(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 3 月 16 日(16.03.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/043553 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 8/42 (2006.01) *C08F 4/52* (2006.01)
C08F 4/46 (2006.01) *C08F 36/02* (2006.01)
C08F 4/48 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/076367

(22) 国際出願日: 2016 年 9 月 8 日(08.09.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-179306 2015 年 9 月 11 日(11.09.2015) JP
特願 2016-058342 2016 年 3 月 23 日(23.03.2016) JP

(71) 出願人: 横浜ゴム株式会社(THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目３６番１１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 上西 和也(UENISHI Kazuya); 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 網野 直也(AMINO Naoya); 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 芦浦 誠(ASHIURA Makoto); 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 藤田資二(FUJITA Motoji); 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 三原 諭(MIHARA Satoshi); 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 新家雄(SHINKE Yu); 〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).

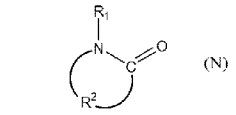
(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号 友泉岩本町ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

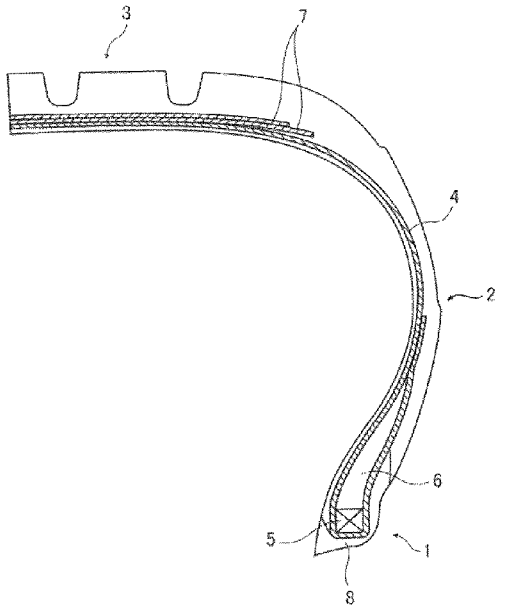
[続葉有]

(54) **Title**: DIENE POLYMER, METHOD FOR PRODUCING DIENE POLYMER, AND RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称 : ジエン系ポリマー、ジエン系ポリマーの製造方法およびゴム組成物



(N)



(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a diene polymer exhibiting excellent low rolling resistance when used in a tire, a method for producing the diene polymer, and a rubber composition containing the diene polymer. This diene polymer is produced by polymerizing monomers including at least a diene monomer using an initiator prepared from an organic lithium compound, alkyl aluminum, and metal alcoholate, then stopping polymerization using an electrophile selected from electrophiles selected from titanium halides, tin halides, cyclic silazanes, alkoxysilanes, epoxides, amines, ketones, and compounds represented by formula (N).

(57) 要約: 本発明は、タイヤに用いたときに優れた低転がり抵抗性を示すジエン系ポリマー、上記ジエン系ポリマーを製造する方法、及び、上記ジエン系ポリマーを含有するゴム組成物を提供することを目的とする。本発明のジエン系ポリマーは、有機リチウム化合物、アルキルアルミニウムおよび金属アルコラートから調製される開始剤を用いて少なくともジエン系モノマーを含むモノマーを重合し、その後、ハロゲン化チタン、ハロゲン化錫、環状シラザン、アルコキシシラン、エポキシド、アミン、ケトンおよび下記式（N）で表される化合物から選ばれる求電子剤から選ばれる求電子剤を用いて重合を停止することで製造される。

WO 2017/043553 A1

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

ジエン系ポリマー、ジエン系ポリマーの製造方法およびゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ジエン系ポリマー、ジエン系ポリマーの製造方法およびゴム組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、タイヤ等に用いられるゴム材料としてブタジエン単独重合体（ＢＲ）やブタジエン－スチレン共重合体（ＳＢＲ）などが知られている。

ここで、ＢＲやＳＢＲは主に乳化重合または溶液重合により製造される。例えば、特許文献１には、溶液重合で共役ジエン系重合体を製造する方法として、（ａ）ジアルコキシバリウム化合物、（ｂ）有機アルミニウム化合物、（ｃ）有機リチウム化合物、および（ｄ）一般式（Ｉ）で表されるアミン化合物、または一般式（ＩＩ）で表されるジアミン化合物、を含む触媒組成物を用い、共役ジエンまたは共役ジエンと芳香族ビニル化合物とからなる単量体を不活性有機溶媒中で重合することを特徴とする共役ジエン系重合体の製造方法、が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第２７１２６２２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、車両走行時の燃費性能を向上するため、タイヤの転がり抵抗を低減することが求められている。そのため、タイヤのトレッド部を構成するジエン系ゴムに、シリカを配合してヒステリシスロス（特に高温時のｔａｎδ）を小さくすることにより低発熱性にし、タイヤの転がり抵抗を低減する方法が知られている。また、一般に、タイヤの剛性や耐摩耗性を向上させるため

に、ジエン系ゴムにはカーボンブラックが配合される。

このようななか、本発明者らが特許文献１に記載の共役ジエン系重合体（ジエン系ポリマー）にシリカやカーボンブラックを配合してゴム組成物を調製し、タイヤを製造したところ、その転がり抵抗は昨今要求されるレベルを必ずしも満たすものではないことが明らかになった。

[0005] そこで、本発明は、上記実情を鑑みて、タイヤに用いたときに優れた低転がり抵抗性を示すジエン系ポリマー、上記ジエン系ポリマーを製造する方法、および、上記ジエン系ポリマーを含有するゴム組成物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

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、有機リチウム化合物、アルキルアルミニウムおよび金属アルコラートから調製される開始剤を用いてモノマーを重合した後に、特定の求電子剤を用いて重合を停止することで、上記課題が解決できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0007] （１） 有機リチウム化合物、アルキルアルミニウムおよび金属アルコラートから調製される開始剤を用いて少なくともジエン系モノマーを含むモノマーを重合し、

その後、ハロゲン化チタン、ハロゲン化錫、環状シラザン、アルコキシシラン、エポキシド、アミン、ケトンおよび後述する式（Ｎ）で表される化合物から選ばれる求電子剤を用いて重合を停止することで製造される、ジエン系ポリマー。

（２） 上記モノマーを重合する際に、重合系にフェノール化合物を添加する、上記（１）に記載のジエン系ポリマー。

（３） ビニル基含有率が、２０％以下である、上記（１）または（２）に記載のジエン系ポリマー。

（４） 重量平均分子量が、１，０００～１０，０００，０００である、上

記（１）～（３）のいずれかに記載のジエン系ポリマー。

（５）　上記ジエン系モノマーが、１，３－ブタジエンまたはイソプレンである、上記（１）～（４）のいずれかに記載のジエン系ポリマー。

（６）　上記モノマーがさらに芳香族ビニルを含む、上記（１）～（５）のいずれかに記載のジエン系ポリマー。

（７）　上記芳香族ビニルが、スチレンまたはα－メチルスチレンである、上記（６）に記載のジエン系ポリマー。

（８）　上記モノマー中の上記芳香族ビニルの含有率が少なくとも２０モル％であり、

ガラス転移温度（Ｔｇ）が、－５０℃以下である、上記（６）または（７）に記載のジエン系ポリマー。

（９）　上記開始剤が、有機リチウム化合物、アルキルアルミニウム、金属アルコラートおよび芳香族ジビニルを用いて調製されたものである、上記（１）～（８）のいずれかに記載のジエン系ポリマー。

（１０）　有機リチウム化合物、アルキルアルミニウムおよび金属アルコラートから調製される開始剤を用いて少なくともジエン系モノマーを含むモノマーを重合し、

その後、ハロゲン化チタン、ハロゲン化錫、環状シラザン、アルコキシシラン、エポキシド、アミン、ケトンおよび後述する式（Ｎ）で表される化合物から選ばれる求電子剤を用いて重合を停止することでジエン系ポリマーを製造する、ジエン系ポリマーの製造方法。

（１１）　上記（１）～（９）のいずれかに記載のジエン系ポリマーを含有するゴム組成物。

発明の効果

[0008]　以下に示すように、本発明によれば、タイヤに用いたときに優れた低転がり抵抗性を示すジエン系ポリマー、上記ジエン系ポリマーを製造する方法、および、上記ジエン系ポリマーを含有するゴム組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明のジエン系ポリマーを用いたタイヤの実施態様の一例を表すタイヤの部分断面概略図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明のジエン系ポリマーおよび本発明のジエン系ポリマーの製造方法について説明する。

なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0011] ［ジエン系ポリマー］

本発明のジエン系ポリマー（以下、本発明のポリマーとも言う）は、有機リチウム化合物、アルキルアルミニウムおよび金属アルコラートから調製される開始剤を用いて少なくともジエン系モノマーを含むモノマーを重合し、その後、ハロゲン化チタン、ハロゲン化錫、環状シラザン、アルコキシシラン、エポキシド、アミン、ケトンおよび後述する式（Ｎ）で表される化合物から選ばれる求電子剤を用いて重合を停止することで製造される。

本発明のポリマーはこのような構成をとるため、所望の効果が得られるものと考えられる。その理由は明らかではないが、特定の求電子剤を用いて重合することで形成される末端がシリカやカーボンブラックと相互作用することで、シリカおよびカーボンブラックの分散性が向上するとともに、ポリマーの末端の運動性が抑制されるためと考えられる。

なお、本発明のポリマーは求電子剤に由来する末端構造を有すると考えられるが、その具体的な末端構造を特定することは不可能であるかおよそ実際的でない。また、本発明のポリマーは、後述のとおり、特定の開始剤を用いることでビニル基含有率が小さくなることが分かっているが、ビニル基含有率以外のミクロ構造も変化するものと考えられ、また、特定の開始剤を用いることでミクロ構造以外のポリマー構造（例えば、モノマーの配列、モノマーの連結度）も変化していることが考えられる。そして、特定の開始剤を用いることによるこのようなポリマーの主鎖構造の変化と、上述した末端構造

との組み合わせにより、所望の効果が得られているものと考えられる。そのため、本発明のポリマーは、その主鎖構造を含め特定することは不可能であるかおよそ実際的でない。

[0012] 〔開始剤〕

上述のとおり、本発明では、モノマーの重合に、有機リチウム化合物、アルキルアルミニウムおよび金属アルコラートから調製される開始剤（以下、「特定開始剤」とも言う）が使用される。すなわち、本発明では、モノマーの重合に、有機リチウム化合物、アルキルアルミニウムおよび金属アルコラートを用いて調製された開始剤（特定開始剤）が使用される。

