化合物は、これらに限定されるものではなく、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。式(24)で表される化合物は、後述する変性共役ジエン系重合体組成物のヒステリシスロス低減、後述する変性共役ジエン系重合体の不快臭の低減の観点、及び後述する連鎖移動反応制御の観点から、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、アザシクロオクタン、1,3,3-トリメチル-6-アザビシクロ[3.2.1]オクタン、及び3,5-ジメチルピペリジンが好ましく、より好ましくはピペリジン、ヘキサメチレンイミン、及び3,5-ジメチルピペリジンであり、さらに好ましくはピペリジンである。

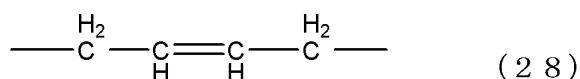
#### 【0062】

式(25)において、カーボン、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から、R<sup>14</sup>は、炭素数2~16のアルキル基を示すことが好ましく、より好ましくは炭素数3~10のアルキル基を示すことである。式(25)で表される化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、3-クロロ-ジメチルプロパン-1-アミン、3-クロロ-ジエチルプロパン-1-アミン、3-クロロ-ジブチルプロパン-1-アミン、3-クロロ-ジプロピルプロパン-1-アミン、3-クロロ-ジヘブチルプロパン-1-アミン、3-クロロ-ジヘキシルプロパン-1-アミン、3-クロロプロピル-エチルヘキサン-1-アミン、3-クロロ-ジデシルプロパン-1-アミン、3-クロロ-エチルプロパン-1-アミン、3-クロロ-エチルブタン-1-アミン、3-クロロ-エチルプロパン-1-アミン、ベンジル-3-クロロ-エチルプロパン-1-アミン、3-クロロ-エチルフェネチルプロパン-1-アミン、3-クロロ-メチルフェネチルプロパン-1-アミン、1-(3-クロロプロピル)ピペリジン、1-(3-クロロプロピル)ヘキサメチレンイミン、1-(3-クロロプロピル)アザシクロオクタン、6-(3-クロロプロピル)-1,3,3-トリメチル-6-アザビシクロ[3.2.1]オクタン、1-(3-クロロプロピル)-1,2,3,6-テトラヒドロピリジン、1-(3-プロモプロピル)ヘキサメチレンイミン、1-(3-ヨードプロピル)ヘキサメチレンイミン、1-(3-クロロブチル)ヘキサメチレンイミン、1-(3-クロロペンチル)ヘキサメチレンイミン、1-(3-クロロヘキシル)ヘキサメチレンイミン、及び1-(3-クロロデシル)ヘキサメチレンイミンが挙げられる。式(25)で表される化合物は、これらに限定されるものではなく、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。式(25)で表される化合物は、カーボン、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から、3-クロロ-ジブチルプロパン-1-アミン、及び1-(3-クロロプロピル)ヘキサメチレンイミンが好ましく、より好ましくは1-(3-クロロプロピル)ヘキサメチレンイミンである。

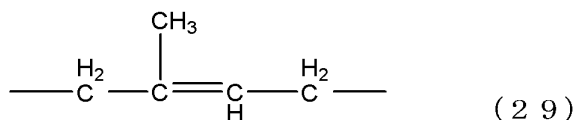
#### 【0063】

式(25)において、R<sup>14</sup>が下記式(28)~(30)のいずれかで表される繰り返し単位を有する共役ジエン系重合体を示す場合は、Xは、水素原子を示す。

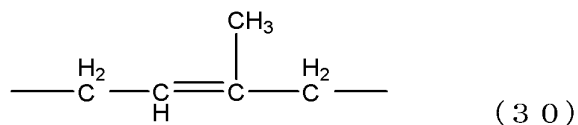
#### 【化23】



## 【化 2 4】



## 【化 2 5】



## 【0064】

上記の X が水素原子を示す場合に、式 (25) で表される化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、N, N - ジメチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジエチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジブチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジプロピル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジヘブチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジヘキシル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジオクチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - (ジ - 2 - エチルヘキシル) - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジデシル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - エチルプロピル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - エチルブチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - エチルベンジル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - メチルフェネチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジメチル - 2 - メチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジエチル - 2 - メチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジブチル - 2 - メチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジプロピル - 2 - メチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、(N, N - ジヘブチル - 2 - メチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジヘキシル - 2 - メチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジメチル - 3 - メチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジエチル - 3 - メチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジブチル - 3 - メチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジプロピル - 3 - メチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、N, N - ジヘブチル - 3 - メチル - 2 - ブテニル - 1 - アミン、1 - (2 - ブテニル) ピペリジン、1 - (2 - ブテニル) ヘキサメチレンイミン、1 - (2 - ブテニル) アザシクロオクタン、6 - (2 - ブテニル) 1, 3, 3 - トリメチル - 6 - アザビシクロ[3.2.1]オクタン、1 - (2 - ブテニル) - 1, 2, 3, 6 - テトラヒドロピリジン、(2 - メチル - 2 - ブテニル) ヘキサメチレンイミン、及び (3 - メチル - 2 - ブテニル) ヘキサメチレンイミンが挙げられる。式 (25) で表される化合物は、これらに限定されるものではなく、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。式 (25) で表される化合物は、後述する変性共役ジエン系重合体組成物のヒステリシスロス低減の観点から、N, N - ジブチル - 2 - ブテニル 1 - アミン、1 - (2 - ブテニル) ピペリジン、及び 1 - (2 - ブテニル) ヘキサメチレンイミンが好ましく、より好ましくは 1 - (2 - ブテニル) ピペリジン、及び 1 - (2 - ブテニル) ヘキサメチレンイミンであり、さらに好ましくは 1 - (2 - ブテニル) ピペリジンである。

## 【0065】

重合開始剤において、式 (26) で表される化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、N, N - ジメチル - o - トルイジン、N, N - ジメチル - m - トルイジン、N, N - ジメチル - p - トルイジン、N, N - ジエチル - o - トルイジン、N, N - ジエチル - m - トルイジン、N, N - ジエチル - p - トルイジン、N, N - ジプロピル - o - トルイジン、N, N - ジプロピル - m - トルイジン、N, N - ジプロピル - p - トルイジン、N, N - ジブチル - o - トルイジン、N, N - ジブチル - m - トルイジン、N, N - ジブチル - p - トルイジン、o - ピペリジノトルエン、p - ピペリジノトルエン、o - ピロリジノトルエン、p - ピロリジノトルエン、N, N, N, N - テトラメチルトルイレンジアミン、N, N, N, N - テトラエチルトルイレンジアミン、N, N, N, N

10

20

30

40

50

、N - テトラプロピルトルイレンジアミン、N, N - ジメチルキシリジン、N, N - ジエチルキシリジン、N, N - ジプロピルキシリジン、N, N - ジメチルメシジン、N, N - ジエチルメシジン、(N, N - ジメチルアミノ)トルイルフェニルメチルアミン、1 - (N, N - ジメチルアミノ) - 2 - メチルナフタレン、及び1 - (N, N - ジメチルアミノ) - 2 - メチルアントラセンが挙げられる。式(26)で表される化合物は、これらに限定されるものではなく、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。式(26)で表される化合物は、後述する変性共役ジエン系重合体組成物のヒステリシスロス低減の観点から、N, N - ジメチル - o - トルイジンが好ましい。

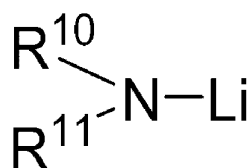
【0066】

有機リチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、n - ブチルリチウム、sec - ブチルリチウム、tert - ブチルリチウム、n - プロピルリチウム、及びiso - プロピルリチウムが挙げられる。

【0067】

本実施形態の有機リチウム化合物は、変性率向上と省燃費性能向上との観点から、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有し、アニオン重合の重合開始剤として用いることが可能なものであり、下記一般式(14)～(17)のいずれかで表される有機リチウム化合物を含むことが好ましい。

【化26】

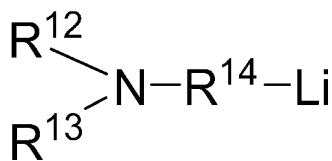


(14)

式(14)中、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、各々独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を示す。 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、炭素数5～12のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。

【0068】

【化27】

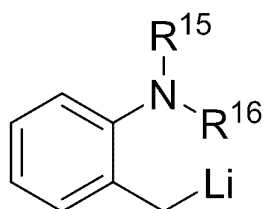


(15)

式(15)中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、各々独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアラルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種を示す。 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、炭素数5～12のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。 $R^{14}$ は、炭素数1～20のアルキレン基、又は炭素数1～20の共役ジエン系重合体を示す。

【0069】

【化28】



(16)

式(16)中、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、各々独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素

10

20

30

40

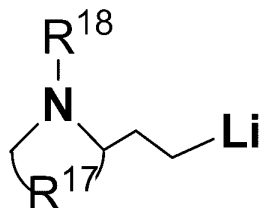
50



数 3 ~ 14 のシクロアルキル基、及び炭素数 6 ~ 20 のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を示す。R<sup>15</sup> 及び R<sup>16</sup> は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合の R<sup>15</sup> 及び R<sup>16</sup> は、炭素数 5 ~ 12 のアルキル基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

【0070】

【化29】



(17)

10

式(17)中、R<sup>17</sup> は、窒素原子とともに環状構造を形成し、合計の炭素数が 2 ~ 12 のアルキル基を示し、その一部分に不飽和結合又は分岐構造を有していてもよい。R<sup>18</sup> は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

【0071】

式(14)において、R<sup>10</sup> 及び R<sup>11</sup> が示すものとしては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ベンジル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、3 - フェニル - 1 - プロピル基、イソブチル基、デシル基、ヘプチル基、及びフェニル基が挙げられる。R<sup>10</sup> 及び R<sup>11</sup> は、これらに限定されるものではなく、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。溶媒への可溶性、後述する変性共役ジエン系重合体組成物のヒステリシスロス低減の観点、及び後述する連鎖移動反応制御の観点から、ブチル基、及びヘキシル基が好ましく、より好ましくはブチル基である。

20

【0072】

式(14)で表される有機リチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、エチルプロピルアミノリチウム、エチルブチルアミノリチウム、エチルベンジルアミノリチウム、ジブチルアミノリチウム、及びジヘキシルアミノリチウムが挙げられ、これらの中では、ジブチルアミノリチウム及びジヘキシルアミノリチウムが好ましく、ジブチルアミノリチウムがより好ましい。

30

【0073】

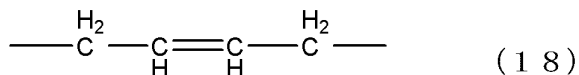
式(14)において、R<sup>10</sup> 及び R<sup>11</sup> が結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成している場合に、式(14)で表される有機リチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、ピペリジノリチウム、ヘキサメチレンイミノリチウム、リチウムアザシクロオクタン、リチウム - 1, 3, 3 - トリメチル - 6 - アザピシクロ[3.2.1]オクタン、1, 2, 3, 6 - テトラヒドロピリジノリチウム、及び 3, 5 - ジメチルピペリジノリチウムが挙げられる。有機リチウム化合物は、これらに限定されるものではなく、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。重合開始剤の溶媒への可溶性、後述する変性共役ジエン系重合体の不快臭の低減の観点、及び連鎖移動反応の抑制の観点から、ピペリジノリチウム、ヘキサメチレンイミノリチウム、リチウムアザシクロオクタン、及びリチウム - 1, 3, 3 - トリメチル - 6 - アザピシクロ[3.2.1]オクタンが好ましく、より好ましくはピペリジノリチウム、ヘキサメチレンイミノリチウム、及び 3, 5 - ジメチルピペリジノリチウムであり、さらに好ましくはピペリジノリチウムである。

40

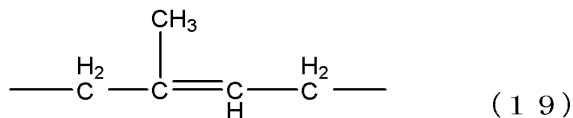
【0074】

式(15)において、R<sup>14</sup> は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、又は炭素数 1 ~ 20 の共役ジエン系重合体を示す。該共役ジエン系重合体は、下記式(18) ~ (20)のいずれかで表される繰り返し単位を有する共役ジエン系重合体を表すことが好ましい。

