

(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23日(23.03.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/047451 A1

- (51) 国際特許分類:
C08C 19/02 (2006.01) C08F 8/04 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/076167
- (22) 国際出願日: 2016年9月6日(06.09.2016)
- (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 2015-181015 2015年9月14日(14.09.2015) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番
2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 足立 拓海(ADACHI, Takumi); 〒1058640
東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式
会社内 Tokyo (JP). 千賀 寛文(SENKA, Hirofumi);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号
J S R株式会社内 Tokyo (JP). 豊川 郁宏(TOY-
OKAWA, Fumihito); 〒1058640 東京都港区東新橋
一丁目9番2号 J S R株式会社内 Tokyo (JP).
野坂 直矢(NOSAKA, Naoya); 〒1058640 東京都港
区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内
Tokyo (JP). 松本 貴臣(MATSUMOTO, Takaomi);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号
J S R株式会社内 Tokyo (JP). 田中 了司(TANA-
KA, Ryoji); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9
番2号 J S R株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山田 強(YAMADA, Tsuyoshi); 〒4500002
愛知県名古屋市中村区名駅三丁目13番24号
第一はせ川ビル6階 Aichi (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,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROGENATED CONJUGATED DIENE POLYMER, HYDROGENATED CON-
JUGATED DIENE POLYMER, POLYMER COMPOSITION, CROSS-LINKED POLYMER, AND TIRE

(54) 発明の名称: 水添共役ジエン系重合体の製造方法、水添共役ジエン系重合体、重合体組成物、架橋重合
体及びタイヤ

(57) Abstract: Provided is a rubber material having a well-balanced combination of tensile strength, low hysteresis loss characterist-
ics, wet grip characteristics, and wear resistance. According to the present invention, a hydrogenated conjugated diene polymer
which is a hydrogenated product of a conjugated diene polymer having butadiene-derived structural units is produced by a method
comprising a step for obtaining the conjugated diene polymer having, at a side chain moiety thereof, a functional group which inter-
acts with silica, and a step for hydrogenating the conjugated diene polymer so that the degree of hydrogenation of the butadiene-de-
rived structural units is 80-99%.

(57) 要約: 引張強度、低ヒステリシロス特性、ウェットグリップ特性、及び耐摩耗性をバランス良く兼ね
備えたゴム材料を提供する。ブタジエンに由来する構造単位を有する共役ジエン系重合体の水添物である
水添共役ジエン系重合体を、シリカと相互作用する官能基を側鎖部分に有する前記共役ジエン系重合体
を得る工程と、前記共役ジエン系重合体の前記ブタジエンに由来する構造単位の水添率が80~99%とな
るように水添する工程と、を含む方法により製造する。



WO 2017/047451 A1

明 細 書

発明の名称：

水添共役ジエン系重合体の製造方法、水添共役ジエン系重合体、重合体組成物、架橋重合体及びタイヤ

技術分野

[0001] 本開示は、水添共役ジエン系重合体の製造方法、水添共役ジエン系重合体、重合体組成物、架橋重合体及びタイヤに関するものである。

背景技術

[0002] 共役ジエン化合物を用いた重合により得られる共役ジエン系重合体は、耐熱性、耐摩耗性、機械的強度、成形加工性等の各種特性が良好であることから、空気入りタイヤや防振ゴム、ホースなどの各種工業製品に広く使用されている。

[0003] 例えば空気入りタイヤのトレッド、サイドウォールに用いられるゴム組成物としては、タイヤの耐久性や耐摩耗性を向上させるべく、共役ジエン系重合体と共に、カーボンブラックやシリカ等の補強剤を含有させることが知られている（例えば、特許文献1参照）。また従来、共役ジエン系重合体の末端を官能基で変性した変性共役ジエン系重合体をゴム組成物に配合させることが行われている。末端変性した共役ジエン系ゴムは、未変性の共役ジエン系ゴムに比べて、カーボンブラックやシリカ等の補強剤との相性が良いことから、発熱を抑えてヒステリシスロスを低減させ、これにより低燃費性能を向上させることが可能となる。

[0004] また近年では、主鎖変性した共役ジエン系重合体を、シリカ等と共にゴム組成物に配合させることが種々提案されている（例えば、特許文献2～5参照）。特許文献2には、置換アミノ基等の官能基を有する単量体を用いて重合し、これにより、主鎖変性した共役ジエン系重合体を得ることが開示されている。また、特許文献3～5には、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し、次いで、得られた共役ジエン系重合

体と変性剤とを、必要に応じて触媒やラジカル発生剤等の存在下で反応させることにより、主鎖変性した共役ジエン系重合体を得ることが開示されている。

[0005] 特許文献6には、片末端又は両末端に特定の官能基を有する変性共役ジエン系重合体の水添物を使用することにより、低燃費性、高強度、かつ低摩耗なタイヤ部材を得ることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2004-18795号公報
特許文献2：特開2012-197406号公報
特許文献3：国際公開第2014/014052号
特許文献4：国際公開第2014/050665号
特許文献5：特表2012-505943号公報
特許文献6：国際公開第2014/133097号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 共役ジエン系重合体の主鎖変性によるヒステリシロス低減の改善効果は、末端変性を行った場合に比べて低く、低燃費性能を十分に改善できていないのが実情である。また、ゴム材料としては、引張強度やウェットグリップ特性、耐摩耗性といった各種ゴム特性をバランス良く兼ね備えている必要がある。

[0008] 本開示は、引張強度、低ヒステリシロス特性、ウェットグリップ特性、及び耐摩耗性をバランス良く兼ね備えたゴム材料を提供することを一つの目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本開示によれば、以下の水添共役ジエン系重合体の製造方法、水添共役ジエン系重合体、重合体組成物、架橋重合体、及びタイヤが提供される。

[0010] [1] ブタジエンに由来する構造単位を有する共役ジエン系重合体の水添物である水添共役ジエン系重合体の製造方法であって、シリカと相互作用する官能基を側鎖部分に有する前記共役ジエン系重合体を得る工程と、前記共役ジエン系重合体の前記ブタジエンに由来する構造単位の水添率が80～99%となるように水添する工程と、を含む、水添共役ジエン系重合体の製造方法。

[2] ブタジエンに由来する構造単位を有する共役ジエン系重合体の水添物である水添共役ジエン系重合体であって、シリカと相互作用する官能基を側鎖部分に有し、かつ前記ブタジエンに由来する構造単位の水添率が80～99%である、水添共役ジエン系重合体。

[3] 上記[1]の製造方法により得られた水添共役ジエン系重合体又は上記[2]の水添共役ジエン系重合体と、シリカと、架橋剤とを含む重合体組成物。

[4] 上記[3]の重合体組成物を架橋させてなる架橋重合体。

[5] 上記[4]の架橋重合体を、少なくともトレッド又はサイドウォールの材料として用いたタイヤ。

発明の効果

[0011] 本開示によれば、引張強度、低ヒステリシスロス特性、ウェットグリップ特性、及び耐摩耗性をバランス良く兼ね備えたゴム材料を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本開示の態様に関連する事項について詳細に説明する。

[0013] 本開示の水添共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する共役ジエン系重合体の水添物であり、側鎖部分に、シリカと相互作用する官能基を有する。当該水添共役ジエン系重合体は、まず、共役ジエン化合物を含む単量体を重合して共役ジエン系重合体を得て、次いで、得られた共役ジエン系重合体に対して水素添加を行うことにより製造することができる。

[0014] なお、本明細書において重合体の「主鎖」とは、重合体のうち最も長い原子の連鎖からなる「幹」の部分をいう。ただし、この「幹」の部分が環構造を含むことは許容される。重合体の「側鎖」とは、重合体の「幹」から分岐した部分をいう。例えば、「 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\text{R}^4-\text{CH}=\text{CH}_2$ 」（ただし、 R^4 はヒドロカルビル基）で表される共役ジエン化合物を用いて得られる共役ジエン系重合体において、 R^4 は「側鎖」に該当する。

[0015] <共役ジエン系重合体>

重合に際して使用する共役ジエン化合物は、少なくとも1, 3-ブタジエンを含む。重合に際し、共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエンを単独で用いてもよいし、1, 3-ブタジエン以外の共役ジエン化合物（以下「その他の共役ジエン化合物」ともいう。）を併用してもよい。その他の共役ジエン化合物としては、例えばイソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。これらの中でも、イソプレン及び2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンが好ましい。

[0016] 本開示における共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体であってもよいが、ゴムの強度を高める観点から、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ことが好ましい。重合に使用する芳香族ビニル化合物としては、例えば、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、 α -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、4-t-ブチルスチレン、5-t-ブチル-2-メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、t-ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、(4-ビニルベンジル)ジメチルアミノエチルエーテル、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-t-ブチルスチレン、3-t-ブチルスチレン、4-t-ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレン等が挙げ