[0013] 特定開始剤は、さらに芳香族ジビニルを用いたものであることが好ましい。すなわち、有機リチウム化合物、アルキルアルミニウム、金属アルコラートおよび芳香族ジビニルを用いて調製されたものであることが好ましい。芳香族ジビニルを用いることで、得られる共重合体が分岐状になり、分子量が上がり、タイヤに用いたときに機械的特性及び耐摩耗性が向上する。

[0014] ＜有機リチウム化合物＞

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

[0015] 特定開始剤の調製に使用される有機リチウム化合物の量は特に制限されないが、重合するモノマーに対して、０．００１～１０モル％であることが好

ましい。

[0016] ＜アルキルアルミニウム＞

アルキルアルミニウムは、アルミニウム原子（ＡＩ）にアルキル基（鎖状、分岐状、環状）が結合した化合物であれば特に制限されない。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、１～２０であることが好ましく、１～１０であることがより好ましい。アルキルアルミニウムの具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ペンチルジエチルアルミニウム、２－メチルペンチル－ジエチルアルミニウム、ジシクロヘキシルエチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ（２－エチルヘキシル）アルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロペンチルアルミニウム、トリ（２，２，４－トリメチルペンチル）アルミニウム、トリドデシルアルミニウム、トリ（２－メチルペンチル）アルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、プロピルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライドなどが挙げられ、なかでも、トリオクチルアルミニウムが好ましい。

[0017] 特定開始剤の調製に使用される有機リチウム化合物に対するアルキルアルミニウムの割合は特に制限されないが、０．１～５０モル当量であることが好ましく、０．５～１０モル当量であることがより好ましい。ここで１モル当量とは、有機リチウム化合物を１モル用いた場合に、アルキルアルミニウムを１モル添加するときの量を示している。つまり、特定開始剤の調製に使用される有機リチウム化合物に対するアルキルアルミニウムの割合は特に制限されないが、１０～５０００モル％であることが好ましく、５０～１０００モル％であることがより好ましい。

[0018] ＜金属アルコラート＞

金属アルコラート（金属アルコキシド）は、アルコールのヒドロキシ基の水素を金属で置換した化合物であれば特に制限されない。

上記金属としては特に制限されないが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属（３～１１族の金属）、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、アンチモンなどが挙げられる。なかでも、アルカリ土類金属（カルシウム、バリウムなど）が好ましく、バリウムであることがより好ましい。

上記アルコールは、鎖状、分岐状または環状の炭化水素の水素原子をヒドロキシ基で置換した化合物であれば特に制限されない。アルコールの炭素数は特に制限されないが、１～３０であることが好ましく、１～２０であることがより好ましい。

[0019] 金属アルコラートはバリウムアルコラート（バリウムアルコキシド）であることが好ましい。バリウムアルコキシドとしては、例えば、バリウムジメトキシド、バリウムジエトキシド、バリウムジプロポキシド、バリウムジブトキシド、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）などが挙げられる。

[0020] 特定開始剤の調製に使用される有機リチウム化合物に対する金属アルコラートの割合は特に制限されないが、０．０１～５モル当量であることが好ましく、０．１～３モル当量であることがより好ましい。ここで１モル当量とは、有機リチウム化合物を１モル用いた場合に、金属アルコラートを１モル添加するときの量を示している。つまり、特定開始剤の調製に使用される有機リチウム化合物に対する金属アルコラートの割合は特に制限されないが、１～５００モル％であることが好ましく、１０～３００モル％であることがより好ましい。

[0021] ＜芳香族ジビニル＞

芳香族ジビニルは、ビニル基を２つ有する芳香族化合物であれば特に制限されない。なかでも、ジビニルベンゼンが好ましい。

[0022] 特定開始剤の調製に使用される有機リチウム化合物に対する芳香族ジビニルの割合は特に制限されないが、０．１～５モル当量であることが好ましく、０．３～３モル当量であることがより好ましい。ここで１モル当量とは、

有機リチウム化合物を１モル用いた場合に、芳香族ジビニルを１モル添加するときの量を示している。つまり、特定開始剤の調製に使用される有機リチウム化合物に対する芳香族ジビニルの割合は特に制限されないが、１０～５００モル％であることが好ましく、３０～３００モル％であることがより好ましい。

[0023] ＜特定開始剤の調製方法＞

特定開始剤の調製方法は特に制限されないが、上述した有機リチウム化合物、アルキルアルミニウムおよび金属アルコラート等を、溶媒に溶解させる方法などが挙げられる。

溶媒の種類は特に制限されず、例えば、有機溶剤などを使用することができるが、アルコール以外であることが好ましい。

[0024] 〔モノマー〕

上述のとおり、本発明では、少なくともジエン系モノマーを含むモノマーが使用される。

ジエン系モノマーとしては、例えば、ブタジエン（例えば、１，３－ブタジエン）、イソプレン、クロロプレンなどが挙げられる。なかでも、１，３－ブタジエン、イソプレンであるのが好ましい。

モノマー中のジエン系モノマーの割合は特に制限されないが、１０～１００モル％であることが好ましい。

[0025] モノマーは、さらに芳香族ビニルを含むのが好ましい。

芳香族ビニルとしては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、２－メチルスチレン、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、２－エチルスチレン、３－エチルスチレン、４－エチルスチレン、２，４－ジイソプロピルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、４－ｔ－ブチルスチレン、５－ｔ－ブチル－２－メチルスチレン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノメチルスチレン、およびジメチルアミノエチルスチレンなどを挙げることができる。これらの中でも、スチレン、α－メチルスチレン、および４－メチルスチレンが好ましく、スチレンがより好ましい。これらの芳香族ビニルは、それぞ

れ単独で、または２種以上を組み合わせて用いることができる。

モノマー中の芳香族ビニルの割合（含有率）は特に制限されないが、０～９０モル％であることが好ましく、１０～５０モル％であることがより好ましい。

[0026] モノマーは、ジエン系モノマーや芳香族ビニル以外のモノマーを含んでいてもよい。そのようなモノマーとしては、アクリロニトリル、およびメタクリロニトリルなどのα，β－不飽和ニトリル；アクリル酸、メタクリル酸、および無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸または酸無水物；メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、およびアクリル酸ブチルなどの不飽和カルボン酸エステル；１，５－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエン、１，７－オクタジエン、ジシクロペンタジエン、および５－エチリデン－２－ノルボルネンなどの非共役ジエンなどを挙げることができる。

[0027] 〔モノマーの重合〕

上述のとおり、本発明では、特定開始剤を用いて少なくともジエン系モノマーを含むモノマーを重合する。特定開始剤およびモノマーについては上述のとおりである。

[0028] モノマーの重合方法は特定に制限されないが、上述した特定開始剤を含有する有機溶媒溶液に上述したモノマーを加え、０～１２０℃（好ましくは３０～１００℃）の温度範囲で撹拌する方法などが挙げられる。

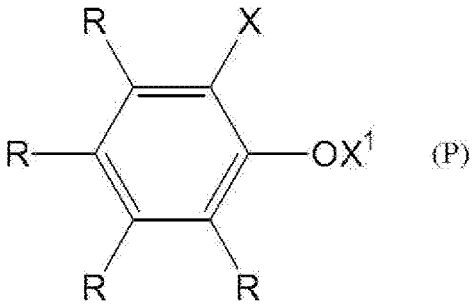
[0029] モノマーに対する特定開始剤中の有機リチウム化合物の割合は特に制限されないが、０．００１～１００モル％であることが好ましく、０．０１～１０モル％であることがより好ましく、０．１～１モル％であることがさらに好ましい。

[0030] モノマーを重合する際に、重合系（例えば、上述した特定開始剤を含有する有機溶媒溶液）にフェノール化合物、アミン化合物またはアルコールを添加してもよい。フェノール化合物を添加することで、得られるジエン系ポリマーのミクロ構造（後述する「シス／トランス／ビニル」）を制御することができる。

ここで、フェノール化合物とは、フェノール性水酸基またはその金属塩を有する化合物を意図する。また、アミン化合物とはアミノ基（－ＮＨ$_2$、－ＮＨＲ、－ＮＲ$_2$）を有する化合物を意図する。ここで、Ｒは置換基を表す。置換基の具体例および好適な態様は、後述する式（Ｐ）中のＲと同じである。－ＮＲ$_2$の２つのＲは同一であっても、異なっていてもよい。

フェノール化合物としては、例えば、下記式（Ｐ）で表される化合物が挙げられる。

[0031] [化1]



(P)

[0032] 上記式（Ｐ）中、Ｘ^{1}は、水素原子または金属原子を表す。金属原子としては、ナトリウム原子、リチウム原子、カリウム原子などが挙げられる。

上記式（Ｐ）中、Ｒは、水素原子または置換基を表す。複数あるＲはそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。

上記置換基としては、１価の置換基であれば特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アミノ基、メルカプト基、アシル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、シリル基、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基などが挙げられる。

上記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

上記ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基のヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子などが挙げられる。

上記ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらを組み合わせた基などが挙げ

られる。

上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。上記脂肪族炭化水素基の具体例としては、直鎖状または分岐状のアルキル基（特に、炭素数１～３０）、直鎖状または分岐状のアルケニル基（特に、炭素数２～３０）、直鎖状または分岐状のアルキニル基（特に、炭素数２～３０）などが挙げられる。

上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などの炭素数６～１８の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

上記式（Ｐ）中、Ｘは、水素原子、－ＯＸ[1]基または置換基を表す。Ｘ[1]については上述のとおりである。また、置換基の具体例は、上述した式（Ｐ）中のＲと同じである。

上記式（Ｐ）で表される化合物としては、例えば、４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌなどが挙げられる。

[0033] 添加するフェノール化合物の量は特に制限されないが、上記有機リチウム化合物に対して０．０１～９０モル％であることが好ましく、０．１～８０モル％であることがより好ましく、１～２０モル％であることがさらに好ましい。