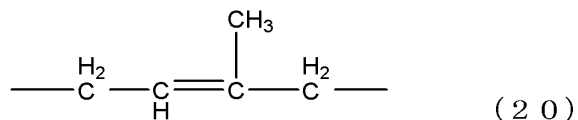
## 【化 3 0】



## 【化 3 1】



## 【化 3 2】



## 【0075】

式(15)において、 $R^{1-4}$ が炭素数1~20のアルキレン基を表す場合、カーボン、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から、 $R^{1-4}$ は、炭素数2~16のアルキレン基を表すことが好ましく、より好ましくは炭素数3~10のアルキレン基を表すことである。また、 $R^{1-4}$ が炭素数1~20のアルキレン基を表す場合、式(15)で表される有機リチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、(3-(ジメチルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(ジエチルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(ジプロピルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(ジブチルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(ジペンチルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(ジヘキシルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(ジオクチルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(エチルヘキシルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(ジデシルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(エチルプロピルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(エチルブチルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(エチルペンチルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(メチルフェネチルアミノ)-プロピル)リチウム、(4-(ジブチルアミノ)-ブチル)リチウム、(5-(ジブチルアミノ)-ペンチル)リチウム、(6-(ジブチルアミノ)-ヘキシル)リチウム、(10-(ジブチルアミノ)-デシル)リチウムが挙げられる。有機リチウム化合物、これらに限定されるものではなく、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。カーボン、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から、(3-(ジブチルアミノ)-プロピル)リチウムがより好ましい。

## 【0076】

式(15)において、 $R^{1-4}$ が式(18)~(20)のいずれかで表される繰り返し単位を有する共役ジエン系重合体を示す場合、式(15)で表される有機リチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、(4-(ジメチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジエチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジブチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジプロピルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジヘブチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジヘキシルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジオクチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジ-2-エチルヘキシルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジデシルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(エチルプロピルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(エチルブチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(エチルペンチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(メチルフェネチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジメチルアミノ)-2-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジエチルアミノ)-2-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジブチルアミノ)-2-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジプロピルアミノ)-2-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジヘブチルアミノ)-2-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジヘキシルアミノ)-2-メチル-2-ブテニル)リチウム、(

10

20

30

40

50

4 - (ジメチルアミノ) - 3 - メチル - 2 - ブテニル)リチウム、(4 - (ジエチルアミノ) - 3 - メチル - 2 - ブテニル)リチウム、(4 - (ジブチルアミノ) - 3 - メチル - 2 - ブテニル)リチウム、(4 - (ジプロピルアミノ) - 3 - メチル - 2 - ブテニル)リチウム、及び(4 - (ジヘキシルアミノ) - 3 - メチル - 2 - ブテニル)リチウムが挙げられる。有機リチウム化合物は、これらに限定されるものではなく、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。開始剤としての反応性の観点、及び後述する連鎖移動反応制御の観点から、4 - (ジメチルアミノ) - 2 - ブテニル)リチウム、(4 - (ジエチルアミノ) - 2 - ブテニル)リチウム、及び(4 - (ジブチルアミノ) - 2 - ブテニル)リチウムが好ましく、より好ましくは(4 - (ジブチルアミノ) - 2 - ブテニル)リチウムである。

10

## 【0077】

式(15)において、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ が結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成している場合に、式(15)で表される有機リチウム化合物としては、(3 - (ピペリジニル)プロピル)リチウム、(3 - (ヘキサメチンレンイミニル)プロピル)リチウム、(3 - (ヘプタメチンレンイミニル)プロピル)リチウム、(3 - (オクタメチンレンイミニル)プロピル)リチウム、(3 - (1, 3, 3 - トリメチル - 6 - アザビシクロ[3.2.1]オクタニル)プロピル)リチウム、(3 - (1, 2, 3, 6 - テトラヒドロピリジニル)プロピル)リチウム、(2 - (ヘキサメチンレンイミニル)エチル)リチウム、(4 - (ヘキサメチンレンイミニル)ブチル)リチウム、(5 - (ヘキサメチンレンイミニル)ペンチル)リチウム、(6 - (ヘキサメチンレンイミニル)ヘキシル)リチウム、(10 - (ヘキサメチンレンイミニル)デシル)リチウム、(4 - (ピペリジニル) - 2 - ブテニル)リチウム、(4 - (ヘキサメチンレンイミニル) - 2 - ブテニル)リチウム、(4 - (ヘプタメチンレンイミニル) - 2 - ブテニル)リチウム、(4 - (オクタメチンレンイミニル) - 2 - ブテニル)リチウム、(4 - (1, 3, 3 - トリメチル - 6 - アザビシクロ[3.2.1]オクタニル) - 2 - ブテニル)リチウム、(4 - (1, 2, 3, 6 - テトラヒドロピリジニル) - 2 - ブテニル)リチウム、(4 - (ヘキサメチンレンイミニル) - 2 - メチル - 2 - ブテニル)リチウム、及び(4 - (ヘキサメチンレンイミニル) - 3 - メチル - 2 - ブテニル)リチウムが挙げられる。有機リチウム化合物は、これらに限定されるものではなく、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。カーボン、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、及び後述する連鎖移動反応制御の観点から、(3 - (ピペリジニル)プロピル)リチウム、(3 - (ヘキサメチンレンイミニル)プロピル)リチウム、(3 - (1, 2, 3, 6 - テトラヒドロピリジニル)プロピル)リチウム、(4 - (ピペリジニル) - 2 - ブテニル)リチウム、(4 - (ヘキサメチンレンイミニル) - 2 - ブテニル)リチウムが好ましく、より好ましくは(3 - (ヘキサメチンレンイミニル)プロピル)リチウム、(4 - (ピペリジニル) - 2 - ブテニル)リチウム、及び(4 - (ヘキサメチンレンイミニル) - 2 - ブテニル)リチウムが好ましく、より好ましくは(4 - (ピペリジニル) - 2 - ブテニル)リチウムである。

20

30

## 【0078】

式(16)で表される有機リチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、N, N - ジメチル - o - トルイジノリチウム、N, N - ジメチル - m - トルイジノリチウム、N, N - ジメチル - p - トルイジノリチウム、N, N - ジエチル - o - トルイジノリチウム、N, N - ジエチル - m - トルイジノリチウム、N, N - ジエチル - p - トルイジノリチウム、N, N - ジプロピル - o - トルイジノリチウム、N, N - ジプロピル - m - トルイジノリチウム、N, N - ジプロピル - p - トルイジノリチウム、N, N - ジブチル - o - トルイジノリチウム、N, N - ジブチル - m - トルイジノリチウム、N, N - ジブチル - p - トルイジノリチウム、o - ピペリジノトルエノリチウム、p - ピペリジノトルエノリチウム、o - ピロリジノトルエノリチウム、p - ピロリジノトルエン、N, N, N, N - テトラメチルトルイレンジアミノリチウム、N, N, N, N - テトラエチルトルイレンジアミノリチウム、N, N, N, N - テトラプロピルトルイレンジアミノリチウム、N, N - ジメチルキシリジノリチウム、N, N - ジエチルキシリジノ

40

50

リチウム、N, N - ジブロピルキシリジノリチウム、N, N - ジメチルメシジノリチウム、N, N - ジエチルメシジノリチウム、(N, N - ジメチルアミノ)トルイルフェニルメチルアミノリチウム、1 - (N, N - ジメチルアミノ) - 2 - メチルナフタレノリチウム、及び1 - (N, N - ジメチルアミノ) - 2 - メチルアントラセノリチウムが挙げられる。有機リチウム化合物は、これらに限定されるものではなく、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。重合活性の観点から、N, N - ジメチル - o - トルイジノリチウムがより好ましい。

#### 【0079】

式(17)で表される有機リチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、2 - (2 - メチルピペリジニル) - 1 - エチルリチウム(例えば、FMC社製の商品名「AI - 250」)が挙げられる。有機リチウム化合物は、これらに限定されるものではなく、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。

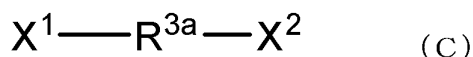
#### 【0080】

重合工程前に、予め分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を調製しておいてもよく、その方法は既知のあらゆる方法で調製される。式(14)で表される、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物は、例えば、式(24)で表される化合物と有機リチウム化合物とを、炭化水素溶媒中で反応させることによって得られる。上記の炭化水素溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン等の適切な溶媒を選択すればよい。反応温度は0 以上80 以下が好ましく、生産性の観点から5.0 以上70 以下が好ましく、7.0 以上50 以下がさらに好ましい。

#### 【0081】

式(15)で表される、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物は、R<sup>1-4</sup>が炭素数1~20のアルキレン基を示す場合、例えば、式(25)で表される化合物と有機リチウム化合物とを炭化水素溶媒中で反応させ、リチウムアミド化合物を調製し、これに下記式(C)で表される、ジハロゲン化アルキルを反応させ、さらに有機リチウム化合物を反応させることで得られる。

#### 【化33】



式(C)中、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、各々独立して、I原子、Br原子、又はCl原子を示し、R<sup>3a</sup>は、炭素数1~20のアルキレン基を、好ましくは炭素数2~16のアルキレン基、より好ましくは炭素数3~10のアルキレン基を示す。

#### 【0082】

式(C)で表される化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、1 - ブロモ - 3 - クロロプロパン、1 - ブロモ - 4 - クロロブタン、1 - ブロモ - 5 - クロロペンタン、1 - ブロモ - 6 - クロロヘキサン、1 - ブロモ - 10 - クロロデカン、1 - ブロモ - 3 - ヨードプロパン、1 - ブロモ - 4 - ヨードブタン、1 - ブロモ - 5 - ヨードペンタン、1 - ブロモ - 6 - ヨードヘキサン、1 - ブロモ - 10 - ヨードデカン、1 - クロロ - 3 - ヨードプロパン、1 - クロロ - 4 - ヨードブタン、1 - クロロ - 5 - ヨードペンタン、1 - クロロ - 6 - ヨードヘキサン、及び1 - クロロ - 10 - ヨードデカンが挙げられる。式(C)で表される化合物は、反応性及び安全性の観点から、1 - ブロモ - 3 - クロロプロパン、1 - ブロモ - 4 - クロロブタン、1 - ブロモ - 5 - クロロペンタン、1 - ブロモ - 6 - クロロヘキサン、及び1 - ブロモ - 10 - クロロデカンが好ましく、より好ましくは1 - ブロモ - 3 - クロロプロパン、1 - ブロモ - 4 - クロロブタン、及び1 - ブロモ - 6 - クロロヘキサンである。

#### 【0083】

式(25)で表される化合物、有機リチウム化合物、及び炭化水素溶媒を用いて、リチウムアミド化合物を調製する際の反応温度は上述の通りである。リチウムアミド化合物に式(C)で表される化合物を反応させる際の反応温度は-78 以上70 以下であることが好ましく、より好ましくは-50 以上50 以下である。その後、得られた化合物

に有機リチウム化合物を反応させる際の反応温度は、 $-78$  以上  $70$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $-50$  以上  $50$  以下である。

【0084】

式(26)で表される化合物、有機リチウム化合物、及び炭化水素溶媒を用いて、リチウムアミド化合物を調製する際の反応温度は上述の通りである。リチウムアミド化合物に式(C)で表される化合物を反応させる際の反応温度は  $-78$  以上  $70$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $-50$  以上  $50$  以下である。その後、得られた化合物に有機リチウム化合物を反応させる際の反応温度は、 $-78$  以上  $70$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $-50$  以上  $50$  以下である。

【0085】

式(15)で表される、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物は、 $R^{1-4}$  が式(18)~(20)のいずれかで表される繰り返し単位を有する共役ジエン系重合体を示す場合、以下のステップ(I)~(IV)で合成される。

(I) 式(25)で表される化合物と有機リチウム化合物とを炭化水素溶媒中で反応させ、リチウムアミド化合物を合成する。

(II) 炭化水素溶媒中、得られたリチウムアミド化合物と、ブタジエン又はイソプレンとを反応させる。

(III) アルコールを加えてリチウムを失活させ、得られた生成物を減圧蒸留する。

(IV) 蒸留して得られた生成物と有機リチウム化合物とを炭化水素溶媒中で反応させる。

【0086】

式(25)で表される化合物、有機リチウム化合物、及び炭化水素溶媒を用いてリチウムアミドを調製する、ステップ(I)の反応温度は上述の通りである。上記のアルコールは一般的なものが使用できるが、低分子量のものが好ましく、例えば、メタノール、エタノール、及びイソプロパノールが好ましく、より好ましくはエタノールである。ステップ(IV)の反応温度は、好ましくは  $0$  以上  $80$  以下であり、より好ましくは  $10$  以上  $70$  以下である。