られる。芳香族ビニル化合物としては、これらの中でも、スチレン及び α -メチルスチレンが好ましい。

[0017] 本開示における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、アニオン重合におけるリビング性が高い点において、中でも、1,3-ブタジエンとスチレンとをモノマー組成に含む重合体であることが好ましい。上記共重合体は、典型的には、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との分布が不規則なランダム共重合部分を有し、さらに、共役ジエン化合物又は芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなるブロック部分を有していてもよい。

[0018] 重合に使用する共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物は、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（以下、「変性モノマー」ともいう。）を含んでいてもよい。こうした変性モノマーを用いて重合を行うことにより、共役ジエン系重合体の側鎖部分に、シリカと相互作用する官能基を導入することができる。なお、本明細書において「シリカと相互作用する官能基」とは、窒素、硫黄、リン、酸素、周期表第4族元素、周期表第13族元素などのシリカと相互作用する元素を少なくとも1つ有する基を意味する。

[0019] 変性モノマーとしては、シリカと相互作用する官能基を有している限り特に制限されないが、具体例としては、共役ジエン化合物として、例えば、ビス（ジメチルアミノ）メチル（1-メチレン-2-プロペニル）シラン、ビス（ジエチルアミノ）メチル（1-メチレン-2-プロペニル）シラン、トリス（ジメチルアミノ）（1-メチレン-2-プロペニル）シラン、2-N, N-ジメチルアミノ-1, 3-ブタジエン、2-N, N-ジエチルアミノ-1, 3-ブタジエン、2-N, N-ビス（トリメチルシリル）アミノ-1, 3-ブタジエン、2-（1-ピペリジニル）-1, 3-ブタジエン、2-N, N-ジメチルアミノメチル-1, 3-ブタジエン、1-メチル-2-（1-メチレン-2-プロペニル）ピロリジン等を；
芳香族ビニル化合物として、例えばN, N-ジメチルアミノエチルスチレン、N, N-ジメチルアミノメチルスチレン、ビニルピリジン、3級アミノ基

含有ジフェニルエチレン（例えば、1-（4-N，N-ジメチルアミノフェニル）-1-フェニルエチレンなど）、4-N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノスチレン、3-N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノスチレン、4-N，N-ジメチルアミノメチルスチレン、3-N，N-ジメチルアミノメチルスチレン、4-（1-ピロリジニル）エチルスチレン、3-（1-ピロリジニル）エチルスチレン等を、それぞれ挙げるができる。

[0020] 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、芳香族ビニル化合物の使用割合は、得られる架橋重合体の低ヒステリシスロス特性とウェットスキッド抵抗性とのバランスの観点から、重合に使用する共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物の合計量に対して、3～55質量%とすることが好ましく、5～50質量%とすることがより好ましい。なお、重合体中における、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有割合は、¹H-NMRによって測定した値である。共役ジエン化合物、芳香族ビニル化合物は、それぞれ1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0021] 変性モノマーを用いて重合する場合、変性モノマーの使用割合は、ヒステリシスロス低減の効果を十分に得る観点から、重合に使用するモノマーの全体量に対して、0.01質量%以上とすることが好ましく、0.02質量%以上とすることがより好ましく、0.05質量%以上とすることがさらに好ましい。また、得られる架橋ゴムの破断伸びの低下を抑制する観点から、変性モノマーの使用割合は、20質量%以下とすることが好ましく、5質量%以下とすることがより好ましく、3質量%以下とすることがさらに好ましい。

[0022] 重合に際しては、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物以外の他のモノマーを使用してもよい。他のモノマーとしては、例えばアクリロニトリル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、シリカと相互作用する官能基を有するビニル化合物等が挙げられる。シリカと相互作用する官能基を有するビニル化合物の具体例としては、例えば、ビス（ジメチルア

ミノ) メチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ) メチルビニルシラン、ビス(ジ-*n*-プロピルアミノ) メチルビニルシラン、ビス(ジ-*n*-ブチルアミノ) メチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ) エチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ) エチルビニルシラン、ビス(ジ-*n*-プロピルアミノ) エチルビニルシラン、ビス(ジ-*n*-ブチルアミノ) エチルビニルシラン等が挙げられる。

他のモノマーの使用割合は、重合に使用するモノマーの全体量に対して、25質量%以下とすることが好ましく、15質量%以下とすることがより好ましく、10質量%以下とすることがさらに好ましい。

[0023] 使用する重合法としては、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれを用いてもよいが、溶液重合法が特に好ましい。また、重合形式としては、回分式及び連続式のいずれを用いてもよい。溶液重合法を用いる場合、具体的な重合方法の一例としては、有機溶媒中において、共役ジエン化合物を含む単量体を、重合開始剤及び必要に応じて用いられるランダマイザーの存在下で重合する方法が挙げられる。

[0024] 重合開始剤としては、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかを用いることができる。これらの具体例としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム、1,4-ジリチオブタン、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ナフチルリチウム、1,3-ビス(1-リチオ-1,3-ジメチルペンチル)ベンゼン、1,3-フェニレンビス(3-メチル-1-フェニルペンチリデン)ジリチウム、ナフチルナトリウム、ナフチルカリウム、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジ-*n*-ヘキシルマグネシウム、エトキシカリウム、ステアリン酸カルシウム等が挙げられる。これらの中でもリチウム化合物が好ましい。重合開始剤の合計の使用量は、重合に使用するモノマー100gに対して、0.2~20mmolとすることが好ましい。

[0025] また、重合反応は、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少

なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する化合物とを混合して得られる化合物（以下、「変性開始剤」ともいう。）の存在下で行ってもよい。変性開始剤の存在下で重合を行うことにより、共役ジエン系重合体の重合開始末端に、シリカと相互作用を有する官能基を導入することができる。なお、本明細書において「相互作用」とは、分子間で共有結合を形成するか、又は共有結合よりも弱い分子間力（例えば、イオン-双極子相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等といった分子間に働く電磁気学的な力）を形成することを意味する。

[0026] 変性開始剤としては、中でも、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかと、第2級アミン化合物などの窒素含有化合物との反応生成物であることが好ましく、アルキルリチウム等のリチウム化合物と、窒素含有化合物との反応生成物であることがより好ましい。窒素含有化合物の具体例としては、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ドデカメチレンイミン、N, N'-ジメチル-N'-トリメチルシリル-1, 6-ジアミノヘキサン、ピペリジン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルベンジルアミン、ジ-(2-エチルヘキシル)アミン、ジアリルアミン、モルホリン、N-(トリメチルシリル)ピペラジン、N-(tert-ブチルジメチルシリル)ピペラジン、1, 3-ジトリメチルシリル-1, 3, 5-トリアジナン等が挙げられる。

[0027] なお、変性開始剤の存在下で重合を行う場合、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する化合物とを予め混合することにより変性開始剤を調製し、その調製した変性開始剤を重合系中に添加して重合を行ってもよい。あるいは、重合系中に、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する化合物とを添加し、重合系中で両者を混合することにより変性開始剤を調製して重合を行ってもよい。

[0028] ランダマイザーは、重合体中におけるビニル結合の含有率を表すビニル結

合含量の調整等を目的として用いることができる。ランダマイザーの例としては、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジ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、2, 2-ジ(テトラヒドロフリル)プロパン、2-(2-エトキシエトキシ)-2-メチルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0029] 重合に使用する有機溶媒としては、反応に不活性な有機溶剤であればよく、例えば脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素などを用いることができる。中でも、炭素数3~8の炭化水素が好ましく、その具体例としては、例えばプロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンチン、2-ペンチン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘプタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、1-ペンテン、2-ペンテン、シクロヘキセン等が挙げられる。なお、有機溶媒としては、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0030] 溶液重合を用いる場合、反応溶媒中のモノマー濃度は、生産性と重合コントロールの容易性のバランスを維持する観点から、5~50質量%であることが好ましく、10~30質量%であることがより好ましい。重合反応の温度は、-20℃~150℃であることが好ましく、0~120℃であることがより好ましく、20~100℃であることが特に好ましい。また、重合反応は、単量体を実質的に液相に保つのに十分な圧力の下で行うことが好ましい。このような圧力は、重合反応に対して不活性なガスによって、反応器内を加圧する等の方法によって得ることができる。

[0031] こうした重合反応により、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることができる。得られる共役ジエン系重合体のゲルパーミエーションクロマト

グラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ である。Mwが 1.0×10^5 よりも小さいと、得られる加硫ゴムにおいて引張強度、低燃費性能及び耐摩耗性が低下しやすい傾向にあり、 2.0×10^6 よりも大きいと、重合体組成物の加工性が低下しやすい傾向にある。より好ましくは、 $1.2 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ であり、さらに好ましくは、 $1.5 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ である。