[0034] 〔求電子剤〕

上述のとおり、本発明では、重合の停止に、ハロゲン化チタン、ハロゲン化錫、環状シラザン、アルコキシシラン、エポキシド、アミン、ケトンおよび後述する式（Ｎ）で表される化合物から選ばれる求電子剤（以下、「特定求電子剤」とも言う）が用いられる。なお、求電子剤がハロゲン化チタン、ハロゲン化錫または後述する式（Ｎ）で表される化合物である場合、本発明のポリマーの末端はカーボンブラックと相互作用すると推測され、求電子剤が環状シラザン、アルコキシシランまたはアミンである場合、本発明のポリマーの末端はシリカと相互作用すると推測され、求電子剤がエポキシドまたはケトンである場合、本発明のポリマーの末端はシリカまたはカーボンブラ

ックと相互作用すると推測される。

タイヤに用いたときに優れた耐摩耗性を示す理由から、特定求電子剤は、環状シラザン、アルコキシシラン、又は、後述する式（Ｎ）で表される化合物であることが好ましく、環状シラザンであることがより好ましい。

[0035] ＜ハロゲン化チタン＞

ハロゲン化チタンは特に制限されないが、例えば、$TiCl_3$、$TiBr_3$、$Ti(OC_2H_5)Cl_2$、$Ti(OC_4H_9)Cl_2$、$TiCl_4$、$Ti(OC_2H_5)Cl_3$、$Ti(OC_4H_9)Cl_3$等が挙げられる。なかでも、$TiCl_3$（トリクロロチタン）、$TiCl_4$（テトラクロロチタン）が好ましく、テトラクロロチタンがより好ましい。

[0036] ＜ハロゲン化錫＞

ハロゲン化錫は特に制限されないが、例えば、フッ化錫、塩化錫、臭化錫、ヨウ化錫、アスタチン化錫などが挙げられる。

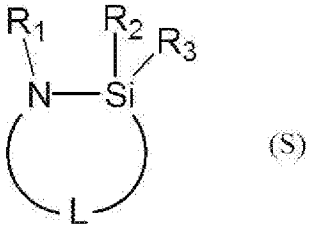
[0037] ＜環状シラザン＞

環状シラザンは環状のシラザンであれば特に制限されない。

ここで、シラザンとは、ケイ素原子と窒素原子とが直接結合した構造を有する化合物（Ｓｉ－Ｎ結合を有する化合物）を意図する。

環状シラザンは、下記式（Ｓ）で表される化合物であることが好ましい。

[0038] [化2]



(S)

[0039] 上記式（Ｓ）中、R_1～R_3は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。置換基の具体例は、上述した式（Ｐ）中のＲと同じである。

R_1は、アルキル基（好ましくは、炭素数１～１０）、アルキルシリル基（好ましくは、炭素数1～１０）、芳香族炭化水素基（好ましくは、炭素数６～１８）であることが好ましい。

R_2は、アルコキシ基（好ましくは、炭素数１～１０）であることが好ましい。

上記式（Ｓ）中、Ｌは、２価の有機基を表す。

２価の有機基としては、例えば、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基（例えば、アルキレン基。好ましくは炭素数１～８）、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基（例えば、アリーレン基。好ましくは炭素数６～１２）、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－、－Ｎ(Ｒ)－（Ｒ：アルキル基）、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－、またはこれらを組み合わせた基（例えば、アルキレンオキシ基（－$C_mH_{2m}O$－：ｍは正の整数）、アルキレンオキシカルボニル基、アルキレンカルボニルオキシ基など）などが挙げられる。

Ｌは、アルキレン基（好ましくは、炭素数１～１０）であることが好ましい。

[0040] 上記式（Ｓ）で表される化合物としては、例えば、Ｎ－ｎ－ブチル－１，１－ジメトキシ－２－アザシラシクロペンタン、Ｎ－フェニル－１，１－ジメトキシ－２－アザシラシクロペンタン、Ｎ－トリメチルシリル－１，１－ジメトキシ－２－アザシラシクロペンタン、Ｎ－トリメチルシリル－１，１－ジエトキシ－２－アザシラシクロペンタンなどが挙げられる。

なお、環状シラザンのケイ素原子が求電子性を示すと考えられる。

[0041] ＜アルコキシシラン＞

アルコキシシランは、アルコキシシリル基を有する化合物であれば特に制限されないが、例えば、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビストリメチルシリル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ

，Ｎ－ビストリメチルシリル－３－アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

アルコキシシリル基中のアルコキシ基の数は特に制限されないが、２個以上であることが好ましい。

なお、アルコキシシランのケイ素原子が求電子性を示すものと考えられる。

[0042] ＜エポキシド＞

エポキシドは、オキサシクロプロパン（オキシラン）構造を有する化合物であれば特に制限されない。

エポキシドの具体例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、１－フェニルプロピレンオキシド、メチルグリシジルエーテル、エチルグルシジルエーテル、グリシジルイソプロピルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、１－メトキシ－２－メチルプロピレンオキシド、アリルグリシジルエーテル、２－エチルオキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルグリシジルエーテル、ラウリルアルコールグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、パルミチルグリシジルエーテル、ミリスチルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、カプリルグリシジルエーテルおよびカプロイルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

[0043] ＜アミン＞

アミンは、アミノ基（－ＮＲ$_2$：Ｒは水素原子又は炭化水素基を表す。２つのＲは同一であっても異なっていてもよい。）を有する化合物であれば特に制限されない。なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、アジリジンであることが好ましい。アジリジンとしては、例えば、Ｎ－メチルアジリジン、Ｎ－エチルアジリジン、Ｎ－イソプロピルアジリジン、Ｎ－フェニルアジリジン、Ｎ－（４－メチルフェニル）アジリジン、Ｎ－メチル－２－メチルアジリジンなどが挙げられる。

[0044] ＜ケトン＞

ケトンは、ケトン基（－ＣＯ－）を有する化合物であれば特に制限されない。

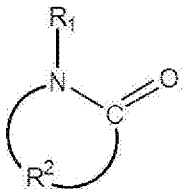
ケトンの具体的としては、アセトン、ベンゾフェノン、および、これらの誘導体などが挙げられる。

ベンゾフェノンの誘導体としては、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－４，４’－ジアミノベンゾフェノン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラエチル（４，４’－ジアミノ）－ベンゾフェノン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－１－アミノベンゾキノン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，３－ジアミノベンゾキノン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－１－アミノアントラキノン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，４－ジアミノアントラキノン、４，４’－ジアセチルベンゾフェノンなどが挙げられる。

[0045] ＜式（Ｎ）で表される化合物＞

以下、下記式（Ｎ）で表される化合物について説明する。

[0046] [化3]



(N)

[0047] 上記式（Ｎ）中、R^1は水素原子またはアルキル基（好ましくは、炭素数１～１０）を表し、R^2はアルキレン基（好ましくは、炭素数２～１０）を表す。

[0048] 上記式（Ｎ）で表される化合物の具体例としては、Ｎ－メチルピロリドン（上記式（Ｎ）中、R_1がメチル基、R_2がプロピレン基）などが挙げられる。

[0049] 開始剤に対する求電子剤の量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、有機リチウム化合物に対する求電子剤の割合（求電子剤／有機リチウム化合物）はモル比で、０．１～１０であることが好ましく、１～５であることがより好ましい。

本発明の効果がより優れる理由から、アルキルアルミニウムに対する求電子剤の割合（求電子剤／アルキルＡＩ）はモル比で、０．１～１０であることが好ましく、１～５であることがより好ましい。

本発明の効果がより優れる理由から、金属アルコラートに対する求電子剤の割合（求電子剤／金属アルコラート）はモル比で、０．１～２０であることが好ましく、１～１０であることがより好ましい。

[0050] 〔重合の停止〕

上述のとおり、本発明では、特定求電子剤を用いて重合を停止する。特定求電子剤については上述のとおりである。

重合の停止方法は特に制限されないが、重合溶液に上述した特定求電子剤を添加する方法などが挙げられる。

特定求電子剤を用いて重合を停止することにより、特定求電子剤が末端に付加し、変性される。

[0051] 〔ポリマー〕

上述のとおり、本発明のポリマーは、特定開始剤を用いて少なくともジエン系モノマーを含むモノマーを重合し、その後、ハロゲン化チタン、ハロゲン化錫、環状シラザン、アルコキシシラン、エポキシド、アミン、ケトンおよび上述した式（Ｎ）で表される化合物から選ばれる求電子剤（特定求電子剤）を用いて重合を停止することで製造される。

本発明のポリマーは、末端変性ＢＲまたは末端変性ＳＢＲであることが好ましい。

ポリマー中のスチレン単位の含有量は、本発明の効果がより優れる理由から、０～９０質量％であることが好ましく、１０～５０質量％であることがより好ましい。なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、１８質量％以上であることが好ましく、２０質量％以上であることがより好ましく、３０質量％以上であることがさらに好ましい。

[0052] ＜分子量＞

本発明のポリマーの分子量は特に制限されないが、重量平均分子量（Ｍｗ

）で１，０００～１０，０００，０００であることが好ましく、２，０００～５，０００，０００であることがより好ましく、３，０００～２，０００，０００であることがさらに好ましい。なかでも、１０，０００以上であることが好ましく、１００，０００以上であることがより好ましい。なお、本明細書において、数平均分子量（Ｍｎ）および重量平均分子量（Ｍｗ）は、以下の条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定により得られる標準ポリスチレン換算値とする。

・溶媒：テトラヒドロフラン

・検出器：ＲＩ検出器

[0053] ＜シス結合含有率、トランス結合含有率、ビニル基含有率＞

本発明のポリマーにおいて、シス結合含有率は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、１～８０％であることが好ましく、３～７０％であることがより好ましい。なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、１７～６０％であることが好ましく、２０～５５％であることがより好ましく、２５～５０％であることがさらに好ましい。

ここで、シス結合含有率とは、ジエン系ポリマー中のジエン（ブタジエン、イソプレンなど）に由来する単位（シス－１，４－結合、トランス－１，４－結合、１，２－ビニル結合（イソプレンの場合は、３，４－ビニル結合））のうち、シス－１，４－結合が占める割合（モル％）をいう。

[0054] 本発明のポリマーにおいて、トランス結合含有率は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、１０～９９％であることが好ましく、２０～９９％であることがより好ましく、２５～９７％であることがさらに好ましい。なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、２７～８０％であることが好ましく、３０～７５％であることがより好ましい。なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、３０～７０％であることが好ましく、３０～６０％であることがより好ましい。