【0087】

<極性化合物>

上記有機リチウム化合物の調製の際には、系内に極性化合物を添加してもよい。生成の促進及び炭化水素溶媒への可溶化が図れる傾向にある。極性化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、3級モノアミン、3級ジアミン、鎖状エーテル及び環状エーテルが挙げられる。

【0088】

3級モノアミンとしては、以下のものに限定されないが、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、及び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が挙げられる。

【0089】

3級ジアミンとしては、以下のものに限定されないが、例えば、N,N,N',N'-тетрамethylジアミノメタン、N,N,N',N'-тетрамethylエチレンジアミン、N,N,N',N'-тетрамethylプロパンジアミン、N,N,N',N'-тетрамethylジアミノブタン、N,N,N',N'-тетрамethylジアミノペンタン、N,N,N',N'-тетрамethylヘキサンジアミン、ジピペリジノペンタン、及びジピペリジノエタンが挙げられる。

【0090】

鎖状エーテルとしては、以下のものに限定されないが、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、及びテトラエチレンジメチルエー

10

20

30

40

50

テルが挙げられる。

【0091】

環状エーテルとしては、以下のものに限定されないが、例えば、テトラヒドロフラン、ビス(2-オキソラニル)エタン、2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパン、1,1-ビス(2-オキソラニル)エタン、2,2-ビス(2-オキソラニル)ブタン、2,2-ビス(5-メチル-2-オキソラニル)プロパン、及び2,2-ビス(3,4,5-トリメチル-2-オキソラニル)プロパンが挙げられる。

【0092】

極性化合物の中でも、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；環状エーテルであるテトラヒドロフラン、及び2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパンが好ましい。極性化合物は、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。

10

【0093】

本実施形態の有機リチウム化合物を調製する際に極性化合物を添加する場合は、調製するときに用いられる溶媒に対し30質量ppm以上50000質量ppmの範囲内で添加することが好ましく、200質量ppm以上20000質量ppm以下の範囲内で添加することがより好ましい。反応促進及び溶媒への可溶化の効果を十分に発現するためには、30質量ppm以上の添加が好ましく、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及び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、50000質量ppm以下で添加することが好ましい。

20

【0094】

変性前の共役ジエン系重合体は、上述した分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物、又は少なくとも1つ窒素原子を有する化合物及び有機リチウム化合物を含む重合開始剤系を用いて、共役ジエン化合物を用いて重合し、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。

【0095】

重合工程において、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を、予め所定の反応器で調製しておき、共役ジエン化合物の重合、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合を行う反応器に供給して重合反応を行ってもよいし、上述した分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する化合物と有機リチウム化合物をスタティックミキサー又はインラインミキサーを用いて混合し調製してもよい。重合開始剤系は、上述した分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を用いる場合には、1種のみならず2種以上の混合物でもよい。

30

【0096】

変性前の共役ジエン系重合体は、上述した分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する化合物及び有機リチウム化合物を含む重合開始剤系を用いて、共役ジエン化合物を用いて重合し、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重合工程によって得られる。

【0097】

本実施形態の重合工程は、バッチ式、連続式のどちらの重合方式で重合してもよいが、高変性率、高分子量、及び高分岐の共役ジエン系重合体を安定的に生産する観点から、連続式で重合することが好ましく、1個の反応器又は2個以上の連結された反応器での連続式で重合することがより好ましい。このとき、変性率を75質量%以上、MSRを0.45以下にするためには、重合温度を45以上80以下、かつ、ソリッドコンテンツを16.0質量%以下にし、また分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物の濃度を、炭化水素溶媒の容積に対して、0.010mol/L以下にすることが好ましい。また、変性率を78質量%以上、MSRを0.45以下にするためには、重合温度を50以上80以下の範囲に制御し、かつ、ソリッドコンテンツを16.0質量%以下にし、また分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物の濃度を、炭化水素溶媒の容積に対して、0.010mol/L以下にすることが好ましい。さらに

40

50

、変性率を80質量%以上、MSRを0.44以下にするためには、重合温度を50以上80以下の範囲に制御し、かつ、ソリッドコンテンツを16.0質量%以下にすることが好ましい。また、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物の濃度を、炭化水素溶媒の容積に対して、0.0010mol/L以下にすることも好ましい。またさらに、変性率を85質量%以上、MSRを0.43以下にするためには、重合温度を50以上78以下の範囲に制御し、かつ、ソリッドコンテンツを16.0質量%以下、かつ、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物の濃度を炭化水素溶媒の容積に対して、0.0010mol/L以下にすることが好ましい。さらにまた、変性率を88質量%以上、MSRを0.42以下にするためには、重合温度を55以上76以下、かつ、ソリッドコンテンツを15.0質量%以下、かつ、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物の濃度を炭化水素溶媒に対して0.0008mol/L以下にすることが好ましい。より好ましくは、後述する連鎖移動反応を適切に制御し、変性率を90質量%以上、MSRを0.40以下、すなわち高変性率、高分子量、及び高分岐を達成する観点から、連続式の重合であり、重合温度が60以上72以下であり、ソリッドコンテンツが14.0質量%以下であり、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物が連続的に添加され、有機リチウム化合物の濃度を炭化水素溶媒に対して0.00070mol/L以下にすることである。

#### 【0098】

分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物の重合プロセスは、連続式でもバッチ式でもよいが、生産効率の観点からは、共役ジエン化合物を含む単量体と、開始剤を重合槽に連続的に供給し、連続的に重合する連続式が好ましい。連続式の場合、重合に用いられる単量体、溶媒、開始剤はそれぞれ別に重合槽にフィードしてもよいし、攪拌機を備えた混合槽を用いる方法、配管内でスタティックミキサーやラインミキサーを使って連続的に混合する方法であってもよい。

#### 【0099】

有機リチウム化合物の安定性の観点から、重合に用いられる単量体及び開始剤は、炭化水素溶媒で希釈されていることが好ましい。単量体については、後述するソリッドコンテンツが16質量%以下であることが好ましい。開始剤が分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物の場合は、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物の濃度を炭化水素溶媒に対して0.010mol/L以下であることが好ましく、0.0010mol/L以下であることがより好ましく、0.0008mol/L以下であることがさらにより好ましく、下限は特に制限されないが、0.000001mol/L以上であることが好ましい。

#### 【0100】

重合工程において、高分子量ポリマーの安定生産の観点から、重合方式が連続式であり、かつ、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物の濃度が炭化水素溶媒の容積に対して0.010mol/L以下であることが好ましく、0.0010mol/L以下であることがより好ましく、0.0008mol/L以下であることがさらにより好ましく、下限は特に制限されないが0.000001mol/L以上であることが好ましい。

#### 【0101】

本実施形態の分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する化合物及び有機リチウム化合物を含む重合開始剤系を用いて、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となる重合を行う場合には、Makromol.chem 186.1335-1350(1985)に記載されている様に、重合開始剤系の分子内に少なくとも1つ窒素原子の影響により、連鎖移動反応が促進されることから、リビング末端活性末端が失活する傾向にあり、変性率を高めるためには、特定の製造条件が必要となる傾向にある。上述したように、例えば、重合温度が高くなると、連鎖移動速度又は連鎖移動率が高くなり、得られる重合体の数平均分子量は減少し、分岐度は増加し、分子量分布は広くなり、芳香族ビニル単位が30以上連鎖しているブロック部分が低下又は無くなる傾向に

あるため、MSRが減少する傾向にある。しかし、リビング活性末端の失活が促進されると推察され、製造条件を制御しない場合には、変性率は低下してしまう傾向にある。なお、バッチ式と連続式それぞれの重合法では、連続式の重合法がより連鎖移動反応を進行させる傾向にある。

#### 【0102】

重合温度は、アニオン重合が進行し、連鎖移動反応が制御され、芳香族ビニル化合物単位が30以上連鎖しているブロックの数が少ない又は無い範囲であれば、特に限定されないが、生産性の観点から、45以上であることが好ましく、連鎖移動反応を制御し、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、80以下であることがより好ましく、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という観点から、50以上78以下がさらに好ましく、60以上75以下がよりさらに好ましい。

10

#### 【0103】

重合工程において、上述の連鎖移動反応制御の観点から、共役ジエン系化合物及び芳香族ビニル化合物、並びに溶剤の総質量に対して、共役ジエン系化合物及び芳香族ビニル化合物類等の含有量であるソリッドコンテンツ（「モノマー濃度」ともいう。）が、16質量%以下である方が好ましく、より好ましくは15質量%以下であり、さらに好ましくは14%質量以下である。また、ソリッドコンテンツの下限は特に制限されないが、5.0質量%以上であることが好ましい。

20

#### 【0104】

重合工程において、連鎖移動反応制御及び活性末端失活抑制の観点から、重合方式が連続式であり、重合温度が45以上80以下であり、かつ、ソリッドコンテンツが16質量%以下であることが好ましい。

#### 【0105】

##### <共役ジエン系重合体>

本実施形態の共役ジエン系重合体は、炭化水素溶媒中で、少なくとも共役ジエン化合物を重合して得られ、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得てもよい。共役ジエン系重合体は、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を重合開始剤とし、連続重合法を用いたアニオン重合反応により成長して得られることが好ましい。特に、共役ジエン系重合体は、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重合体であることがより好ましい。これにより、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。

30

#### 【0106】

##### <共役ジエン化合物>

共役ジエン化合物としては、重合可能な単量体であれば以下のものに限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘプタジエン、及び1,3-ヘキサジエンが挙げられる。これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、1,3-ブタジエン、及びイソプレンが好ましい。これらは1種のみならず2種以上を併用してもよい。

40

#### 【0107】

##### <芳香族ビニル化合物>

芳香族ビニル化合物としては、共役ジエン化合物と共重合可能な単量体であれば以下のものに限定されないが、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、-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、及びジフェニルエチレンが挙げられる。これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、スチレンが好ましい。これらは1種のみならず2種以上を併用してもよい。

#### 【0108】

##### <溶媒>

重合工程は、溶媒中で重合することが好ましい。溶媒としては、例えば、飽和炭化水素

50



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

#### 【0109】

共役ジエン化合物、芳香族ビニル化合物、及び重合溶媒は、それぞれ単独で、又はこれらの混合液を、予め重合反応に供する前に、不純物であるアレン類及びアセチレン類を、有機金属化合物を反応させ処理しておくこともできる。これにより、不純物による重合の阻害が防止でき、重合体の活性末端量が高濃度となり、よりシャープな分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) を達成でき、さらには高い変性率が達成される傾向にあるため、好ましい。

10

#### 【0110】

共役ジエン系重合体の重合反応においては、極性化合物を添加してもよい。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ことができ、共役ジエン部のミクロ構造を制御するためのビニル化剤としても用いることができる傾向にある。また、重合速度の改善等にも効果がある。

#### 【0111】

極性化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジメトキシベンゼン、2, 2 - ビス (2 - オキソラニル) プロパン等のエーテル類；テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジン等の第3級アミン化合物；カリウム - 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が挙げられる。これらの極性化合物は、それぞれ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。

20

#### 【0112】

極性化合物の使用量は、特に限定されず、目的等に応じて選択することができるが、重合開始剤1モルに対して、0.01モル以上100モル以下であることが好ましい。このような極性化合物（ビニル化剤）は重合体共役ジエン部分のミクロ構造の調節剤として、所望のビニル結合量に応じて、適量用いることができる。多くの極性化合物は、同時に共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合において有効なランダム化効果を有し、芳香族ビニル化合物の分布の調整やスチレンブロック量の調整剤として用いることができる傾向にある。共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とをランダム化する方法としては、例えば、特開昭59-140211号公報に記載されているような、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。

30

#### 【0113】

本実施形態の共役ジエン系重合体中の結合共役ジエン量は、特に限定されないが、50質量%以上100質量%以下であることが好ましく、60質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。また、本実施形態の共役ジエン系重合体中の結合芳香族ビニル量は、特に限定されないが、0質量%以上50質量%以下であることが好ましく、20質量%以上40質量%以下であることがより好ましい。結合共役ジエン量及び結合芳香族ビニル量が上記範囲であると、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスがさらに優れ、耐摩耗性及び破壊強度もより満足する加硫物を得ることができる傾向にある。ここで、結合芳香族ビニル量は、フェニル基の紫外吸光によって測定でき、ここから結合共役ジエン量も求めることができる。具体的には、後述する実施例に記載の方法に準じて測定する。