[0032] 活性末端を有する共役ジエン系重合体につき、ブタジエンに由来する構造単位におけるビニル結合含量は、30～65質量%であることが好ましく、33～62質量%であることがより好ましく、35～60質量%であることがさらに好ましい。ビニル結合含量が30モル%未満であると、グリップ特性が低くなり過ぎる傾向があり、65質量%を超えると、得られる加硫ゴムの耐摩耗性が悪化しやすくなる傾向にある。なお、本明細書において「ビニル結合含量」は、共役ジエン系重合体中において、ブタジエンに由来する全構造単位に対する、1,2-結合を有する構造単位の含有割合を示す値であり、 $^1\text{H-NMR}$ によって測定した値である。

[0033] <末端変性反応>

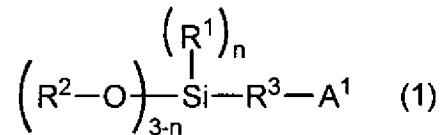
上記重合反応により得られた共役ジエン系重合体につき、アルコール等を用いて重合を停止させてもよいが、共役ジエン系重合体の活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（以下、「末端変性化合物」ともいう。）と、を反応させてもよい。こうした工程を経ることにより、本開示の水添共役ジエン系重合体として、シリカと相互作用する官能基で末端変性された重合体を得ることができる。なお、末端変性化合物と反応させる共役ジエン系重合体を、変性開始剤を用いた重合により得られた共役ジエン系重合体とすることにより、シリカと相互作用する官能基を両末端に有する重合体を得られる。

[0034] 末端変性化合物としては、シリカと相互作用する官能基を有し、かつ重合体の活性末端と反応し得る化合物であれば特に限定しない。末端変性化合物

は、好ましくは、窒素原子、硫黄原子、リン原子、酸素原子及びケイ素原子からなる群より選ばれる一種を有する化合物である。好ましい具体例としては、例えば、下記 (I) ~ (III) などが挙げられる。

[0035] (I) 下記式 (1) で表される化合物 (B 2-1) ;

[化1]



(式 (1) 中、A¹は、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有し、活性水素を有さず、かつR³に対して窒素原子、リン原子又は硫黄原子で結合する1価の官能基である。R¹及びR²はヒドロカルビル基であり、R³はヒドロカルビレン基であり、nは0~2の整数である。但し、R¹及びR²が複数存在する場合、複数のR¹及びR²は、それぞれ同じでも異なってもよい。)

[0036] (II) 分子中に、環状エーテル基、(チオ)カルボニル基及びイソ(チオ)シアナート基からなる群より選択される少なくとも1種である官能基Xと、窒素原子、リン原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子(但し、窒素原子、リン原子及び硫黄原子は、少なくともいずれかが3置換のヒドロカルビルシリル基で保護されていてもよい。)を有し、かつ活性水素を有していない、上記官能基Xとは異なる基Yと、を各々1つ以上有する化合物 (B 2-2) ;

(III) 分子中に、イソ(チオ)シアナート基を2つ以上有する化合物 (B 2-3) ;

[0037] なお、末端変性化合物としては、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。本明細書において、(チオ)カルボニル基は、カルボニル基及びチオカルボニル基を示し、イソ(チオ)シアナート基は、イソシアナート基及びイソチオシアナート基を示す。

[0038] 上記式 (1) において、R¹及びR²のヒドロカルビル基は、炭素数1~2

0の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であることが好ましい。

R³は、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基、炭素数3～20のシクロアルキレン基又は炭素数6～20のアリーレン基であることが好ましい。

nは、共役ジエン系重合体との反応性を高める観点から、0又は1が好ましい。

A¹は、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子（以下、特定原子ともいう。）を有し、これら特定原子でR³に結合する。特定原子は活性水素に結合しておらず、また保護基で保護されていてもよい。

[0039] なお、本明細書において「活性水素」とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、好ましくはポリメチレンの炭素-水素結合よりも結合エネルギーが低いものを指す。「保護基」とは、A¹を重合活性末端に対して不活性な官能基に変換しておく官能基であり、例えば3置換のヒドロカルビルシリル基等が挙げられる。

A¹は、中でも、オニウム塩生成剤によってオニウムイオンになり得る基であることが好ましい。末端変性化合物がこのような基（A¹）を有することにより、得られる水添共役ジエン系重合体が優れた形状保持性を有するものとなる。

[0040] 化合物（B2-1）の具体例としては、1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基又は3級アミノ基と、アルコキシシリル基とを有する化合物として、例えば、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N',N'-トリス（トリメチルシリル）-N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-（4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ

) プロピルメチルジメトキシシラン、及びこれらの化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等が挙げられる。

[0041] 炭素-窒素二重結合を有する基又は窒素含有複素環基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、例えば、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)イミダゾール、3-ヘキサメチレンイミノプロピルトリメトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-(1-ピペリジノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(1-ピペラジニル)プロピルトリメトキシシラン、3-モルホリノプロピルトリメトキシシラン、及びこれらの化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等が挙げられる。

[0042] 1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、又はチオール基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、例えば、P,P-ビス(トリメチルシリル)ホスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、P,P-ビス(トリメチルシリル)ホスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルフォスフィノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルフォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ジフェニルフォスフィノプロピルトリメトキシシ

ラン、3-ジフェニルフォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリメトキシシラン、及びこれらの化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等を挙げることができる。イソ（チオ）シアナート基を有する化合物としては、例えば3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

[0043] 化合物（B2-2）は、上記基Yが、活性水素に結合していない窒素原子を含む基であることが好ましい。この場合の化合物（B2-2）の具体例としては、環状エーテル基を有する化合物として、例えばテトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等のエポキシアミン化合物などを；

（チオ）カルボニル基を有する化合物として、例えば4-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノン等の4-アミノアセトフェノン；1, 7-ビス（メチルエチルアミノ）-4-ヘプタノン等のビス（ジヒドロカルビルアミノアルキル）ケトン；2-ジメチルアミノエチルアクリレート等のジヒドロカルビルアミノアルキル（メタ）アクリレート；

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のヒドロカルビルイミダゾリジノン；1-フェニル-2-ピロリドン等のN-ヒドロカルビルピロリドン；N-メチル-ε-カプロラクタム等のN-ヒドロカルビルカプロラクタム；N, N-ジエチルホルムアミド等のN-ジヒドロカルビルホルムアミド；N, N-ジメチルアセトアミド等のN, N-ジヒドロカルビルアセトアミド；N, N-ジメチルアクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド；などを；イソ（チオ）シアナート基を有する化合物として、例えば3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン等を；挙げることができる。

[0044] 化合物（B2-3）としては、例えば2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート

、ナフタレンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、*p*-フェニレンジイソシアナート、トリス（イソシアナートフェニル）チオホスフェート、キシレンジイソシアナート、ベンゼン-1, 2, 4-トリイソシアナート、ナフタレン-1, 2, 5, 7-テトライソシアナート、1, 4-フェニレンジイソチオシアナートなどを挙げることができる。なお、末端変性化合物は、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0045] 末端変性化合物としては、シリカとの親和性が強い点において、特に化合物（B2-1）を用いることが好ましい。なお、化合物（B2-1）を用いる場合、共役ジエン系重合体のムーニー粘度を調整する目的で、化合物（B2-1）と共に、四塩化ケイ素、エポキシ含有化合物（例えば、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサンなど）などを併用してもよい。

[0046] 上記の変性反応は、例えば溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、重合反応の終了後の未反応モノマーを含む溶液を用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる共役ジエン系重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。また、変性反応は、回分式及び連続式のいずれを用いて行ってもよい。このとき、末端変性化合物の添加方法は特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法などが挙げられる。

[0047] 上記反応に際し、使用する末端変性化合物の量は、反応に使用する化合物の種類に応じて適宜設定すればよいが、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子に対し、好ましくは0.1モル当量以上、より好ましくは0.3モル当量以上である。0.1モル当量以上とすることにより、変性反応を十分に進行させることができ、シリカの分散性を好適に改良することができる。

変性反応の温度は、通常、重合反応の温度と同じであり、 -20°C ~ 150°C とすることが好ましく、 0 ~ 120°C とすることがより好ましく、 20

～100℃とすることが特に好ましい。変性反応の温度が低いと、変性後の共役ジエン系重合体の粘度が上昇する傾向がある。一方、変性反応の温度が高いと、重合活性末端が失活しやすくなる。変性反応の反応時間は、好ましくは1分～5時間であり、より好ましくは2分～1時間である。

[0048] <主鎖変性反応>

シリカと相互作用する官能基を側鎖部分に有する水添共役ジエン系重合体を得る方法としては、シリカと相互作用する官能基を有する単量体（例えば、上記変性モノマーや、シリカと相互作用する官能基を有するビニル化合物等）を用いて重合する方法以外に、共役ジエン系重合体の末端とは異なる部分の不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかに活性部位を形成し、次いで、その形成した活性部位と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（以下、「特定化合物」ともいう。）と、を反応させる方法が挙げられる。こうした方法の具体例としては、例えば下記<1>～<3>；