ここで、トランス結合含有率とは、ジエン系ポリマー中のジエン（ブタジエン、イソプレンなど）に由来する単位（シス－１，４－結合、トランス－

１，４－結合、１，２－ビニル結合（イソプレンの場合は、３，４－ビニル結合））のうち、トランス－１，４－結合が占める割合（モル％）をいう。

[0055] 本発明のポリマーにおいて、ビニル基含有率は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、２０％以下であることが好ましく、１０％以下であることがより好ましい。なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、８％以下であることが好ましく、５％以下であることがより好ましい。下限は特に制限されず０％である。

上述のとおり、本発明ではモノマーの重合に特定開始剤が使用されるため、本発明のジエン系ポリマーはビニル基含有率が小さくなる（例えば、２０％以下）。

ここで、ビニル基含有率とは、ジエン系ポリマー中のジエン（ブタジエン、イソプレンなど）に由来する単位（シス－１，４－結合、トランス－１，４－結合、１，２－ビニル結合（イソプレンの場合は、３，４－ビニル結合））のうち、１，２－ビニル結合が占める割合（モル％）をいう。

[0056] なお、本明細書において、シス結合含有率とトランス結合含有率とビニル基含有率との割合を「シス／トランス／ビニル」とも表す。

[0057] ＜ガラス転移温度＞

本発明のポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、－５０℃以下であることが好ましく、－６０℃以下であることがより好ましく、－７０℃以下であることがさらに好ましく、－８０℃以下であることが特に好ましい。下限は特に制限されないが、－１００℃以上であることが好ましく、－９０℃以上であることがより好ましい。

なお、本明細書において、ガラス転移温度（Ｔｇ）は、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて２０℃／分の昇温速度で測定し、中点法にて算出したものとする。

[0058] ［本発明のポリマーの製造方法］

本発明のポリマーの製造方法は、有機リチウム化合物、アルキルアルミニ

ウムおよび金属アルコラートから調製される開始剤（特定開始剤）を用いて少なくともジエン系モノマーを含むモノマーを重合し、その後、ハロゲン化チタン、ハロゲン化錫、環状シラザン、アルコキシシラン、エポキシド、アミン、ケトンおよび上述した式（Ｎ）で表される化合物から選ばれる求電子剤（特定求電子剤）を用いて重合を停止することでジエン系ポリマーを製造する方法である。

特定開始剤、モノマー、モノマーの重合方法、特定求電子剤、重合の停止方法については上述のとおりである。

[0059] ［用途］

本発明のポリマーは、タイヤ、コンベヤベルト、ホースなどのゴム製品に広く使用することができる。なかでも、タイヤに有用である。特に、シリカおよび／またはカーボンブラックを含有するゴム組成物から製造されるタイヤに有用である。

本発明のポリマーおよびシリカおよび／またはカーボンブラックを含有するゴム組成物から製造されるタイヤは、シリカおよび／またはカーボンブラックの分散性が極めて高く、優れた低転がり抵抗性を示す。

上記ゴム組成物は本発明のポリマー、シリカおよびカーボンブラック以外の成分を含有していてもよい。そのような成分としては、シランカップリング剤、酸化亜鉛（亜鉛華）、ステアリン酸、接着用樹脂、素練り促進剤、老化防止剤、ワックス、加工助剤、アロマオイル、液状ポリマー、テルペン系樹脂、熱硬化性樹脂、加硫剤（例えば、硫黄）、加硫促進剤などのゴム組成物に一般的に使用される各種添加剤が挙げられる。

また、上記ゴム組成物は本発明のポリマー以外のゴム成分を含有していてもよい。そのようなゴム成分としては、天然ゴム（ＮＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム（ＮＢＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、ハロゲン化ブチルゴム（Ｂｒ－ＩＩＲ、Ｃｌ－ＩＩＲ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）などが挙げられる。

[0060] ［タイヤ］

本発明のタイヤは、上述した本発明のポリマーを用いて製造したタイヤである。なかでも、本発明のポリマーを含有するゴム組成物を用いて製造したタイヤであることが好ましい。

図１に、本発明のタイヤの実施態様の一例を表すタイヤの部分断面概略図を示すが、本発明のタイヤは図１に示す態様に限定されるものではない。

[0061] 図１において、符号１はビード部を表し、符号２はサイドウォール部を表し、符号３はタイヤトレッド部を表す。

また、左右一対のビード部１間においては、繊維コードが埋設されたカーカス層４が装架されており、このカーカス層４の端部はビードコア５およびビードフィラー６の廻りにタイヤ内側から外側に折り返されて巻き上げられている。

また、タイヤトレッド部３においては、カーカス層４の外側に、ベルト層７がタイヤ１周に亘って配置されている。

また、ビード部１においては、リムに接する部分にリムクッション８が配置されている。

[0062] 本発明のタイヤは、例えば、従来公知の方法に従って製造することができる。また、タイヤに充填する気体としては、通常のまたは酸素分圧を調整した空気の他、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスを用いることができる。

実施例

[0063] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0064] 〔ジエン系ポリマーの合成〕

[0065] ＜比較例１：ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．５５ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），３．３ｍＬ，５．１２ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（$Ba(OCH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$）（ＳＴＲＥＭ製：

１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）１．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），９ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：７ｍＬ）を用いて開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）を調製した。その開始剤溶液を６０℃に加熱し、１，３－ブタジエン（Ａｌｄｒｉｃｈ製：１５ｗｔ％（ヘキサン溶液），３０．６ｇ，８４．９ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：３．９９ｇ，３８．３ｍｍｏｌ）の混合物を加えて６０℃で４時間撹拌した。室温に冷却後、メタノール（関東化学製：５ｍＬ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（４００ｍＬ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（ＳＢＲ）（５．４９ｇ，Ｍｎ＝６５１０，Ｍｗ＝７５９０、ＰＤＩ（多分散度：Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．２）を６４％の収率で得た。なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝１１／８３／６と見積もられた。

[0066] 比較例１の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２０℃）：δ＝７．３－６．４（ｂｒ），５．５－４．７（ｂｒ），３．８－３．６（ｂｒ），２．５－０．７（ｂｒ）．

ここで、（ｂｒ）はピークがブロードであることを意味する。

[0067] ＜実施例１：環状シラザン末端変性ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．５５ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），３．３ｍＬ，５．１２ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（ＯＣＨ$_{2}$ＣＨ（Ｃ$_{2}$Ｈ$_{5}$）ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{3}$）$_{2}$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）１．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），９ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：７ｍＬ）を用いて開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）を調製した。その開始剤溶液を６０℃に加熱し、１，３－ブタジエン（Ａｌｄｒｉｃｈ製：１５ｗｔ％（ヘキサン溶液），３１．９ｇ，８８．５ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：３．９８ｇ，３８．２ｍｍｏｌ）の混合物を加えて６０℃で４時間撹拌した。室温に冷却後、２－ｎ－ブチル－１

，１－ジメトキシ－２－アザシラシクロペンタン（アズマックス製：１．１０ｇ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（４００ｍＬ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（環状シラザン末端変性ＳＢＲ）（６．３１ｇ，Ｍｎ＝６８４０，Ｍｗ＝８８２０，ＰＤＩ＝１．３）を７２％の収率で得た。なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝１１／８５／４と見積もられた。

[0068] 実施例１の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２０℃）：δ＝７．２－６．３（ｂｒ），５．４－４．６（ｂｒ），３．８－３．５（ｂｒ），２．６－０．４（ｂｒ）．

[0069] ＜実施例２：ハロゲン化チタン末端変性ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．５５ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），３．３ｍＬ，５．１２ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（ＯＣＨ$_{2}$ＣＨ（Ｃ$_{2}$Ｈ$_{5}$）ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{3}$）$_{2}$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）１．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），９ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：７ｍＬ）を用いて開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）を調製した。その開始剤溶液を６０℃に加熱し、１，３－ブタジエン（Ａｌｄｒｉｃｈ製：１５ｗｔ％（ヘキサン溶液），３２．５ｇ，９０．１ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：４．０３ｇ，３８．２ｍｍｏｌ）の混合物を加えて６０℃で４時間攪拌した。室温に冷却後、テトラクロロチタン（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２．０６ｇ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（４００ｍＬ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（ハロゲン化チタン末端変性ＳＢＲ）（５．９７ｇ，Ｍｎ＝８０４０，Ｍｗ＝１１１００，ＰＤＩ＝１．４）を６７％の収率で得た。なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝１５／７８／７と見積もられた。

[0070] 実施例２の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，２０℃）：δ＝７．２－６．３（ｂｒ），５．４－４．７（ｂｒ），４．８－４．５（ｂｒ），２．７－０．７（ｂｒ）．

[0071] ＜実施例３：ハロゲン化錫末端変性ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．６０ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），３．３ｍＬ，５．２８ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ（Ｃ$_2$Ｈ$_5$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）１．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），９ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：７ｍＬ）を用いて開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）を調製した。その開始剤溶液を６０℃に加熱し、１，３－ブタジエン（Ａｌｄｒｉｃｈ製：１５ｗｔ％（ヘキサン溶液），３１．４ｇ，８７．１ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：３．７７ｇ，３６．２ｍｍｏｌ）の混合物を加えて６０℃で４時間攪拌した。室温に冷却後、塩化錫（ＳｎＣｌ$_4$）（関東化学製：２．２１ｇ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（４００ｍＬ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（ハロゲン化錫末端変性ＳＢＲ）（６．１９ｇ，Ｍｎ＝９２００，Ｍｗ＝１３５００，ＰＤＩ＝１．５）を７３％の収率で得た。なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝１１／８２／７と見積もられた。

[0072] 実施例３の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，２０℃）：δ＝７．２－６．３（ｂｒ），５．５－４．７（ｂｒ），２．７－０．６（ｂｒ）．

[0073] ＜比較例２：ＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．５５ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），３．３ｍＬ，５．１２ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ（Ｃ$_2$Ｈ$_5$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）１．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム

（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），９ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：７ｍＬ）を用いて開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）を調製した。その開始剤溶液を６０℃に加熱し、１，３－ブタジエン（Ａｌｄｒｉｃｈ製：１５ｗｔ％（ヘキサン溶液），３０．５ｇ，８４．６ｍｍｏｌ）加えて６０℃で４時間撹拌した。室温に冷却後、メタノール（関東化学製：５ｍＬ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（４００ｍＬ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン単独重合体（ＢＲ）（３．２５ｇ，Ｍｎ＝５０６０，Ｍｗ＝６０７０，ＰＤＩ＝１．２）を７１％の収率で得た。なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝８／８６／６と見積もられた。