40

#### 【0114】

共役ジエン結合単位中のビニル結合量は、特に限定されないが、10モル%以上75モ

50

ル%以下であることが好ましく、25モル%以上65モル%以下であることがより好ましい。ビニル結合量が上記範囲であると、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスがさらに優れ、耐摩耗性及び破壊強度もより満足する加硫物を得ることができる傾向にある。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との共重合体である場合には、ハンプトンの方法(R. R. Hampton, Analytical Chemistry, 21, 923 (1949))により、ブタジエン結合単位中のビニル結合量(1, 2-結合量)を求めることができる。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定する。

#### 【0115】

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

#### 【0116】

ブロック共重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、ブロックが2個からなる2型ブロック共重合体、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が挙げられる。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で表し、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-B2型ブロック共重合体、S-B-S3型ブロック共重合体、S-B-S-B4型ブロック共重合体等で表される。

#### 【0117】

上記式において、各ブロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。例えば、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、又はテーパー状に分布していてもよい。また、ブロックBに、芳香族ビニル化合物が均一に分布している部分及び/又はテーパー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。さらには、ブロックBに、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。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、同一でもよいし、異なってもよい。

#### 【0118】

本実施形態においては、上述した製造方法により得られた共役ジエン系重合体を、不活性溶剤中でさらに水素化することによって、二重結合の全部又は一部を飽和炭化水素に変換することができる。その場合、耐熱性、耐候性が向上し、高温で加工する場合の製品の劣化を防止することができる傾向にある。その結果、自動車用途等種々の用途で一層優れた性能を発揮する。

#### 【0119】

共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の水素化率(単に、「水添率」ともいう。)は、目的に応じて任意に選択でき、特に限定されない。加硫ゴムとして用いる場合には、共役ジエン部の二重結合が部分的に残存していることが好ましい。かかる観点から、重合体中の共役ジエン部の水添率は3.0%以上70%以下であることが好ましく、5.0%以上65%以下であることがより好ましく、10%以上60%以下であることがさらに好ましい。また、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、特に限定されないが、50%以下であることが好ましく、30%以下であることがより好ましく、20%以下であることがさらに好ましい。水素化率は、核磁気共鳴装置(NMR)により求めることができる。

## 【0120】

水素化の方法としては、特に限定されず、公知の方法が利用できる。好適な水素化の方法としては、触媒の存在下、重合体溶液に気体状水素を吹き込む方法で水素化する方法が挙げられる。触媒としては、例えば、貴金属を多孔質無機物質に担持させた触媒等の不均一系触媒；ニッケル、コバルト等の塩を可溶化し有機アルミニウム等と反応させた触媒、チタノセン等のメタロセンを用いた触媒等の均一系触媒が挙げられる。これら中でも、特にマイルドな水素化条件を選択できる観点から、チタノセン触媒が好ましい。また、芳香族基の水素化は、貴金属の担持触媒を用いることによって行うことができる。

## 【0121】

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

## 【0122】

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、後述する変性の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、共役ジエン化合物の総量に対して、200質量ppm以下であることが好ましく、100質量ppm以下であることがより好ましく、50質量ppm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、ビニルアセチレンが挙げられる。

## 【0123】

ミクロ構造(上記変性共役ジエン系共重合体中の各結合量)が上記範囲にあり、さらに共重合体のガラス転移温度が-45以上-15以下の範囲にあるときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスにより一層優れた加硫物を得ることができる。

## 【0124】

ガラス転移温度については、ISO22768:2006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する。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定する。

## 【0125】

本実施形態の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、共重合体がブタジエン-スチレン共重合体の場合、Koltzoffの方法(I.M.KOLTZOFF, et al., J.Polymer Sci., 1, 429(1946)に記載の方法)により重合体を分解し、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、重合体の総量に対して好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下である。

## 【0126】

## 〔変性工程〕

本実施形態の変性共役ジエン系重合の製造方法は、共役ジエン系重合体を、1分子中にシリル基に結合したアルコキシ基を4つ以上と3級アミノ基とを有する変性剤により、変

10

20

30

40

50

性させる変性工程を有する。

【 0 1 2 7 】

< 変性剤 >

本実施形態の変性剤としては、MSRが0.45以下であり、変性率が75質量%以上である変性共役ジエン系重合体を得るために、重合開始剤由来の共役ジエン系重合体における活性末端と反応することで、3分岐以上の多分岐構造、及び該変性工程により珪素原子に結合したアルコキシ基、ハロゲン基、及びアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基を、共役ジエン系重合体に導入できる変性剤が好ましい。重合開始剤由来の共役ジエン系重合体における活性末端と反応する、上記変性剤が有する官能基としては、例えば、アルコキシシリル基、シラザン基、及びハロシリル基が挙げられる。上記多分岐構造の分岐数は、変性剤が有する上記官能基の数と変性剤の添加率とで調整することができ、3分岐以上の分岐数が好ましく、4分岐以上の分岐数がより好ましい。変性工程により、共役ジエン系重合体に導入できる官能基としては、珪素原子に結合したアルコキシ基、及びアミノ基がより好ましい。

10

【 0 1 2 8 】

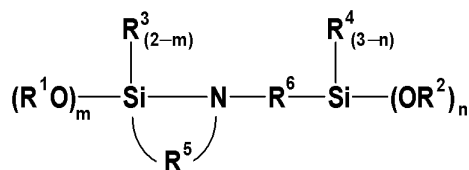
変性剤の具体例としては、以下のものに限定されないが、例えば、2,2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2,2-ジエトキシ-1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2,2-ジメトキシ-1-(4-トリメトキシシリルブチル)-1-アザ-2-シラシクロヘキサン、2,2-ジメトキシ-1-(5-トリメトキシシリルペンチル)-1-アザ-2-シラシクロヘプタントリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン、トリス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)アミン、トリス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン、及びトリス(3-メチルジエトキシシリルプロピル)アミンが挙げられる。

20

【 0 1 2 9 】

省燃費性能の観点から、変性剤は、下記一般式(1)~(3)のいずれかで表される変性剤を含むことが好ましい。

【化34】



(1)

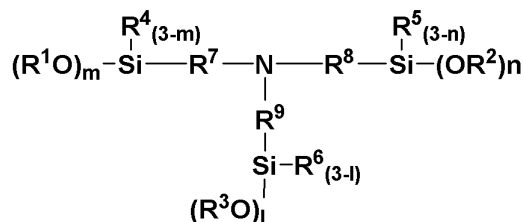
30

式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基を示し、 $\text{R}^5$ は、炭素数1~10のアルキレン基を示し、 $\text{R}^6$ は、炭素数1~20のアルキレン基を示す。 $m$ は、1又は2の整数を示し、 $n$ は、2又は3の整数を示し、 $(m+n)$ は、4以上の整数を示す。複数存在する場合の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立している。

【 0 1 3 0 】

40

【化35】



(2)

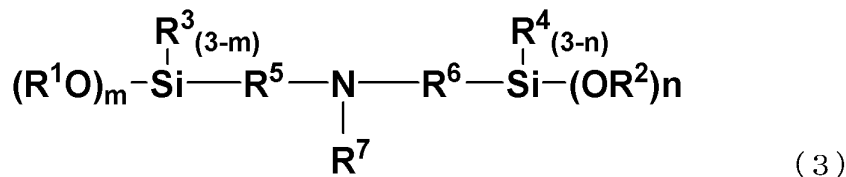
式(2)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基を示し、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ は、各々独立して、炭素数1~20のアルキレン基

50

を示す。m、n、及び1は、各々独立して、1～3の整数を示し、(m+n+1)は、4以上の整数を示す。複数存在する場合のR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、各々独立している。

【0131】

【化36】



式(3)中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、各々独立して、炭素数1～20のアルキレン基を示し、m、及びnは、各々独立して、1～3の整数を示し、(m+n)は、4以上の整数を示し、R<sup>7</sup>は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭化水素基で置換されたシリル基を示す。複数存在する場合のR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、各々独立している。

【0132】

式(1)で表される変性剤としては、以下のものに限定されないが、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-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、及び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、並びに加工性の観点から、mが2、nが3を示すものが好ましい。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、及び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。

【0133】

式(1)で表される変性剤を、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、特に限定されないが、0℃以上120℃以下で、30秒以上反応させることが好ましい。式(1)で表される変性剤の化合物中のシリル基に結合したアルコキシ基の合計モル数が、重合開始剤のアルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物の添加モル数の0.6倍以上3.0倍以下となる範囲であることが好ましく、0.8倍以上2.5倍以下となる範囲であることがより好ましく、0.8以上2.0倍以下となる範囲であることがさらに好ましい。得られる変性共役ジエン系重合体が十分な変性率及び分子量と分岐構造を得る観点から、0.6倍以上とすることが好ましく、加工性改良のために重合体末端同士をカップリングさせ分岐状重合体成分を得ることが好ましいことに加え、変性剤コストの観点から、3.0倍以下とすることが好ましい。

【0134】

式(2)で表される変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン、トリス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)アミン、トリス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン、トリス(3-メチルジエトキシシリルプロピル)アミン、トリス(トリメトキシシリルメチル)アミン、トリス

10

20

30

40

50

( 2 - トリメトキシシリルエチル ) アミン、及びトリス ( 4 - トリメトキシシリルブチル ) アミンが挙げられる。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、並びに加工性の観点から、 $n$ 、 $m$ 、及び $l$ が全て3を示すものであることが好ましい。好ましい具体例としては、トリス ( 3 - トリメトキシシリルプロピル ) アミン、及びトリス ( 3 - トリエトキシシリルプロピル ) アミンが挙げられる。

【 0 1 3 5 】

式 ( 2 ) で表される変性剤を、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、特に限定されないが、0 以上 1 2 0 以下で、3 0 秒以上反応させることが好ましい。式 ( 2 ) で表される変性剤の化合物中のシリル基に結合したアルコキシ基の合計モル数が、上述した重合開始剤系を構成するリチウムのモル数の 0 . 6 倍以上 3 . 0 倍以下となる範囲であることが好ましく、0 . 8 倍以上 2 . 5 倍以下となる範囲であることがより好ましく、0 . 8 倍以上 2 . 0 倍以下となる範囲であることがさらに好ましい。変性共役ジエン系重合体において十分な変性率及び分子量と分岐構造とを得る観点から、0 . 6 倍以上とすることが好ましく、加工性改良のために重合体末端同士をカップリングさせ分岐状重合体成分を得ることが好ましいことに加え、変性剤コストの観点から、3 . 0 倍以下とすることが好ましい。

【 0 1 3 6 】

式 ( 3 ) で表される変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、ビス ( 3 - ( メチルアミノ ) プロピル ) トリメトキシシラン、ビス ( 3 - ( エチルアミノ ) プロピル ) トリメトキシシラン、ビス ( 3 - ( プロピルアミノ ) プロピル ) トリメトキシシラン、及びビス ( 3 - ( ブチルアミノ ) プロピル ) トリメトキシシランが挙げられる。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、並びに加工性の観点から、 $n$ 、 $m$ 、及び $l$ が全て3で示すものであることが好ましい。好ましい具体例としては、ビス ( 3 - ( メチルアミノ ) プロピル ) トリメトキシシラン、及びビス ( 3 - ( エチルアミノ ) プロピル ) トリメトキシシランが挙げられる。

【 0 1 3 7 】

式 ( 3 ) で表される変性剤を、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、特に限定されないが、0 以上 1 2 0 以下で、3 0 秒以上反応させることが好ましい。

【 0 1 3 8 】

変性剤は、高変性率、高分子量、及び高分岐と、加硫物としたときの省燃費性能、加工性、及び耐摩耗性との優れたバランスを有する変性共役ジエン系重合体を得る観点から、式 ( 1 ) で表される変性剤を含み、かつ式 ( 1 ) における $m$ は2を示しかつ $n$ は3を示し、又は、式 ( 2 ) で表される変性剤を含み、かつ式 ( 2 ) における $m$ 、 $n$ 、及び $l$ は全て3を示す、変性剤であることが好ましい。