<1>特定化合物として、周期表第4族又は第13族元素を有する化合物（以下、「化合物[A]」ともいう。）を用い、共役ジエン系重合体の末端とは異なる部分の不飽和結合部位と、化合物[A]とを反応させる方法、

<2>共役ジエン系重合体の末端とは異なる部分の不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかをリチオ化し、次いで、該リチオ化した重合体と特定化合物とを反応させる方法、

<3>ラジカル発生剤の存在下で、共役ジエン系重合体の末端とは異なる部分の不飽和結合部位と特定化合物とを反応させる方法、等が挙げられ、これら<1>～<3>のいずれかを用いることが好ましい。

[0049] （方法<1>について）

化合物[A]が有する第4族元素としては、チタン、ジルコニウム及びハフニウムを例示することができる。第13族元素としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウムを例示することができる。化合物[A]は、中でも、チタン、ジルコニウム、ホウ素又はアルミニウムを有する化合物であることが好ましく、ホウ素又はアルミニウムを有する化合物

であることがより好ましい。二重結合との反応性が高い点や、シリカとの相互作用がより強く、ヒステリシスロス特性及びウェットスキッド特性を良好にできる点で、ホウ素含有化合物であることが特に好ましい。

[0050] 化合物 [A] のうち第4族元素を有する化合物は、メタロセン系化合物又はインデニル系化合物が好ましい。これらの具体例としては、チタンを有する化合物として、例えばビス(シクロペンタジエニル)チタニウムモノクロリドモノヒドライド、ビス(インデニル)チタニウムモノクロリドモノヒドライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムモノクロリドモノヒドライド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)チタニウムモノクロリドモノヒドライドなどを；

ジルコニウムを有する化合物として、例えばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノヒドライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノヒドライド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノヒドライドなどを；

ハフニウムを有する化合物として、例えばビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムモノクロリドモノヒドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジヒドライドなどを；それぞれ挙げるができる。

[0051] また、化合物 [A] のうち第13族元素を有する化合物は、ホウ素-水素結合を有する化合物又はアルミニウム-水素結合を有する化合物が好ましい。中でも、二重結合との反応性が高い点や、シリカとの相互作用が強く、ヒステリシスロス特性及びウェットスキッド特性を良好にできる点において、ホウ素-水素結合を有する化合物であることが特に好ましい。なお、ホウ素は空軌道を有しており、この空軌道の存在によって、シリカ-金属(ホウ素)間の相互作用がより強く働いているものと推測される。

[0052] このような化合物 [A] の好ましい例としては、ホウ素-水素結合を有する化合物として、例えば9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、ジシアミルボラン、テキシルボラン、ジイソピノカンフェイルボラン等のアルキルボラン；ピナコールボラン、カテコールボラン等のアルコキシボラン； $H-BX_2$

(但し、Xは、水素原子、塩素原子又は臭素原子であり、少なくとも1つは塩素原子又は臭素原子である。)などのハロゲン化物：モノボラン、ジボランなどを；

アルミニウム－水素結合を有する化合物として、例えばアルミニウムリチウムヒドライド、ジエチルアルミニウムヒドライド、ジ-n-プロピルアルミニウムヒドライド、ジイソプロピルアルミニウムヒドライド、ジイソブチルアルミニウムヒドライドなどを；それぞれ挙げるができる。

[0053] 共役ジエン系重合体と化合物[A]との反応は、溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、上記重合反応を終了させた後の反応溶液をそのまま用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。共役ジエン系重合体と化合物[A]との反応は、回分式及び連続式のいずれを用いて行ってもよい。このとき、化合物[A]の添加方法は特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法などが挙げられる。

[0054] 反応に際し、化合物[A]の使用量は、特に制限されるものではないが、重合体1モルに対して、0.1～20モルとなる割合が好ましく、1～10モルとなる割合がより好ましい。反応温度は、通常、上記重合反応の温度と同じであり、-20～150℃であることが好ましく、0～120℃であることがより好ましく、20～100℃であることが更に好ましい。反応時間は、好ましくは1分～3時間であり、より好ましくは2分～1時間である。こうした変性反応により、共役ジエン系重合体の末端とは異なる部分の不飽和結合部位に、周期表第4族又は第13族元素を付加させる。

[0055] 方法<1>では、化合物[A]との反応により得られた変性共役ジエン系重合体を水添反応に供することにより本開示の水添共役ジエン系重合体を得てもよいが、さらに、化合物[A]との反応により得られた重合体と、化合物[A]とは異なる特定化合物(以下、「化合物[B]」ともいう。)と、を反応させることで、シリカと相互作用する官能基を側鎖部分に有する共役

ジエン系重合体を得て、これを以下の水添反応に供することにより、本開示の水添共役ジエン系重合体を得てもよい。

[0056] 特定化合物としての化合物 [B] は、シリカと相互作用する官能基を有し、かつ化合物 [A] との反応により得られた共役ジエン系重合体の反応部位と反応し得る化合物であれば、特に限定されない。こうした化合物 [B] としては、例えば、アミノ基含有アルコキシシラン、ジアミン化合物、多価アルコール、多価カルボン酸、アミノ酸化合物等が挙げられる。これらの具体例としては、アミノ基含有アルコキシシランとして、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルエチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルブトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジブトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、N-[2-[3-(トリメトキシシリル)プロピルアミノ]エチル]エチレンジアミン、N-[2-[3-(トリエトキシシリル)プロピルアミノ]エチル]エチレンジアミンなどを；

[0057] ジアミン化合物として、例えばエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどを；

多価アルコールとして、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトール、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミンなどを；

多価カルボン酸として、シュウ酸、マロン酸、フタル酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸などを；

アミノ酸化合物として、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、ヒスチジン、グルタミン酸、チロシン、システインなどを、それぞれ挙げる事が

できる。

これらの中でも、シリカとの親和性が強い点で、アミノ基含有アルコキシシランを好ましく使用することができる。なお、化合物[B]は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0058] 化合物[A]との反応により得られた共役ジエン系重合体と化合物[B]との反応は、例えば溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、化合物[A]との反応により得られた溶液をそのまま用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。反応は、回分式及び連続式のいずれを用いて行ってもよい。このとき、化合物[B]の添加方法は特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法などが挙げられる。

[0059] 上記反応における化合物[B]の使用割合は、重合体1モルに対して、化合物[B]の官能基部位が、0.1～20モルとなる割合が好ましく、1～10モルとなる割合がより好ましい。また、反応温度は、通常、上記重合反応の温度と同じであり、 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。反応時間は、好ましくは1分～5時間であり、より好ましくは2分～1時間である。

[0060] (方法<2>について)

方法<2>の反応に使用する特定化合物としては、シリカと相互作用する官能基を有し、かつリチオ化により形成された活性部位と反応し得る化合物であれば、特に限定されない。こうした特定化合物の好ましい具体例としては、例えば、上記の化合物(B2-1)、化合物(B2-2)及び化合物(B2-3)等が挙げられる。これらのうち、シリカとの親和性が強い点で、化合物(B2-1)を好ましく使用することができる。特定化合物は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。なお、主鎖変性に用いる特定化合物が、末端変性に用いる変性化合物と同じ場合、

末端変性反応と主鎖変性反応とを同時に行ってもよい。

- [0061] 共役ジエン系重合体のリチオ化は、上記重合反応により得られた共役ジエン系重合体と、リチオ化剤とを、テトラメチルエチレンジアミン等の促進剤の存在下で反応させることにより行うことができる。この反応により、共役ジエン系重合体が有する共役ジエン化合物に由来する構造単位中のアリル位、又は芳香族ビニル化合物に由来する構造単位中の芳香環のベンジル位をリチオ化することができる。
- [0062] 反応に使用するリチオ化剤としては、例えばメチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム等を挙げることができる。反応に使用するリチオ化剤の量は、特に制限されるものではないが、重合体1モル当量に対して、0.1~20モル当量となる割合が好ましく、1~10モル当量となる割合がより好ましい。
- [0063] リチオ化反応は、例えば溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、上記重合反応後の未反応モノマーを含む溶液をそのまま用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。リチオ化反応の温度は、通常、上記重合反応の温度と同じであり、-20~150℃であることが好ましく、0~120℃であることがより好ましく、20~100℃であることが特に好ましい。反応時間は、好ましくは1分~3時間であり、より好ましくは2~30分である。
- [0064] リチオ化反応後において、次いで、共役ジエン系重合体と特定化合物とを、好ましくは溶液中で反応させる。これにより、共役ジエン系重合体のリチオ化された部位と、特定化合物の官能基部分との結合により、シリカと相互作用する官能基を側鎖部分に有する重合体を得ることができる。当該反応における特定化合物の使用割合は、ヒドロメタル化剤の使用量1モル当量に対し、0.1~10モル当量であることが好ましく、0.3~5モル当量であることがより好ましい。このときの反応温度は、通常、上記重合反応の温度と同じであり、-20~150℃であることが好ましく、0~120℃であ