[0074] 比較例２の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２０℃）：δ＝５．７－５．２（ｂｒ），５．０－４．８（ｂｒ），２．１－１．８（ｂｒ），１．４－１．３（ｂｒ），１．３－１．２（ｂｒ），０．９－０．８（ｂｒ）．

[0075] ＜実施例４：環状シラザン末端変性ＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．６０ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），３．３ｍＬ，５．２８ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（ＯＣＨ$_{2}$ＣＨ（Ｃ$_{2}$Ｈ$_{5}$）ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{3}$）$_{2}$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）１．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），９ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：７ｍＬ）を用いて開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）を調製した。その開始剤溶液を６０℃に加熱し、１，３－ブタジエン（Ａｌｄｒｉｃｈ製：１５ｗｔ％（ヘキサン溶液），３１．６ｇ，８７．６ｍｍｏｌ）を加えて６０℃で４時間撹拌した。室温に冷却後、２－ｎ－ブチル－１，１－ジメトキシ－２－アザシラシクロペンタン（アズマックス製：１．２３ｇ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（４００ｍＬ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン単独重合体（環状

シラザン末端変性ＢＲ）（６：３．６５ｇ，Ｍｎ＝６０１０，Ｍｗ＝７８２０，ＰＤＩ＝１．３）を７７％の収率で得た。なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝５／８７／８と見積もられた。

[0076] 実施例４の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，２０℃）：δ＝５．７－５．２（ｂｒ），５．０－４．９（ｂｒ），３．８－３．５（ｂｒ），２．２－１．８（ｂｒ），１．５－１．３（ｂｒ），１．３－１．２（ｂｒ），０．９－０．８（ｂｒ）．

[0077] ＜実施例５：環状シラザン末端変性ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．５５ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），３．３ｍＬ，５．１２ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ（Ｃ$_2$Ｈ$_5$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）１．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），９ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：７ｍＬ）を用いて開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）を調製した。その開始剤溶液を６０℃に加熱し、１，３－ブタジエン（Ａｌｄｒｉｃｈ製：１５ｗｔ％（ヘキサン溶液），３１．９ｇ，８８．５ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：３．９８ｇ，３８．２ｍｍｏｌ）と４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌ（０．０６３５ｇ，０．３８２ｍｍｏｌ）の混合物を加えて６０℃で４時間攪拌した。室温に冷却後、２－ｎ－ブチル－１，１－ジメトキシ－２－アザシラシクロペンタン（アズマックス製：１．１０ｇ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（４００ｍＬ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（環状シラザン末端変性ＳＢＲ）（６．３１ｇ，Ｍｎ＝１３４００，Ｍｗ＝１９７００，ＰＤＩ＝１．５）を７２％の収率で得た。なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝３３／６１／６と見積もられた。

[0078] 実施例５の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，２０℃）：δ＝７．２－６．３（ｂ

r），５．５－４．７（ｂｒ），３．６－３．４（ｂｒ），２．７－０．４（ｂｒ）．

[0079] ＜実施例６：ハロゲン化チタン末端変性ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．６０ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），３．３ｍＬ，５．２８ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ（Ｃ$_2$Ｈ$_5$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）１．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），９ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：７ｍＬ）を用いて開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）を調製した。その開始剤溶液を６０℃に加熱し、１，３－ブタジエン（Ａｌｄｒｉｃｈ製：１５ｗｔ％（ヘキサン溶液），３３．０ｇ，９１．５ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：４．１０ｇ，３９．４ｍｍｏｌ）と４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌ（０．０６５５ｇ、０．３９４ｍｍｏｌ）の混合物を加えて６０℃で４時間攪拌した。室温に冷却後、テトラクロロチタン（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２．１２ｇ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（４００ｍＬ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（ハロゲン化チタン末端変性ＳＢＲ）（６．３４ｇ，Ｍｎ＝１３５００，Ｍｗ＝２１２００，ＰＤＩ＝１．６）を７０％の収率で得た。なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝３７／５５／８と見積もられた。

[0080] 実施例６の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，２０℃）：δ＝７．２－６．２（ｂｒ），５．５－４．７（ｂｒ），２．７－０．７（ｂｒ）．

[0081] ＜実施例７：ハロゲン化錫末端変性ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．６０ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），３．３ｍＬ，５．２８ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ（Ｃ$_2$Ｈ$_5$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）１．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム

（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），９ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：７ｍＬ）を用いて開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）を調製した。その開始剤溶液を６０℃に加熱し、１，３－ブタジエン（Ａｌｄｒｉｃｈ製：１５ｗｔ％（ヘキサン溶液），３１．８ｇ，８８．２ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：３．７９ｇ，３６．４ｍｍｏｌ）と４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌ（０．０６０５ｇ、０．３６４ｍｍｏｌ）の混合物を加えて６０℃で４時間攪拌した。室温に冷却後、塩化錫（$SnCl_4$）（関東化学製：２．３３ｇ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（４００ｍＬ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（ハロゲン化錫末端変性ＳＢＲ）（６．０８ｇ，Ｍｎ＝１０１００，Ｍｗ＝１８４００，ＰＤＩ＝１．８）を７１％の収率で得た。なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝４０／５３／７と見積もられた。

[0082] 実施例７の^1H－ＮＭＲ（$CDCl_3$，２０℃）：δ＝７．３－６．２（ｂｒ），５．６－４．７（ｂｒ），２．７－０．７（ｂｒ）．

[0083] ＜比較例１１：ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．６０ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），１８ｍＬ，２８．８ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（$OCH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）７．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），４５ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：１０ｍＬ）を用いて調製された開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）のうち、６０ｍＬを、１，３－ブタジエン（６９６ｇ，１２８６７ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：３００ｇ，２８８３ｍｍｏｌ）と４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌ（４．７９ｇ，２８．８ｍｍｏｌ）の混合物のシクロヘキサン（４．２４ｋｇ）溶液に加えて、６０℃で１４時間攪拌した。室温に冷却後、メタノール（関東化学製：

３．４４ｇ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（５Ｌ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（ＳＢＲ）（８７６ｇ，Ｍｎ＝１６６，０００，Ｍｗ＝２９５，０００，ＰＤＩ＝１．８）を８８％の収率で得た。なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝３６／６１／３と見積もられた。

[0084] ＜実施例１１：環状シラザン末端変性ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．６０ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），１８ｍＬ，２８．８ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（$OCH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）７．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），４５ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：１０ｍＬ）を用いて調製された開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）のうち、６０ｍＬを、１，３－ブタジエン（７５２ｇ，１３９１０ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：３００ｇ，２８８３ｍｍｏｌ）と４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌ（４．７９ｇ，２８．８ｍｍｏｌ）の混合物のシクロヘキサン（４．２９ｋｇ）溶液に加えて、６０℃で１４時間攪拌した。室温に冷却後、Ｎ－トリメチルシリル－１，１－ジメトキシ－２－アザシラシクロペンタン（７．３９ｇ）およびリチウムジイソプロピルアミド（アルドリッチ製（２Ｍ溶液）：１０ｍＬ）のシクロヘキサン（１０ｍＬ）混合溶液を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（５Ｌ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（環状シラザン末端変性ＳＢＲ）（８８４ｇ，Ｍｎ＝４１８，０００，Ｍｗ＝６６８，０００，ＰＤＩ＝１．６）を８４％の収率で得た。なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝３１／６５／４と見積もられた。

[0085] ＜実施例１２：ハロゲン化チタン末端変性ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．６０ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），１８ｍＬ，２８．８ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ（Ｃ$_2$Ｈ$_5$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）７．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），４５ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：１０ｍＬ）を用いて調製された開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）のうち、６０ｍＬを、１，３－ブタジエン（５８３ｇ，１０７７８ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：２７０ｇ，２５９２ｍｍｏｌ）と４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌ（４．３１ｇ，２５．９ｍｍｏｌ）の混合物のシクロヘキサン（４．３２ｋｇ）溶液に加えて、６０℃で１４時間攪拌した。室温に冷却後、テトラクロロチタン（Ａｌｄｒｉｃｈ製：７．２４ｇ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（５Ｌ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（ハロゲン化チタン末端変性ＳＢＲ）（６９９ｇ，Ｍｎ＝１５５，０００，Ｍｗ＝２８１，０００，ＰＤＩ＝１．８）を８２％の収率で得た。なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝４９／４９／２と見積もられた。

[0086] ＜実施例１３：ハロゲン化錫末端変性ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．６０ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），１８ｍＬ，２８．８ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ（Ｃ$_2$Ｈ$_5$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）７．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），４５ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：１０ｍＬ）を用いて調製された開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）のうち、６０ｍＬを、１，３－ブタジエン（６６５ｇ，１２２９４ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：３００ｇ，２８８３ｍｍｏｌ）と４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌ（４．７９ｇ、

２８．８ｍｍｏｌ）の混合物のシクロヘキサン（４．２７ｋｇ）溶液に加えて、６０℃で１４時間攪拌した。室温に冷却後、塩化スズ（$SnCl_4$）（関東化学製：７．２４ｇ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（５Ｌ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（ハロゲン化錫末端変性ＳＢＲ）（８５９ｇ，Ｍｎ＝１５５，０００，Ｍｗ＝３４１，０００，ＰＤＩ＝２．２）を８９％の収率で得た。なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝３１／６７／２と見積もられた。

[0087] ＜実施例１４：アルコキシシラン末端変性ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．６０ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），１８ｍＬ，２８．８ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（$OCH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）７．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），４５ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：１０ｍＬ）を用いて調製された開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）のうち、６０ｍＬを、１，３－ブタジエン（７５２ｇ，１３９１０ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：３００ｇ，２８８３ｍｍｏｌ）と４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌ（４．７９ｇ，２８．８ｍｍｏｌ）の混合物のシクロヘキサン（４．３４ｋｇ）溶液に加えて、６０℃で１４時間攪拌した。室温に冷却後、Ｎ，Ｎ－ビストリメチルシリル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン（４．５４ｇ）及びリチウムジイソプロピルアミド（アルドリッチ製（２Ｍ溶液）：１０ｍＬ）のシクロヘキサン（１０ｍＬ）混合溶液を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（５Ｌ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（アルコキシシリル末端変性ＳＢＲ）（８５２ｇ，Ｍｎ＝３８４，０００，Ｍｗ＝４５０，０００，ＰＤＩ＝１．２）を８１％の収率で得た。

なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝４０／５７／３と見積もられた。

[0088] ＜比較例２１：ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．６０ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），１８ｍＬ，２８．８ｍｍｏｌ）、ジビニルベンゼン（和光純薬製：１．２４ｇ，９．５４ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ（Ｃ$_2$Ｈ$_5$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）７．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），４５ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：１０ｍＬ）を用いて調製された開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）のうち、６０ｍＬを、１，３－ブタジエン（７０９ｇ，１３０９８ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：３００ｇ，２８８３ｍｍｏｌ）と４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌ（４．７９ｇ，２８．８ｍｍｏｌ）の混合物のシクロヘキサン（４．２９ｋｇ）溶液に加えて、６０℃で１４時間攪拌した。室温に冷却後、メタノール（４．２４ｇ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（５Ｌ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（ＳＢＲ）（８５２ｇ，Ｍｎ＝３５０，０００，Ｍｗ＝４９０，０００，ＰＤＩ＝１．４）を８４％の収率で得た。なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝３５／６１／４と見積もられた。

[0089] ＜実施例２１：環状シラザン末端変性ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．６０ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），１８ｍＬ，２８．８ｍｍｏｌ）、ジビニルベンゼン（和光純薬製：１．９９ｇ，１５．３ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ（Ｃ$_2$Ｈ$_5$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）７．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），４５ｍＬ）及びシクロヘキサン（

関東化学製：１０ｍＬ）を用いて調製された開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）のうち、６０ｍＬを、１，３－ブタジエン（７２１ｇ，１３３０ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：３００ｇ，２８８３ｍｍｏｌ）と４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌ（４．７９ｇ，２８．８ｍｍｏｌ）の混合物のシクロヘキサン（４．３０ｋｇ）溶液に加えて、６０℃で１４時間攪拌した。室温に冷却後、Ｎ－トリメチルシリル－１，１－ジメトキシ－２－アザシラシクロペンタン（６．６８ｇ）及びリチウムジイソプロピルアミド（アルドリッチ製（２Ｍ溶液）：１０ｍＬ）のシクロヘキサン（１０ｍＬ）混合溶液を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（５Ｌ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（環状シラザン末端変性ＳＢＲ）（８０６ｇ，Ｍｎ＝３８３，０００，Ｍｗ＝５７４，０００，ＰＤＩ＝１．８）を８４％の収率で得た。

[0090] ＜実施例２２：ハロゲン化チタン末端変性ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．６０ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），１８ｍＬ，２８．８ｍｍｏｌ）、ジビニルベンゼン（和光純薬製：１．８９ｇ，１４．５ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ（Ｃ$_2$Ｈ$_5$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）７．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），４５ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：１０ｍＬ）を用いて調製された開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）のうち、６０ｍＬを、１，３－ブタジエン（７２１ｇ，１３３０ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：３００ｇ，２８８３ｍｍｏｌ）と４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌ（４．７９ｇ，２８．８ｍｍｏｌ）の混合物のシクロヘキサン（４．２９ｋｇ）溶液に加えて、６０℃で１４時間攪拌した。室温に冷却後、テトラクロロチタン（Ａｌｄｒｉｃｈ製：５．７１ｇ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（５Ｌ）に流し込み、

メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（ハロゲン化チタン末端変性ＳＢＲ）（８４４ｇ，Ｍｎ＝１８５，０００，Ｍｗ＝３２２，０００，ＰＤＩ＝１．７）を８４％の収率で得た。

[0091] ＜実施例２３：ハロゲン化錫末端変性ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．６０ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），１８ｍＬ，２８．８ｍｍｏｌ）、ジビニルベンゼン（和光純薬製：１．４５ｇ，１１．１ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ（Ｃ$_2$Ｈ$_5$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）７．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），４５ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：１０ｍＬ）を用いて調製された開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）のうち、６０ｍＬを、１，３－ブタジエン（７０９ｇ，１３０９８ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：３００ｇ，２８８３ｍｍｏｌ）と４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌ（４．７９ｇ，２８．８ｍｍｏｌ）の混合物のシクロヘキサン（４．２９ｋｇ）溶液に加えて、６０℃で１４時間攪拌した。室温に冷却後、塩化スズ（ＳｎＣｌ$_4$）（関東化学製：５．６８ｇ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（５Ｌ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（ハロゲン化錫末端変性ＳＢＲ）（８３７ｇ，Ｍｎ＝２８８，０００，Ｍｗ＝４１３，０００，ＰＤＩ＝１．４）を８３％の収率で得た。

[0092] ＜比較例３１：ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．６０ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），１８ｍＬ，２８．８ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ（Ｃ$_2$Ｈ$_5$）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）７．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），４５ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：１０ｍＬ）を用いて調製された開始剤溶液（上述した

特定開始剤に相当）のうち、６０ｍＬを、１，３－ブタジエン（７０９ｇ，１３０９８ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：３００ｇ，２８８３ｍｍｏｌ）と４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌ（４．７９ｇ，２８．８ｍｍｏｌ）の混合物のシクロヘキサン（４．２９ｋｇ）溶液に加えて、６０℃で２４時間攪拌した。室温に冷却後、メタノール（関東化学製：４．３０ｇ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（５Ｌ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（ＳＢＲ）（９０４ｇ，Ｍｎ＝２４１，０００，Ｍｗ＝６７６，０００，ＰＤＩ＝２．８）を８２％の収率で得た。なお、ＩＲ分析によって、シス／トランス／ビニル＝４４／５１／５と見積もられた。

[0093] ＜実施例３１：Ｎ－メチルピロリドン末端変性ＳＢＲ＞

ｎ－ＢｕＬｉ（関東化学製：１．６０ｍｏｌ／Ｌ（ヘキサン溶液），１８ｍＬ，２８．８ｍｍｏｌ）、バリウムビス（２－エチルヘキソキシド）（Ｂａ（$OCH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$）（ＳＴＲＥＭ製：１Ｍ（トルエン／ヘキサン溶液）７．５ｍＬ）、トリオクチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ製：２５ｗｔ％（ヘキサン溶液），４５ｍＬ）及びシクロヘキサン（関東化学製：１０ｍＬ）を用いて調製された開始剤溶液（上述した特定開始剤に相当）のうち、６０ｍＬを、１，３－ブタジエン（７０９ｇ，１３０９８ｍｍｏｌ）とスチレン（関東化学製：３００ｇ，２８８３ｍｍｏｌ）と４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌ（４．７９ｇ，２８．８ｍｍｏｌ）の混合物のシクロヘキサン（４．３０ｋｇ）溶液に加えて、６０℃で２４時間攪拌した。室温に冷却後、Ｎ－メチルピロリドン（２．１６ｇ）を投入し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その濃縮溶液をメタノール（５Ｌ）に流し込み、メタノール不溶成分を分離した。その結果、ブタジエン－スチレン共重合体（Ｎ－メチルピロリドン末端変性ＳＢＲ）（９０５ｇ，Ｍｎ＝２４１，０００，Ｍｗ＝６０２，０００，ＰＤＩ＝２．５）を８０％の収率で得た。なお、ＩＲ分

析によって、シス／トランス／ビニル＝５４／４０／６と見積もられた。

[0094] 下記表１に、実施例および比較例のジエン系ポリマーについて、Ｍｎ、Ｍｗ、ＰＤＩ、ガラス転移温度（Ｔｇ）、ブタジエン単位とスチレン単位とのモル比（ＢＤ／Ｓｔ）、および、シス／トランス／ビニルをまとめて示す。

[0095] 〔ジエン系ポリマー組成物（ゴム組成物）の調製〕

下記表２に示される成分を、下記表２に示される割合（質量部）で配合した。

具体的には、まず、下記表２に示される成分のうち硫黄および加硫促進剤を除く成分を、８０℃のバンバリーミキサーで５分間混合した。次に、ロールを用いて、硫黄および加硫促進剤を混合し、ジエン系ポリマー組成物（ゴム組成物）を得た。

[0096] 〔評価〕

得られた各ゴム組成物について下記のとおり評価を行った。

[0097] ＜低転がり抵抗性＞

得られた各ゴム組成物（未加硫）を、金型（１５ｃｍ×１５ｃｍ×０．２ｃｍ）中、１６０℃で１５分間プレス加硫して、加硫ゴムシートを作製した。

そして、作製した加硫ゴムシートについて、粘弾性スペクトロメーター（東洋精機製作所社製）を用いて、初期歪み１０％、振幅±２％、周波数２０Ｈｚの条件下で、温度６０℃の損失正接ｔａｎδ（６０℃）を測定した。

[0098] 低転がり抵抗性の評価の結果、特定開始剤を用いて少なくともジエン系モノマーを含むモノマーを重合し、その後、特定求電子剤を用いて重合を停止することで製造されたジエン系ポリマー（特定ジエン系ポリマー）である実施例１～７、１１～１４、２１～２３および３１は、特定求電子剤を用いずに重合を停止することで製造されたジエン系ポリマーである比較例１～２、１１、２１および３１と比較して、タイヤに用いたときに優れた低転がり抵抗性を示した。

なお、一部の実施例及び比較例についてｔａｎδ（６０℃）の値を表１に

示す。値は、実施例１１のｔａｎδ（６０℃）を９２とする指数で表した。指数が小さいほどｔａｎδ（６０℃）が小さく、タイヤにしたときの低転がり抵抗性に優れると言える。

[0099] ＜ペイン効果＞

上述のとおり加硫ゴムシートを作製した。そして、作製した加硫ゴムシートについて、歪せん断応力測定機（ＲＰＡ２０００、α－テクノロジー社製）により、歪０．２８％の歪せん断弾性率Ｇ′と歪３０．０％の歪せん断弾性率Ｇ′とを測定し、その差Ｇ′０．２８（ＭＰａ）－Ｇ′３０．０（ＭＰａ）をペイン効果として算出した。

一部の実施例及び比較例についてペイン効果の値を表１に示す。値は、実施例１１の値を５２とする指数で表した。指数が小さいほどペイン効果が小さい。

[0100] ＜モジュラス（Ｍ３００）＞

上述のとおり加硫ゴムシートを作製した。そして、作製した加硫ゴムシートを厚さ２ｍｍのダンベル状（ダンベル状３号形）に切り出して試験片とし、ＪＩＳ　Ｋ６２５１：２０１０に準じ、引張強度（３００％）（３００％伸長時の応力）［ＭＰａ］を測定した。

[0101] なお、一部の実施例及び比較例についてＭ３００の値を表１に示す。値は、実施例１１のＭ３００を１０７とする指数で表した。指数が大きいほど、反発弾性及び引張特性に優れると言える。

[0102] ＜摩耗試験＞

上述のとおり加硫ゴムシートを作製した。そして、作製した加硫ゴムシートについてＦＰＳ（Ｆｉｅｌｄ　Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ　Ｓｉｍｕｌａｔｉｏｎ）摩耗試験機を用いて、温度２０℃、スリップ率１０％の条件で摩耗量を測定した。