【 0 1 3 9 】

式 ( 3 ) で表される変性剤の化合物中のシリル基に結合したアルコキシ基の合計モル数が、重合開始剤のアルカリ金属化合物及び / 又はアルカリ土類金属化合物の添加モル数の 0 . 6 倍以上 3 . 0 倍以下となる範囲であることが好ましく、0 . 8 倍以上 2 . 5 倍以下となる範囲であることがより好ましく、0 . 8 倍以上 2 . 0 倍以下となる範囲であることがさらに好ましい。得られる変性共役ジエン系重合体が十分な変性率及び分子量と分岐構造を得る観点から、0 . 6 倍以上とすることが好ましく、加工性改良のために重合体末端同士をカップリングさせ分岐状重合体成分を得ることが好ましいことに加え、変性剤コストの観点から、3 . 0 倍以下とすることが好ましい。

【 0 1 4 0 】

変性率向上の観点から、変性工程においては、共役ジエン化合物の含有量は、単量体及び重合体の総量に対して、1 0 0 質量 p p m 以上 5 0 0 0 質量 p p m 以下であることが好ましく、2 0 0 質量 p p m 以上 1 0 0 0 質量 p p m 以下であることがより好ましく、3 0 0 質量 p p m 以上 5 0 0 0 p p m 以下であることがさらに好ましい。溶液中の共役ジエン化合物を含む単量体の含有量は後述する実施例記載の方法において測定することがで

10

20

30

40

50

きる。

【0141】

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、変性反応を行った後、共重合体溶液に、必要に応じて、失活剤、中和剤等を添加してもよい。失活剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコールが挙げられる。中和剤としては、以下のもの限定されないが、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、パーサチック酸等のカルボン酸；無機酸の水溶液、炭酸ガスが挙げられる。

【0142】

本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、重合後のゲル生成を防止する観点、及び加工時の安定性を向上させる観点から、ゴム用安定剤を添加することが好ましい。ゴム用安定剤としては、以下のものに限定されず、公知のものを用いることができるが、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン(BHT)、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピネート、2-メチル-4,6-ビス[(オクチルチオ)メチル]フェノール等の酸化防止剤が好ましい。

【0143】

本実施形態の変性共役ジエン系重合体の加工性をより改善するために、必要に応じて、伸展油を変性共役ジエン系重合体に添加することができる。伸展油を変性共役ジエン系重合体に添加する方法としては、以下のものに限定されないが、伸展油を重合体溶液に加え、混合して、油展共重合体溶液としたものを脱溶媒する方法が好ましい。伸展油としては、例えば、アロマ油、ナフテン油、パラフィン油が挙げられる。これらの中でも、環境安全上の観点、並びにオイルブリード防止及びウェットグリップ特性の観点から、IP346法による多環芳香族(PCA)成分が3質量%以下であるアロマ代替油が好ましい。アロマ代替油としては、例えば、Kautschuk Gummi Kunststoffe 52(12)799(1999)に示されるTDAE(Treated Distillate Aromatic Extracts)、MES(Mild Extraction Solvate)の他、RAE(Residual Aromatic Extracts)が挙げられる。伸展油の添加量は、特に限定されないが、変性共役ジエン系重合体100質量部に対し、10質量部以上60質量部が好ましく、15質量部以上37.5質量部以下がより好ましい。

【0144】

〔脱溶媒工程〕

本実施形態の変性共役ジエン系重合体の製造方法は、さらに脱溶媒工程を有することができる。脱溶媒工程は、変性共役ジエン系重合体を、重合体溶液から取得する工程であり、公知の方法を用いることができる。その方法として、例えば、スチームストリッピング等で溶媒を分離した後、重合体を濾別し、さらにそれを脱水及び乾燥して重合体を取得する方法、フラッシングタンクで濃縮し、さらにベント押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が挙げられる。

【0145】

〔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は、加硫物として好適に用いられる。加硫物は、例えば、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を、必要に応じて、シリカ系無機充填剤、カーボンブラック等の無機充填剤、本実施形態の変性共役ジエン系重合体以外のゴム状重合体、シランカップリング剤、ゴム用軟化剤、ワックス、加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤等と混合して、変性共役ジエン系重合体組成物とした後、加熱して加硫することにより得ることができる。これらの変性共役ジエン系重合体組成物の中でも、ゴム成分と、該ゴム成分100質量部に対して0.5質量部以上300質量部以下のシリカ系無機充填剤と、を含み、変性共役ジエン系重合体組成物が好ましい。また、上記ゴム成分が、該ゴム成分100質量部に対して、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を20質量部以上含む、変

10

20

30

40

50

性共役ジエン系重合体組成物とすることがより好ましい。

【0146】

< ゴム成分 >

共役ジエン系重合体組成物を含むゴム成分は、本実施形態の変性共役ジエン系重合体以外のゴム状重合体を、本実施形態の変性共役ジエン系重合体と組み合わせて使用できる。このようなゴム状重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、共役ジエン系重合体又はその水素添加物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合体又はその水素添加物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合体又はその水素添加物、非ジエン系重合体、及び天然ゴムが挙げられる。より具体的なゴム状重合体としては、例えば、ブタジエンゴム又はその水素添加物、イソプレングム又はその水素添加物、スチレン - ブタジエンゴム又はその水素添加物、スチレン - ブタジエンブロック共重合体又はその水素添加物、及びスチレン - イソプレンブロック共重合体又はその水素添加物等のスチレン系エラストマー、アクリロニトリル - ブタジエンゴム又はその水素添加物が挙げられる。

10

【0147】

非ジエン系重合体のゴム状重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、エチレン - プロピレングム、エチレン - プロピレン - ジエンゴム、エチレン - ブテン - ジエンゴム、エチレン - ブテンゴム、エチレン - ヘキセンゴム、エチレン - オクテンゴム等のオレフィン系エラストマー；ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、塩素化ポリエチレングム、エピクロルヒドリンゴム、 $\alpha$ -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、及び多硫化ゴムが挙げられる。

20

【0148】

上述した各種ゴム状重合体は、水酸基、アミノ基等の極性を有する官能基を付与した変性ゴムであってもよい。また、その重量平均分子量は、性能と加工特性とのバランスの観点から、2000以上20000以下であることが好ましく、5000以上15000以下であることがより好ましい。重量平均分子量は、実施例に記載する変性共役ジエン系重合体の測定方法と同様の方法で測定できる。また、低分子量のいわゆる液状ゴムもゴム状重合体として用いることもできる。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用いてもよい。

30

【0149】

本実施形態の変性共役ジエン系重合体と、上述したゴム状重合体と、を含む変性共役ジエン系重合体組成物とする場合、これらの配合比率（質量比）は、（変性共役ジエン系重合体 / ゴム状重合体）として、20 / 80以上100 / 0以下が好ましく、30 / 70以上90 / 10以下がより好ましく、50 / 50以上80 / 20以下がさらに好ましい。（変性共役ジエン系重合体 / ゴム状重合体）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とのバランスがより優れ、耐摩耗性及び破壊強度もより一層満足する加硫物を得ることができる傾向にある。

【0150】

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を20質量部以上含むゴム成分100質量部と、シリカ系無機充填剤0.5質量部以上300質量部以下と、を含むものがより好ましい。本実施形態の変性共役ジエン系重合体に、シリカ系無機充填剤を分散させることで、加硫物としたときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスに優れ、かつ実用上十分な耐摩耗性及び破壊強度を有し、加硫物とする際の優れた加工性を付与できる傾向にある。本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物が、タイヤ、防振ゴム等の自動車部品、靴等の加硫ゴム用途に用いられる場合にも、シリカ系無機充填剤を含むことが好ましい。

40

【0151】

シリカ系無機充填剤としては、特に限定されず、公知のものを用いることができるが、 $\text{SiO}_2$  又は  $\text{Si}_3\text{Al}$  を構成単位として含む固体粒子が好ましく、 $\text{SiO}_2$  又は  $\text{Si}_3$

50



A1を構成単位の主成分とすることがより好ましい。ここで、主成分とは、シリカ系無機充填剤中に50質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上含有される成分をいう。

#### 【0152】

シリカ系無機充填剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、シリカ、クレイ、タルク、マイカ、珪藻土、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、ガラス繊維等の無機繊維状物質が挙げられる。シリカの市販品として、例えば、エボニック デグサ社製の商品名「Ultrasil 7000GR」が挙げられる。また、表面を疎水化したシリカ系無機充填剤、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤との混合物も挙げられる。これらの中でも、強度及び耐摩耗性の観点から、シリカ及びガラス繊維が好ましく、シリカがより好ましい。シリカとしては、例えば、乾式シリカ、湿式シリカ、及び合成ケイ酸塩シリカが挙げられる。これらの中でも、破壊特性の改良効果及びウェットスキッド抵抗性のバランスに優れる観点から、湿式シリカがさらに好ましい。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、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $170\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。また必要に応じて、比較的比表面積が小さい（例えば、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のシリカ系無機充填剤）と、比較的比表面積の大きい（例えば、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ系無機充填剤）と、を組み合わせ用いることができる。これにより、良好な耐摩耗性及び破壊特性と、低ヒステリシスロス性とを高度にバランスさせることができる。

#### 【0153】

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配合量は、本実施形態の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、0.5質量部以上300質量部以下であることが好ましく、5.0質量部以上200質量部以下がより好ましく、20質量部以上100質量部以下がさらに好ましい。シリカ系無機充填剤の配合量は、無機充填剤の添加効果が発現する観点から、0.5質量部以上とすることが好ましく、一方、無機充填剤を十分に分散させ、組成物の加工性や機械強度を実用的に十分なものとする観点から、300質量部以下とすることが好ましい。

#### 【0154】

変性共役ジエン系重合体組成物には、カーボンブラックをさらに含有させてもよい。カーボンブラックとしては、以下のものに限定されないが、例えば、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカーボンブラックが挙げられる。市販品として、例えば、東海カーボン社製の商品名「シーストKH(N339)」が挙げられる。これらの中でも、窒素吸着比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、ジブチルフタレート(DBP)吸油量が $80\text{ mL}/100\text{ g}$ 以下のカーボンブラックが好ましい。

#### 【0155】

カーボンブラックの配合量は、本実施形態の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、0.5質量部以上100質量部以下が好ましく、3.0質量部以上100質量部以下がより好ましく、5.0質量部以上50質量部以下がさらに好ましい。カーボンブラックの配合量は、ドライグリップ性能、導電性等のタイヤ等の用途に求められる性能を発現する観点から、0.5質量部以上とすることが好ましく、分散性の観点から、100質量部以下とすることが好ましい。

#### 【0156】

変性共役ジエン系重合体組成物には、シリカ系無機充填剤又はカーボンブラック以外に、金属酸化物又は金属水酸化物をさらに含有させてもよい。金属酸化物とは、化学式 $\text{M}_x\text{O}_y$ （Mは、金属原子を示し、x及びyは、各々独立に1～6の整数を示す。）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、及び酸化亜鉛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との混合物も用いることができる。金属水酸化物としては、以下のものに限定されな

いが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化ジルコニウムが挙げられる。

【 0 1 5 7 】

変性共役ジエン系重合体組成物には、シランカップリング剤をさらに含有させてもよい。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おり、一般的には、硫黄結合部分とアルコキシシリル基、シラノール基部分を一分子中に有する化合物が用いられる。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、及びビス - [ 2 - (トリエトキシシリル) - エチル ] - テトラスルフィドが挙げられ、市販品としては、例えば、エボニック デグサ社製の商品名「S i 7 5」が挙げられる。

10

【 0 1 5 8 】

シランカップリング剤の配合量は、上述したシリカ系無機充填剤 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 質量部以上 3 0 質量部以下が好ましく、0 . 5 質量部以上 2 0 質量部以下がより好ましく、1 . 0 質量部以上 1 5 質量部以下がさらに好ましい。シランカップリング剤の配合量が上記範囲であると、シランカップリング剤による上記添加効果を一層顕著なものにできる傾向にある。

【 0 1 5 9 】

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、ゴム用軟化剤をさらに含有させてもよい。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。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 5 0 % 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 3 0 % 以上 4 5 % 以下のものがナフテン系、芳香族炭素数が 3 0 % を超えるものが芳香族系と呼ばれている。市販品として、例えば、S - R A E オイルであるジャパンエナジー社製の商品名「J O M O プロセス N C 1 4 0」が挙げられる。本実施形態の変性共役ジエン - 芳香族ビニル共重合体とともに用いるゴム用軟化剤としては、適度な芳香族含量を有するものが共重合体との馴染みがよい傾向にあるため好ましい。