ることがより好ましく、20～100℃であることが更に好ましい。反応時間は、好ましくは1分～5時間であり、より好ましくは2分～1時間である。

[0065] (方法<3>について)

方法<3>で使用するラジカル発生剤としては、特に制限されないが、例えば、加熱によりラジカルを発生する化合物、放射線の照射によりラジカルを発生する化合物等が挙げられる。

[0066] 加熱によりラジカルを発生する化合物としては、例えば、過酸化物、アゾ化合物、レドックス系開始剤等が挙げられる。これらの具体例としては、過酸化物として、例えばt-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ペルオキシ酢酸t-ブチル、ペルオキシ安息香酸t-ブチル、ペルオキシオクタン酸t-ブチル、ペルオキシネオデカン酸t-ブチル、ペルオキシイソ酪酸t-ブチル、過酸化ラウロイル、ペルオキシピバル酸t-アミル、ペルオキシピバル酸t-ブチル、過酸化ジクミル、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等を；

アゾ化合物として、例えばアゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-ブタンニトリル)、4, 4'-アゾビス (4-ペンタン酸)、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサンカルボニトリル)、2- (t-ブチルアゾ) -2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N- (1, 1)-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス (2-メチル-N-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス (N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン) ジクロリド、2, 2'-アゾビス (N, N'-ジメチレンイソブチルアミド)、2, 2'-アゾビス (2-メチル-N- [1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス (イソブチルアミド) 二水和物等を；

[0067] レドックス系開始剤として、例えば加硫酸塩と酸性亜硫酸ナトリウムと硫

酸第一鉄との組み合わせ物、*t*-ブチルヒドロパーオキサイドと酸性亜硫酸ナトリウムと硫酸第一鉄との組み合わせ物、*p*-メンタンヒドロパーオキサイドと硫酸第一鉄とエチレンジアミン四酢酸ナトリウムとナトリウムホルムアルデヒドサルホキシレートとの組み合わせ物等を；それぞれ挙げる事ができる。加熱によりラジカルを発生する化合物としては、酸素などによる副反応物が生成されにくい点でアゾ化合物が好ましく、アゾビスイソブチロニトリルが特に好ましい。

[0068] 放射線の照射によりラジカルを発生する化合物の具体例としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノ、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1,4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等が挙げられる。なお、ラジカル発生剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0069] 方法<3>で使用する特定化合物としては、ジヒドロキシメルカプタンを好ましく用いることができる。ジヒドロキシメルカプタンは、2個のヒドロキシ基と1個のメルカプト基とを有する限り特に限定されない。ジヒドロキシメルカプタンの好ましい具体例としては、例えば、3-メルカプトプロパ

ン-1, 2-ジオール、2-メルカプトプロパン-1, 3-ジオール、3-メルカプト-2-メチルプロパン-1, 2-ジオール、2-メルカプト-2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、4-メルカプトブタン-1, 2-ジオール、2-メルカプトメチル-2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、5-メルカプトペンタン-1, 2-ジオール、5-メルカプトペンタン-1, 3-ジオール、3-メルカプトシクロペンタン-1, 2-ジオール、4-メルカプトシクロペンタン-1, 3-ジオール、2-メルカプト-4-シクロペンテン-1, 3-ジオール、3-メルカプト-4-シクロペンテン-1, 2-ジオール、4-メルカプトシクロヘキサン-1, 2-ジオール、5-メルカプトシクロヘキサン-1, 3-ジオール、2, 5-ジヒドロキシチオフェノール、2, 6-ジヒドロキシチオフェノール、2, 4-ジヒドロキシチオフェノール、3, 5-ジヒドロキシチオフェノール等が挙げられる。なお、ジヒドロキシメルカプタンは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0070] 上記重合反応により得られた共役ジエン系重合体と特定化合物との反応は、ラジカル発生剤の存在下、例えば溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、上記重合反応後の未反応モノマーを含む溶液をそのまま用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。

反応に際し、ラジカル発生剤の使用割合は、重合体1モル当量に対して、0.01~5モル当量となる割合が好ましく、0.05~2モル当量となる割合がより好ましい。反応に使用する特定化合物の量は、共役ジエン系重合体100質量部に対して、0.01~5質量部とすることが好ましく、0.1~4質量部とすることがより好ましい。

[0071] 上記反応における反応温度は、50~150℃であることが好ましく、70~120℃であることがより好ましく、70~100℃であることが特に好ましい。反応時間は、好ましくは30分~24時間であり、より好ましくは1~12時間である。

[0072] <水添>

本開示の水添共役ジエン系重合体は、上記で得られた共役ジエン系重合体に水素添加（水添）することにより得ることができる。本開示では、水添に供する重合体として、シリカと相互作用する官能基を側鎖部分に有する共役ジエン系重合体を用いる。当該重合体は、末端が未変性であってもよく、片末端又は両末端が変性された変性重合体であってもよい。タイヤ用途に適用する場合、加硫ゴムにおける各種タイヤ特性（低燃費性能、耐摩耗性）を良好にする観点で、片末端又は両末端が変性された重合体を用いることが好ましい。

[0073] 水添の方法及び条件は、所望の水添率の重合体が得られるのであれば、いずれの方法及び条件を用いることが可能である。それらの水添方法の例としては、チタンの有機金属化合物を主成分とする触媒を水添触媒として使用する方法、鉄、ニッケル、コバルトの有機化合物とアルキルアルミニウム等の有機金属化合物からなる触媒を使用する方法、ルテニウム、ロジウム等の有機金属化合物の有機錯体を使用する方法、パラジウム、白金、ルテニウム、コバルト、ニッケル等の金属を、カーボン、シリカ、アルミナ等の担体に担持した触媒を使用する方法などがある。各種の方法の中では、チタンの有機金属化合物単独、又はそれとリチウム、マグネシウム、アルミニウムの有機金属化合物とから成る均一触媒（特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報）を用い、低圧、低温の穏和な条件で水添する方法は工業的に好ましく、またブタジエンに由来する二重結合への水添選択性も高く、本開示の目的に適している。

[0074] 水素添加は、触媒に不活性で、かつ共役ジエン系重合体が可溶性溶剤中で実施される。好ましい溶媒としては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタンのような脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘプタンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエンのような芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類の単独又はそれらを主成分とする混合物である。

- [0075] 水添反応は、一般には重合体を水素又は不活性雰囲気下、所定の温度に保持し、攪拌下又は不攪拌下にて水添触媒を添加し、次いで水素ガスを導入して所定圧に加圧することによって実施される。不活性雰囲気とは、水添反応の関与体と反応しない雰囲気を意味し、例えばヘリウム、ネオン、アルゴン等により形成する。空気や酸素は触媒を酸化したりして触媒の失活を招くので好ましくない。また、窒素は水添反応時に触媒毒として作用し、水添活性を低下させるので好ましくない。特に、水添反応器内は水素ガス単独の雰囲気であることが好適である。
- [0076] 水添共役ジエン系重合体を得る水添反応プロセスは、バッチプロセス、連続プロセス、及びそれらの組合せのいずれを用いてもよい。また、水添触媒としてチタノセンジアリール系化合物を用いる場合は、これを単独でそのまま反応溶液に加えてもよいし、不活性有機溶媒の溶液として加えてもよい。触媒を溶液として加える場合に使用する不活性有機溶媒は、水添反応の関与体と反応しない溶媒であれば特に限定されない。好ましくは、水添反応に用いる溶媒と同一の溶媒である。水添触媒の添加量は、水添前の共役ジエン系重合体100g当たり0.02～20ミリモルとすることが好ましい。
- [0077] 水添共役ジエン系重合体の水添率につき、ブタジエンに由来する構造単位の水添率が80～99%の範囲である。水添率を80%以上とすることで、架橋重合体とした場合の機械的強度の改善効果と、主鎖変性による低燃費性能の改善効果が十分に高いゴムを得ることができる。当該水添率は、より好ましくは85%以上であり、更に好ましくは90%以上であり、特に好ましくは92%以上である。また、水添率の上限值は、製造効率の観点から99%以下であり、好ましくは98%以下、より好ましくは97%以下である。なお、水添率は $^1\text{H-NMR}$ で測定した値である。水添率は、水添触媒の量、水添反応時の水素圧力及び反応時間を変えることにより任意に選定することができる。

なお、主鎖変性した共役ジエン系重合体を水添することで、主鎖そのものの運動性が高まり、これに伴い、主鎖の変性部分とシリカとの相互作用が高

まることが考えられる。

[0078] 水添共役ジエン系重合体を得る好ましい方法は、共役ジエン化合物を含む単量体を有機リチウム触媒の存在下で溶液重合し、得られた重合体溶液をそのまま又は必要に応じて変性反応を行った後、次の水添反応に用いることであり、工業的に有用である。本開示の水添共役ジエン系重合体は、上記で得られた溶液から溶媒を除去し、重合体を単離して得られる。重合体を単離するには、例えばスチームストリッピング等の公知の脱溶媒方法及び熱処理等の乾燥の操作によって行うことができる。

[0079] 本開示の水添共役ジエン系重合体は、シリカと相互作用する官能基を側鎖部分に有するものであるが、さらに重合体の末端に、アミノ基（1級アミノ基、2級アミノ基及び3級アミノ基を含む。）、炭素-窒素二重結合を有する基、窒素含有複素環基、ホスフィノ基、チオール基及びヒドロカルビルオキシシリル基からなる群より選ばれる一種以上の官能基を有することが好ましい。こうした官能基を有することにより、例えばタイヤ用途に適用した場合に、シリカ等の補強充填剤の分散性を改善でき、低ヒステリシロス特性を向上させることが可能となる。

[0080] ここで、炭素-窒素二重結合を有する基としては、「 $-N=C R^{21} R^{22}$ 」（ただし、 R^{21} は水素原子又はヒドロカルビル基であり、 R^{22} はヒドロカルビル基である。）などが挙げられる。 R^{21} 及び R^{22} のヒドロカルビル基については、上記式（1）中の R^1 及び R^2 の説明を適用することができる。窒素含有複素環基は、窒素含有複素環が有する水素原子を1個取り除いた基であり、例えば1-イミダゾリル基、4,5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-ピペリジノ基、1-ピペラジニル基、ピリジル基、モルホリノ基などが挙げられる。

[0081] 本開示の水添共役ジエン系重合体が側鎖部分に有する、シリカと相互作用する官能基の数は、単量体50モル～5,000モルあたり1モルであることが好ましい。側鎖部分に有する官能基の数が少なすぎると、シリカの分散性を改良する効果が小さくなり、多すぎると、得られる架橋ゴムの破断伸び

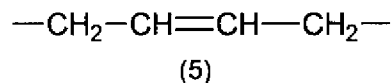
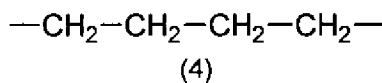
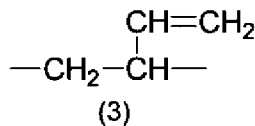
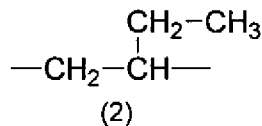
が小さくなる傾向にある。シリカと相互作用する官能基は、より好ましくは、単量体100モル～3,000モルあたり1モルであり、さらに好ましくは、単量体200モル～1,000モルあたり1モルである。なお、重合体におけるシリカと相互作用する官能基の含有量は、合成に使用するモノマー及び特定化合物の種類及び消費量などから算出することができる。

[0082] 上記のようにして得られる本開示の水添共役ジエン系重合体は、シリカと相互作用する官能基を側鎖部分に有し、かつブタジエンに由来する構造単位につき下記の要件Pを満たす水添共役ジエン系重合体である。

(要件P) 下記式(2)で表される構造単位、下記式(3)で表される構造単位、下記式(4)で表される構造単位、及び下記式(5)で表される構造単位の構成比をそれぞれp、q、r、sとしたとき、下記の数式(A)を満たす。

$$0.80 \leq (p + r) / (p + q + r + s) \leq 0.99 \quad \dots (A)$$

[化2]



なお、上記数式(A)は、「ブタジエンに由来する構造単位の水添率が80～99%」であることを表す。

[0083] <重合体組成物>

本開示の重合体組成物は、上記の水添共役ジエン系重合体、シリカ、及び架橋剤を含有する。重合体組成物中における上記水添共役ジエン系重合体の含有割合は、重合体組成物の全体量に対して、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましい。

[0084] シリカとしては、例えば湿式シリカ(含水ケイ酸)、乾式シリカ(無水ケイ酸)、コロイダルシリカ、沈降シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミ

ニウム等が挙げられる。これらのうち、耐破壊特性の改良効果や、ウェットグリップ性と低転がり抵抗性との両立効果の観点から、湿式シリカが特に好ましい。また、高分散型 (High Dispersible Type) のシリカを使用することも、重合体組成物中における分散性を良好にできるとともに物性及び加工性を向上できる観点から好ましい。なお、シリカは、一種を単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0085] 上記重合体組成物には、フィラーとしてシリカの他に、カーボンブラック、クレー、炭酸カルシウムなどの各種の補強性充填剤が配合されていてもよい。好ましくは、シリカ、又はカーボンブラックとシリカとの併用である。上記重合体組成物中におけるシリカ及びカーボンブラックの合計量は、重合体組成物に含まれる重合体成分の全体量100質量部に対して、好ましくは20~130質量部、より好ましくは25~110質量部である。

[0086] 架橋剤としては、硫黄、ハロゲン化硫黄、有機過酸化物、キノンジオキシム類、有機多価アミン化合物、メチロール基を有するアルキルフェノール樹脂等が挙げられ、通常、硫黄が使用される。硫黄の配合量は、重合体組成物に含まれる重合体成分の合計量100質量部に対して、好ましくは0.1~5質量部、より好ましくは0.5~3質量部である。

[0087] 本開示の重合体組成物は、上記水添共役ジエン系重合体に加えて、他のゴム成分が配合されていてもよい。かかるゴム成分の種類としては、特に限定されないが、ブタジエンゴム (BR、例えばシス-1,4結合90%以上のハイシスBR、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン (SPB) 含有BRなど)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR)、スチレンイソプレン共重合体ゴム、ブタジエンイソプレン共重合体ゴム等が挙げられ、より好ましくはBR、SBRである。

[0088] 上記重合体組成物には、上記した成分の他に、例えば老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、軟化剤、硫黄、加硫促進剤、シランカップリング剤、相溶化剤、加硫助剤、加工助剤、プロセス油、スコーチ防止剤など、タイヤ用ゴム組成物において一般に使用される各種添加剤を配合することができる。こ

これらの配合割合は、本開示の効果を損なわない範囲で、各種成分に応じて適宜選択することができる。

[0089] 本開示の重合体組成物は、重合体成分及び架橋剤の他、必要に応じて配合される成分を、開放式混練機（例えば、ロール）、密閉式混練機（例えば、バンバリーミキサー）等の混練機を用いて混練され、成形加工後に架橋（加硫）することによって、架橋重合体として各種ゴム製品に適用可能である。具体的には、例えばタイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ用途；パッキン、ガスケット、ウェザーストリップ、オーリング等のシール材；自動車、船舶、航空機、鉄道等の各種車両用の内外装表皮材；建築材料；産業機械用や設備用などの防振ゴム類；ダイヤフラム、ロール、ラジエータホース、エアホース等の各種ホース及びホースカバー類；動力伝達用ベルトなどのベルト類；ライニング；ダストブーツ；医療用機器材料；防舷材；電線用絶縁材料；その他の工業品等の用途に適用できる。特に、本開示の水添共役ジエン系重合体を用いて得られる加硫ゴムは、ウェットグリップ特性、低ヒステリシスロス特性、及び耐摩耗性に優れており、タイヤのトレッド及びサイドウォール用の材料として好適に用いることができる。

[0090] タイヤの製造は、常法に従い行うことができる。例えば、上記重合体組成物を混練機で混合し、シート状にしたものを、常法に従い所定位置に配して加硫成形することによりトレッドゴム又はサイドウォールゴムとして形成され、空気入りタイヤが得られる。

実施例

[0091] 以下、実施例に基づいて具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0092] [結合スチレン含量（質量%）]：スチレン及びスチレン誘導体に由来する構造単位の含有量を500MHzの¹H-NMRによって求めた。

[ビニル結合含量 (質量%)] : 重合体中の 1, 2-ビニル結合の含有量を 500MHz の $^1\text{H-NMR}$ によって求めた。

[変性前分子量] : ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) (HLC-8120GPC (商品名 (東ソー社製))) を使用して得られた GPC 曲線の最大ピークの頂点に相当する保持時間から、ポリスチレン換算で求めた。

(GPC の条件)

カラム ; 商品名 「GMHXL」 (東ソー社製) 2 本

カラム温度 ; 40°C

移動相 ; テトラヒドロフラン

流速 ; 1.0 ml / 分

サンプル濃度 ; 10 mg / 20 ml

[スチレン長連鎖割合] : 重合体中の全スチレン構造単位に対する、スチレン構造単位が 8 個以上連なった連鎖の割合であるスチレン長連鎖割合 θ_{st} を次のように求めた。重クロロホルムを溶媒として測定した 500MHz の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから、以下の (a) ~ (c) の各化学シフト範囲の積分値の合計 $\Sigma(a, b, c)$ に対する (a) の範囲の積分値 $\Sigma(a)$ の割合を求め、その値を 2.5 倍し、これをスチレン長連鎖の含有割合 θ_{st} (質量%) とした (下記数式 (1))。