[0103] 摩耗試験の結果、実施例１～７は比較例１～２と比較して優れた耐摩耗性を示した。

また、一部の実施例及び比較例について、実施例１１の摩耗量を１３２と

して下記式から耐摩耗性指数を算出した。結果を表１に示す。指数が大きいほど摩耗量が少なく、耐摩耗性に優れることを示す。

耐摩耗性指数＝（実施例１１の摩耗量／試料の摩耗量）×１３２

比較例１１と実施例１１と実施例１４との対比から、求電子剤として環状シラザンを用いた実施例１１及び求電子剤としてアルコキシシランを用いた実施例１４は、優れた耐摩耗性を示した。なかでも、求電子剤として環状シラザンを用いた実施例１１はより優れた耐摩耗性を示した。また、比較例２１と実施例２１との対比から、求電子剤として環状シラザンを用いた実施例２１は、優れた耐摩耗性を示した。また、比較例３１と実施例３１との対比から、求電子剤として上述した式（Ｎ）で表される化合物を用いた実施例３１は、優れた耐摩耗性を示した。

[0104]

[表1]

表1	開始剤	モノマー		フェノール化合物 [mmol]	求電子剤	求電子剤/アルキルAl	求電子剤/金属アルコラート	Mn	Mw	PDI	Tg [°C]	BD/St	シス/トランス/ビニル	tanδ (60°C)	ペイン効果	M300	摩耗試験
		ブタジエン [mmol]	スチレン [mmol]														
比較例1	特定1	84.9	38.3		メタノール			6,510	7,590	1.2			11/83/6				
実施例1	特定1	88.5	38.2		環状シラザン1	1.35	3.61	6,840	8,820	1.3			11/85/4				
実施例2	特定1	90.1	38.2		ハロゲン化チタン	2.71	7.24	8,040	11,100	1.4			15/78/7				
実施例3	特定1	87.1	36.2		ハロゲン化錫	2.90	7.77	9,200	13,500	1.5			11/82/7				
比較例2	特定1	84.6			メタノール			5,060	6,070	1.2			8/86/6				
実施例4	特定1	87.6			環状シラザン1	1.51	4.03	6,010	7,820	1.3			5/87/8				
実施例5	特定1	88.5	38.2	0.382	環状シラザン1	1.35	3.61	13,400	19,700	1.5			33/61/6				
実施例6	特定1	91.5	39.4	0.394	ハロゲン化チタン	2.78	7.45	13,500	21,200	1.6			37/55/8				
実施例7	特定1	88.2	36.4	0.364	ハロゲン化錫	3.06	8.19	10,100	18,400	1.8			40/53/7				
比較例11	特定1	12867	2883	28.8	メタノール			166,000	295,000	1.8	-84	69/31	36/61/3	100	63	102	91
実施例11	特定1	13910	2883	28.8	環状シラザン2	2.25	6.02	418,000	668,000	1.6	-85	71/29	31/65/4	92	52	107	132
実施例12	特定1	10778	2592	25.9	ハロゲン化チタン	2.55	6.83	155,000	281,000	1.8	-75	54/46	49/49/2	75	46	77	100
実施例13	特定1	12294	2883	28.8	ハロゲン化錫	2.55	6.83	155,000	341,000	2.2	-73	51/49	31/67/2	72	40	75	86
実施例14	特定1	13910	2883	28.8	アルコキシシラン	0.83	2.22	384,000	450,000	1.2	-81	70/30	40/57/3	96	65	104	103
比較例21	特定2	13098	2883	28.8	メタノール			350,000	490,000	1.4	-84.5	74/26	35/61/4	102	64	164	121
実施例21	特定2	13330	2883	28.8	環状シラザン2	2.03	5.45	383,000	574,000	1.8	-87	75/25	66/27/7	86	63	179	125
実施例22	特定2	13330	2883	28.8	ハロゲン化チタン	2.01	5.39	185,000	322,000	1.7	-80	70/30	50/44/6	79	62	120	111
実施例23	特定2	13098	2883	28.8	ハロゲン化錫	2.00	5.36	288,000	413,000	1.4	-82	69/31	57/38/5	78	113	118	78
比較例31	特定1	13098	2833	28.8	メタノール			241,000	676,000	2.8	-84	71/29	44/51/5	97	62	136	110
実施例31	特定1	13098	2833	28.8	NMP	1.46	3.90	241,000	602,000	2.5	-89	76/24	54/40/6	91	77	138	112

[0105] 表１中、「開始剤」の欄は各実施例および比較例で使用した開始剤の種類を表し、それぞれ以下のとおりである。

・特定１：有機リチウム化合物、アルキルアルミニウム及び金属アルコラートを用いて調製された開始剤

・特定２：有機リチウム化合物、アルキルアルミニウム、金属アルコラート及び芳香族ジビニルを用いて調製された開始剤

[0106] 表１中、「モノマー」については以下のとおりである。数値は各実施例および比較例で使用した各モノマーの量［ｍｍｏｌ］を表す。

・ブタジエン：１，３－ブタジエン

・スチレン：スチレン

[0107] 表１中、「フェノール化合物」については以下のとおりである。数値は各実施例および比較例で使用したフェノール化合物の量［ｍｍｏｌ］を表す。

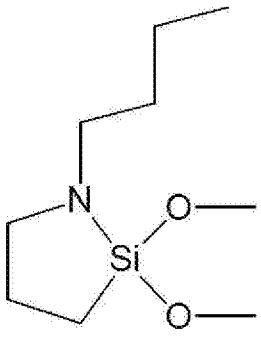
・フェノール化合物：４－ｔｅｒｔ－ｂｕｔｙｌｐｙｒｏｃａｔｅｃｈｏｌ

[0108] 上記表１中、「求電子剤」の欄は、各実施例および比較例で使用した求電子剤を表す。求電子剤の詳細は以下のとおりである。

・メタノール：メタノール

・環状シラザン１：２－ｎ－ブチル－１，１－ジメトキシ－２－アザシラシクロペンタン（以下構造）

[化4]

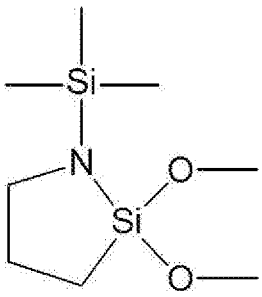


・ハロゲン化チタン：テトラクロロチタン

・ハロゲン化錫：塩化錫

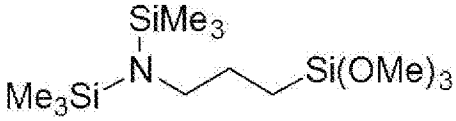
・環状シラザン２：N-トリメチルシリル－１，１－ジメトキシ－２－アザシラシクロペンタン（以下構造）

[化5]



・アルコキシシラン：Ｎ，Ｎ－ビストリメチルシリル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン（以下構造、ここでＭｅはメチル基を表す）

[化6]



[0109] ・ＮＭＰ：Ｎ－メチルピロリドン（上述した式（Ｎ）で表される化合物）

[0110] 上記表１中、「求電子剤／アルキルＡｌ」の欄は、各実施例および比較例における、アルキルアルミニウムに対する求電子剤の割合（求電子剤／アルキルＡｌ）（モル比）を表す。

上記表１中、「求電子剤／金属アルコラート」の欄は、各実施例および比較例における、金属アルコラートに対する求電子剤の割合（求電子剤／金属アルコラート）（モル比）を表す。

[0111] [表2]

表2	
ジエン系ポリマー	100.00
カーボンブラック	20.00
シリカ	60.00
ステアリン酸	2.00
加工助剤	2.00
老化防止剤	3.00
ワックス	1.00
カップリング剤	4.80
オイル	16.17
亜鉛華	3.00
硫黄	1.85
加硫促進剤CZ	2.30
加硫促進剤DPG	0.65

[0112] 上記表２に示されている各成分の詳細は以下のとおりである。

・ジエン系ポリマー：各実施例および比較例のジエン系ポリマー（ＳＢＲ、ＢＲ）

・カーボンブラック：ショウブラックＮ３３９（キャボットジャパン社製）

・シリカ：ＺＥＯＳＩＬ　１６５ＧＲ（ロディアシリカコリア社製）

・ステアリン酸：ステアリン酸ＹＲ（日油社製）

・加工助剤：アクチプラストＳＴ（Ｒｈｅｉｎ　Ｃｈｅｍｉｅ社製）

・老化防止剤：ＳＡＮＴＯＦＬＥＸ　６ＰＰＤ（Ｓｏｌｔｉａ　Ｅｕｒｏｐｅ社製）

・ワックス：サンノック（大内新興化学工業社製）

・カップリング剤：Ｓｉ６９（エボニック・デグサ社製）

・オイル：エキストラクト４号Ｓ（昭和シェル石油社製）

・亜鉛華：亜鉛華３号（正同化学社製）

・硫黄：油処理硫黄（軽井沢精錬所社製）

・加硫促進剤ＣＺ：ノクセラー　ＣＺ－Ｇ（大内振興化学工業社製）

・加硫促進剤ＤＰＧ：ソクシノール　Ｄ－Ｇ：（住友化学社製）

符号の説明

[0113] １　ビード部

２　サイドウォール部

３　タイヤトレッド部

４　カーカス層

５　ビードコア

６　ビードフィラー

７　ベルト層

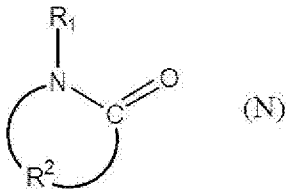
８　リムクッション

請求の範囲

[請求項1] 有機リチウム化合物、アルキルアルミニウムおよび金属アルコラートから調製される開始剤を用いて少なくともジエン系モノマーを含むモノマーを重合し、

その後、ハロゲン化チタン、ハロゲン化錫、環状シラザン、アルコキシシラン、エポキシド、アミン、ケトンおよび下記式（Ｎ）で表される化合物から選ばれる求電子剤を用いて重合を停止することで製造される、ジエン系ポリマー。

[化1]



(N)