20

30

【 0 1 6 0 】

ゴム用軟化剤の配合量は、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を含有するゴム成分 1 0 0 質量部に対して、0 質量部以上 1 0 0 質量部以下が好ましく、1 0 質量部以上 9 0 質量部以下がより好ましく、3 0 質量部以上 9 0 質量部以下がさらに好ましい。ゴム用軟化剤の配合量が、ゴム成分 1 0 0 質量部に対して、1 0 0 質量部以下であることで、ブリードアウトと組成物表面のベタツキとを抑制できる傾向にある。

【 0 1 6 1 】

本実施形態の変性共役ジエン系重合体とその他のゴム状重合体、シリカ系無機充填剤、カーボンブラック及びその他の充填剤、シランカップリング剤、ゴム用軟化剤等の添加剤を混合する方法については特に限定されるものではない。その方法として、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熔融混練方法、各成分を溶解混合後、溶剤を加熱除去する方法が挙げられる。これらのうち、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機による熔融混練法が、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。

40

【 0 1 6 2 】

変性共役ジエン系重合体組成物は、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、以下のものに限定されないが、例えば、有機過酸化物及びアゾ化合物等のラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、

50

及び硫黄化合物が挙げられる。硫黄化合物には、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物等が含まれる。加硫剤の使用量は、本実施形態の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質量部以上20質量部以下が好ましく、0.1質量部以上15質量部以下がより好ましい。加硫方法としては、従来公知の方法を適用でき、加硫温度は、120 以上200 以下が好ましく、より好ましくは140 以上180 以下である。

#### 【0163】

上記加硫に際しては、必要に応じて加硫促進剤、加硫助剤を用いてもよい。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。具体的な化合物としては、例えば、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフィンアミド、ジフェニルグアニジンが挙げられる。また、加硫助剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、亜鉛華、ステアリン酸が挙げられる。加硫促進剤の使用量は、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を含有するゴム成分100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下が好ましく、0.1質量部以上15質量部以下がより好ましい。

#### 【0164】

変性共役ジエン系重合体組成物には、本実施形態の目的を損なわない範囲内で、上述した以外のその他の軟化剤及び充填剤、さらに、大内新興化学社製の商品名「サンノックN」等のワックス、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン等の老化防止剤、着色剤、滑剤等の各種添加剤を用いてもよい。その他の軟化剤としては、公知の軟化剤を用いることができる。その他の充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウムが挙げられる。上記の耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、潤滑剤としては、それぞれ公知の材料を用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0165】

以下の具体的な実施例及び比較例を挙げて本実施形態を更に詳しく説明するが、本実施形態はその要旨を超えない限り、以下の実施例及び比較例により何ら限定されるものではない。後述する、実施例及び比較例における各種の物性は下記に示す方法により測定した。

#### 【0166】

##### (物性1) 結合スチレン量

変性共役ジエン系重合体を試料として、試料100mgをクロロホルムで100mLにメスアップ、溶解して測定サンプルとした。スチレンのフェニル基による紫外線吸収波長(254nm付近)の吸収量により、試料である重合体100質量%に対しての結合スチレン量(質量%)を測定した(島津製作所社製の商品名「UV-2450」)。

#### 【0167】

##### (物性2) ブタジエン部分のミクロ構造(1,2-ビニル結合量)

変性共役ジエン系重合体を試料として、試料50mgを10mLの二硫化炭素に溶解して測定サンプルとした。溶液セルを用いて、赤外線スペクトルを600~1000cm<sup>-1</sup>の範囲で測定して、所定の波数における吸光度によりハンプトンの方法の計算式に従いブタジエン部分のミクロ構造、すなわち、1,2-ビニル結合量(mol%)を求めた(日本分光社製の商品名「FT-IR230」)。

#### 【0168】

##### (物性3) 重合体のムーニー粘度及びムーニー緩和率

変性剤添加前の共重合体、又は変性共役ジエン系重合体を試料として、ムーニー粘度計(上島製作所社製の商品名「VR1132」)を用い、JIS K6300(ISO289-1)及びISO289-4に準拠し、ムーニー粘度及びムーニー緩和率を測定した。測定温度は110 とした。また、伸展油を用いて伸展した試料の場合には100 で測

10

20

30

40

50

定した。まず、試料を1分間予熱した後、2 rpmでローターを回転させ、4分後のトルクを測定してムーニー粘度（ML（1+4））とした。その後、変性共役ジエン系重合体を試料とした場合については、即座にローターの回転を停止させ、停止後1.6～5秒間の0.1秒ごとのトルクをムーニー単位で記録し、トルクと時間（秒）を両対数プロットした際の直線の傾きを求め、その絶対値をムーニー緩和率（MSR）とした。

#### 【0169】

##### （物性4）変性率

変性共役ジエン系重合体を試料として、シリカ系ゲルを充填剤としたGPCカラムに変性した成分が吸着する特性を応用することにより測定した。試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液を、ポリスチレン系ゲルカラムで測定したクロマトグラムと、シリカ系カラムで測定したクロマトグラムとの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定し、変性率を求めた。具体的には、以下に示す通りである。

#### 【0170】

試料調製：試料10mg及び標準ポリスチレン5mgを20mLのテトラヒドロフラン（THF）に溶解させた。

ポリスチレン系カラムGPC測定条件：THFを溶離液として用い、試料200μLを装置に注入して測定した。カラムは、ガードカラム：東ソー社製の商品名「TSK guard column HHR-H」と、カラム：東ソー社製の商品名「TSK gel Super Multipore HZ-H」3本とを接続して使用した。カラムオープン温度：40℃、THF in TEA溶液を流量1.0mL/分の条件で、RI検出器（東ソー社製の商品名「HLC8020」）を用いて測定しクロマトグラムを得た。

シリカ系カラムGPC測定条件：THFを溶離液として用い、試料200μLを装置に注入して測定した。カラムは、商品名「Zorbax PSM-1000S」、「PSM-300S」、及び「PSM-60S」を接続して使用し、その前段にガードカラムとして商品名「DIOL 4.6×12.5mm 5micron」を接続して使用した。カラムオープン温度40℃、THF流量0.5mL/分の条件で、RI検出器（東ソー社製の商品名「HLC8020」）を用いて測定しクロマトグラムを得た。

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

$$\text{変性率（％）} = [1 - (P2 \times P3) / (P1 \times P4)] \times 100$$

（ただし、 $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$ ）

#### 【0171】

##### （物性5）重量平均分子量、数平均分子量

変性共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結したGPC測定装置を使用して、クロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用して得られる検量線に基づいて重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）を求めた。溶離液はテトラヒドロフラン（THF）を使用した。カラムは、ガードカラム：東ソー社製の商品名「TSK guard column HHR-H」、カラム：東ソー社製の商品名「TSK gel Super Multipore HZ-H」3本とを接続して使用した。オープン温度40℃、THF in TEA流量1.0mL/分の条件で、RI検出器（東ソー社製の商品名「HLC8020」）を用いた。測定用の試料10mgを20mLのTHFに溶解して測定溶液とし、測定溶液200μLをGPC測定装置に注入して測定した。

#### 【0172】

##### （物性6）GPC - 光散乱法測定による分子量（絶対分子量）

変性共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結したGPC - 光散乱測定装置を使用して、クロマトグラムを測定し、溶液粘度及び光散乱法に基づいて重量平均分子量（Mw-i）と数平均分子量（Mn-i）とを求めた

(「絶対分子量」ともいう。)。溶離液はテトラヒドロフランとトリエチルアミンの混合溶液 (THF in TEA: トリエチルアミン 5 mL をテトラヒドロフラン 1 L に混合させ調整した。) を使用した。カラムは、ガードカラム: 東ソー社製の商品名「TSK guard column HHR-H」と、カラム: 東ソー社製の商品名「TSK gel G6000HHR」、「TSK gel G5000HHR」、「TSK gel G4000HHR」とを接続して使用した。オープン温度 40、THF 流量 1.0 mL / 分の条件で、GPC - 光散乱測定装置 (マルバーン社製の商品名「Viscotek TDMax」) を用いた。測定用の試料 10 mg を 20 mL の THF に溶解して測定溶液とし、測定溶液 200  $\mu$ L を GPC 測定装置に注入して測定した。

【0173】

10

(物性7) 収縮因子 ( $g'$ )

変性共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結した粘度検出器付き、GPC - 光散乱測定装置を使用して、クロマトグラムを測定し、溶液粘度及び光散乱法に基づいて分子量を求めた。溶離液はテトラヒドロフランとトリエチルアミンとの混合溶液 (THF in TEA: トリエチルアミン 5 mL をテトラヒドロフラン 1 L に混合させ調整した。) を使用した。カラムは、ガードカラム: 東ソー社製の商品名「TSK guard column HHR-H」と、カラム: 東ソー社製の商品名「TSK gel G6000HHR」、「TSK gel G5000HHR」、「TSK gel G4000HHR」とを接続して使用した。オープン温度 40、THF 流量 1.0 mL / 分の条件で粘度検出器付き、GPC - 光散乱測定装置 (マルバーン社製の商品名「Viscotek TDMax」) を用いた。測定用の試料 10 mg を 20 mL の THF に溶解して測定溶液とし、測定溶液 200  $\mu$ L を GPC 測定装置に注入して測定した。得られた測定サンプルの固有粘度と分子量を、固有粘度と分子量の関係式 ( $[\eta][M] = KM$  ( $[\eta]$ : 固有粘度、 $M$ : 分子量) における定数 ( $K$ 、 $a$ ) を、 $\log K = -3.883$ 、 $a = 0.771$  として、分子量  $M$  の範囲を 1000 ~ 200000 まで入力して作成した標準固有粘度  $[\eta]_0$  と分子量  $M$  との関係に対して、各分子量  $M$  での固有粘度  $[\eta]$  を標準固有粘度  $[\eta]_0$  に対する固有粘度  $[\eta]$  の関係として  $[\eta]/[\eta]_0$  を各分子量  $M$  で算出し、その平均値を収縮因子 ( $g'$ ) とした。

20

【0174】

(物性8) 窒素含有量 (質量 ppm)

30

変性共役ジエン系重合体を試料として、JIS - 2609: 原油及び石油製品 窒素分試験方法、化学発光法に準拠して、微量全窒素分析装置 (三菱化学アナリティック社製「TN-2100H」) を用い、アルゴンガスの流通下、試料中を熱分解した後に酸素ガスにより燃焼酸化して生成する一酸化窒素を脱水分条件下でオゾンガスと酸化反応をさせて検出される 590 ~ 2500 nm における発光強度を測定し、その発行強度の面積値から窒素含有量を求めた。

【0175】

(物性9) ガラス転移温度 ( $T_g$ )

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

40

【0176】

(実施例1) 変性共役ジエン系重合体 (試料A)

内容積が 10 L であり、内部の高さ ( $L$ ) と直径 ( $D$ ) との比 ( $L/D$ ) が 4.0 であり、底部に入口を有し、頂部に出口を有し、攪拌機および温度調整用のジャケットを有するオートクレーブを2基連結した。さらに、2基目の反応器出口下流にスタティックミキサーを1基連結した予め水分等の不純物を除去した 1,3-ブタジエンを、18.9 g / 分、スチレンを 10.6 g / 分、 $n$ -ヘキサンを 180.2 g / 分で混合した。この混合

50

溶液が1基目の反応器に入る直前で、不純物不活性化処理用のn-ブチルリチウムを0.087mmol/分で供給しスタティックミキサーで混合した後、1基目の反応器の底部に連続的に供給した。更に、極性物質として2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを0.018g/分の速度で、重合開始剤として、予め調整したリチウムアミドとしてピペリジノリチウム(「1-リチオピペリジン」ともいう。表中、「LA-1」と略す。)とn-ブチルリチウムの混合溶液(ピペリジノリチウムとn-ブチルリチウムのモル比は0.75:0.25とした)を、0.180mmol/分の速度で、1基目反応器の底部へ供給し、反応器内温を67℃に保持した。1基目反応器頂部より重合体溶液を連続的に抜き出し、2基目反応器の底部に連続的に供給し72℃で反応を継続し、さらに2基目の頂部よりスタティックミキサーへ供給した。2基目反応器出口より、変性剤添加前の共重合体溶液を少量抜き出し、酸化防止剤(BHT)をポリマー100gあたり、0.2gとなるように添加した後に溶媒を除去し、110℃のムーニー粘度を測定した結果、62であった。