(a) スチレン連鎖 8 個以上 : $6.00 \leq S < 6.68$

(b) スチレン連鎖 2 ~ 7 個 : $6.68 \leq S < 6.89$

(c) スチレン単連鎖 : $6.89 \leq S \leq 8.00$

$$\theta_{st} [\text{wt}\%] = (\Sigma(a) / \Sigma(a, b, c)) \times 2.5 \quad \dots (1)$$

[水添率 (%)] : ブタジエンに由来する構造単位の水添率を 500MHz の $^1\text{H-NMR}$ によって求めた。

[ムーニー粘度 (ML+4, 100°C)] : JIS K6300-1:2013 に準拠し、L ローターを使用して、予熱 1 分、ローター作動時間 4 分、温度 100°C の条件で測定した。

[0093] < (水添) 共役ジエン系重合体の合成 >

[0094] [実施例 1 - 1]

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2,500 g、2, 2-ジ (2-テトラヒドロフルル) プロパン 2.45 mmol、スチレン 125 g 及び 1, 3-ブタジエン 365 g を仕込んだ。反応器の内容物の温度を 10°C に調整した後、重合開始剤として n-ブチルリチウム 5.20 mmol を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は 85°C に達した。重合転化率が 99% に達した時点 (重合開始から 22 分経過後) で、1, 3-ブタジエン 10 g を 2 分間かけて追加し、さらに 3 分間重合させた後、イソプロパノール 5.20 mmol を添加し、反応を停止させた。その後、ピナコールボラン 13.4 mmol を加えて 15 分間反応を行った。

次いで、得られた重合体溶液に、N- [2- [3- (トリメトキシシリル) プロピルアミノ] エチル] エチレンジアミン 13.4 mmol を加えて 15 分間反応を行った。

次いで、反応液を 80°C 以上にして系内に水素を導入した。次いで、[ビス (η 5-シクロペンタジエニル) チタニウム (テトラヒドロフルフルルオキシ) クロライド] (「[クロロビス (2, 4-シクロペンタジエニル) チタン (IV) テトラヒドロフルフルルアルコキシド]」ともいう。) 0.36 g、ジエチルアルミニウムクロライド 0.58 g、及び n-ブチルリチウム 0.14 g を加え、水素圧 1.0 MPa を保つようにして反応させた。所定の水素積算流量に到達後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、重合体溶液を得た。

次いで、得られた重合体溶液に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 4.4 g を添加し、アンモニアにより pH 8.5 (ガラス電極法による、80°C における pH、以下同じ。) に調整した水溶液 (温度: 80°C) を脱溶媒槽に入れ、さらに上記重合体溶液を加え (重合体溶液 100 質量部に対して、pH 8.5 に調整した水溶液 200 質量部の割合)、脱溶媒槽

の液相の温度：95℃で、2時間スチームストリッピング（スチーム温度：190℃）により脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで、水添共役ジエン系重合体A1を得た。

[0095] [実施例1-2]

重合開始前のオートクレーブ反応器に、スチレン125gに替えて、スチレン100g及び4-メチルスチレン25gを仕込んだこと以外は、上記実施例1-1と同様にして重合を開始するとともに、イソプロパノールを加えて重合を停止させた。続いて、n-ブチルリチウム13.4mmol及びテトラメチルエチレンジアミン13.4mmolを添加して、80℃で10分間、反応を行った。次いで、N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン13.4mmolを加えて15分間反応を行った。

次いで、上記実施例1-1と同様の方法により、水素添加及び脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで、水添共役ジエン系重合体A2を得た。

[0096] [実施例1-3]

上記実施例1-1と同様にして重合を開始するとともに、イソプロパノールを加えて重合を停止させた。次いで、3-メルカプトプロパン-1,2-ジオール13.4mmol、及び1.0mmolのアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を含むトルエン溶液を添加した後、この混合物を80℃で7時間反応を行った。

次いで、上記実施例1-1と同様の方法により、水素添加及び脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで、水添共役ジエン系重合体A3を得た。

[実施例1-4]

重合開始前のオートクレーブ反応器に、スチレン125gに替えて、スチレン122g及び3-（1-ピロリジニル）エチルスチレンと4-（1-ピロリジニル）エチルスチレンとの混合物3gを仕込み、上記実施例1-1と

同様にして重合を開始するとともに、イソプロパノールを加えて重合を停止させた。その後、上記実施例 1-1 と同様の方法により、水素添加及び脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールにより乾燥を行うことで、水添共役ジエン系重合体 A 4 を得た。

[0097] [実施例 1-5]

重合開始前のオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2,500 g、2,2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン 2.45 mmol、スチレン 125 g 及び 1,3-ブタジエン 365 g と共に、更にピペリジン 4.20 mmol を仕込んだこと、並びにイソプロパノールの代わりに N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン 4.46 mmol を加えて 15 分間反応を行ったこと以外は、実施例 1-1 と同様の方法により水添共役ジエン系重合体 A 5 を得た。

[実施例 1-6]

仕込み量について、ピペリジンを 3.00 mmol、n-ブチルリチウムを 3.70 mmol、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシランを 3.17 mmol に変更した以外は、実施例 1-5 と同様の方法により水添共役ジエン系重合体 A 6 を得た。

[0098] [比較例 1-1]

ピナコールボラン及び N-[2-[3-(トリメトキシシリル)プロピルアミノ]エチル]エチレンジアミンによる変性反応を実施しなかったこと、並びに水素添加を実施しなかったこと以外は、実施例 1-1 と同様に合成を実施し、共役ジエン系重合体 B 1 を得た。

[比較例 1-2]

ピナコールボラン及び N-[2-[3-(トリメトキシシリル)プロピルアミノ]エチル]エチレンジアミンによる変性反応を実施しなかったこと以外は、実施例 1-1 と同様に合成を実施し、水添共役ジエン系重合体 B 2 を得た。

[比較例 1-3]

水素添加を実施しなかったこと以外は、実施例 1-1 と同様に合成を実施し、共役ジエン系重合体 B 3 を得た。

[比較例 1-4]

水素添加を実施しなかったこと以外は、実施例 1-2 と同様に合成を実施し、共役ジエン系重合体 B 4 を得た。

[比較例 1-5]

水素添加を実施しなかったこと以外は、実施例 1-3 と同様に合成を実施し、共役ジエン系重合体 B 5 を得た。

[0099] [比較例 1-6]

水素添加を実施しなかったこと以外は、実施例 1-4 と同様に合成を実施し、共役ジエン系重合体 B 6 を得た。

[比較例 1-7]

ピナコールボラン及び N-[2-[3-(トリメトキシシリル)プロピルアミノ]エチル]エチレンジアミンによる変性反応を実施しなかったこと以外は、実施例 1-5 と同様に合成を実施し、水添共役ジエン系重合体 B 7 を得た。

[比較例 1-8]

水素添加を実施しなかったこと、及び n-ブチルリチウムの仕込み量を 3.70 mmol に変更した以外は、実施例 1-1 と同様に合成を実施し、共役ジエン系重合体 B 8 を得た。

[比較例 1-9]

ピナコールボラン及び N-[2-[3-(トリメトキシシリル)プロピルアミノ]エチル]エチレンジアミンによる変性反応を実施しなかったこと以外は実施例 1-6 と同様に合成を実施し、共役ジエン系重合体 B 9 を得た。

各実施例及び比較例の重合処方、得られた重合体の各種物性値の測定結果とともに下記表 1 に示した。

[0100]

化合物C ; N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン

化合物D ; ピナコールボラン

化合物E ; 3-メルカプトプロパン-1, 2-ジオール

化合物F ; N- [2- [3- (トリメトキシシリル) プロピルアミノ] エチル] エチレンジアミン

[0102] <ゴム組成物及び加硫ゴムの製造、並びに評価>

[実施例2-1]

(1) ゴム組成物及び加硫ゴムの製造

水添共役ジエン系重合体A1を用いて、下記表2に示す配合処方により各成分を配合し、これを混練りすることによってゴム組成物を製造した。混練りは以下の方法で行った。温度制御装置を付属したプラストミル (内容量 : 250ml) を使用し、まず一段目の混練りとして、充填率72%、回転数60rpmの条件で、水添共役ジエン系重合体A1、伸展油、シリカ、カーボンブラック、シランカップリング剤、ステアリン酸、老化防止剤及び酸化亜鉛を配合して混練りした。次いで、二段目の混練りとして、上記で得た配合物を室温まで冷却後、硫黄及び加硫促進剤を配合し混練りした。これを成型し、160℃で所定時間、加硫プレスにて加硫して、加硫ゴムを得た。

[0103] [表2]

配合処方	質量部
(水添)共役ジエン系重合体	100
伸展油 *1	37.5
シリカ *2	70
カーボンブラック *3	5.6
シランカップリング剤 *4	5.6
ステアリン酸	2
老化防止剤 *5	1
酸化亜鉛	3
加硫促進剤D *6	1.5
加硫促進剤CZ *7	1.8
硫黄	1.5