式（Ｎ）中、Ｒ[1]は水素原子またはアルキル基を表し、Ｒ[2]はアルキレン基を表す。

[請求項2] 前記モノマーを重合する際に、重合系にフェノール化合物を添加する、請求項１に記載のジエン系ポリマー。

[請求項3] ビニル基含有率が、２０％以下である、請求項１または２に記載のジエン系ポリマー。

[請求項4] 重量平均分子量が、１，０００～１０，０００，０００である、請求項１～３のいずれか１項に記載のジエン系ポリマー。

[請求項5] 前記ジエン系モノマーが、１，３－ブタジエンまたはイソプレンである、請求項１～４のいずれか１項に記載のジエン系ポリマー。

[請求項6] 前記モノマーがさらに芳香族ビニルを含む、請求項１～５のいずれか１項に記載のジエン系ポリマー。

[請求項7] 前記芳香族ビニルが、スチレンまたはα－メチルスチレンである、請求項６に記載のジエン系ポリマー。

[請求項8] 前記モノマー中の前記芳香族ビニルの含有率が少なくとも２０モル％であり、

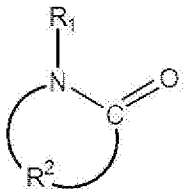
ガラス転移温度（Ｔｇ）が、－５０℃以下である、請求項６または７に記載のジエン系ポリマー。

[請求項9] 前記開始剤が、有機リチウム化合物、アルキルアルミニウム、金属アルコラートおよび芳香族ジビニルを用いて調製されたものである、請求項１～８のいずれか１項に記載のジエン系ポリマー。

[請求項10] 有機リチウム化合物、アルキルアルミニウムおよび金属アルコラートから調製される開始剤を用いて少なくともジエン系モノマーを含むモノマーを重合し、

その後、ハロゲン化チタン、ハロゲン化錫、環状シラザン、アルコキシシラン、エポキシド、アミン、ケトンおよび下記式（Ｎ）で表される化合物から選ばれる求電子剤を用いて重合を停止することでジエン系ポリマーを製造する、ジエン系ポリマーの製造方法。

[化2]



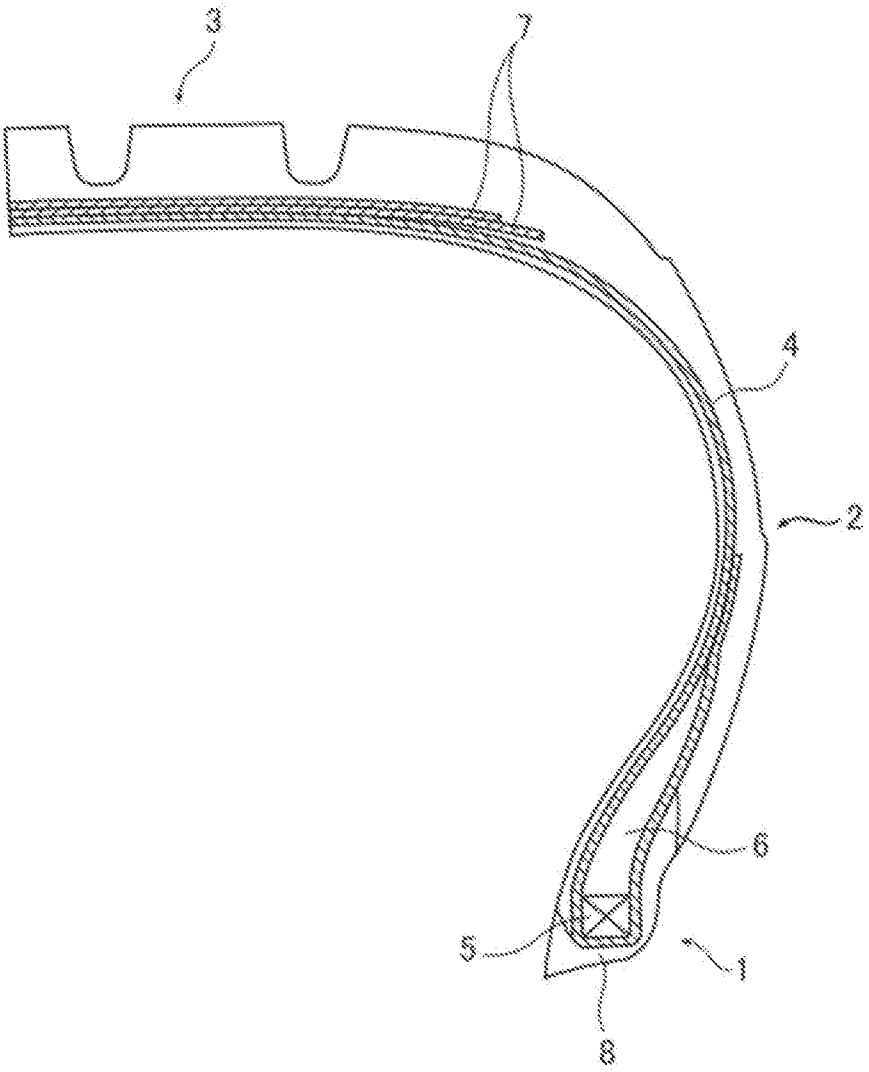
(N)

式（Ｎ）中、Ｒ[1]は水素原子またはアルキル基を表し、Ｒ[2]はアルキレン基を表す。

[請求項11] 請求項１～９のいずれか１項に記載のジエン系ポリマーを含有するゴム組成物。

WO 2017/043553 PCT/JP2016/076367

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/076367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F8/42(2006.01)i, *C08F4/46*(2006.01)i, *C08F4/48*(2006.01)i, *C08F4/52*(2006.01)i, *C08F36/02*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F6/00-246/00, C08F301/00, C08F4/00-4/58, C08F4/72-4/82, C08C19/00-19/44

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 04-209602 A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 31 July 1992 (31.07.1992), claim 1; page 2, column 2, line 48 to page 3, column 3, line 2; page 3, column 3, lines 42 to 48; page 5, column 7, line 47 to column 8, line 17; page 5, column 8, lines 32 to 42; page 6, column 9, lines 8 to 12; page 7, column 11, 5th line from the bottom to column 12, 5th line from the bottom; page 8, upper part; page 9, column 15, lines 16 to 31; examples & US 4996273 A claim 1; column 1, lines 17 to 21; column 1, line 59 to column 2, line 3; column 5, line 54 to column 6, line 10; column 6, lines 28 to 38; column 6, lines 58 to 61; column 9, lines 12 to 17; column 9, lines 24 to 45; column 11,	1,3-8,10,11 2,9

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 October 2016 (19.10.16)	01 November 2016 (01.11.16)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/076367

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	lines 16 to 31; examples & US 5064800 A & EP 434131 A2 & BR 9006474 A & CA 2032664 A & CN 1052680 A	
A	JP 07-082422 A (Bridgestone Corp.), 28 March 1995 (28.03.1995), entire text (Family: none)	1-11
A	WO 2014/132899 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 04 September 2014 (04.09.2014), entire text & US 2016/0017078 A1 entire text & DE 112014001007 T & KR 10-2015-0122194 A & CN 105164170 A & TW 201441309 A	1-11
A	JP 02-041340 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 09 February 1990 (09.02.1990), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 02-029403 A (GenCorp Inc.), 31 January 1990 (31.01.1990), entire text & US 5063190 A entire text & US 5202499 A & US 5216181 A & EP 344888 A2	1-11
A	JP 2006-188682 A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), 20 July 2006 (20.07.2006), entire text & US 2006/0149010 A1 entire text & EP 1676634 A1	1-11
A	JP 2015-034251 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 19 February 2015 (19.02.2015), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 04-288307 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 13 October 1992 (13.10.1992), entire text & US 5248736 A entire text & FR 2674250 A1	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/076367

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/147565 A1 (JSR Corp.), 01 November 2012 (01.11.2012), entire text & JP 5858041 B & US 2014/0051799 A1 entire text & EP 2703416 A1 & CN 103380148 A & SG 194610 A & KR 10-2014-0007375 A	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７６３６７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F8/42(2006.01)i, C08F4/46(2006.01)i, C08F4/48(2006.01)i, C08F4/52(2006.01)i, C08F36/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F6/00-246/00, C08F301/00, C08F4/00-4/58, C08F4/72-4/82, C08C19/00-19/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 04-209602 A（シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスハツペイ・ベー・ヴェー）1992.07.31, [請求項１]、第２頁第２欄第４８行目～第３頁第３欄第２行目、第３頁第３欄第４２～４８行目、第５頁第７欄第４７行目～同頁第８欄第１７行目、第５頁第８欄第３２～４２行目、第６頁第９欄第８～１２行目、第７頁第１１欄下から第５行目～同頁第１２欄下から第５行目、第８頁上段、第９頁第１５欄第１６～３１行目、実施例 & US 4996273 A, [請求項１]、第１欄第１７～２１行目、第１欄第５９行目～第２欄第３行目、第５欄第５４行目～第６欄第１０行目、第６欄第２８～３８行	1,3-8,10,11 2,9

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

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１９．１０．２０１６	０１．１１．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｊ	５８１３
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	藤井　明子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７		

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	目、第６欄第５８～６１行目、第９欄第１２～１７行目、第９欄第２４～４５行目、第１１欄第１６～３１行目、実施例 & US 5064800 A & EP 434131 A2 & BR 9006474 A & CA 2032664 A & CN 1052680 A	
A	JP 07-082422 A (株式会社ブリヂストン) 1995.03.28, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2014/132899 A1 (横浜ゴム株式会社) 2014.09.04, 全文 & US 2016/0017078 A1, 全文 & DE 112014001007 T & KR 10-2015-0122194 A & CN 105164170 A & TW 201441309 A	1-11
A	JP 02-041340 A (横浜ゴム株式会社) 1990.02.09, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 02-029403 A (ゲンコープ　インコーポレーテッド) 1990.01.31, 全文 & US 5063190 A, 全文 & US 5202499 A & US 5216181 A & EP 344888 A2	1-11
A	JP 2006-188682 A (ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー) 2006.07.20, 全文 & US 2006/0149010 A1, 全文 & EP 1676634 A1	1-11
A	JP 2015-034251 A (横浜ゴム株式会社) 2015.02.19, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 04-288307 A (日本ゼオン株式会社) 1992.10.13, 全文 & US 5248736 A, 全文 & FR 2674250 A1	1-11
A	WO 2012/147565 A1 (ＪＳＲ株式会社) 2012.11.01, 全文 & JP 5858041 B & US 2014/0051799 A1, 全文 & EP 2703416 A1 & CN 103380148 A & SG 194610 A & KR 10-2014-0007375 A	1-11