10

## 【0177】

次に、スタティックミキサー中に連続的に流れる共重合体溶液に表1に示す変性剤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(表中、「AS-1」と略す。)を0.047mmol/分の速度で添加し、変性反応を実施した。スタティックミキサーから流出した重合体溶液に酸化防止剤(BHT)をポリマー100gあたり、0.2gとなるように連続的に添加し、変性反応を終了させ、その後溶媒を除去し、変性共役ジエン系重合体(試料A)を得た。

20

## 【0178】

試料Aを分析した結果、110℃のムーニー粘度は128、結合スチレン量は35質量%、ブタジエン結合単位中のビニル結合量(1,2-結合量)は40モル%、変性率は92.1%であった。試料Aのその他の物性も併せて表1に示す。

## 【0179】

(実施例2)変性共役ジエン系重合体(試料B)

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トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン(表中、「AS-2」と略す。)に替え、その添加量を0.032mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、試料Bを得た。試料Bの物性を表1に示す。

30

## 【0180】

(実施例3)変性共役ジエン系重合体(試料C)

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ビス(3-(メチルアミノ)プロピル)トリメトキシシラン(表中、「AS-3」と略す。)に替え、その添加量を0.048mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、試料Cを得た。試料Cの物性を表1に示す。

## 【0181】

(実施例4)変性共役ジエン系重合体(試料D)

実施例1の1,3-ブタジエンを、20.2g/分、スチレンを11.3g/分、n-ヘキサンを177.4g/分に変え、1基目の反応器内温を70℃に保持した。1基目反応器頂部より重合体溶液を連続的に抜き出し、2基目反応器の底部に連続的に供給し76℃で反応を継続し、不純物不活性化処理用のn-ブチルリチウムの添加量を0.093mmol/分に変え、極性物質の添加量を0.022g/分に変え、ピペリジノリチウムとn-ブチルリチウムの混合溶液の添加量を0.192mmolに変え、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の添加量を0.050mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、試料Dを得た。試料Dの物性を表1に示す。

40

## 【0182】

(実施例5)変性共役ジエン系重合体(試料E)

ピペリジノリチウムを(4-(ピペリジニル)-2-ブテニル)リチウム(表中、「L

50

A - 2」と略す。)に替えた以外は、実施例 1 と同様にして、試料 E を得た。試料 E の物性を表 1 に示す。

【 0 1 8 3 】

( 実施例 6 ) 変性共役ジエン系重合体 ( 試料 F )

ピペリジノリチウムをヘキサメチレンイミノリチウム ( 表中、「 L A - 3 」と略す。)に替えた以外は、実施例 1 と同様にして、試料 F を得た。試料 F の物性を表 1 に示す。

【 0 1 8 4 】

( 実施例 7 ) 変性共役ジエン系重合体 ( 試料 G )

ピペリジノリチウムを N , N - ジメチル - o - トルイジノリチウム ( 表中、「 L A - 4 」と略す。)に替えた以外は、実施例 1 と同様にして、試料 G を得た。試料 G の物性を表 1 に示す。

【 0 1 8 5 】

( 実施例 8 ) 変性共役ジエン系重合体 ( 試料 H )

ピペリジノリチウムを、 2 - ( 2 - メチルピペリジニル ) - 1 - エチルリチウム ( 表中、「 L A - 5 」と略す。 F M C 社製の商品名「 A I - 2 5 0 」)。)に替えた以外は、実施例 1 と同様にして、試料 H を得た。試料 H の物性を表 1 に示す。

【 0 1 8 6 】

( 実施例 9 ) 変性共役ジエン系重合体 ( 試料 I )

実施例 1 の 1 , 3 - ブタジエンを、 2 1 . 7 g / 分、スチレンを 1 2 . 2 g / 分、 n - ヘキサンを 1 7 6 . 4 g / 分に変え、 1 基目の反応器内温を 7 2 に保持した。 1 基目反応器頂部より重合体溶液を連続的に抜き出し、 2 基目反応器の底部に連続的に供給し 7 8 で反応を継続し、不純物不活性化処理用の n - ブチルリチウムの添加量を 0 . 0 9 9 m m o l / 分に変え、極性物質の添加量を 0 . 0 2 6 g / 分に変え、ピペリジノリチウムと n - ブチルリチウムの混合溶液の添加量を 0 . 2 1 3 m m o l に変え、 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の添加量を 0 . 0 5 6 m m o l / 分に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、試料 D を得た。試料 I の物性を表 1 に示す。

【 0 1 8 7 】

( 実施例 1 0 ) 変性共役ジエン系重合体 ( 試料 J )

極性物質 2 , 2 - ビス ( 2 - オキシラニル ) プロパンの添加量を 0 . 0 2 8 g / 分に変え、 1 基目の反応器内温を 7 3 に保持し、 2 基目の反応器内温を 8 0 で反応を継続した以外は、実施例 9 と同様にして、試料 J を得た。試料 J の物性を表 1 に示す。

【 0 1 8 8 】

( 比較例 1 ) 変性共役ジエン系重合体 ( 試料 K )

ピペリジノリチウムをノルマルブチルリチウムに替えた以外は、実施例 1 と同様にして、試料 K を得た。試料 K の物性を表 2 に示す。

【 0 1 8 9 】

( 比較例 2 ) 変性共役ジエン系重合体 ( 試料 L )

極性物質 2 , 2 - ビス ( 2 - オキシラニル ) プロパンの添加量を 0 . 0 2 7 g / 分に変え、 1 基目の反応器内温を 8 1 に保持し、 2 基目の反応器内温を 8 6 で反応を継続した以外は、実施例 1 と同様にして、試料 L を得た。試料 L の物性を表 2 に示す。

【 0 1 9 0 】

( 比較例 3 ) 変性共役ジエン系重合体 ( 試料 M )

実施例 1 の 1 , 3 - ブタジエンを、 2 1 . 7 g / 分、スチレンを 1 2 . 2 g / 分、 n - ヘキサンを 1 7 6 . 4 g / 分に変え、不純物不活性化処理用の n - ブチルリチウムの添加量を 0 . 0 7 9 m m o l / 分に変え、極性物質の添加量を 0 . 0 2 2 g / 分に変え、ピペリジノリチウムと n - ブチルリチウムの混合溶液の添加量を 0 . 3 5 4 m m o l に変え、 1 基目の反応器内温を 7 0 に保持した。 1 基目反応器頂部より重合体溶液を連続的に抜き出し、 2 基目反応器の底部に連続的に供給し 7 6 で反応を継続し、 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の添

加量を 0.093 mmol / 分に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、試料 M を得た。試料 M の物性を表 2 に示す。

【0191】

(比較例 4) 変性共役ジエン系重合体 (試料 N)

1, 3 - ブタジエンを、22.9 g / 分、スチレンを 12.9 g / 分、n - ヘキサンを 173.7 g / 分に変え、不純物不活性化処理用の n - ブチルリチウムの添加量を 0.095 mmol / 分に変え、極性物質 2, 2 - ビス (2 - オキソラニル) プロパンの添加量を 0.027 g / 分に変え、ピペリジノリチウムと n - ブチルリチウムの混合溶液の添加量を 0.229 mmol / 分に変え、1 基目の反応器内温を 71 に保持した。1 基目反応器頂部より重合体溶液を連続的に抜き出し、2 基目反応器の底部に連続的に供給し 77 で反応を継続し、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の添加量を 0.057 mmol / 分に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、試料 N を得た。試料 N の物性を表 2 に示す。

10

【0192】

(比較例 5) 変性共役ジエン系重合体 (試料 O)

極性物質 2, 2 - ビス (2 - オキソラニル) プロパンの添加量を 0.016 g / 分に変え、ピペリジノリチウムをノルマルブチルリチウムに替え、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トリス (3 - トリメトキシシリルプロピル) アミンに替え、その添加量を 0.032 mmol / 分に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、試料 O を得た。試料 O の物性を表 2 に示す。

20

【0193】

(比較例 6) 変性共役ジエン系重合体 (試料 P)

極性物質 2, 2 - ビス (2 - オキソラニル) プロパンの添加量を 0.032 g / 分に変え、1 基目の反応器内温を 76 に保持し、2 基目の反応器内温を 85 で反応を継続し、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トリス (3 - トリメトキシシリルプロピル) アミンに替え、その添加量を 0.048 mmol / 分に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、試料 P を得た。試料 P の物性を表 2 に示す。

【0194】

(比較例 7) 変性共役ジエン系重合体 (試料 Q)

極性物質 2, 2 - ビス (2 - オキソラニル) プロパンの添加量を 0.035 g / 分に変え、1 基目の反応器内温を 76 に保持し、2 基目の反応器内温を 88 で反応を継続し、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ビス (3 - (メチルアミノ) プロピル) トリメトキシシランに替え、その添加量を 0.072 mmol / 分に変えた以外は、実施例 1 と同様にして試料 Q を得た。試料 Q の物性を表 2 に示す。

30

【0195】

(比較例 8) 変性共役ジエン系重合体 (試料 R)

1, 3 - ブタジエンを、22.9 g / 分、スチレンを 12.9 g / 分、n - ヘキサンを 173.7 g / 分に変え、不純物不活性化処理用の n - ブチルリチウムの添加量を 0.096 mmol / 分に変え、極性物質 2, 2 - ビス (2 - オキソラニル) プロパンの添加量を 0.020 g / 分に変え、ピペリジノリチウムと n - ブチルリチウムの混合溶液の添加量を 0.229 mmol / 分に変え、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トリス (3 - トリメトキシシリルプロピル) アミンに替え、その添加量を 0.057 mmol / 分に変えた重合を行う以外は、実施例 1 と同様にして、試料 R を得た。試料 R の物性を表 2 に示す。

40

【0196】



【 冊 1 】

変性共役ジェン系重合体(試料 No.)		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
製 造 条 件	ブタジエン	18.9	18.9	18.9	20.2	18.9	18.9	18.9	18.9	21.7	21.7
	スチレン	10.6	10.6	10.6	11.3	10.6	10.6	10.6	10.6	12.2	12.2
	n-ヘキサン	180.2	180.2	180.2	177.4	180.2	180.2	180.2	180.2	176.4	176.4
	重合温度	72	72	72	76	72	72	72	72	78	80
	ソリッドコンテンツ	14	14	14	15	14	14	14	14	16	16
	処理n-ブチルリチウム	0.087	0.087	0.087	0.093	0.087	0.087	0.087	0.087	0.099	0.099
	極性物質添加量	0.018	0.018	0.018	0.022	0.018	0.018	0.018	0.018	0.026	0.028
	リチウムアミド/ n-ブチルリチウム	LA-1	LA-1	LA-1	LA-1	LA-2	LA-3	LA-4	LA-5	LA-1	LA-1
	添加量	0.180	0.180	0.180	0.192	0.180	0.180	0.180	0.180	0.213	0.213
	n-ブチルリチウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	リチウムアミドの溶媒中濃度	0.00050	0.00050	0.00050	0.00054	0.00055	0.00055	0.00055	0.00055	0.00081	0.00081
	種類	AS-1	AS-2	AS-3	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1
	変性剤	0.047	0.032	0.048	0.050	0.047	0.047	0.047	0.047	0.056	0.056
	変性反応時の単量体濃度	1178	1174	1198	1279	1179	1177	1182	1190	1380	1292
分 析 値	(物性1)結合スチレン量	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	(物性2)1,2-ビニル結合量	40	39	40	40	40	39	40	40	40	40
	(物性3)ムーニー粘度	62	61	60	64	61	61	60	59	55	57
	変性前	128	155	128	147	126	127	124	128	118	111
	変性後	0.35	0.28	0.37	0.32	0.35	0.37	0.39	0.37	0.42	0.44
	(物性4)ムーニー緩和率	92.1	93.6	91.2	88.0	91.9	90.2	91.1	90.2	86.2	84.8
	(物性5)変性率	754000	883000	732000	801000	753000	762000	746000	752000	712000	703000
	(物性6)重量平均分子量 (Mw)	363000	442000	349000	359000	362000	342000	353000	367000	327000	319000
	(物性7)数平均分子量 (Mn)	2.08	2.00	2.10	2.26	2.08	2.22	2.11	2.05	2.18	2.20
	(Mw/Mn)	808000	998000	784000	853000	807000	821000	791000	805000	726000	717000
	(物性6)GPC-光散乱法測定による重量平均分子量 (Mw-i)	510000	707000	485000	480000	509000	451000	473000	488000	405000	399000
	(物性6)GPC-光散乱法測定による数平均分子量 (Mn-i)	1.40	1.60	1.39	1.07	1.40	1.32	1.34	1.33	1.25	1.24
	(Mn-i/Mn)	1.07	1.13	1.07	1.07	1.07	1.08	1.06	1.07	1.02	1.02
	(Mw-i/Mw)	0.75	0.68	0.76	0.78	0.75	0.75	0.75	0.75	0.79	0.81
	(物性7)収縮因子 g'	82	76	82	82	82	82	82	82	84	84
	(物性8)窒素原子含有量	—25	—25	—25	—25	—25	—25	—25	—25	—25	—25
	(物性9)ガラス転移温度	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)