[0104] 表2中、各成分について、使用した商品名は以下の通りである。

*1 : ジャパンエナジー社製 JOMOプロセスNC-140、*2 : ロー

ディア社製 ZEOSIL 1165MP、*3：三菱化学社製 ダイアブラックN339、*4：エポニック社製 Si75、*5：精工化学社製 オゾン6C、*6：大内新興化学工業社製 ノクセラーD、*7：大内新興化学工業社製 ノクセラーCZ。

[0105] (2) 特性評価

上記(1)で得られた加硫ゴムを用いて、以下のタイヤ性能を表す特性評価を実施した。

(i) 引張強度：JISK6251：2010に従って300%モジュラスを測定した。指数で表示し、数値が大きいほど、引張強度が大きく、良好である。

(ii) $0^{\circ}\text{C tan } \delta$ ：動的スペクトロメーター（米国レオメトリックス社製）を使用し、引張動歪0.14%、角速度100ラジアン毎秒、 0°C の条件で測定した。指数で表示し、数値が大きいほどウェットグリップ特性が良好である。

(iii) $70^{\circ}\text{C tan } \delta$ ：動的スペクトロメーター（米国レオメトリックス社製）を使用し、引張動歪0.7%、角速度100ラジアン毎秒、 70°C の条件で測定した。指数で表示し、数値が大きいほどヒステリシスロスが小さく良好である。

(iv) 耐摩耗性：DIN摩耗試験機（東洋精機社製）を使用し、JISK6264-2：2005に準拠し、荷重10Nで 25°C にて測定した。指数で表示し、数値が大きいほど耐摩耗性が良好である。

[0106] [実施例2-2～2-6、比較例2-1～2-9]

使用する（水添）共役ジエン系重合体の種類を、水添共役ジエン系重合体A1に替えて下記表3のとおりとしたこと以外は、実施例2-1と同様にし、ゴム組成物及び加硫ゴムを得た。また、得られたゴム組成物及び加硫ゴムを用いて、実施例2-1と同様にし、特性評価を行った。各実施例及び比較例の評価結果は下記表3に示した。なお、表3の物性評価は、比較例2-1を100とした指数で示した。

[0107] [表3]

(水添)共役ジエン系 重合体の種類	実施例 2-1		実施例 2-2		実施例 2-3		実施例 2-4		実施例 2-5		実施例 2-6		比較例 2-1		比較例 2-2		比較例 2-3		比較例 2-4		比較例 2-5		比較例 2-6		比較例 2-7		比較例 2-8		比較例 2-9	
	A1	A2	A2	A2	A3	A3	A4	A4	A5	A5	A6	A6	B1	B2	B3	B3	B4	B4	B5	B5	B6	B6	B7	B7	B8	B8	B9	B9		
引張強度 (指数)	184	191	203	178	196	212	100	168	108	111	106	109	176	121	128															
0°C tan δ (指数)	129	128	138	114	128	131	100	93	122	124	132	111	103	122	102															
70°C tan δ (指数)	143	147	132	124	176	172	100	84	125	128	108	105	134	125	121															
耐摩耗性 (指数)	128	133	143	142	137	152	100	131	112	108	113	104	134	121	146															

[0108] 表3から明らかなように、シリカと相互作用する官能基を側鎖部分に有する水添共役ジエン系重合体A1～A6を使用して得た加硫ゴムは、引張強度、ウェットグリップ特性、低ヒステリシロス特性、及び耐摩耗性がバランス良く改善され、優れたゴム特性を示した。

合体と前記特定化合物とを反応させることで、前記シリカと相互作用する官能基を側鎖部分に有する前記共役ジエン系重合体を得る、請求項2に記載の水添共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項6] ラジカル発生剤の存在下で、前記共役ジエン系重合体の末端とは異なる部分の不飽和結合部位と前記特定化合物とを反応させることで、前記シリカと相互作用する官能基を側鎖部分に有する前記共役ジエン系重合体を得る、請求項2に記載の水添共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項7] 前記シリカと相互作用する官能基を有する単量体を用いて重合を行うことにより、前記シリカと相互作用する官能基を側鎖部分に有する前記共役ジエン系重合体を得る、請求項1に記載の水添共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項8] アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかの存在下で重合して得られる、活性末端を有する前記共役ジエン系重合体と、窒素原子、硫黄原子、リン原子、酸素原子及びケイ素原子からなる群より選ばれる少なくとも一種を有し且つ前記活性末端と反応し得る化合物と、を反応させる工程をさらに含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の水添共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項9] アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物の少なくともいずれかと、窒素含有化合物とを混合して得られる化合物の存在下で重合して前記共役ジエン系重合体を得る、請求項1～8のいずれか一項に記載の水添共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項10] ブタジエンに由来する構造単位を有する共役ジエン系重合体の水添物である水添共役ジエン系重合体であって、シリカと相互作用する官能基を側鎖部分に有し、かつ前記ブタジエンに由来する構造単位の水添率が80～99%である、水添共役ジエン系重合体。

[請求項11] 重合体末端に、アミノ基、炭素-窒素二重結合を有する基、窒素含有複素環基、ホスフィノ基、チオール基及びヒドロカルビルオキシシ

リル基からなる群より選ばれる一種以上の官能基を有する、請求項 10 に記載の水添共役ジエン系重合体。

[請求項12] 請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の製造方法により得られた水添共役ジエン系重合体又は請求項 10 若しくは 11 に記載の水添共役ジエン系重合体と、シリカと、架橋剤と、を含む重合体組成物。

[請求項13] 請求項 12 に記載の重合体組成物を架橋させてなる架橋重合体。

[請求項14] 請求項 13 に記載の架橋重合体を、少なくともトレッド又はサイドウォールの材料として用いたタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/076167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08C19/02(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F8/04(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)
C08C19/02, B60C1/00, C08F8/04

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)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2016-037543 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 March 2016 (22.03.2016), entire text (Family: none)	1-14
A	WO 2014/133097 A1 (JSR Corp.), 04 September 2014 (04.09.2014), entire text & US 2015/0361210 A1 entire text & EP 2963087 A1 & CN 105026484 A & KR 10-2015-0122138 A	1-14

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 October 2016 (11.10.16)	Date of mailing of the international search report 18 October 2016 (18.10.16)
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/076167

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 2003/029299 A1 (JSR Corp.), 10 April 2003 (10.04.2003), entire text & JP 2003-171418 A & JP 2004-18795 A & JP 2004-51757 A & JP 2004-67982 A & JP 2004-67987 A & US 2004/0254301 A1 entire text & EP 1457501 A1 & DE 60231905 D & CA 2461259 A & KR 10-0932356 B1 & CN 1578790 A & CN 1789293 A & AT 427969 T	1-14
A	WO 2011/030833 A1 (Bridgestone Corp.), 17 March 2011 (17.03.2011), entire text & JP 5952560 B & US 2012/0220716 A1 entire text & US 2015/0073166 A1 entire text & EP 2476709 A1 & CN 102549020 A & KR 10-2012-0083387 A	1-14
A	JP 2003-155385 A (JSR Corp.), 27 May 2003 (27.05.2003), entire text & US 2003/0100683 A1 entire text & EP 1245585 A2 & DE 60226659 D & KR 10-2002-0076161 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08C19/02(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F8/04(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. C08C19/02, B60C1/00, C08F8/04

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）
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
P, A	JP 2016-037543 A（日本ゼオン株式会社）2016.03.22, 全文 （ファミリーなし）	1-14
A	WO 2014/133097 A1（JSR株式会社）2014.09.04, 全文 & US 2015/0361210 A1, 全文 & EP 2963087 A1 & CN 105026484 A & KR 10-2015-0122138 A	1-14

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 11.10.2016	国際調査報告の発送日 18.10.2016
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 藤代 亮 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	3 8 5 0
--	--	-----	---------

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
A	WO 2003/029299 A1 (ジェイエスアール株式会社) 2003.04.10, 全文 & JP 2003-171418 A & JP 2004-18795 A & JP 2004-51757 A & JP 2004-67982 A & JP 2004-67987 A & US 2004/0254301 A1, 全文 & EP 1457501 A1 & DE 60231905 D & CA 2461259 A & KR 10-0932356 B1 & CN 1578790 A & CN 1789293 A & AT 427969 T	1-14
A	WO 2011/030833 A1 (株式会社ブリヂストン) 2011.03.17, 全文 & JP 5952560 B & US 2012/0220716 A1, 全文 & US 2015/0073166 A1, 全文 & EP 2476709 A1 & CN 102549020 A & KR 10-2012-0083387 A	1-14
A	JP 2003-155385 A (ジェイエスアール株式会社) 2003.05.27, 全文 & US 2003/0100683 A1, 全文 & EP 1245585 A2 & DE 60226659 D & KR 10-2002-0076161 A	1-14