【 0 1 9 7 】

10

20

30

40

【 表 2 】

変性共役ジエン系重合体(試料 No.)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
	K	L	M	N	O	P	Q	R
ブタジエン	18.9	18.9	21.7	22.9	18.9	18.9	18.9	22.9
スチレン	10.6	10.6	12.2	12.9	10.6	10.6	10.6	12.9
n-ヘキサン(溶剤)	180.2	180.2	176.4	173.7	180.2	180.2	180.2	173.7
重合温度	72	86	76	77	72	85	88	72
ソリッドコンテンツ	14	14	16	17	14	14	14	17
処理n-ブチルリチウム	0.087	0.087	0.079	0.095	0.087	0.087	0.087	0.096
極性物質添加量	0.018	0.027	0.022	0.027	0.016	0.032	0.035	0.020
種類	—	LA-1	LA-1	LA-1	—	LA-1	LA-1	LA-1
リチウムアミド/ n-ブチルリチウム	—	—	0.354	0.229	—	0.180	0.180	0.229
添加量	—	—	—	—	0.180	—	—	—
n-ブチルリチウム	0.180	—	—	—	0.180	—	—	—
リチウムアミドの溶媒中濃度	0	0.00055	0.0102	0.00063	0	0.00055	0.00055	0.00061
種類	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-2	AS-2	AS-3	AS-2
添加量	0.047	0.047	0.093	0.057	0.032	0.048	0.072	0.057
変性反応時の単量体濃度	2096	1771	980	1771	1770	1771	1768	1771
(物性1)結合スチレン量	35	35	35	35	35	35	35	35
(物性2)1,2-ビニル結合量	40	39	40	40	40	39	40	40
変性前	58	64	34	55	57	62	64	64
変性後	128	100	74	104	112	108	100	109
(物性3)ムーニー緩和率	0.36	0.49	0.58	0.48	0.32	0.49	0.47	0.49
(物性4)変性率	72.0	85.6	83.2	84.6	73.6	87.6	83.2	87.0
(物性5)重量平均分子量 (Mw)	709000	649000	414000	647000	711000	649000	645000	652000
(物性5)数平均分子量 (Mn)	312000	269000	214000	266000	323000	269000	264000	271000
(Mw/Mn)	2.27	2.42	1.94	2.44	2.20	2.68	2.44	2.41
(物性6)GPC-光散乱法測定による重量平均分子量 (Mw-i)	773000	590000	406000	596000	753000	610000	595000	598000
(物性6)GPC-光散乱法測定による数平均分子量 (Mn-i)	440000	240000	212000	244000	440000	314000	243000	245000
(Mn-i/Mn)	1.41	0.89	0.98	0.92	1.36	1.06	0.92	0.92
(Mw-i/Mw)	1.09	0.91	0.99	0.92	1.06	1.17	0.92	0.91
(物性7)収縮因子 g'	0.78	0.85	0.86	0.87	0.68	0.89	0.90	0.90
(物性8)窒素原子含有量	16	69	117	72	11	71	74	74
(物性9)ガラス転移温度	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25
(°C)								

製 造 条 件

分 析 値

【 0 1 9 8 】

表1及び表2中、「ソリッドコンテンツ」とは、モノマーであるブタジエン及びスチレンと溶剤とのフィード量で決まる値であり、全モノマーと溶剤との総量(100質量%)に対する、全モノマーの質量の割合(質量%)として求めた。また、「リチウムアミドの溶媒中濃度」とは、実施例1~10及び比較例1~8で用いたリチウムアミドの濃度であり、溶媒に対する各種のリチウムアミドの割合(mol/L)として求めた。さらに、「変性反応時の単量体濃度」とは、単量体及び重合体の総量に対する、共役ジエン化合物の質量の割合(質量ppm)であり、ガスクロマトグラフィー(GC)により、各種試料中に残存する共役ジエン化合物(スチレン及びブタジエン)の量を測定することにより求め

10

20

30

40

50

た。

#### 【 0 1 9 9 】

( 実施例 1 1 ~ 2 0 、 比較例 9 ~ 1 6 ) ゴム組成物

表 1 及び表 2 に示す試料 ( 試料 A ~ R ) を原料ゴムとして、以下に示す配合に従い、それぞれ原料ゴムを含有するゴム組成物を得た。

原料ゴム ( 変性共役ジエン系重合体 ( 試料 A ~ R ) ) : 1 0 0 . 0 質量部

充填剤 1 ( シリカ ( エボニック デグサ社製の商品名「U l t r a s i l 7 0 0 0 G R」) ) : 7 5 . 0 質量部

充填剤 2 ( カーボンブラック ( 東海カーボン社製の商品名「シースト K H ( N 3 3 9 ) 」) ) : 5 . 0 質量部

シランカップリング剤 ( エボニック デグサ社製の商品名「S i 7 5」) : 6 . 0 質量部

プロセスオイル ( S - R A E オイル ( ジャパンエナジー社製の商品名「J O M O プロセス N C 1 4 0」) ) : 3 0 . 0 質量部

ワックス ( 大内新興化学社製の商品名「サンノック N」) : 1 . 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 . 8 質量部、

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

加硫促進剤 2 ( ジフェニルグアニジン ) : 2 . 0 質量部

合計 : 2 2 9 . 5 質量部

#### 【 0 2 0 0 】

上記した材料を次の方法により混練してゴム組成物を得た。温度制御装置を具備する密閉混練機 ( 内容量 0 . 3 L ) を使用し、第一段の混練として、充填率 6 5 % 、ローター回転数 5 0 / 5 7 r p m の条件で、原料ゴム ( 試料 A ~ R ) 、充填剤 1 、 2 ( シリカ、カーボンブラック ) 、シランカップリング剤、プロセスオイル、ワックス、亜鉛華、及び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 1 5 5 ~ 1 6 0 で各ゴム組成物を得た。

#### 【 0 2 0 1 】

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 1 5 5 ~ 1 6 0 に調整した。冷却後、第三段の混練として、7 0 に設定したオープンロールにて、硫黄、加硫促進剤 1 、 2 を加えて混練した。その後、成型し、1 6 0 で 2 0 分間、加硫プレスにて加硫した。加硫前のゴム組成物、及び、加硫後のゴム組成物を評価した。具体的には、下記の方法により評価した。その結果を、表 3 及び表 4 に示す。

#### 【 0 2 0 2 】

( 評価 1 ) 配合物ムーニー粘度

上記で得た第二段の混練後、かつ、第三段の混練前の配合物を試料として、ムーニー粘度計を使用し、J I S K 6 3 0 0 - 1 に準じて、1 3 0 、1 分間の予熱を行った後に、ローターを毎分 2 回転で 4 分間回転させた後の粘度を測定し、比較例 9 の結果を 1 0 0 として指数化した。値が小さいほど加工性に優れることを示す。

#### 【 0 2 0 3 】

( 評価 2 ) 粘弾性パラメータ

ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製の粘弾性試験機 ( A R E S - G 2 ) を使用し、ねじりモードで粘弾性パラメータを測定した。各々の測定値は、比較例 9 の結果を 1 0 0 として指数化した。0 において周波数 1 0 H z 、ひずみ 1 % で測定した  $\tan$

をウェットグリップ性能の指標とした。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、50 において周波数 10 Hz、ひずみ 3 %で測定した  $\tan$  を省燃費特性の指標とした。値が小さいほど省燃費性能が良好であることを示す。

【0204】

(評価3) 破断強度及び引張伸び

JIS K 6251の引張試験法に準じて東洋精機製作所製の全自動引張試験機ストログラフAEを使用し、破断強度及び引張伸びを測定した。いずれも比較例9の結果を100として指数化した。数値が大きいほど耐破壊性に優れることを示す。

【0205】

(評価4) 耐摩耗性

アクロン摩耗試験機(安田精機製作所製)を使用し、JIS K 6264-2に準じて、荷重44.1N、1000回転の摩耗量を測定し、比較例9の結果を100として指数化した。指数が大きいほど耐摩耗性に優れることを示す。

【0206】

【 表 3 】

変性共役ジエン系重合体(試料No.) (評価1)配合物ムーニー粘度(130℃)	実施例11		実施例12		実施例13		実施例14		実施例15		実施例16		実施例17		実施例18		実施例19		実施例20	
	A		B		C		D		E		F		G		H		I		J	
	96		93		99		100		97		95		99		100		100		100	
	79		75		90		85		87		88		90		82		86		88	
	115		114		109		107		115		112		109		109		105		104	
加硫物	50℃ tan δ (歪み3%)		50℃ tan δ (歪み3%)		50℃ tan δ (歪み3%)		50℃ tan δ (歪み3%)		50℃ tan δ (歪み3%)		50℃ tan δ (歪み3%)		50℃ tan δ (歪み3%)		50℃ tan δ (歪み3%)		50℃ tan δ (歪み3%)		50℃ tan δ (歪み3%)	
	0℃ tan δ (歪み1%)		0℃ tan δ (歪み1%)		0℃ tan δ (歪み1%)		0℃ tan δ (歪み1%)		0℃ tan δ (歪み1%)		0℃ tan δ (歪み1%)		0℃ tan δ (歪み1%)		0℃ tan δ (歪み1%)		0℃ tan δ (歪み1%)		0℃ tan δ (歪み1%)	
	破断強度		破断強度		破断強度		破断強度		破断強度		破断強度		破断強度		破断強度		破断強度		破断強度	
(評価4)耐摩耗性	引張伸び		引張伸び		引張伸び		引張伸び		引張伸び		引張伸び		引張伸び		引張伸び		引張伸び		引張伸び	
	102		105		103		105		106		103		105		116		102		102	
(評価4)耐摩耗性	125		130		108		109		123		122		118		126		108		105	
	指数		指数		指数		指数		指数		指数		指数		指数		指数		指数	

【 0 2 0 7 】

10

20

30

40

【表 4】

変性共役ジエン系重合体(試料No.)	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
	K	L	M	N	O	P	Q	R
(評価1)配合物ムーニー粘度(130°C)	100	112	115	98	95	111	102	101
(評価2)粘性パラメータ	100	112	93	95	97	118	113	95
加硫物	100	98	108	106	101	95	98	100
(評価3)破断強度、引張伸び	100	125	75	93	106	95	92	96
(評価4)耐摩耗性	100	80	60	95	90	96	94	95
	100	110	75	95	108	98	92	99

【0208】

表3及び表4に示す通り、実施例11～20の変性共役ジエン系重合体組成物は、比較例9～16の組成物と比較して、50のtanが低くてヒステリシスロスが少なく、タイヤの低転がり抵抗が実現されているとともに、0のtanも高く、ウェットスキッド抵抗性に優れていることが少なくとも確認された。さらに、実施例11～20の変性共役ジエン系重合体組成物は、実用十分な加工性(配合物ムーニー粘度)、耐摩耗性、及び引張特性を有していることが少なくとも確認された。特に、ピペリジノリチウムとトリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミンの組み合わせ及びピペリジノリチウムと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用いた重合体を使用した実施例11、及び12は、特に省燃費性能が良好で

10

20

30

40

50

あった。

【 0 2 0 9 】

本出願は、2015年2月19日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2015-031082号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 1 0 】

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

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 L 21/00 (2006.01) C 0 8 L 21/00  
C 0 8 L 15/00 (2006.01) C 0 8 L 15/00

(72)発明者 山浦 幸夫  
東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地  
(72)発明者 久村 謙太  
東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地  
(72)発明者 吉田 淳一  
東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地

審査官 三原 健治

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 1 / 1 2 9 4 2 5 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 0 7 / 1 1 4 2 0 3 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 1 3 - 1 2 9 6 9 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 3 - 0 8 7 2 1 9 ( J P , A )  
特開 2 0 1 3 - 0 8 2 8 2 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 9 - 2 2 7 8 5 8 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 1 1 3 4 3 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 8 F  
C 0 8 K  
C 0 8 L  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )