

(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  
2013年7月4日 (04.07.2013)

W O P O | P C T

(10) 国際公開番号  
W O 2013/099325 A 1

- (51) 国際特許分類 :  
C08L 9/06 (2006.01) C08F 230/08 (2006.01)  
B60C 1/00 (2006.01) C08F 236/10 (2006.01)  
C08C 19/22 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)  
C08C 19/25 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 12/0662 10
- (22) 国際出願日 : 2012年6月26日 (26.06.2012)
- (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 2011-28403 12011年12月26日 (26.12.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):住友  
ゴム工業株式会社 SUMITOMO RUBBER INDUS -  
TRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6510072 兵庫県神戸市中央  
区脇浜町3丁目6番9号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者 ;および  
(75) 発明者/出願人 (米国に?いてのみ):佐藤 大輔  
(SATO Daisuke) [JP/JP]; 〒6510072 兵庫県神戸市中央  
区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式  
会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人 :特許業務法人 安富国際特許事務所  
(YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪  
市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, 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, IS,  
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,  
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類 :  
- 国際調査報告 (条約第21条(3))  
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第19条  
(1))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称 :ゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57) Abstract: The present invention provides a rubber composition and a pneumatic tire using same that are capable of improving wet grip performance and the dependence of wet grip performance on temperature while maintaining good fuel economy. The present invention relates to a rubber composition in which 100 parts by mass of a rubber component contain: 5-55 mass% of an aromatic vinyl compound/conjugated diene compound copolymer (A) in which the aromatic vinyl compound content is at least 5 mass% and less than 15 mass% and the vinyl bond content of the conjugated diene compound portion is 10-70 mol%; and 5-75 mass% of an aromatic vinyl compound/conjugated diene compound copolymer (B) in which the aromatic vinyl compound content is at least 15 mass% and less than 30 mass% and the vinyl bond content of the conjugated diene compound portion is 10-70 mol%. In 100 parts by mass of the rubber component, the content of silica having a nitrogen adsorption specific surface area of 40-400 m<sup>2</sup>/g is 10-150 parts by mass.

(57) 要約:本発明は、良好な低燃費性を確保しながらウエットグリップ性能とその温度依存性を改善できるゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤを提供する。本発明は、ゴム成分100質量%中、芳香族ビニル化合物の含有量が5質量%以上15質量%未満で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が10~70mol%の芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(A)の含有量が5~55質量%、芳香族ビニル化合物の含有量が15質量%以上30質量%未満で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が10~70mol%の芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(B)の含有量が5~75質量%であり、上記ゴム成分100質量部に対して、窒素吸着比表面積が40~400m<sup>2</sup>/gのシリカの含有量が10~150質量部であるゴム組成物に関する。



WO 2013/099325 A1

## 明 細 書

発明の名称 : ゴム組成物及び空気入りタイヤ

### 技術分野

[0001] 本発明は、ゴム組成物及びそれを用いて作製した空気入りタイヤに関するものである。

### 背景技術

[0002] 近年、環境問題への関心の高まりから、自動車に対して低燃費化の要求が強くなっており、自動車タイヤに用いるゴム組成物に対しても、低燃費性に優れることが求められている。自動車タイヤ用のゴム組成物としては、ポリブタジエンやブタジエン-スチレン共重合体などの共役ジエン系重合体と、カーボンブラックやシリカなどの充填剤とを含有するゴム組成物などが用いられている。

[0003] 低燃費性を改善する方法として、例えば、特許文献1では、アミノ基及びアルコキシ基を含有する有機ケイ素化合物で変性されたジエン系ゴム(変性ゴム)を用いる方法が提案されている。しかし、この方法では、低燃費性は改善されるものの、潤滑路面や寒冷地域でのグリップ性能が充分でなく、安全性を確保する観点から改善の余地がある。また、自動車タイヤは、安全性を確保する観点から、1年を通じて安定したウエットダリップ性能を発揮することも必要とされる。そのため、低燃費性ととも、ウエットグリップ性能とその温度依存性の改善が求められている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1 : 特開2000\_344955号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、前記課題を解決し、良好な低燃費性を確保しながらウエットダリップ性能とその温度依存性を改善できるゴム組成物、及びこれを用いた空気

入りタイヤを提供することを目的とする。

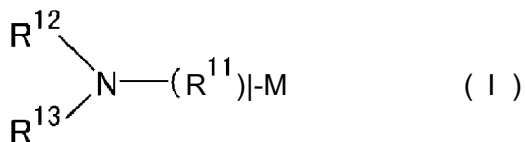
### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、ゴム成分 100 質量%中、芳香族ビニル化合物の含有量が 5 質量%以上 15 質量%未満で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が 10~70 mol%の芳香族ビニル化合物—共役ジエン化合物共重合体 (A) の含有量が 5~55 質量%、芳香族ビニル化合物の含有量が 15 質量%以上 30 質量%未満で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が 10~70 mol%の芳香族ビニル化合物—共役ジエン化合物共重合体 (B) の含有量が 5~75 質量%であり、上記ゴム成分 100 質量部に対して、窒素吸着比表面積が 40~400 m<sup>2</sup>/g のシリカの含有量が 10~150 質量部であるゴム組成物に関する。

[0007] 上記ゴム成分 100 質量%中、芳香族ビニル化合物の含有量が 30 質量%以上 45 質量%未満で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が 10~70 mol%の芳香族ビニル化合物—共役ジエン化合物共重合体 (C) の含有量が 5~50 質量%であることが好ましい。

[0008] 上記芳香族ビニル化合物—共役ジエン化合物重合体 (A)、(B) 及び (C) の少なくとも 1 つが、下記式 (1) で表される重合開始剤を用いて共役ジエン化合物及びケイ素含有ビニル化合物を含む単量体成分を重合させて得られる共重合体の活性末端に、窒素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物を反応させて得られるものであることが好ましい。

[化 1]

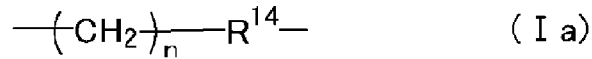


(式 (1) 中、 $i$  は 0 又は 1 であり、 $R^{11}$  は炭素原子数 1~100 のヒドロカルビル基を表し、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、置換基を有してもよいヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 $R^{12}$  と  $R^{13}$  とが結合して、ケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群から選択

される少なくとも1種の原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、Mはアルカリ金属原子を表す)

[0009] 上記式 (I) の  $R^{11}$  が下記式 (I a) で表される基であることが好ましい。

[化2]

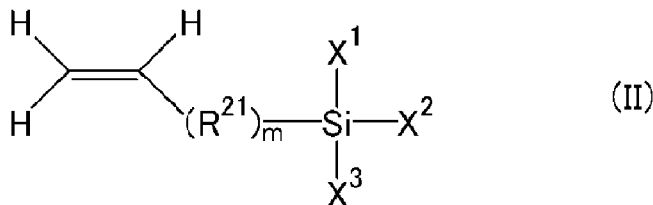


(式 (I a) 中、 $R^{14}$  は共役ジエン化合物由来の構造単位及び/又は芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなるヒドロカルビレン基を表し、 $n$  は1~10の整数を表す)

[0010] 上記式 (I a) の  $R^{14}$  がイソプレン由来の構造単位1~10単位からなるヒドロカルビレン基であることが好ましい。

[0011] 上記ケイ素含有ビニル化合物が、下記式 (I I) で表される化合物であることが好ましい。

[化3]



(式 (I I) 中、 $m$  は0又は1であり、 $R^{21}$  はヒドロカルビレン基を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ は置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、又は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す)

[0012] 上記シリカが、窒素吸着比表面積が50 m<sup>2</sup>/g以上、120 m<sup>2</sup>/g未満のシリカ (1) と、窒素吸着比表面積が120 m<sup>2</sup>/g以上のシリカ (2) とを含むことが好ましい。

[0013] 上記シリカ (1) 及び (2) の窒素吸着比表面積及び含有量が以下の式を満たすことが好ましい。

$$(\text{シリカ (2) の窒素吸着比表面積}) / (\text{シリカ (1) の窒素吸着比表面積}) \geq 1.4$$

$$(\text{シリカ (1) の含有量}) \times 0.06 \leq (\text{シリカ (2) の含有量}) \leq (\text{シリカ (1) の含有量}) \times 0.06$$

カ (1) の含有量)  $\times 15$

[0014] 本発明はまた、上記ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤに関する。

### 発明の効果

[0015] 本発明によれば、特定の芳香族ビニル化合物—共役ジエン化合物重合体とシリカとをそれぞれ特定量配合したゴム組成物であるので、良好な低燃費性ととも、幅広い温度領域で優れたウエットグリップ性能を発揮する空気入りタイヤを提供できる。本発明の空気入りタイヤは、1年を通して高いウエットグリップ性能を発揮することができ、安全性に優れている。

### 発明を実施するための形態

[0016] 本発明のゴム組成物は、ゴム成分100質量%中、芳香族ビニル化合物の含有量が5質量%以上15質量%未満で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が10~70mol%の芳香族ビニル化合物—共役ジエン化合物共重合体(A) (以下、共重合体(A)ともいう)の含有量が5~55質量%、芳香族ビニル化合物の含有量が15質量%以上30質量%未満で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が10~70mol%の芳香族ビニル化合物—共役ジエン化合物共重合体(B) (以下、共重合体(B)ともいう)の含有量が5~75質量%でありゴム成分100質量部に対して、窒素吸着比表面積が40~400m<sup>2</sup>/gのシリカの含有量が10~150質量部である。

[0017] ゴム成分として1種類のポリマーのみを使用した場合、ウエットグリップ性能の温度依存性が高くなり、季節によって大幅なウエットグリップ性能の悪化が生じる場合がある。また、単に複数種類のポリマーを併用しただけでは、低燃費性、ウエットグリップ性能及びウエットグリップ性能の温度依存性をバランス良く改善することは困難である。これに対し、本発明のゴム組成物は、芳香族ビニル化合物の含有量が特定の範囲内である上記共重合体(A)及び(B)を併用しているため、低燃費性、ウエットグリップ性能及びウエットグリップ性能の温度依存性の全てを高次元でバランス良く改善することができる。また、これらの性能とともに、良好な加工性、ゴム強度及び操縦安定性も得られる。

[001 8] 共重合体 (A) は、芳香族ビニル化合物の含有量が 5 質量%以上、好ましくは 10 質量%以上である。5 質量%未満の場合、芳香族ビニル化合物の効果が発揮し難くなり、ウエットグリップ性能が低下する傾向がある。また、該含有量は、15 質量%未満である。15 質量%以上の場合、共重合体 (B) との併用による改善効果が得られない。

なお、芳香族ビニル化合物の含有量は、実施例に記載の方法で測定できる。

[001 9] 共重合体 (B) は、芳香族ビニル化合物の含有量が 15 質量%以上、好ましくは 20 質量%以上である。15 質量%未満の場合、共重合体 (A) との併用による改善効果が得られない。また、該含有量は、30 質量%未満である。30 質量%以上の場合、共重合体 (A) との相溶性が悪化し、低燃費性が悪化する場合がある。

[0020] 共重合体 (A) 及び (B) において、芳香族ビニル化合物の含有量の差が小さい場合、これらを併用する効果が薄れ、ウエットグリップ性能の温度依存性が高くなる傾向がある。そのため、共重合体 (A) 及び (B) における芳香族ビニル化合物の含有量の差は、好ましくは 7 質量%以上、より好ましくは 10 質量%以上である。

[0021] 本発明のゴム組成物は、共重合体 (A) 及び (B) とともに、さらに、芳香族ビニル化合物の含有量が 30 質量%以上 45 質量%未満で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が 10 ~ 70 mol% の芳香族ビニル化合物—共役ジエン化合物共重合体 (C) (以下、共重合体 (C) ともいう) を併用することが好ましい。これにより、ウエットグリップ性能の温度依存性をさらに改善し、幅広い温度領域で優れたウエットグリップ性能を発揮することが可能となる。

[0022] 共重合体 (C) は、芳香族ビニル化合物の含有量が 30 質量%以上、好ましくは 35 質量%以上である。30 質量%未満の場合、共重合体 (B) との併用による改善効果が得られない。また、該含有量は、45 質量%未満である。45 質量%以上の場合、共重合体 (A) 及び (B) との相溶性が悪化し、低燃費性が悪化する場合がある。

[0023] 共重合体 (A)、(B) 及び (C) の共役ジエン化合物部分のビニル結合量は、10 mol%以上、好ましくは20 mol%以上である。10 mol%未満の場合、シランカップリング剤と共重合体 (A)、(B) 及び (C) との反応性が低下し、低燃費性が悪化する傾向がある。該ビニル結合量は、70 mol%以下、好ましくは60 mol%以下である。70 mol%を超える場合、最終的に得られるゴム組成物のガラス転移温度が高くなり過ぎて、低燃費性が悪化する傾向がある。

なお、ビニル結合量は、実施例に記載の方法で測定できる。

[0024] ゴム成分100質量 $\rho_0$ 中の共重合体 (A) の含有量は、5質量 $\rho_0$ 以上、好ましくは10質量 $\rho_0$ 以上である。5質量 $\rho_0$ 未満であると、共重合体 (A) による改善効果が十分に得られない傾向がある。また、該含有量は、55質量%以下、好ましくは50質量%以下である。55質量%を超えると、共重合体 (B) の含有量が少なくなり、ウエットグリップ性能の温度依存性が高くなる傾向がある。

[0025] ゴム成分100質量 $\rho_0$ 中の共重合体 (B) の含有量は、5質量 $\rho_0$ 以上、好ましくは10質量 $\rho_0$ 以上である。5質量 $\rho_0$ 未満であると、共重合体 (B) による改善効果が十分に得られない傾向がある。また、該含有量は、75質量%以下、好ましくは70質量%以下である。75質量%を超えると、共重合体 (A) の含有量が少なくなり、ウエットグリップ性能の温度依存性が高くなる傾向がある。

[0026] ゴム成分100質量 $\rho_0$ 中の共重合体 (C) の含有量は、好ましくは5質量 $\rho_0$ 以上、より好ましくは10質量 $\rho_0$ 以上である。5質量 $\rho_0$ 未満であると、共重合体 (C) による改善効果が十分に得られない傾向がある。また、該含有量は、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下である。50質量%を超えると、共重合体 (A) 及び (B) の含有量が少なくなり、ウエットグリップ性能の温度依存性が高くなる傾向がある。

[0027] ゴム成分100質量%中の共重合体 (A)、(B) 及び (C) の合計含有量は、好ましくは70質量 $\rho_0$ 以上、より好ましくは80質量 $\rho_0$ 以上である。7

0質量%未満であると、ウエツトグリップ性能を十分に改善できない傾向がある。該合計含有量は、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下である。90質量%を超えると、混練り加工が困難となり、生産性が悪化する傾向がある。

[0028] 共重合体 (A)、(B) 及び (C) の分子量分布は、低燃費性を高めるために、好ましくは1~5であり、より好ましくは1~2である。

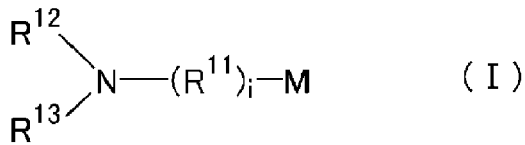
分子量分布は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) 法により、数平均分子量 ( $M_n$ ) 及び重量平均分子量 ( $M_w$ ) を測定し、 $M_w$  を  $M_n$  で除すことにより求められる。

[0029] 共重合体 (A)、(B) 及び (C) は、単量体である芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物を、重合開始剤を用いて共重合させることで得られる。ここで、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエンなどがあげられ、スチレンが好ましい。共役ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエンなどがあげられ、1,3-ブタジエンが好ましい。すなわち、共重合体 (A)、(B) 及び (C) は、スチレン及び1,3-ブタジエンを共重合して得られるスチレンブタジエンゴム (SBR) であることが好ましい。

[0030] 低燃費性及びウエツトグリップ性能をより大きく改善し、さらに、良好な加工性、ゴム強度及び操縦安定性も得られるという点から、共重合体 (A)、(B) 及び (C) の少なくとも一つは、窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物で末端が変性されていることが好ましく、下記式 (I) で表される重合開始剤を用いて共役ジエン化合物及びケイ素含有ビニル化合物を含む単量体成分を重合させて得られる共重合体の活性末端に、窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物を反応させて得られるもの (以下、変性共重合体ともいう) であることがより好ましい。また、低燃費性をより大きく改善できるという点から、共重合体 (A) が変性共重合体であることが好ま

しい。

[化4]



(式 (I) 中、 $i$  は 0 又は 1 であり、 $R^{11}$  は炭素原子数 1 ~ 100 のヒドロカルビルン基を表し、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、置換基を有してもよいヒドロカルビルン基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 $R^{12}$  と  $R^{13}$  とが結合して、ケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群から選択される少なくとも 1 種の原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビルン基を表し、 $M$  はアルカリ金属原子を表す)

[0031] 本明細書では、ヒドロカルビル基は炭化水素から 1 個の水素原子を除いた 1 価の基を表す。ヒドロカルビルン基は、炭化水素から 2 個の水素原子を除いた 2 価の基を表す。ヒドロカルビルオキシ基は、ヒドロキシ基の水素原子がヒドロカルビル基で置き換えられた構造を有する 1 価の基を表す。置換アミノ基は、アミノ基の少なくとも 1 個の水素原子が、水素原子以外の 1 価の原子又は 1 価基に置き換えられた構造を有する基、又はアミノ基の 2 個の水素原子が 2 価基で置き換えられた構造を有する基を表す。置換基を有するヒドロカルビル基 (以下、置換ヒドロカルビル基と記すこともある) は、ヒドロカルビル基の少なくとも 1 個の水素原子が置換基で置き換えられた構造を有する 1 価の基を表す。ヘテロ原子を有するヒドロカルビルン基 (以下、ヘテロ原子含有ヒドロカルビルン基と記すこともある) とは、ヒドロカルビルン基の水素原子が除かれている炭素原子以外の炭素原子及び/又は水素原子が、ヘテロ原子 (炭素原子、水素原子以外の原子) を有する基で置き換えられた構造を有する 2 価の基を表す。

[0032] 本明細書において「変性する」とは、ジエン化合物、又はジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を有する共重合体に、これら以外の化合物を結合させることを意味する。上記変性共重合体の場合、上記式 (I) で表される重合開

始剤により重合体開始末端が変性され、ケイ素含有ビニル化合物を共重合させる事により主鎖が変性され、窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物ケイ素含有ビニル化合物によって停止末端が変性された構造を有する。

この構造により、シリカを良好に分散させ、低燃費性、ゴム強度、ウエットグリップ性能及び操縦安定性をバランス良く改善できる。また、通常、開始末端、主鎖、停止末端の全てが変性された変性ゴムを使用すると、加工性が大幅に悪化してしまう傾向があるが、上記変性共重合体は、開始末端、主鎖、停止末端のそれぞれを特定の化合物の組合せで変性しているため、良好な加工性を確保することができ、かつ低燃費性、ゴム強度、ウエットグリップ性能及び操縦安定性の改善効果を相乗的に高めることができる。

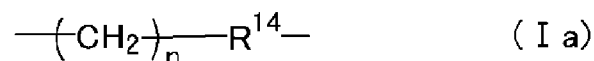
[0033] 式 (I) 中の  $i$  は 0 又は 1 であり、好ましくは 1 である。

[0034] 式 (I) 中の  $R^{11}$  は、炭素原子数 1 ~ 100 のヒドロカルビレン基であり、好ましくは炭素原子数 6 ~ 100 のヒドロカルビレン基であり、より好ましくは炭素原子数 7 ~ 80 のヒドロカルビレン基である。 $R^{11}$  の炭素原子数が 100 を超えると、重合開始剤の分子量が大きくなり、経済性及び重合時の操作性が低下することがある。

なお、式 (I) で表される重合開始剤としては、 $R^{11}$  の炭素原子数が異なる化合物を複数種併用してもよい。

[0035] 式 (I) 中の  $R^{11}$  は、好ましくは下記式 (I a) で表される基である。

[化5]



(式 (I a) 中、 $R^{14}$  は共役ジエン化合物由来の構造単位及び/又は芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなるヒドロカルビレン基を表し、 $n$  は 1 ~ 10 の整数を表す)

[0036] 式 (I a) 中、 $R^{14}$  は共役ジエン化合物由来の構造単位及び/又は芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなるヒドロカルビレン基を表し、好ましくはイソプレン由来の構造単位からなるヒドロカルビレン基であり、より好ましくはイソプレン由来の構造単位 1 ~ 10 単位からなるヒドロカルビレン基で

ある。

[0037] R<sup>14</sup>における共役ジエン化合物由来の構造単位及び/又は芳香族ビニル化合物由来の構造単位の数は、1~10単位であることが好ましく、1~5単位であることがより好ましい。

[0038] 式 (I a) 中、nは1~10の整数であり、好ましくは2~4の整数である。

[0039] R<sup>11</sup>としては、イソプレン由来の構造単位1~10単位とメチレン基とを結合させた基、イソプレン由来の構造単位1~10単位とエチレン基とを結合させた基、イソプレン由来の構造単位1~10単位とトリメチレン基とを結合させた基をあげることができ、好ましくはイソプレン由来の構造単位1~10単位とトリメチレン基とを結合させた基である。

[0040] 式 (I) 中のR<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>は、置換基を有してもよいヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>とが結合して、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表す。

[0041] 置換基を有してもよいヒドロカルビル基は、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基である。置換ヒドロカルビル基における置換基としては、置換アミノ基又はヒドロカルビルオキシ基をあげることができる。ヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ドデシル基などの鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの環状アルキル基；フェニル基、ベンジル基などのアリール基をあげることができ、好ましくは鎖状アルキル基であり、より好ましくは炭素原子数1~4の鎖状アルキル基である。置換基が置換アミノ基である置換ヒドロカルビル基としては、N、N-ジメチルアミノメチル基、2-N、N-ジメチルアミノエチル基、3-N、N-ジメチルアミノプロピル基をあげることができる。置換基がヒドロ

カルビルオキシ基である置換ヒドロカルビル基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基をあげることができる。これらの中では、ヒドロカルビル基が好ましく、炭素原子数 1~4 の鎖状アルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基がさらに好ましい。

[0042] トリヒドロカルビルシリル基としては、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基をあげることができ、トリメチルシリル基が好ましい。

[0043] ケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基は、ヒドロカルビレン基、又は、ヘテロ原子がケイ素原子、窒素原子、酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。ヘテロ原子がケイ素原子、窒素原子、酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、ヘテロ原子がケイ素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基をあげることができる。ヒドロカルビレン基としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ペンタン<sub>2</sub>-エン<sub>1,5</sub>-ジイル基、2,2,4-トリメチルヘキサン<sub>1,6</sub>-ジイル基などのアルキレン基；ペンタン<sub>2</sub>-エン<sub>1,5</sub>-ジイル基などのアルケンジイル基をあげることができ、好ましくはアルキレン基であり、より好ましくは炭素原子数 4~7 のアルキレン基である。ヘテロ原子がケイ素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ で表される基をあげることができる。ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基をあげることができる。ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基をあげるこ

とができる。これらの中では、ヒドロカルビレン基が好ましく、炭素原子数 4 ~ 7 のアルキレン基がより好ましく、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基がさらに好ましい。

[0044] R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>はヒドロカルビル基であるか、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>とが結合してヒドロカルビレン基であることが好ましく、炭素原子数 1 ~ 4 の鎖状アルキル基であるか、結合して炭素原子数 4 ~ 7 のアルキレン基であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることがさらに好ましい。

[0045] 式 (I) 中、M はアルカリ金属原子を表す。アルカリ金属原子としては、Li、Na、K、Cs をあげることができ、好ましくは Li である。

[0046] 式 (I) で表される重合開始剤のうち、i が 1 である化合物としては、アミノアルキルリチウム化合物にイソプレン由来の構造単位 1 ~ 5 単位を重合させた化合物をあげることができる。当該アミノアルキルリチウム化合物としては、3- (N, N-ジメチルアミノ)-1-プロピルリチウム、3- (N, N-ジエチルアミノ)-1-プロピルリチウム、3- (N, N-ジプロピルアミノ)-1-プロピルリチウム、4- (N, N-ジメチルアミノ)-1-ブチルリチウム、4- (N, N-ジエチルアミノ)-1-ブチルリチウム、4- (N, N-ジプロピルアミノ)-1-ブチルリチウム、3- (N, N-ジ-η-プロピルアミノ)-1-ブチルリチウム、3- (N, N-ジ-η-ブチルアミノ)-1-ブチルリチウムなどの N, N-ジアルキルアミノアルキルリチウム ; 3- (1-ピロリジノ)-1-プロピルリチウム、3- (1-ピペリジノ)-1-プロピルリチウム、3- (1-ヘキサメチレンイミノ)-1-プロピルリチウム、3- [1- (1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジノ)]-1-プロピルリチウムなどのヘテロ原子非含有環状アミノアルキルリチウム化合物 ; 3- (1-モルホリノ)-1-プロピルリチウム、3- (1-イミダゾリル)-1-プロピルリチウム、3- (4, 5-ジヒドロ-1-イミダゾリル)-1-プロピルリチウム、3- (2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-アザ-2, 5-ジシラ-1-シクロペンチル)-1-プロピルリチウムなどのヘテロ原子含有環状アミノアルキルリチウム化合物をあげることができ、N, N-ジアルキルアミノアルキル

リチウムが好ましく、3\_ (N, N—ジメチルアミノ)\_ 1\_ プロピル リチウム又は3\_ (N, N—ジェチルアミノ)\_ 1\_ プロピル リチウムがより好ましい。

[0047] 式 (1) で表される重合開始剤のうち、i が0である化合物としては、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジェチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ\_ 2\_ エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム—N—メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムメチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフエニルアミドなどがあげられる。

[0048] 式 (1) で表される重合開始剤のうち、i が0である化合物は、二級アミンとヒドロカルビルリチウム化合物から予備調製して重合反応に用いてもよいし、重合系中で生成させてもよい。ここで、二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジェチルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジイソブチルアミンなどの他、アザシクロヘプタン (即ち、ヘキサメチレンイミン)、2\_ (2—エチルヘキシル) ピロリジン、3\_ (2\_ プロピル) ピロリジン、3, 5\_ ビス (2—エチルヘキシル) ピペリジン、4\_ フェニルピペリジン、7\_ デシル\_ 1\_ アザシクロトリデカン、3, 3—ジメチル—1\_ アザシクロテトラデカン、4—ドデシル\_ 1\_ アザシクロオクタン、4\_ (2—フェニルブチル)\_ 1\_ アザシクロオクタン、3—エチル—5—シクロヘキシル—1—アザシクロヘプタン、4—ヘキシル—1—アザシクロヘプタン、9\_ イソアミル\_ 1—アザシクロヘプタデカン、2—メチル—1—アザシクロヘプタデセ\_ 9—エン、3\_ イソブチル—1—アザシクロドデカン、2\_ メチル\_ 7\_ t—ブチル—1—アザシクロドデカン、5\_ ノニル\_ 1—アザシクロドデカン、8\_ (4—メチルフエニル)—

5-ペンチル-3-アザビシクロ[5.4.0]ウンデカン、1-プチル-6-アザビシクロ[3.2.1]オクタン、8-エチル-3-アザビシクロ[3.2.1]オクタン、1-プロピル-3-アザビシクロ[3.2.2]ノナン、3-(t-プチル)-7-アザビシクロ[4.3.0]ノナン、1,5,5-トリメチル-3-アザビシクロ[4.4.0]デカンなどの環状アミンがあげられる。

[0049] 式(1)で表される重合開始剤としては、 $i$ が1である化合物が好ましく、 $N$ ,  $N$ -アミノアルキルリチウムにイソプレン由来の構造単位1~5単位を重合させた化合物がより好ましく、3-( $N$ ,  $N$ -ジメチルアミノ)-1-プロピルリチウム又は3-( $N$ ,  $N$ -ジエチルアミノ)-1-プロピルリチウムにイソプレン由来の構造単位1~5単位を重合させた化合物がさらに好ましい。

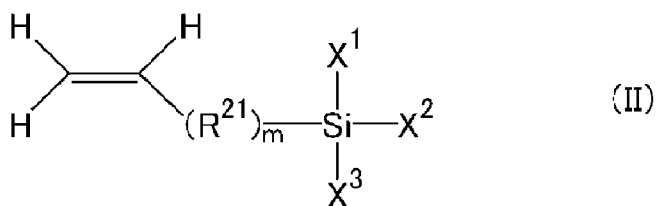
[0050] 式(1)で表される重合開始剤の使用量は、重合で使用される単量体成分100あたり0.01~15mmolであることが好ましく、0.1~10mmolであることがより好ましい。

[0051] 本発明においては、必要に応じて、 $n$ -プチルリチウムなどの他の重合開始剤を併用してもよい。

[0052] 共役ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエン、ミルセンがあげられ、これらは1種でもよく、2種以上でもよい。入手容易性の観点から、1,3-ブタジエン、イソプレンであることが好ましい。

[0053] ケイ素含有ビニル化合物は、好ましくは下記式(II)で表される化合物である。

[化6]



(式 (11) 中、 $m$  は 0 又は 1 であり、 $R^{21}$  はヒドロカルビルン基を表し、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  は置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、又は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す)

[0054] 式 (11) の  $m$  は 0 又は 1 であり、好ましくは 0 である。

[0055] 式 (11) におけるヒドロカルビルン基としては、アルキレン基、アルケンジイル基、アリーレン基、アリーレン基とアルキレン基とが結合した基をあげることができる。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基をあげることができる。アルケンジイル基としてはビニレン基、エチレン-1, 1-ジイル基をあげることができる。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基をあげることができる。アリーレン基とアルキレン基とが結合した基としては、フェニレン基とメチレン基とが結合した基、フェニレン基とエチレン基とが結合した基をあげることができる。

[0056]  $R^{21}$  は好ましくはアリーレン基であり、より好ましくはフェニレン基である。

[0057] 式 (11) において、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  は置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、又は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。好ましくは、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  の少なくとも 1 つが置換アミノ基であり、より好ましくは、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  の 2 つが置換アミノ基である。

[0058] 式 (11) における置換アミノ基は、好ましくは下記式 (11a) で表される基である。

[化7]



(式 (11a) 中、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  は、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 $R^{22}$  と  $R^{23}$  とが結合して、窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していても

よいヒドロカルビレン基を表す)

[0059] 式 (I I a) における置換基を有してもよいヒドロカルビル基は、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基である。置換ヒドロカルビル基としては、置換基がヒドロカルビルオキシ基である置換ヒドロカルビル基をあげることができる。ヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基などの鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの環状アルキル基；フェニル基、ベンジル基、ナフチル基などのアリール基をあげることができ、鎖状アルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。置換基がヒドロカルビルオキシ基である置換ヒドロカルビル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；フェノキシメチル基などのアリールオキシアルキル基をあげることができる。

[0060] 式 (I I a) におけるトリヒドロカルビルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基をあげることができる。

[0061] 式 (I I a) における窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基は、ヒドロカルビレン基又はヘテロ原子が窒素原子及び/又は酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。ヘテロ原子が窒素原子及び/又は酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基をあげることができる。ヒドロカルビレン基としては、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイル基などのアルキレン基；ペンタン-2-エン-1,5-ジイル基などのアルケンジイル基をあげることができる。

。ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基をあげることができる。ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基をあげることができる。

[0062]  $\text{R}^{22}$ 及び $\text{R}^{23}$ はアルキル基であるか、あるいは $\text{R}^{22}$ と $\text{R}^{23}$ とが結合してアルキレン基となっていることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることがさらに好ましい。

[0063] 式 (I I a) で表される置換アミノ基のうち、 $\text{R}^{22}$ 及び $\text{R}^{23}$ がヒドロカルビル基であるものとして、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジ- $n$ -プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ- $n$ -ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基などのジアリールアミノ基をあげることができ、ジアルキルアミノ基が好ましく、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ- $n$ -ブチルアミノ基がより好ましい。 $\text{R}^{22}$ 及び $\text{R}^{23}$ が置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有する置換ヒドロカルビル基であるものとしては、ジ(メトキシメチル)アミノ基、ジ(エトキシメチル)アミノ基などのジ(アルコキシアルキル)アミノ基をあげることができる。 $\text{R}^{22}$ 及び $\text{R}^{23}$ がトリヒドロカルビルシリル基であるものとしては、ビス(トリメチルシリル)アミノ基、ビス(*tert*-ブチルジメチルシリル)アミノ基、 $\text{N}$ -トリメチルシリル- $\text{N}$ -メチルアミノ基などのトリアルキルシリル基含有アミノ基をあげることができる。

[0064] 式 (I I a) で表される置換アミノ基のうち、 $\text{R}^{22}$ と $\text{R}^{23}$ とが結合してヒドロカルビレン基となっているものとしては、1-トリメチレンイミノ基、1-ピロリジノ基、1-ピペリジノ基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-ヘプタメチレンイミノ基、1-オクタメチレンイミノ基、1-デカメチレンイミノ基、1-ドデカメチレンイミノ基などの1-アルキレンイミノ基をあげることができる。ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビ

レン基となっているものとしては、1-イミダゾリル基、4,5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基をあげることができる。ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビル基となっているものとしては、モルホリノ基をあげることができる。

[0065] 式 (I I a) で表される置換アミノ基としては、ジアルキルアミノ基又は1-アルキレンイミノ基が好ましく、ジアルキルアミノ基がより好ましく、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-プロチルアミノ基がさらに好ましい。

[0066] 式 (I I) におけるヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基をあげることができる。

[0067] 式 (I I) における置換基を有してもよいヒドロカルビル基は、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基である。置換ヒドロカルビル基としては、置換基がヒドロカルビルオキシ基である置換ヒドロカルビル基をあげることができる。ヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などのアルキル基；フェニル基、4-メチル-1-フェニル基、ベンジル基などのアリール基をあげることができる。置換基がヒドロカルビルオキシ基である置換ヒドロカルビル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコシアルキル基をあげることができる。

[0068] 式 (I I) で表されるケイ素含有ビニル化合物のうち、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ のうちの1つが置換アミノ基であり、mが0である化合物としては、

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

プロピルアミノ) ジエチルビニルシラン、 (ジイソプロピルアミノ) ジエチルビニルシランなどの (ジアルキルアミノ) ジアルキルビニルシラン ; [ビス (トリメチルシリル) アミノ] ジメチルビニルシラン、 [ビス (t-ブチルジメチルシリル) アミノ] ジメチルビニルシラン、 [ビス (トリメチルシリル) アミノ] ジエチルビニルシラン、 [ビス (t-ブチルジメチルシリル) アミノ] ジエチルビニルシランなどの [ビス (トリアリキルシリル) アミノ] ジアルキルビニルシラン ; (ジメチルアミノ) ジ (メトキシメチル) ビニルシラン、 (ジメチルアミノ) ジ (メトキシエチル) ビニルシラン、 (ジメチルアミノ) ジ (エトキシメチル) ビニルシラン、 (ジメチルアミノ) ジ (エトキシエチル) ビニルシラン、 (ジェチルアミノ) ジ (メトキシメチル) ビニルシラン、 (ジェチルアミノ) ジ (メトキシエチル) ビニルシラン、 (ジェチルアミノ) ジ (エトキシメチル) ビニルシラン、 (ジェチルアミノ) ジ (エトキシエチル) ビニルシランなどの (ジアルキルアミノ) ジ (アルコキシアルキル) ビニルシラン ; ピロリジノジメチルビニルシラン、 ピペリジノジメチルビニルシラン、 ヘキサメチレンイミノジメチルビニルシラン、 4, 5-ジヒドロイミダゾリルジメチルビニルシラン、 モルホリノジメチルビニルシランなどの環状アミノジアルキルビニルシラン化合物をあげることができる。

[0069] 式 (11) で表されるケイ素含有ビニル化合物のうち、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ のうちの1つが置換アミノ基であり、 $m$ が1である化合物としては、

(ジメチルアミノ) ジメチル-4-ビニルフェニルシラン、 (ジメチルアミノ) ジメチル-3-ビニルフェニルシラン、 (ジェチルアミノ) ジメチル-4-ビニルフェニルシラン、 (ジェチルアミノ) ジメチル-3-ビニルフェニルシラン、 (ジ-n-プロピルアミノ) ジメチル-4-ビニルフェニルシラン、 (ジ-n-プロピルアミノ) ジメチル-3-ビニルフェニルシラン、 (ジ-n-ブチルアミノ) ジメチル-4-ビニルフェニルシラン、 (ジ-n-ブチルアミノ) ジメチル-3-ビニルフェニルシラン、 (ジメチルアミノ) ジエチル-4-ビニルフェニルシラン、 (ジメチルアミノ) ジエチル-3-

—ビニルフェニルシラン、(ジエチルアミノ)ジエチル—4—ビニルフェニルシラン、(ジエチルアミノ)ジエチル—3—ビニルフェニルシラン、(ジ—n—プロピルアミノ)ジエチル—4—ビニルフェニルシラン、(ジ—n—プロピルアミノ)ジエチル—3—ビニルフェニルシラン、(ジ—n—ブチルアミノ)ジエチル—4—ビニルフェニルシラン、(ジ—n—ブチルアミノ)ジエチル—3—ビニルフェニルシランなどの(ジアルキルアミノ)ジアルキルビニルフェニルシランをあげることができる。

[0070] 式(11)で表されるケイ素含有ビニル化合物のうち、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ のうちの2つが置換アミノ基であり、 $m$ が0である化合物としては、

ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ—n—プロピルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ—n—ブチルアミノ)メチルビニルシラン、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などのビス(ジアルキルアミノ)アルキルビニルシラン；ビス[ビス(トリメチルシリル)アミノ]メチルビニルシラン、ビス[ビス(tert—ブチルジメチルシリル)アミノ]メチルビニルシラン、ビス[ビス(トリメチルシリル)アミノ]エチルビニルシラン、ビス[ビス(tert—ブチルジメチルシリル)アミノ]エチルビニルシランなどのビス[ビス(トリアルキルシリル)アミノ]アルキルビニルシラン；ビス(ジメチルアミノ)メトキシメチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)メトキシエチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エトキシメチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エトキシエチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メトキシメチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メトキシエチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)エトキシメチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エトキシエチルビニルシランなどのビス(ジアルキルアミノ)アルコキシアルキルシラン；ビス(ピロリジノ)メチルビニルシラン、ビス(ピペリジノ)メチルビニルシラン、ビス(ヘキサメチレンイ

ミノ)メチルビニルシラン、ビス(4,5-ジヒドロイミダゾリル)メチルビニルシラン、ビス(モルホリノ)メチルビニルシランなどのビス(環状アミノ)アルキルビニルシラン化合物をあげることができる。

[0071] 式(11)で表されるケイ素含有ビニル化合物のうち、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ のうちの2つが置換アミノ基であり、 $m$ が1である化合物としては、

ビス(ジメチルアミノ)メチル<sub>4</sub>ビニルフェニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチル<sub>3</sub>ビニルフェニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メチル<sub>4</sub>ビニルフェニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メチル<sub>3</sub>ビニルフェニルシラン、ビス(ジ $n$ -プロピルアミノ)メチル<sub>4</sub>ビニルフェニルシラン、ビス(ジ $n$ -プロピルアミノ)メチル<sub>3</sub>ビニルフェニルシラン、ビス(ジ $n$ -ブチルアミノ)メチル<sub>4</sub>ビニルフェニルシラン、ビス(ジ $n$ -ブチルアミノ)メチル<sub>3</sub>ビニルフェニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エチル<sub>4</sub>ビニルフェニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エチル<sub>3</sub>ビニルフェニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)エチル<sub>4</sub>ビニルフェニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)エチル<sub>3</sub>ビニルフェニルシラン、ビス(ジ $n$ -プロピルアミノ)エチル<sub>4</sub>ビニルフェニルシラン、ビス(ジ $n$ -プロピルアミノ)エチル<sub>3</sub>ビニルフェニルシラン、ビス(ジ $n$ -ブチルアミノ)エチル<sub>4</sub>ビニルフェニルシラン、ビス(ジ $n$ -ブチルアミノ)エチル<sub>3</sub>ビニルフェニルシランなどのビス(ジアルキルアミノ)アルキルビニルフェニルシランをあげることができる。

[0072] 式(11)で表されるケイ素含有ビニル化合物のうち、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ のうちの3つが置換アミノ基であり、 $m$ が0である化合物としては、

トリス(ジメチルアミノ)ビニルシラン、トリス(ジエチルアミノ)ビニルシラン、トリス(ジ $n$ -プロピルアミノ)ビニルシラン、トリス(ジ $n$ -ブチルアミノ)ビニルシランなどのトリス(ジアルキルアミノ)ビニルシランをあげることができる。

[0073] 式(11)で表されるケイ素含有ビニル化合物のうち、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ のう

ちの3つが置換アミノ基であり、 $m$ が1である化合物としては、

トリス(ジメチルアミノ)<sub>4</sub>-ビニルフェニルシラン、トリス(ジメチルアミノ)<sub>3</sub>-ビニルフェニルシラン、トリス(ジエチルアミノ)<sub>4</sub>-ビニルフェニルシラン、トリス(ジエチルアミノ)<sub>3</sub>-ビニルフェニルシラン、トリス(ジ- $n$ -プロピルアミノ)<sub>4</sub>-ビニルフェニルシラン、トリス(ジ- $n$ -プロピルアミノ)<sub>3</sub>-ビニルフェニルシラン、トリス(ジ- $n$ -ブチルアミノ)<sub>4</sub>-ビニルフェニルシラン、トリス(ジ- $n$ -ブチルアミノ)<sub>3</sub>-ビニルフェニルシランなどのトリス(ジアルキルアミノ)ビニルフェニルシランをあげることができる。

[0074] 式(11)で表されるケイ素含有ビニル化合物のうち、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ が置換アミノ基ではなく、 $m$ が0である化合物としては、

トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリプロポキシビニルシランなどのトリアルコキシビニルシラン；メチルジメトキシビニルシラン、メチルジエトキシビニルシランなどのジアルコキシアルキルビニルシラン；ジ(*tert*-ペントキシ)フェニルビニルシラン、ジ(*tert*-プロトキシ)フェニルビニルシランなどのジアルコキシアリールビニルシラン；ジメチルメトキシビニルシランなどのモノアルコキシジアルキルビニルシラン；*tert*-プロトキシジフェニルビニルシラン、*tert*-ペントキシジフェニルビニルシランなどのモノアルコキシアリールビニルシラン；*tert*-プロトキシメチルフェニルビニルシラン、*tert*-プロトキシエチルフェニルビニルシランなどのモノアルコキシアルキルアリールビニルシラン；トリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)ビニルシランなどの置換アルコキシビニルシラン化合物をあげることができる。

[0075] さらに、ケイ素含有ビニル化合物としては、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)アミノスチレンなどのビス(トリアルキルシリル)アミノスチレン；4-ビス(トリメチルシリル)アミノメチルスチレン、3-ビス(トリメチルシリル)アミノメチルスチレン、4-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルスチレン、

- 3\_ビス(トリメチルシリル)アミノエチルスチレンなどのビス(トリアリルキシルシリル)アミノアルキルスチレンをあげることができる。
- [0076] ケイ素含有ビニル化合物は、式(11)で表される化合物が好ましく、式(11)中の $m$ が0である化合物がより好ましく、式(11)中の $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ のうち2つがジアルキルアミノ基である化合物がさらに好ましい。
- [0077] ケイ素含有ビニル化合物として特に好ましい化合物は、ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ $n$ -ブチルアミノ)メチルビニルシランである。
- [0078] 上記変性共重合体の製造において、ケイ素含有ビニル化合物の使用量は、重合で使用した単量体成分の総使用量を100質量%として、加工性、低燃費性、ゴム強度、ウエットグリップ性能及び操縦安定性をバランス良く高めるために、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.02質量%以上であり、さらに好ましくは0.05質量%以上である。経済性を高めるために、また、ゴム強度を大きくするために、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは2質量%以下であり、さらに好ましくは1質量%以下である。
- [0079] 上記変性共重合体の製造においては、単量体成分として、芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物、ケイ素含有ビニル化合物に加え、さらに、重合可能な単量体を用いてもよい。該単量体としては、ビニルニトリル、不飽和カルボン酸エステルなどがあげられる。ビニルニトリルとしては、アクリロニトリルなどを、不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチルなどを例示することができる。
- [0080] 上記変性共重合体の製造においては、重合は炭化水素溶媒中で行うことが好ましい。炭化水素溶媒は式(1)の重合開始剤を失活させない溶媒であり、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素などをあげることができる。脂肪族炭化水素としては、プロパン、 $n$ -ブタン、 $i$ so-ブタン、 $n$ -ペンタン、 $i$ so-ペンタン、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -ヘプタン、 $n$ -オクタ

ンなどをあげることができる。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンをあげることができる。脂環族炭化水素としては、シクロペンタン、シクロヘキサンなどをあげることができる。炭化水素溶媒は、工業用ヘキサンのような各種成分の混合物であってもよい。好ましくは、炭素原子数が2～12の炭化水素である。

[0081] 重合反応は、共役ジエン単位のビニル結合量を調整する剤、変性共重合体鎖中での共役ジエン単位と共役ジエン以外の単量体に基づく単量体単位の分布を調整する剤（以下、総称して「調整剤」と記す。）の存在下で行ってもよい。このような剤としては、エーテル化合物、第三級アミン化合物、ホスフィン化合物などをあげることができる。該エーテル化合物としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサンなど環状のエーテル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの脂肪族モノエーテル；エチレンジアリコールジメチルエーテル、エチレンジアリコールジエチルエーテル、エチレンジアリコールジブチルエーテル、ジエチレンジアリコールジエチルエーテル、ジエチレンジアリコールジブチルエーテルなどの脂肪族ジエーテル；ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテルなどがあげられる。該第三級アミン化合物として、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリンなどをあげることができる。また、該ホスフィン化合物として、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどをあげることができる。これらは1種類以上用いられる。

[0082] 上記変性共重合体の製造においては、重合反応器に単量体成分を供給する前に重合開始剤を重合反応器に供給してもよく、重合に使用する単量体成分全量を重合反応器に供給した後に重合開始剤を重合反応器に供給してもよく、重合に使用する単量体成分の一部を重合反応器に供給した後に重合開始剤を重合反応器に供給してもよい。また、重合開始剤を、重合反応器に一時に供給してもよく、連続的に供給してもよい。

- [0083] 上記変性共重合体の製造においては、単量体成分を、重合反応器に一時に供給してもよく、連続的に供給してもよく、間欠的に供給してもよい。また、各単量体を、重合反応器に別々に供給してもよく、同時に供給してもよい。
- [0084] 上記変性共重合体の製造における重合温度は、通常25～100℃であり、好ましくは35～90℃、より好ましくは50～80℃である。重合時間は、通常10分～5時間である。
- [0085] 上記変性共重合体は、式(1)で表される重合開始剤を用いて、芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物及びケイ素含有ビニル化合物を含む単量体成分を重合させて得られる共重合体の活性末端(共重合体の活性末端には、当該重合開始剤由来のアルカリ金属を有すると考えられる。)に、窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物を反応させて得られる(末端変性反応)。具体的には、窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物を重合溶液に添加し、混合することにより行われる。重合溶液に添加する窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物の量は、使用する式(1)で表される重合開始剤に由来するアルカリ金属1molあたり、通常、0.1～3molであり、好ましくは、0.5～2molであり、より好ましくは、0.7～1.5molである。
- [0086] 上記末端変性反応の反応温度は、通常、25～100℃であり、好ましくは35～90℃であり、より好ましくは50～80℃である。また、末端反応の反応時間は、通常、60秒～5時間であり、好ましくは5分～1時間、より好ましくは15分～1時間である。
- [0087] 窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物のうち好ましいものとして、窒素原子及びカルボニル基を含有する化合物をあげることができる。
- [0088] 窒素原子及びカルボニル基を含有する化合物としては、下記式(111)で表される化合物が好ましい。



ル基などの (N, N-ジアルキルアミノ) アリール基 ; 4 - (N, N-ジメチルアミノ) メチルフエニル基、4 - (N, N-ジメチルアミノ) エチルフエニル基などの (N, N-ジアルキルアミノ) アルキルアリール基 ; 3 - ピロリジノプロピル基、3 - ピペリジノプロピル基、3 - イミダゾリルプロピル基などの環状アミノ基含有アルキル基 ; 4 - ピロリジノフェニル基、4 - ピペリジノフェニル基、4 - イミダゾリルフェニル基などの環状アミノ基含有アリール基 ; 4 - ピロリジノエチルフエニル基、4 - ピペリジノエチルフエニル基、4 - イミダゾリルエチルフエニル基などの環状アミノ基含有アルキルアリール基をあげることができる。

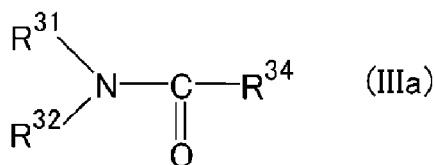
[0090] 式 (I I I) において、 $R^{31}$ と $R^{32}$ とが結合した窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基は、ヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子が窒素原子及び/又は酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。ヘテロ原子が窒素原子及び/又は酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基をあげることができる。ヒドロカルビレン基としては、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ペンタン<sub>2</sub>-エン<sub>1,5</sub>-ジイル基、2,2,4-トリメチルヘキサン<sub>1,6</sub>-ジイル基などのアルキレン基 ; 1,4-フェニレン基などのアリーレン基をあげることができる。ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $\text{-CH=N-CH=CH-}$ で表される基、 $\text{-CH=N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ で表される基をあげることができる。ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $\text{-(CH}_2\text{)}_s\text{-O-(CH}_2\text{)}_t\text{-}$ で表される基 (s、t は 1 以上の整数) をあげることができる。

[0091] 式 (I I I) において、 $R^{31}$ と $R^{34}$ とが結合した 2 価基、及び $R^{33}$ の 2 価基としては、ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロ

カルビレン基、ヒドロカルビレン基と酸素原子とが結合した基、ヒドロカルビレン基と  $\text{-NR}^{35}$  で表される基 ( $\text{R}^{35}$  はヒドロカルビル基又は水素原子を表す) とが結合した基をあげることができる。ヒドロカルビレン基としては、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ペンタン $\text{-2-エン-1,5-ジイル}$ 基、 $2,2,4$ -トリメチルヘキサン $\text{-1,6-ジイル}$ 基などのアルキレン基； $1,4$ -フエニレン基などのアリーレン基をあげることができる。ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $\text{-CH=N-CH=CH-}$  で表される基、 $\text{-CH=N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  で表される基をあげることができる。ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $\text{-(CH}_2\text{)}_s\text{-O-(CH}_2\text{)}_t\text{-}$  で表される基 ( $s, t$  は 1 以上の整数) をあげることができる。ヒドロカルビレン基と酸素原子とが結合した基としては、 $\text{-(CH}_2\text{)}_r\text{-O-}$  で表される基 ( $r$  は 1 以上の整数を表す) をあげることができる。ヒドロカルビレン基と  $\text{-NR}^{35}$  で表される基 ( $\text{R}^{35}$  はヒドロカルビル基又は水素原子を表す) とが結合した基としては、 $\text{-(CH}_2\text{)}_p\text{-NR}^{35}$  で表される基 ( $\text{R}^{35}$  はヒドロカルビル基 (好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のヒドロカルビル基)、又は水素原子を表し、 $p$  は 1 以上の整数を表す) をあげることができる。

[0092] 式 (III) で表される好ましい化合物として、 $k$  が 0 であり、 $\text{R}^{34}$  が置換基を有してもよいヒドロカルビル基又は水素原子である下記式 (IIIa) で表される化合物をあげることができる。

[化9]



(式 (IIIa) 中、 $\text{R}^{31}$  は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表すか、 $\text{R}^{32}$  と結合して窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有してもよいヒドロカルビレン基を表し、 $\text{R}^{32}$  は置換基を有してもよいヒドロ

カルビル基を表すか、 $R^{31}$ と結合して窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、 $R^{34}$ は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基又は水素原子を表す)

[0093] 式 (I I I a) において、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{34}$ の置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、 $R^{31}$ と $R^{32}$ とが結合した窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基の説明及び例示は、式 (I I I) の説明において述べたものと同じである。

[0094] 式 (I I I a) において、 $R^{31}$ は、好ましくは炭素原子数 1~ 10 のヒドロカルビル基であるか、 $R^{32}$ と結合して炭素原子数 3~ 10 のヒドロカルビレン基又はヘテロ原子が窒素原子である炭素原子数 3~ 10 のヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。より好ましくは、炭素原子数 1~ 10 のアルキル基又は炭素原子数 6~ 10 のアリール基であるか、 $R^{32}$ と結合して炭素原子数 3~ 10 のアルキレン基、 $\text{—CH=N—CH=CH—}$ で表される基又は $\text{—CH=N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ で表される基である。さらに好ましくは、炭素原子数 1~ 6 のアルキル基である。特に好ましくは、メチル基又はエチル基である。

[0095] 式 (I I I a) において、 $R^{32}$ は、好ましくは炭素原子数 1~ 10 のヒドロカルビル基であるか、 $R^{31}$ と結合して炭素原子数 3~ 10 のヒドロカルビレン基又はヘテロ原子が窒素原子である炭素原子数 3~ 10 のヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。より好ましくは、炭素原子数 1~ 10 のアルキル基又は炭素原子数 6~ 10 のアリール基であるか、 $R^{31}$ と結合して炭素原子数 3~ 10 のアルキレン基、 $\text{—CH=N—CH=CH—}$ で表される基又は $\text{—CH=N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ で表される基である。さらに好ましくは、炭素原子数 1~ 6 のアルキル基である。特に好ましくは、メチル基又はエチル基である。

[0096] 式 (I I I a) において、 $R^{34}$ は好ましくはヒドロカルビル基又は水素原子であり、より好ましくは炭素原子数 1~ 10 のヒドロカルビル基又は水素原子であり、さらに好ましくは炭素原子数 1~ 6 のアルキル基又は水素原子で

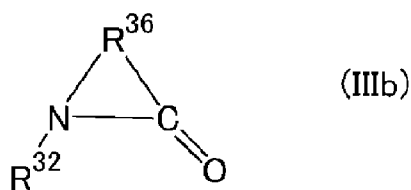
あり、特に好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基である。

[0097] 式 (I I I a) により表される化合物のうち、 $R^{34}$  がヒドロカルビル基であるものとしては、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-N-エチルアセトアミドなどのN, N-ジヒドロカルビルアセトアミド；N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N-メチル-N-エチルアクリルアミドなどのN, N-ジヒドロカルビルアクリルアミド；N, N-ジメチルメタクリルアミド、N, N-ジエチルメタクリルアミド、N-メチル-N-エチルメタクリルアミドなどのN, N-ジヒドロカルビルメタクリルアミドをあげることができる。

[0098] 式 (I I I a) により表される化合物のうち、 $R^{34}$  が水素原子であるものとしては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-N-エチルホルムアミドなどのN, N-ジヒドロカルビルホルムアミドをあげることができる。

[0099] 式 (I I I) で表される好ましい化合物として、 $k$  が0であり、 $R^{34}$  が $R^{31}$  と結合して2価基となっている下記式 (I I I b) で表される化合物をあげることができる。

[化10]



(式 (I I I b) 中、 $R^{32}$  は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表し、 $R^{36}$  はヒドロカルビレン基又はヒドロカルビレン基と  $-NR^{35}-$  で表される基とが結合した基を表し、 $R^{35}$  はヒドロカルビル基又は水素原子を表す)

[0100] 式 (I I I b) において、 $R^{32}$  の置換基を有してもよいヒドロカルビル基の説明及び例示は、式 (I I I) の説明において述べたものと同じである。

[0101] 式 (I I I b) において、 $R^{36}$  のヒドロカルビレン基としては、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ペンタン-2-エン-1,5-ジイル基、2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6

—ジイル基などのアルキレン基 ; 1, 4 - フェニレン基などのアリーレン基をあげることができる。R<sup>36</sup>の、ヒドロカルビル基と—NR<sup>35</sup>—で表される基 (R<sup>35</sup>はヒドロカルビル基又は水素原子を表す) とが結合した基としては、—(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>—NR<sup>35</sup>—で表される基 (R<sup>35</sup>はヒドロカルビル基又は水素原子を表し、pは1以上の整数を表す) をあげることができる。

[01 02] 式 (I I I b) において、R<sup>32</sup>は好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基であり、さらに好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、又はフェニル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基である。

[01 03] 式 (I I I b) において、R<sup>36</sup>は好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基、又は、炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基と—NR<sup>35</sup>—で表される基 (R<sup>35</sup>はヒドロカルビル基 (好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基) 又は水素原子を表す) とが結合した基であり、より好ましくは炭素原子数 3 ~ 6 のアルキレン基又は—(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>—NR<sup>35</sup>—で表される基 (R<sup>35</sup>はヒドロカルビル基 (好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基) を表し、pは1以上の整数 (好ましくは2 ~ 5の整数) を表す) であり、さらに好ましくはトリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、又は—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—N(CH<sub>3</sub>)—で表される基である。

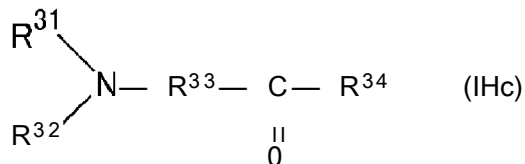
[01 04] 式 (I I I b) で表される化合物のうち、R<sup>36</sup>がヒドロカルビル基であるものとしては、N—メチル—β—プロピオラクタム、N—フェニル—β—プロピオラクタムなどのN—ヒドロカルビル—β—プロピオラクタム ; N—メチル—2—ピロリドン、N—ビニル—2—ピロリドン、N—フェニル—2—ピロリドン、N—tert—ブチル—2—ピロリドン、N—メチル—5—メチル—2—ピロリドンなどのN—ヒドロカルビル—2—ピロリドン ; N—メチル—2—ピペリドン、N—ビニル—2—ピペリドン、N—フェニル—2—ピペリドンなどのN—ヒドロカルビル—2—ピペリドン ; N—メチル—ε—カプロラクタム、N—フェニル—ε—カプロラクタムなどのN—ヒドロカル

ビル-ε-カプロラクタム ; N-メチル-ω-ラウリラクタム、N-ビニル-ω-ラウリラクタムなどのN-ヒドロカルビル-ω-ラウリラクタムをあげることができ、中でもN-フェニル-2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタムが好ましい。

[0105] 式 (111b) で表される化合物のうち、R<sup>36</sup>がヒドロカルビレン基と-NR<sup>35</sup>-で表される基 (R<sup>35</sup>はヒドロカルビル基又は水素原子を表す) とが結合した基である化合物としては、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジビニル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノンなどの1,3-ジヒドロカルビル-2-イミダゾリジノンをあげることができ、中でも1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましい。

[0106] 式 (111) で表される好ましい化合物として、kが1であり、R<sup>33</sup>がヒドロカルビレン基である下記式 (111c) で表される化合物をあげることができる。

[化11]



(式 (111c) 中、R<sup>31</sup>は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表すか、あるいはR<sup>32</sup>と結合して窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、R<sup>32</sup>は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表すか、あるいはR<sup>31</sup>と結合して窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、R<sup>33</sup>はヒドロカルビレン基を表し、R<sup>34</sup>は置換基を有してもよいヒドロカルビル基又は水素原子を表す)

[0107] 式 (111c) において、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>34</sup>の置換基を有してもよいヒドロカルビル基、R<sup>31</sup>とR<sup>32</sup>とが結合した窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基、R<sup>33</sup>のヒドロカルビレン

基の説明及び例示は、式 (I I I) の説明において述べたものと同じである。

- [01 08] 式 (I I I c) において、 $R^{33}$  は好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビルン基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基又は炭素原子数 6 ~ 10 のアリーレン基であり、さらに好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキレン基又はフェニレン基であり、特に好ましくはエチレン基、トリメチレン基、1,4-フェニレン基である。
- [01 09] 式 (I I I c) において、 $R^{34}$  は好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基、又は置換基がジアルキルアミノ基である炭素原子数 1 ~ 10 の置換ヒドロカルビル基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基若しくは炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基、又は炭素原子数 1 ~ 6 のジアルキルアミノアルキル基若しくは炭素原子数 6 ~ 10 のジアルキルアミノアリール基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基、3-ジメチルアミノエチル基、4-ジェチルアミノフェニル基である。
- [01 10] 式 (I I I c) において、 $R^{31}$  は好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基であるか、 $R^{32}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 10 のヒドロカルビルン基、又はヘテロ原子が窒素原子若しくは酸素原子である炭素原子数 3 ~ 10 のヘテロ原子含有ヒドロカルビルン基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基であるか、 $R^{32}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 10 のアルキレン基、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-$  で表される基、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  で表される基、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$  で表される基であり、さらに好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であるか、 $R^{32}$  と結合して炭素原子数 3 ~ 6 のアルキレン基、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-$  で表される基、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  で表される基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基であるか、 $R^{32}$  と結合してテトラメチレン基、ヘキサメチレン基、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-$  で表される基である。
- [01 11] 式 (I I I c) において、 $R^{32}$  は好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカ

ルビル基であるか、 $R^{31}$ と結合して炭素原子数3～10のヒドロカルビルン基、又はヘテロ原子が窒素原子若しくは酸素原子である炭素原子数3～10のヘテロ原子含有ヒドロカルビルン基であり、より好ましくは炭素原子数1～10のアルキル基又は炭素原子数6～10のアリール基であるか、 $R^{31}$ と結合して炭素原子数3～10のアルキレン基、 $\text{—CH=N—CH=CH—}$ で表される基、 $\text{—CH=N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ で表される基、 $\text{—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_2\text{—}$ で表される基であり、さらに好ましくは炭素原子数1～6のアルキル基であるか、 $R^{31}$ と結合して炭素原子数3～6のアルキレン基、 $\text{—CH=N—CH=CH—}$ で表される基、 $\text{—CH=N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ で表される基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基であるか、 $R^{31}$ と結合してテトラメチレン基、ヘキサメチレン基、 $\text{—CH=N—CH=CH—}$ で表される基である。

[01 12] 式 (I I I c) で表される化合物のうち、 $R^{34}$ がヒドロカルビルン基である化合物としては、

4 - (N, N-ジメチルアミノ)アセトフェノン、4-N-メチル-N-エチルアミノアセトフェノン、4-N, N-ジエチルアミノアセトフェノンなどの4-N, N-ジヒドロカルビルアミノアセトフェノン ; 4' - (イミダゾール-1-イル)アセトフェノン、4-ピラゾリルアセトフェノンなどの4-環状アミノアセトフェノン化合物などをあげることができ、中でも4-環状アミノアセトフェノン化合物が好ましく、4' - (イミダゾール-1-イル)アセトフェノンがより好ましい。

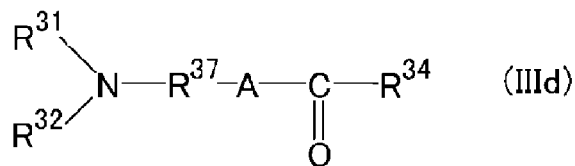
[01 13] 式 (I I I c) で表される化合物のうち、 $R^{34}$ が置換ヒドロカルビルン基である化合物としては、

1, 7-ビス(メチルエチルアミノ)-4-ヘプタノン、1, 3-ビス(ジフェニルアミノ)-2-プロパノンなどのビス(ジヒドロカルビルアミノアルキル)ケトン ; 4-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-N, N-ジ-*t*-ブチルアミノベンゾフェノン、4-N, N-ジフェニルアミノベンゾフェノンなどの4-(ジヒドロカルビルアミノ)ベンゾフェノン ; 4,

4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)ベンゾフェノンなどの4,4'-ビス(ジヒドロカルビルアミノ)ベンゾフェノンをあげることができ、中でも4,4'-ビス(ジヒドロカルビルアミノ)ベンゾフェノンが好ましく、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンがより好ましい。

[01 14] 式 (I I I) で表される好ましい化合物として、k が 1 であり、R<sup>33</sup> がヒドロカルビレン基と酸素原子とが結合した基、又はヒドロカルビレン基と-NR<sup>35</sup>—で表される基 (R<sup>35</sup> はヒドロカルビル基又は水素原子を表す) とが結合した基である下記式 (I I I d) で表される化合物をあげることができる。

[化 12]



(式 (I I I d) 中、R<sup>31</sup> は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表すか、あるいは R<sup>32</sup> と結合して窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、R<sup>32</sup> は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表すか、あるいは R<sup>31</sup> と結合して窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、R<sup>37</sup> はヒドロカルビレン基を表し、A は酸素原子又は-NR<sup>35</sup>—を表し、R<sup>35</sup> はヒドロカルビル基又は水素原子を表し、R<sup>34</sup> は置換基を有してもよいヒドロカルビル基又は水素原子を表す)

[01 15] 式 (I I I d) において、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>34</sup> の置換基を有してもよいヒドロカルビル基、R<sup>31</sup> と R<sup>32</sup> とが結合した窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基の説明及び例示は、式 (I I I) の説明において述べたものと同じである。また、R<sup>35</sup> のヒドロカルビル基は、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>34</sup> のヒドロカルビル基で述べたものと同じである。

- [01 16] 式 (I I I d) において、A は好ましくは酸素原子又は  $\text{-N}_{R^{35}}$  ( $R^{35}$  はヒドロカルビル基 (好ましくは炭素原子数 1~5 のヒドロカルビル基) 又は水素原子である) で表される基であり、より好ましくは酸素原子又は  $\text{-NH-}$  で表される基であり、さらに好ましくは  $\text{-NH-}$  で表される基である。
- [01 17] 式 (I I I d) において、 $R^{37}$  のヒドロカルビレン基としては、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ペンタン-2-エン-1,5-ジイル基、2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイル基などのアルキレン基 ; 1,4-フエニレン基などのアリーレン基をあげることができる。
- [01 18] 式 (I I I d) において、 $R^{34}$  は好ましくは炭素原子数 1~10 のヒドロカルビル基であり、より好ましくは炭素原子数 2~5 のアルケニル基であり、さらに好ましくはビニル基である。
- [01 19] 式 (I I I d) において、 $R^{37}$  は好ましくは炭素原子数 1~10 のヒドロカルビレン基であり、より好ましくは炭素原子数 1~6 のアルキレン基であり、さらに好ましくはエチレン基又はトリメチレン基であり、特に好ましくはトリメチレン基である。
- [01 20] 式 (I I I d) において、 $R^{31}$  は好ましくは炭素原子数 1~10 のヒドロカルビル基であるか、 $R^{32}$  と結合して炭素原子数 3~10 のヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子が窒素原子若しくは酸素原子である炭素原子数 3~10 のヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基であり、より好ましくは炭素原子数 1~10 のアルキル基又は炭素原子数 6~10 のアリール基であるか、 $R^{32}$  と結合して炭素原子数 3~10 のアルキレン基、 $\text{-CH=N-CH=CH-}$  で表される基、 $\text{-CH=N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  で表される基、 $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$  で表される基であり、さらに好ましくは炭素原子数 1~6 のアルキル基であるか、 $R^{32}$  と結合して炭素原子数 3~6 のアルキレン基、 $\text{-CH=N-CH=CH-}$  で表される基、 $\text{-CH=N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  で表される基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基であるか、 $R^{32}$  と結合してテトラメチレン基、ヘキサメチレン基、 $\text{-CH=N-CH=CH-}$  で表さ

れる基である。

[0121] 式 (I I I d) において、 $R^{32}$ は好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基であるか、 $R^{31}$ と結合して炭素原子数 3 ~ 10 のヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子が窒素原子若しくは酸素原子である炭素原子数 3 ~ 10 のヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基であるか、 $R^{31}$ と結合して炭素原子数 3 ~ 10 のアルキレン基、 $\text{—CH=N—CH=CH—}$ で表される基、 $\text{—CH=N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ で表される基、 $\text{—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—(CH}_2\text{)}_2\text{—}$ で表される基であり、さらに好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であるか、 $R^{31}$ と結合して炭素原子数 3 ~ 6 のアルキレン基、 $\text{—CH=N—CH=CH—}$ で表される基、 $\text{—CH=N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ で表される基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基であるか、 $R^{31}$ と結合してテトラメチレン基、ヘキサメチレン基、 $\text{—CH=N—CH=CH—}$ で表される基である。

[0122] 式 (I I I d) で表される化合物のうち、A が酸素原子である化合物としては、

2 - N, N—ジメチルアミノエチルアクリレート、2 - N, N—ジエチルアミノエチルアクリレートなどの 2 - N, N—ジヒドロカルビルアミノエチルアクリレート；3 - N, N—ジメチルアミノプロピルアクリレートなどの 3 - N, N—ジヒドロカルビルアミノプロピルアクリレート；2 - N, N—ジメチルアミノエチルメタクリレート、2 - N, N—ジエチルアミノエチルメタクリレートなどの 2 - N, N—ジヒドロカルビルアミノエチルメタクリレート；3 - N, N—ジメチルアミノプロピルメタクリレートなどの 3 - N, N—ジヒドロカルビルアミノプロピルメタクリレートをあげることができ、3 - N, N—ジヒドロカルビルアミノプロピルアクリレートが好ましく、3 - N, N—ジメチルアミノプロピルアクリレートがより好ましい。

[0123] 式 (I I I d) で表される化合物のうち、A が  $\text{—NR}^{35}\text{—}$  ( $R^{35}$ はヒドロカルビル基又は水素原子を表す) で表される基である化合物としては、

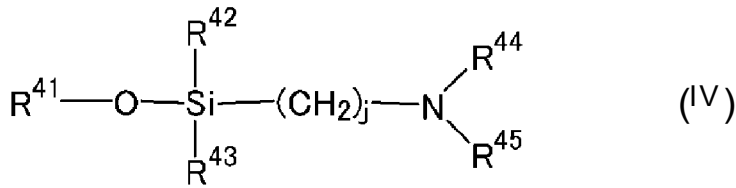
N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチルアクリルアミドなどのN, N-ジヒドロカルビルアミノエチルアクリルアミド；N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミドなどのN, N-ジヒドロカルビルアミノプロピルアクリルアミド；N, N-ジメチルアミノブチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアミノブチルアクリルアミドなどのN, N-ジヒドロカルビルアミノブチルアクリルアミド；N, N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリルアミドなどのN, N-ジヒドロカルビルアミノエチルメタクリルアミド；N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのN, N-ジヒドロカルビルアミノプロピルメタクリルアミド；N, N-ジメチルアミノブチルメタクリルアミド、N, N-ジエチルアミノブチルメタクリルアミドなどのN, N-ジヒドロカルビルアミノブチルメタクリルアミドをあげることができ、N, N-ジヒドロカルビルアミノプロピルアクリルアミドが好ましく、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドがより好ましい。

[01 24] 式 (I I I) で表される化合物として好ましい化合物は式 (I I I d) で表される化合物であり、中でもN, N-ジヒドロカルビルアミノプロピルアクリルアミドが特に好ましく、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドが最も好ましい。

[01 25] 上記のほか、窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物のうち好ましいものとして、アルコキシシリル基を含有する化合物をあげることができる。

[01 26] アルコキシシリル基を含有する化合物としては、窒素原子及びアルコキシシリル基を含有する化合物が好ましく、下記式 (I V) で表される化合物がより好ましい。

[化13]



(式 (IV) 中、 $\text{R}^{41}$ はヒドロカルビル基を表し、 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ はヒドロカルビル基又はヒドロカルビルオキシ基を表し、 $\text{R}^{44}$ は置換基を有してもよいヒドロカルビル基又はトリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは $\text{R}^{45}$ と結合して、ケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子をヘテロ原子として有してもよいヒドロカルビレン基を表し、 $\text{R}^{45}$ は置換基を有してもよいヒドロカルビル基又はトリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは $\text{R}^{44}$ と結合して、ケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子をヘテロ原子として有してもよいヒドロカルビレン基を表し、 $j$ は1~5の整数を表す)

[01 27] 上記式 (IV) において、置換基を有してもよいヒドロカルビル基は、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基である。ヒドロカルビル基としてはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などのアルケニル基；フェニル基などのアリール基をあげることができ、好ましくはアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。置換ヒドロカルビル基としては、オキシラニル基、テトラヒドロフラニル基などのオキサシクロアルキル基をあげることができ、好ましくはテトラヒドロフラニル基である。

[01 28] 本明細書において、オキサシクロアルキル基は、シクロアルキル基の脂環上の $\text{C H}_2$ が酸素原子に置き換わった基を表す。

[01 29] ヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、 $sec$ -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などの

アリールオキシ基をあげることができ、好ましくはアルコキシ基であり、より好ましくはメトキシ基又はエトキシ基である。

[0130] トリヒドロカルビルシリル基としては、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基をあげることができ、好ましくはトリメチルシリル基である。

[0131] ケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基は、ヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子がケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。ヘテロ原子がケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群より選択される少なくとも一種の原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、ヘテロ原子がケイ素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基をあげることができる。ヒドロカルビレン基としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ペンタン<sub>2</sub>-エン<sub>1,5</sub>-ジイル基、2,2,4-トリメチルヘキサン<sub>1,6</sub>-ジイル基などのアルキレン基をあげることができ、中でも炭素原子数4~7のアルキレン基が好ましく、ペンタメチレン基又はヘキサメチレン基が特に好ましい。ヘテロ原子がケイ素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ で表される基をあげることができる。ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、又は $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基をあげることができる。ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基をあげることができる。

[0132] 上記式(IV)において、 $\text{R}^{41}$ は好ましくは炭素原子数1~4のアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基である。 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ は好まし

くはヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは炭素原子数 1~4 のアルコキシ基であり、さらに好ましくはメトキシ基又はエトキシ基である。R<sup>4</sup>、R<sup>45</sup>は好ましくはヒドロカルビル基であり、より好ましくは炭素原子数 1~4 のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基又はエチル基である。また、j は好ましくは 2~4 の整数である。

[01 33] 上記式 (IV) で表される化合物としては、3-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジェチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-ジェチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルメチルジェトキシシラン、2-ジメチルアミノエチルトリエトキシシラン、2-ジメチルアミノエチルトリメトキシシランなどの [(ジアルキルアミノ)アルキル]アルコキシシラン化合物；ヘキサメチレンイミノメチ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トリエトキシシラン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4,5-イミダゾールなどの環状アミノアルキルアルコキシシラン化合物；3-[(ジ(テトラヒドロフラニル)アミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-[(ジ(テトラヒドロフラニル)アミノ)プロピルトリエトキシシランなどの[(ジ(テトラヒドロフラニル)アミノ)アルキル]アルコキシシラン化合物；N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ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)アミノプロピルメチルジェトキシシランなどのN,N-ビス(トリアルキルシリル)アミノアルキルアルコキシシラン化合物をあげることができ、中でも [(ジアルキルアミノ)アルキル]アルコキシシラン化合物が好ましく、3-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジェチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-ジェチルアミノプロピルトリメトキシシランがより好ましい。

[01 34] アルコキシシリル基を含有する化合物として、上記の窒素原子及びアルコキシシリル基を含有する化合物以外には、

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ<sub>n</sub>-プロポキシシランなどのテトラアルコキシシラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどのトリアルコキシヒドロカルビルシラン；トリメトキシクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリ<sub>n</sub>-プロポキシクロロシランなどのトリアルコキシハロシラン；ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジェチルシランなどのジアルコキシジヒドロカルビルシラン；ジメトキシジクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、ジ<sub>n</sub>-プロポキシジクロロシランなどのジアルコキシジハロシラン；メトキシトリメチルシランなどのモノアルコキシトリヒドロカルビルシラン；メトキシトリクロロシラン、エトキシトリクロロシランなどのモノアルコキシトリハロシラン；2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、(2-グリシドキシエチル)メチルジメトキシシラン、3-ダリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-ダ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などの(グリシドキシアルキル)アルコキシシラン化合物；2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジメトキシシランなどの(3,4-エポキシシクロヘキシル)アルキルアルコキシシラン化合物；3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物などのアルコキシシリルアルキルコハク酸無水物；3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリエトキシシランなどの(メタクリロイロキシアルキル)アルコキシシラン化合物をあげることができる。

[0135] また、アルコキシシリル基を含有する化合物は、窒素原子及びカルボニル基を含有していてもよい。アルコキシシリル基を含有し、かつ窒素原子及びカルボニル基を含有する化合物として、トリス[3-(トリメトキシシリル)]

プロピル] イソシアヌレート、 トリス [3 - ( トリエトキシシリル ) プロピル] イソシアヌレート、 トリス [3 - ( トリプロボキシシリル ) プロピル] イソシアヌレート、 トリス [3 - ( トリブトキシシリル ) プロピル] イソシアヌレートなどの トリス [ ( アルコキシシリル ) アルキル] イソシアヌレート化合物をあげることができ、中でも トリス [3 - ( トリメトキシシリル ) プロピル] イソシアヌレートが好ましい。

[01 36] また、窒素原子及び/ 又はケイ素原子を含有する化合物としては、 N , N - ジアルキル置換カルボン酸アミドジアルキルアセタール化合物をあげることでもできる。 N , N - ジアルキル置換カルボン酸アミドジアルキルアセタール化合物としては、 N , N - ジメチルホルムアミドジメチルアセタール、 N , N - ジエチルホルムアミドジメチルアセタールなどの N , N - ジアルキルホルムアミドジアルキルアセタール ; N , N - ジメチルアセトアミドジメチルアセタール、 N , N - ジエチルアセトアミドジメチルアセタールなどの N , N - ジアルキルアセトアミドジアルキルアセタール ; N , N - ジメチルプロピオンアミドジメチルアセタール、 N , N - ジエチルプロピオンアミドジメチルアセタールなどの N , N - ジアルキルプロピオンアミドジアルキルアセタールなどをあげることができ、中でも、 N , N - ジアルキルホルムアミドジアルキルアセタールが好ましく、 N , N - ジメチルホルムアミドジメチルアセタールがより好ましい。

[01 37] 上記変性共重合体の製造方法においては、単量体の重合開始から、後述する重合体の回収までに、変性共重合体の炭化水素溶液にカップリング剤を添加してもよい。カップリング剤としては、下記式 (V) で表される化合物をあげることができる。



(式 (V) 中、 R<sup>51</sup>はアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基又はアリール基を表し、 M はケイ素原子又はスズ原子を表し、 L はハロゲン原子又はヒドロカルビルオキシ基を表し、 a は 0 ~ 2 の整数を表す)

[01 38] 上記式 (V) で表されるカップリング剤としては、四塩化ケイ素、メチルト

リクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、四塩化スズ、メチルトリクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、トリメチルクロロスズ、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメトキシジェチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエトキシジェチルシランなどをあげることができる。

- [0139] カップリング剤の添加量は、共役ジエン系重合体の加工性を高めるために、アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属 1 mol 当たり、好ましくは 0.03 mol 以上であり、より好ましくは 0.05 mol 以上である。また、低燃費性を高めるために、好ましくは 0.4 mol 以下であり、より好ましくは 0.3 mol 以下である。
- [0140] 上記変性共重合体の製造方法においては、後述する重合体の回収を行う前に未反応の活性末端をメタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコールにより処理してもよい。
- [0141] 上記変性共重合体の炭化水素溶液から変性共重合体を回収する方法としては公知の方法を用いることができ、例えば (A) 変性共重合体の炭化水素溶液に凝固剤を添加する方法、(B) 変性共重合体の炭化水素溶液にスチームを添加する方法 (スチームストリッピング処理) をあげることができる。回収した変性共重合体は、バンドドライヤーや押出型ドライヤーなどの公知の乾燥機で乾燥してもよい。
- [0142] 上記変性共重合体において、式 (I) で表される重合開始剤由来の構造単位の含有量は、加工性、低燃費性、ゴム強度、ウエットグリップ性能及び操縦安定性をバランス良く高める観点から、重合体単位質量あたり、好ましくは、0.0001 mmol / g 重合体以上、より好ましくは 0.001 mmol / g 重合体以上であり、好ましくは 0.15 mmol / g 重合体以下、より好ましくは、0.1 mmol / g 重合体以下である。
- [0143] 上記変性共重合体において、ケイ素含有ビニル化合物由来の構造単位の含有



テン共重合体などもあげることができる。これらのゴム成分は、2種以上組み合わせ用いてもよい。中でも、低燃費性を維持しながら、ウエットダリップ性能の改善効果を高めることができるという点から、ポリイソプレン系ゴムが好ましい。

[0147] ポリイソプレン系ゴムとしては、天然ゴム (NR)、ポリイソプレンゴム (IR) などがあげられる。NRとしては特に限定されず、例えば、SIR20、RSS#3、TSR20、脱タンパク質天然ゴム (DPNR)、高純度天然ゴム (HPNR)、エポキシ化天然ゴム (ENR) など、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。同様に、IRについても、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。

[0148] 本発明のゴム組成物がポリイソプレン系ゴムを含有する場合、ゴム成分100質量%中のポリイソプレン系ゴムの含有量は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上である。1質量%未満であると、ゴム強度が低下したり、混練り時のゴムの纏まりが悪くなって生産性が悪化するおそれがある。また、ポリイソプレン系ゴムの含有量は、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下である。30質量%を超えると、ウエットダリップ性能が悪化する傾向がある。

[0149] 本発明のゴム組成物は、窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ ) が  $40 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$  のシリカを含有する。シリカとしては特に限定されず、例えば、乾式法シリカ (無水シリカ)、湿式法シリカ (含水シリカ) などがあげられるが、シラノール基が多いという理由から、湿式法シリカが好ましい。シリカは単独で用いてもよく、2種以上組み合わせ用いてもよい。

[0150] シリカの窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ ) は、 $40 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、好ましくは  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、より好ましくは  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である。 $40 \text{ m}^2/\text{g}$  未満では、補強効果が小さく、ゴム強度が低下する傾向がある。また、シリカの  $N_2SA$  は、 $400 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、好ましくは  $360 \text{ m}^2/\text{g}$  以下、より好ましくは  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  以下である。 $400 \text{ m}^2/\text{g}$  を超えると、シリカが分散しに

くくなり、低燃費性や加工性が悪化する傾向がある。

なお、シリカの  $N_2SA$  は、ASTM D3037-93 に準じて BET 法で測定される値である。

- [0151] シリカの含有量は、ゴム成分 100 質量部に対して、10 質量部以上、好ましくは 30 質量部以上、より好ましくは 45 質量部以上である。10 質量部未満であると、シリカを配合した効果が十分に得られず、ゴム強度が低下する傾向がある。また、シリカの含有量は、150 質量部以下、好ましくは 100 質量部以下である。150 質量部を超えると、加工性が悪化する傾向がある。
- [0152] シリカは 1 種を単独で用いてもよいが、2 種以上を組み合わせる用いることが好ましく、 $N_2SA$  が  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、 $120 \text{ m}^2/\text{g}$  未満のシリカ (1) と、 $N_2SA$  が  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  以上のシリカ (2) とを併用することがより好ましい。重合体 (A) 及び (B) とともにシリカ (1) 及び (2) を配合することで、シリカ (1) 及び (2) が良好に分散し、各性能の改善効果を相乗的に高めることができる。
- [0153] シリカ (1) 及び (2) は、 $N_2SA$  が (シリカ (2) の  $N_2SA$ ) / (シリカ (1) の  $N_2SA$ )  $\geq 1.4$  の関係を満たすことが好ましく、(シリカ (2) の  $N_2SA$ ) / (シリカ (1) の  $N_2SA$ )  $\geq 2.0$  の関係を満たすことがより好ましい。1.4 未満であると、シリカ (1) 及び (2) の粒子径の差が小さく、2 種類のシリカをブレンドすることによる分散向上効果が十分に得られない傾向がある。
- [0154] シリカ (1) の  $N_2SA$  は、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、好ましくは  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である。 $50 \text{ m}^2/\text{g}$  未満であると、十分な補強性が得られず、ゴム強度、操縦安定性が悪化するおそれがある。また、シリカ (1) の  $N_2SA$  は、 $120 \text{ m}^2/\text{g}$  未満、好ましくは  $115 \text{ m}^2/\text{g}$  以下である。 $120 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であると、シリカ (1) 及び (2) の併用による効果が十分に得られないおそれがある。
- [0155] シリカ (2) の  $N_2SA$  は、 $120 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、好ましくは  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  以

上である。120 m<sup>2</sup>/g未満であると、シリカ(1)及び(2)の併用による効果が十分に得られないおそれがある。また、シリカ(2)のN<sub>2</sub>SAは、好ましくは250 m<sup>2</sup>/g以下、より好ましくは220 m<sup>2</sup>/g以下である。250 m<sup>2</sup>/gを超えると、低燃費性や加工性が悪化する傾向がある。

[0156] シリカ(1)及び(2)は、含有量が下記式を満たすことが好ましい。

$$(\text{シリカ(1)の含有量}) \times 0.06 \leq (\text{シリカ(2)の含有量}) \leq (\text{シリカ(1)の含有量}) \times 1.5$$

シリカ(2)の含有量がシリカ(1)の含有量の0.06倍未満では、十分なゴム強度が得られない傾向がある。また、シリカ(2)の含有量がシリカ(1)の含有量の1.5倍を超えると、転がり抵抗が増大する傾向がある。なお、シリカ(2)の含有量は、シリカ(1)の含有量の0.3倍以上がより好ましく、0.5倍以上がさらに好ましい。また、シリカ(2)の含有量は、シリカ(1)の含有量の7倍以下がより好ましく、4倍以下がさらに好ましい。

[0157] シリカ(1)の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上である。5質量部未満では、低燃費性を十分に改善できないおそれがある。また、シリカ(1)の含有量は、好ましくは90質量部以下、より好ましくは70質量部以下である。90質量部を超えると、低燃費性は良好であるが、ゴム強度が低下する傾向がある。

[0158] シリカ(2)の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上である。5質量部未満では、十分な操縦安定性が得られないおそれがある。また、シリカ(2)の含有量は、好ましくは90質量部以下、より好ましくは70質量部以下である。90質量部を超えると、操縦安定性は良好であるが、加工性が悪化する傾向がある。

[0159] シリカ(1)及び(2)の合計含有量は、ゴム成分100質量部に対して、10質量部以上、好ましくは30質量部以上、より好ましくは45質量部以

上である。10質量部未満であると、シリカ(1)及び(2)を配合した効果が十分に得られず、ゴム強度が低下する傾向がある。また、シリカ(1)及び(2)の合計含有量は、150質量部以下、好ましくは100質量部以下である。150質量部を超えると、加工性が悪化する傾向がある。

[0160] シリカはシランカップリング剤と併用してもよい。シランカップリング剤としては、例えば、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどがあげられる。中でも、補強性改善効果などの点から、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド及び3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィドが好ましい。これらのシランカップリング剤は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

- [0161] シランカップリング剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上である。1質量部未満では、未加硫ゴム組成物の粘度が高く、加工性が悪化する傾向がある。また、シランカップリング剤の含有量は、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下である。20質量部を超えると、コストの増加に見合った効果が得られない傾向がある。
- [0162] 添加剤としては、公知のものを用いることができ、硫黄などの加硫剤；チアゾール系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、スルフェンアミド系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤などの加硫促進剤；ステアリン酸、酸化亜鉛などの加硫活性化剤；有機過酸化物；カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、アルミナ、クレー、水酸化アルミニウム、マイカなどの充填剤；伸展油、滑剤などの加工助剤；老化防止剤を例示することができる。
- [0163] 上記カーボンブラックとしては、SAF、ISAF、HAF、MAF、FEF、SRF、GPF、APF、FF、CF、SCF及びECFのようなファーネスブラック（ファーネスカーボンブラック）；アセチレンブラック（アセチレンカーボンブラック）；FT及びMTのようなサーマルブラック（サーマルカーボンブラック）；EPC、MPC及びCCのようなチャンネルブラック（チャンネルカーボンブラック）；グラファイトなどをあげることができる。これらは1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。
- [0164] カーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは6質量部以上、さらに好ましくは10質量部以上である。1質量部未満では、十分な補強性が得られないおそれがある。カーボンブラックの含有量は、好ましくは60質量部以下、より好ましくは30質量部以下、さらに好ましくは20質量部以下である。60質量部を超えると、低燃費性が悪化する傾向がある。
- [0165] カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ $N_2SA$ ）は、通常、5～200 $m^2/g$ であり、下限は50 $m^2/g$ 、上限は150 $m^2/g$ であることが好ましい。また、カーボンブラックのジブチルフタレート（DBP）吸収量は、通

常、5 ~ 300 ml / 100 g であり、下限は80 ml / 100 g、上限は180 ml / 100 g であることが好ましい。カーボンブラックのN<sub>2</sub>S A や DBP 吸収量が上記範囲の下限未満では、補強効果が小さくゴム強度が低下する傾向があり、上記範囲の上限を超えると、分散性が悪く、ヒステリシロスが増大し低燃費性が低下する傾向がある。該窒素吸着比表面積は、ASTM D4820—93 に従って測定され、該DBP 吸収量は、ASTM D2414—93 に従って測定される。市販品としては、東海カーボン(株) 製商品名シースト6、シースト7HM、シーストKH、EVONIK-DEGUSSA 社製商品名CK3、Special Black 4A などを用いることができる。

[0166] 上記伸展油としては、アロマチック系鉱物油(粘度比重恒数(V.G.C. 値)0.900~1.049)、ナフテン系鉱物油(V.G.C. 値0.850~0.899)、パラフィン系鉱物油(V.G.C. 値0.790~0.849)などをあげることができる。伸展油の多環芳香族含有量は、好ましくは3質量%未満であり、より好ましくは1質量%未満である。該多環芳香族含有量は、英国石油学会346/92法に従って測定される。また、伸展油の芳香族化合物含有量(CA)は、好ましくは20質量%以上である。これらの伸展油は、2種以上組み合わせられて用いられてもよい。中でも、アロマチック系鉱物油(アロマオイル)、パラフィン系鉱物油(ミネラルオイル)が好ましく、アロマオイル及びミネラルオイルの併用がより好ましい。本発明の効果が良好に得られるという点から、進展油(オイル)の含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上であり、好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下である。

[0167] 上記加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジサルファイド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドなどのチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系加硫促進剤；N-

シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-t-プチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルダアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジンなどのグアニジン系加硫促進剤をあげることができ、その使用量は、ゴム成分100質量部に対して0.1~5質量部が好ましく、より好ましくは0.2~3質量部である。

[0168] 上記共重合体(A)及び(B)に、他のゴム成分や添加剤などを配合してゴム組成物を製造する方法としては、公知の方法、例えば、各成分をロールやバンバリーのような公知の混合機で混練する方法を用いることができる。

[0169] 混練条件としては、加硫剤及び加硫促進剤以外の添加剤を配合する場合、混練温度は、通常50~200℃であり、好ましくは80~190℃であり、混練時間は、通常30秒~30分であり、好ましくは1分~30分である。

[0170] 加硫剤、加硫促進剤を配合する場合、混練温度は、通常100℃以下であり、好ましくは室温~80℃である。また、加硫剤、加硫促進剤を配合した組成物は、通常、プレス加硫などの加硫処理を行って用いられる。加硫温度としては、通常120~200℃、好ましくは140~180℃である。

[0171] 本発明のゴム組成物のtan $\delta$ ピーク温度は、好ましくは-20℃以上である。-20℃未満であると、十分なウエットグリップ性能を確保できない場合がある。また、本発明のゴム組成物のtan $\delta$ ピーク温度は、好ましくは-5℃以下、より好ましくは-8℃以下である。-5℃を超えると、温度依存性が高くなり、幅広い温度領域で十分なウエットグリップ性能を発揮できなくなる傾向がある。

なお、tan $\delta$ ピーク温度は、実施例に記載の測定方法により得られる値である。

[0172] 本発明のゴム組成物は、良好な低燃費性ととともに、幅広い温度領域で優れた

ウエットグリップ性能を発揮することができる。

[0173] 本発明のゴム組成物は、タイヤの各部材に用いることができ、特にトレッドに好適に用いることができる。

[0174] 本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて各種添加剤を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤのトレッドなどの形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧して、本発明の空気入りタイヤを製造できる。

[0175] 本発明の空気入りタイヤは、乗用車用タイヤとして好適に用いることができる。

### 実施例

[0176] 実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

[0177] 以下、合成、重合時に用いた各種薬品について、まとめて説明する。なお、薬品は必要に応じて定法に従い精製を行った。

THF : 関東化学 (株) 製無水テトラヒドロフラン

水素化ナトリウム : 関東化学 (株) 製

ジエチルアミン : 関東化学 (株) 製

メチルビニルジクロロシラン : 信越化学工業 (株) 製

無水ヘキサン : 関東化学 (株) 製

スチレン : 関東化学 (株) 製

ブタジエン : 東京化成工業 (株) 製の 1, 3-ブタジエン

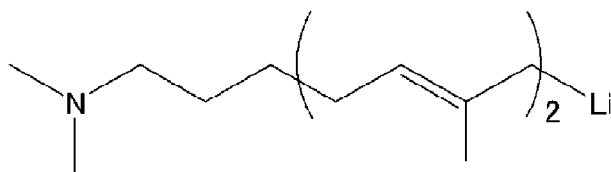
TMEDA : 関東化学 (株) 製のテトラメチルエチレンジアミン

開始剤 (1) : 関東化学 (株) 製の 1. 6 M n-ブチルリチウムヘキサン溶液

開始剤 (2) : FMC社製の A I-200CE2 (3-(N, N-ジメチルアミノ)-1-プロピルリチウムにイソプレン由来の構造単位が 2 単位結合

した化合物 (下記式で表される化合物) (0.9 M)

[化15]



2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール :大内新興化学工業 (株) 製  
ノクラック200

ビス (ジメチルアミノ) メチルビニルシラン :信越化学工業 (株) 製

N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド :東京化成工業 (株) 製

3-ジェチルアミノプロピル トリエトキシシラン :アツマックス (株) 製

1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン :東京化成工業 (株) 製

トリス [3-(トリメトキシシリル) プロピル] イソシアヌレート :信越化学工業 (株) 製

N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール :東京化成工業 (株) 製

[0178] < 変性剤 (1) (主鎖変性剤) の作製 >

窒素雰囲気下、100 mL メスフラスコにビス (ジメチルアミノ) メチルビニルシランを 15.8 g 入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 100 mL にして作成した。

[0179] < 変性剤 (2) (末端変性剤) の作製 >

窒素雰囲気下、100 mL メスフラスコに N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを 15.6 g 入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 100 mL にして作成した。

[0180] < 変性剤 (3) (主鎖変性剤) の作製 >

十分に窒素置換した 2 L 三口フラスコに THF 1000 mL、水素化ナトリウム 13 g を加え、氷水バス上で攪拌しながらジェチルアミン 36.5 g をゆっくり滴下した。30 分攪拌後、メチルビニルジクロロシラン 36 g を 30 分かけて滴下し、2 時間攪拌させた。得られた溶液を濃縮し、ろ過後、減圧蒸留精製を行い、ビス (ジェチルアミノ) メチルビニルシランを合成し

た。得られたビス (ジェチルアミノ) メチルビニルシラン 2 1. 4 g を窒素雰囲気下で 100 ml メスフラスコに入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 100 ml にした。

[01 81] < 変性剤 (4) (末端変性剤) の作製 >

窒素雰囲気下、100 ml メスフラスコに 3-ジェチルアミノプロピルトリエトキシシランを 27. 7 g 入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 100 ml にして作製した。

[01 82] < 変性剤 (5) (末端変性剤) の作製 >

窒素雰囲気下、100 ml メスフラスコに 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン を 11. 4 g 入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 100 ml にして作製した。

[01 83] < 変性剤 (6) (末端変性剤) の作製 >

窒素雰囲気下、100 ml メスフラスコに トリス [3-(トリメトキシシリル) プロピル] イソシアヌレート を 30. 7 g 入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 200 ml にして作製した。

[01 84] < 変性剤 (7) (末端変性剤) の作製 >

窒素雰囲気下、100 ml メスフラスコに N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール を 11. 9 g 入れ、さらに無水ヘキサンを加え全量を 200 ml にして作製した。

[01 85] < 共重合体の分析 >

下記により得られた共重合体 (芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体) の分析は以下の方法で行った。

[01 86] < 重量平均分子量  $M_w$  及び数平均分子量  $M_n$  の測定 >

共重合体の重量平均分子量  $M_w$  及び数平均分子量  $M_n$  は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) (東ソー (株) 製 GPC-8000 シリーズ、検出器 : 示差屈折計、カラム : 東ソー (株) 製の TSK GEL SUPERMULTIPORE HZ-M) による測定値を基に標準ポリスチレン換算値として求めた。測定結果から、分子量分布  $M_w/M_n$  を算出した。

[0187] < 共重合体の構造同定 >

共重合体の構造同定（スチレン含有量、ビニル結合量の測定）は、日本電子（株）製 J N M — E C A シリーズの装置を用いて行った。測定は、重合体 0 . 1 g を 1 5 m l のトルエンに溶解させ、3 0 m l のメタノール中にゆつくり注ぎ込んで再沈殿させたものを、減圧乾燥後に測定した。

[0188] < 共重合体（1）の合成 >

十分に窒素置換した 3 0 L 耐圧容器に n —ヘキサンを 1 8 L、スチレンを 5 5 0 g、ブタジエンを 1 4 5 0 g、T M E D A を 1 0 m m o l 加え、4 0 °C に昇温した。次に、開始剤（1）を 3 4 m L 加えた後、5 0 °C に昇温させ 3 時間攪拌した。次に、変性剤（4）を 4 0 m L 追加し 3 0 分間攪拌を行った。反応溶液にメタノール 1 5 m L 及び 2 , 6 - t e r t - プチル—p—クレゾール 0 . 1 g を添加後、スチームストリッピング処理によって重合体溶液から凝集体を回収し、得られた凝集体を 2 4 時間減圧乾燥させ、共重合体（1）を得た。

なお、投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物（変性剤（4））は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 m o l あたり、1 . 1 8 m o l であった。

[0189] < 共重合体（2）の合成 >

スチレンの量を 3 0 0 g に、ブタジエンの量を 1 7 0 0 g に変えた以外は、共重合体（1）の合成と同じ処方により、共重合体（2）を得た。

なお、投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物（変性剤（4））は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 m o l あたり、1 . 1 8 m o l であった。

[0190] < 共重合体（3）の合成 >

スチレンの量を 8 0 0 g に、ブタジエンの量を 1 2 0 0 g に変えた以外は、共重合体（1）の合成と同じ処方により、共重合体（3）を得た。

なお、投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物（変性剤（4））は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 m o l あたり、1

. 18 molであった。

[0191] < 共重合体 (4) の合成 >

十分に窒素置換した30 L耐圧容器にn-ヘキサンを18 L、スチレンを300 g、ブタジエンを1450 g、THFを40 mmol加え、70℃に昇温した。次に、開始剤(1)を34 mL加えた後、50℃に昇温させ3時間攪拌した。次に、変性剤(4)を40 mL追加し30分間攪拌を行った。反応溶液にメタノール15 mL及び2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.1 gを添加後、スチームストリッピング処理によって重合体溶液から凝集体を回収し、得られた凝集体を24時間減圧乾燥させ、共重合体(4)を得た。

なお、投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(4))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1 molあたり、1.18 molであった。

[0192] < 共重合体 (5) の合成 >

十分に窒素置換した30 L耐圧容器にn-ヘキサンを18 L、スチレンを300 g、ブタジエンを1450 g、THFを40 mmol加え、30℃に昇温した。次に、開始剤(1)を34 mL加えた後、50℃に昇温させ3時間攪拌した。次に、変性剤(4)を40 mL追加し30分間攪拌を行った。反応溶液にメタノール15 mL及び2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.1 gを添加後、スチームストリッピング処理によって重合体溶液から凝集体を回収し、得られた凝集体を24時間減圧乾燥させ、共重合体(5)を得た。

なお、投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物(変性剤(4))は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属1 molあたり、1.18 molであった。

[0193] < 共重合体 (6) の合成 >

スチレンの量を420 gに、ブタジエンの量を1580 gに変えた以外は、共重合体(1)の合成と同じ処方により、共重合体(6)を得た。

なお、投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物（変性剤（4））は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

[01 94] < 共重合体（7）の合成 >

十分に窒素置換した 30 L 耐圧容器に n-ヘキサンを 18 L、スチレンを 300 g、ブタジエンを 1700 g、変性剤（1）を 40 mL、TMEDA を 10 mmol 加え、40℃に昇温した。次に、開始剤（2）を 34 mL 加えた後、50℃に昇温させ 3 時間攪拌した。次に、変性剤（2）を 20 mL 追加し 30 分間攪拌を行った。反応溶液にメタノール 15 mL 及び 2,6-tert-ブチル-p-クレゾール 0.1 g を添加後、スチームストリッピング処理によって重合体溶液から凝集体を回収し、得られた凝集体を 24 時間減圧乾燥させ、共重合体（7）を得た。

なお、投入したケイ素含有ビニル化合物（変性剤（1））は、単量体成分 100 g あたり 0.32 g であった。投入した重合開始剤（開始剤（2））は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物（変性剤（2））は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

[01 95] < 共重合体（8）の合成 >

変性剤（1）を変性剤（3）に変えた以外は、共重合体（7）の合成と同じ処方により、共重合体（8）を得た。

なお、投入したケイ素含有ビニル化合物（変性剤（3））は、単量体成分 100 g あたり 0.43 g であった。投入した重合開始剤（開始剤（2））は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物（変性剤（2））は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

[01 96] < 共重合体（9）の合成 >

変性剤（2）を変性剤（4）に変えた以外は、共重合体（7）の合成と同じ処方により、共重合体（9）を得た。

なお、投入したケイ素含有ビニル化合物（変性剤（1））は、単量体成分 100g あたり 0.32g であった。投入した重合開始剤（開始剤（2））は、単量体成分 100g あたり 0.85mmol であった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物（変性剤（4））は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1mol あたり、1.18mol であった。

[0197] < 共重合体（10）の合成 >

変性剤（2）を変性剤（4）に変えた以外は、共重合体（8）の合成と同じ処方により、共重合体（10）を得た。

なお、投入したケイ素含有ビニル化合物（変性剤（3））は、単量体成分 100g あたり 0.43g であった。投入した重合開始剤（開始剤（2））は、単量体成分 100g あたり 0.85mmol であった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物（変性剤（4））は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1mol あたり、1.18mol であった。

[0198] < 共重合体（11）の合成 >

スチレンの量を 420g に、ブタジエンの量を 1580g に変えた以外は、共重合体（7）の合成と同じ処方により、共重合体（11）を得た。

なお、投入したケイ素含有ビニル化合物（変性剤（1））は、単量体成分 100g あたり 0.32g であった。投入した重合開始剤（開始剤（2））は、単量体成分 100g あたり 0.85mmol であった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物（変性剤（2））は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1mol あたり、1.18mol であった。

[0199] < 共重合体（12）の合成 >

スチレンの量を 420g に、ブタジエンの量を 1580g に変えた以外は、共重合体（9）の合成と同じ処方により、共重合体（12）を得た。

なお、投入したケイ素含有ビニル化合物（変性剤（1））は、単量体成分 100g あたり 0.32g であった。投入した重合開始剤（開始剤（2））は、単量体成分 100g あたり 0.85mmol であった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物（変性剤（4））は、投入した重合

開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

[0200] < 共重合体 (13) の合成 >

変性剤 (2) を変性剤 (5) に変えた以外は、共重合体 (7) の合成と同じ処方により、共重合体 (13) を得た。

なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 (変性剤 (1)) は、単量体成分 100 g あたり 0.32 g であった。投入した重合開始剤 (開始剤 (2)) は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物 (変性剤 (5)) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

[0201] < 共重合体 (14) の合成 >

変性剤 (2) を変性剤 (5) に変えた以外は、共重合体 (8) の合成と同じ処方により、共重合体 (14) を得た。

なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 (変性剤 (3)) は、単量体成分 100 g あたり 0.43 g であった。投入した重合開始剤 (開始剤 (2)) は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物 (変性剤 (5)) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

[0202] < 共重合体 (15) の合成 >

変性剤 (2) を変性剤 (6) に変えた以外は、共重合体 (7) の合成と同じ処方により、共重合体 (15) を得た。

なお、投入したケイ素含有ビニル化合物 (変性剤 (1)) は、単量体成分 100 g あたり 0.32 g であった。投入した重合開始剤 (開始剤 (2)) は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物 (変性剤 (6)) は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

[0203] < 共重合体 (16) の合成 >

変性剤 (2) を変性剤 (6) に変えた以外は、共重合体 (8) の合成と同じ処方により、共重合体 (16) を得た。

なお、投入したケイ素含有ビニル化合物（変性剤（3））は、単量体成分 100 g あたり 0.43 g であった。投入した重合開始剤（開始剤（2））は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物（変性剤（6））は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

[0204] < 共重合体（17）の合成 >

変性剤（2）を変性剤（7）に変えた以外は、共重合体（7）の合成と同じ処方により、共重合体（17）を得た。

なお、投入したケイ素含有ビニル化合物（変性剤（1））は、単量体成分 100 g あたり 0.32 g であった。投入した重合開始剤（開始剤（2））は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物（変性剤（7））は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

[0205] < 共重合体（18）の合成 >

変性剤（2）を変性剤（7）に変えた以外は、共重合体（8）の合成と同じ処方により、共重合体（18）を得た。

なお、投入したケイ素含有ビニル化合物（変性剤（3））は、単量体成分 100 g あたり 0.43 g であった。投入した重合開始剤（開始剤（2））は、単量体成分 100 g あたり 0.85 mmol であった。投入した窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物（変性剤（7））は、投入した重合開始剤に由来するアルカリ金属 1 mol あたり、1.18 mol であった。

[0206] 共重合体（1）～（18）の単量体成分などについて、表 1 にまとめた。

[0207]

[表1]

共重合体	開始剤	単量体成分	末端変性剤	スチレン含有量 (質量%)	ビニル結含量 (mol%)	分子量分布 Mw/Mn	分子量 Mw(万)
共重合体(1)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン	変性剤(4)	28	56	1.14	27.1
共重合体(2)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン	変性剤(4)	14	56	1.13	25.6
共重合体(3)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン	変性剤(4)	40	58	1.15	27.8
共重合体(4)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン	変性剤(4)	14	23	1.19	25.1
共重合体(5)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン	変性剤(4)	14	41	1.18	26.2
共重合体(6)	開始剤(1)	スチレン、1,3-ブタジエン	変性剤(4)	21	56	1.14	27.1
共重合体(7)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(2)	14	56	1.13	24.8
共重合体(8)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(2)	14	56	1.18	26.0
共重合体(9)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(4)	14	56	1.19	27.2
共重合体(10)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(4)	14	56	1.20	25.8
共重合体(11)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(2)	21	56	1.13	26.7
共重合体(12)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(4)	21	56	1.19	27.2
共重合体(13)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(5)	14	56	1.18	26.7
共重合体(14)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(5)	14	56	1.19	27.4
共重合体(15)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(6)	14	56	1.19	27.5
共重合体(16)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(6)	14	56	1.22	28.0
共重合体(17)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(1)	変性剤(7)	14	56	1.21	27.3
共重合体(18)	開始剤(2)	スチレン、1,3-ブタジエン、変性剤(3)	変性剤(7)	14	56	1.20	28.1

[0208] 以下に、実施例及び比較例で用いた各種薬品について説明する。

共重合体 (1) ~ (18) : 上記方法で合成

天然ゴム : TSR20

シリカ1 : ローディア社製のZEOSIL 1085GR (窒素吸着比表面積 :  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ )

シリカ2 : ローディア社製のZEOSIL 115GR (窒素吸着比表面積 :  $110 \text{ m}^2/\text{g}$ )

シリカ3 : ローディア社製のZEOSIL 1165MP (窒素吸着比表面積 :  $160 \text{ m}^2/\text{g}$ )

シリカ4 : ローディア社製のZEOSIL 1205MP (窒素吸着比表面積 :  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ )

シランカップリング剤 : EVONIK-DEGUSSA社製のSi69 (ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド)

カーボンブラック : 三菱化学(株)製のダイアブラックN339 ( $\text{N}_2\text{SA} : 96 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸収量 :  $124 \text{ ml}/100 \text{ g}$ )

アロマオイル : JX日鉱日石エネルギー(株)製のX-140

ミネラルオイル : 出光興産(株)製のPS-32 (パラフィン系プロセスオイル)

老化防止剤 : 住友化学(株)製のアンチゲン3C

ステアリン酸 : 日油(株)製のビーズステアリン酸つばき

酸化亜鉛 : 三井金属鉱業(株)製の亜鉛華1号

ワックス : 大内新興化学工業(株)製のサンノックN

硫黄 : 鶴見化学工業(株)製の粉末硫黄

加硫促進剤1 : 住友化学(株)製のソクシノールCZ

加硫促進剤2 : 住友化学(株)製のソクシノールD

[0209] (実施例及び比較例)

表2~4に示す配合内容に従い、(株)神戸製鋼所製の1.7Lバンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の材料を $150^\circ\text{C}$ の条件下で5

分間混練りし、混練り物を得た。次に、得られた混練り物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、オープンロールを用いて、80℃の条件下で5分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を170℃で20分間、0.5mm厚の金型でプレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

また、得られた未加硫ゴム組成物をトレッドの形状に成形し、タイヤ成型機上で他のタイヤ部材とともに貼り合わせて未加硫タイヤを形成し、170℃で12分間加硫し、試験用タイヤ（サイズ：195/65R15）を製造した。

[021 0] < 評価項目及び試験方法 >

<  $\tan \delta$  ピーク温度 >

(株)上島製作所製スペクトロメーターを用いて、動的歪振幅1%、周波数10Hz、昇温速度2℃/分、測定温度-80℃~80℃の温度域で加硫ゴム組成物の $\tan \delta$ を測定し、 $\tan \delta$ がピークとなる温度を $\tan \delta$ ピーク温度とした。

[021 1] < 混練加工性指数 >

JIS K 6300-1:2001 未加硫ゴム—物理特性—第1部：ムーニー粘度計による粘度及びスコーチタイムの求め方」に準じて、ムーニー粘度試験機を用いて、1分間の予熱によって熱せられた130℃の温度条件にて、小ローターを回転させ、4分間経過した時点での上記未加硫ゴム組成物のムーニー粘度 ( $ML_{1+4}/130^\circ\text{C}$ ) を測定した。結果は指数で表し、数値が大きいほどムーニー粘度が低く、混練加工性が良好である。指数は次の式で求めた。

$$(\text{混練加工性指数}) = (\text{比較例1のムーニー粘度}) / (\text{各配合のムーニー粘度}) \times 100$$

[021 2] < 低発熱性指数 >

(株)上島製作所製スペクトロメーターを用いて、動的歪振幅1%、周波数10Hz、温度50℃で加硫ゴム組成物の $\tan \delta$ を測定した。 $\tan \delta$ の逆数の値について比較例1を100として指数表示した。数値が大きいほど

転がり抵抗が小さく（発熱しにくく）、低燃費性に優れることを示している。

[02 13] < ゴム強度指数 >

J I S K 6 2 5 1 : 2 0 1 0 に準じて引張試験を行い、破断伸びを測定した。測定結果を、比較例 1 を 1 0 0 とした指数で示した。指数が大きい程、ゴム強度（破壊強度）が大きいことを示している。

$$(\text{ゴム強度指数}) = (\text{各配合の破断伸び}) / (\text{比較例 1 の破断伸び}) \times 100$$

[02 14] < ウエットグリップ性能指数 >

各試験用タイヤを車両（国産「「200000」）の全輪に装着して、湿潤アスファルト路面にて初速度 100 km/h からの制動距離を求めた。結果は指数で表し、数値が大きいほどウエットスキッド性能（ウエットグリップ性能）が良好である。指数は次の式で求めた。

$$(\text{ウエットグリップ性能指数}) = (\text{比較例 1 の制動距離}) / (\text{各配合の制動距離}) \times 100$$

[02 15] < ウエットグリップ温度依存性指数 >

各試験用タイヤを車両（国産「「200000」）の全輪に装着して、路面温度 25℃ の湿潤アスファルト路面にて初速度 100 km/h からの制動距離を求めた（制動距離 A）。同じようにして路面温度 15℃ の湿潤アスファルト路面にて初速度 100 km/h からの制動距離を求め（制動距離 B）、制動距離 A と制動距離 B の比をウエットグリップ温度依存性指数とした。数値が大きいほどウエットグリップ性能の温度依存性が小さく、良好である。

$$(\text{ウエットグリップ温度依存性指数}) = \{ (\text{比較例 1 の制動距離 B}) / (\text{比較例 1 の制動距離 A}) \} / \{ (\text{各配合の制動距離 B}) / (\text{各配合の制動距離 A}) \} \times 100$$

[02 16] < 操縦安定性 >

各試験用タイヤを国産 F F 2 0 0 0 c c の全輪に装着し、テストコース（ドライ路面）でドライバーの官能評価により、操縦安定性を評価した。評価は

10点満点とし、比較例1を6点として相対評価をした。評点が大きいほど  
操縦安定性に優れている。

[0217]



[021 8] [表 3]

	スチレン量 (質量%)	ビニル量 (mol%)	比較例		実施例					
			1	5	12	13	14	15	16	
配合 (質量部)	共重合体(1)	28	56	—	—	30	30	30	30	30
	共重合体(2)	14	56	—	—	50	50	50	50	50
	共重合体(3)	40	58	—	—	—	—	—	—	—
	共重合体(4)	14	23	—	—	—	—	—	—	—
	共重合体(5)	14	41	—	—	—	—	—	—	—
	共重合体(6)	21	56	80	80	—	—	—	—	—
	共重合体(7)	14	56	—	—	—	—	—	—	—
	共重合体(8)	14	56	—	—	—	—	—	—	—
	共重合体(9)	14	56	—	—	—	—	—	—	—
	共重合体(10)	14	56	—	—	—	—	—	—	—
	共重合体(11)	21	56	—	—	—	—	—	—	—
	共重合体(12)	21	56	—	—	—	—	—	—	—
天然ゴム			20	20	20	20	20	20	20	
シリカ1(N <sub>2</sub> SA:80m <sup>2</sup> /g)			—	—	—	—	—	—	25	
シリカ2(N <sub>2</sub> SA:110m <sup>2</sup> /g)			—	50	50	30	5	50	—	
シリカ3(N <sub>2</sub> SA:160m <sup>2</sup> /g)			75	25	25	40	70	—	25	
シリカ4(N <sub>2</sub> SA:200m <sup>2</sup> /g)			—	—	—	—	—	—	50	
シランカップリング剤			6	6	6	6	6	6	6	
カーボンブラック			15	15	15	15	15	15	15	
アロマオイル			25	25	25	25	25	25	25	
ミネラルオイル			—	—	—	—	—	—	—	
老化防止剤			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ステアリン酸			2	2	2	2	2	2	2	
酸化亜鉛			2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
ワックス			1	1	1	1	1	1	1	
硫黄			2	2	2	2	2	2	2	
加硫促進剤1			1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
加硫促進剤2			1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
評価	tan δピーク温度		-19	-16	-18	-18	-19	-18	-16	
	混練加工性指数		100	110	125	118	108	128	85	
	低発熱性指数		100	105	122	120	110	129	95	
	ゴム強度指数		100	93	98	108	106	95	124	
	ウェットグリップ性能指数		100	103	108	114	107	104	102	
	ウェットグリップ温度依存性指数		100	100	112	115	111	110	116	
	操縦安定性		6	6	6	6.5	6	6.25	6.5	

[021 9]

[表4]

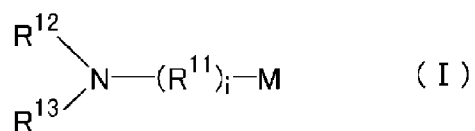
	スチレン量 (質量%)	ビニル量 (mol%)	比較例	実施例							
				1	17	18	19	20	21	22	
配合 (質量部)	共重合体(1)	28	56	—	30	30	30	30	30	30	30
	共重合体(6)	21	56	80	—	—	—	—	—	—	—
	共重合体(13)	14	56	—	50	—	—	—	—	—	—
	共重合体(14)	14	56	—	—	50	—	—	—	—	—
	共重合体(15)	14	56	—	—	—	50	—	—	—	—
	共重合体(16)	14	56	—	—	—	—	50	—	—	—
	共重合体(17)	14	56	—	—	—	—	—	50	—	—
	共重合体(18)	14	56	—	—	—	—	—	—	—	50
	天然ゴム				20	20	20	20	20	20	20
	シリカ1(N <sub>2</sub> SA:80m <sup>2</sup> /g)				—	—	—	—	—	—	—
	シリカ2(N <sub>2</sub> SA:110m <sup>2</sup> /g)				—	—	—	—	—	—	—
	シリカ3(N <sub>2</sub> SA:160m <sup>2</sup> /g)				75	75	75	75	75	75	75
	シリカ4(N <sub>2</sub> SA:200m <sup>2</sup> /g)				—	—	—	—	—	—	—
	シランカップリング剤				6	6	6	6	6	6	6
	カーボンブラック				15	15	15	15	15	15	15
	アロマオイル				25	25	25	25	25	25	25
	ミネラルオイル				—	—	—	—	—	—	—
	老化防止剤				1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸				2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛				2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ワックス				1	1	1	1	1	1	1	
硫黄				2	2	2	2	2	2	2	
加硫促進剤1				1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
加硫促進剤2				1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
評価	tan δピーク温度			-19	-18	-19	-18	-18	-17	-18	
	混練加工性指数			100	106	103	106	103	109	106	
	低発熱性指数			100	101	104	100	102	105	109	
	ゴム強度指数			100	120	116	117	114	118	112	
	ウェットグリップ性能指数			100	110	113	112	115	102	105	
	ウェットグリップ温度依存性指数			100	108	108	106	107	107	109	
	操縦安定性			6	6	6	6	6	6	6	

[0220] 表2～4に示すように、共重合体(A)及び(B)を併用した実施例は、共重合体(B)を単独で併用した比較例1と比較して、良好な低燃費性を確保しながら、ウェットグリップ性能とその温度依存性が改善され、さらに、加工性、ゴム強度、操縦安定性も良好であった。

## 請求の範囲

- [請求項1] ゴム成分100質量 $\rho_0$ 中、  
 芳香族ビニル化合物の含有量が5質量%以上15質量%未満で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が10~70mol%の芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(A)の含有量が5~55質量%、  
 芳香族ビニル化合物の含有量が15質量%以上30質量%未満で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が10~70mol%の芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(B)の含有量が5~75質量%であり、  
 前記ゴム成分100質量部に対して、窒素吸着比表面積が40~400 $m^2/g$ のシリカの含有量が10~150質量部であるゴム組成物。
- [請求項2] 前記ゴム成分100質量%中、  
 芳香族ビニル化合物の含有量が30質量%以上45質量%未満で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が10~70mol%の芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(C)の含有量が5~50質量 $\rho_0$ である請求項1記載のゴム組成物。
- [請求項3] 前記芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物重合体(A)、(B)及び(C)の少なくとも1つが、下記式(I)で表される重合開始剤を用いて共役ジエン化合物及びケイ素含有ビニル化合物を含む単量体成分を重合させて得られる共重合体の活性末端に、窒素原子及び/又はケイ素原子を含有する化合物を反応させて得られるものである請求項2記載のゴム組成物。

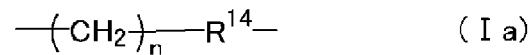
[化1]



(式 (I) 中、 $i$  は 0 又は 1 であり、 $R^{11}$  は炭素原子数 1 ~ 100 のヒドロカルビレン基を表し、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、置換基を有してもよいヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すが、あるいは、 $R^{12}$  と  $R^{13}$  とが結合して、ケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群から選択される少なくとも 1 種の原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、 $M$  はアルカリ金属原子を表す)

[請求項 4] 前記式 (I) の  $R^{11}$  が下記式 (I a) で表される基である請求項 3 記載のゴム組成物。

[化 2]

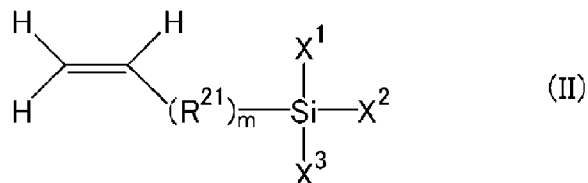


(式 (I a) 中、 $R^{14}$  は共役ジエン化合物由来の構造単位及び／又は芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなるヒドロカルビレン基を表し、 $n$  は 1 ~ 10 の整数を表す)

[請求項 5] 前記式 (I a) の  $R^{14}$  がイソプレン由来の構造単位 1 ~ 10 単位からなるヒドロカルビレン基である請求項 4 記載のゴム組成物。

[請求項 6] 前記ケイ素含有ビニル化合物が、下記式 (I I) で表される化合物である請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載のゴム組成物。

[化 3]



(式 (I I) 中、 $m$  は 0 又は 1 であり、 $R^{21}$  はヒドロカルビレン基を表し、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  は置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、又は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す)

[請求項 7] 前記シリカが、窒素吸着比表面積が  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、 $120 \text{ m}^2/\text{g}$  未満のシリカ (1) と、窒素吸着比表面積が  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の

シリカ (2) とを含む請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項 8] 前記シリカ (1) 及び (2) の窒素吸着比表面積及び含有量が以下の式を満たす請求項 7 記載のゴム組成物。

$$\frac{\text{(シリカ (2) の窒素吸着比表面積)}}{\text{(シリカ (1) の窒素吸着比表面積)}} \geq 1.4$$
$$\text{(シリカ (1) の含有量)} \times 0.06 \leq \text{(シリカ (2) の含有量)} \leq$$
$$\text{(シリカ (1) の含有量)} \times 1.5$$

[請求項 9] 請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤ。

## 補正された請求の範囲

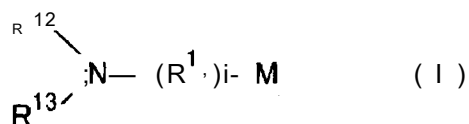
[2013年4月19日(19.04.2013)国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) ゴム成分100質量%中、  
 芳香族ビニル化合物の含有量が5質量%以上15質量%未満で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が10～70mol%の芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(A)の含有量が5～55質量%、  
 芳香族ビニル化合物の含有量が15質量%以上30質量%未満で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が10～70mol%の芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(B)の含有量が5～75質量%  
 芳香族ビニル化合物の含有量が30質量%以上45質量%未満で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が10～70mol%の芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物共重合体(C)の含有量が5～50質量%であり、  
 前記ゴム成分100質量部に対して、窒素吸着比表面積が40～400m<sup>2</sup>/gのシリカの含有量が10～150質量部であるゴム組成物。

[請求項2] (削除)

[請求項3] (補正後) 前記芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物重合体(A)、(B)及び(C)の少なくとも1つが、下記式(1)で表される重合開始剤を用いて共役ジエン化合物及びケイ素含有ビニル化合物を含む単量体成分を重合させて得られる共重合体の活性末端に、窒素原子及びノ又はケイ素原子を含有する化合物を反応させて得られるものである請求項1記載のゴム組成物。

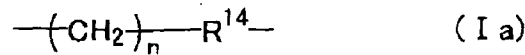
[化1]



(式 (1) 中、 $i$  は 0 又は 1 であり、 $R^{11}$  は炭素原子数 1 ~ 100 のヒドロカルビレン基を表し、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  は、置換基を有してもよいヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 $R^{12}$  と  $R^{13}$  とが結合して、ケイ素原子、窒素原子及び酸素原子からなる原子群から選択される少なくとも 1 種の原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、 $M$  はアルカリ金属原子を表す。)

[請求項4] 前記式 (1) の  $R_i'$  が下記式 (1a) で表される基である請求項 3 記載のゴム組成物。

[化2]

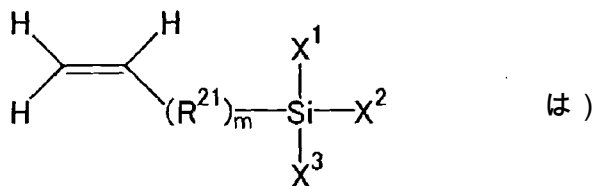


(式 (1a) 中、 $R^{14}$  は共役ジエン化合物由来の構造単位及び/又は芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなるヒドロカルビレン基を表し、 $n$  は 1 ~ 10 の整数を表す。)

[請求項5] 前記式 (1a) の  $R^{14}$  がイソプレン由来の構造単位 1 ~ 10 単位からなるヒドロカルビレン基である請求項 4 記載のゴム組成物。

[請求項6] 前記ケイ素含有ビニル化合物が、下記式 (11) で表される化合物である請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載のゴム組成物。

[化3]



(式 (11) 中、 $m$  は 0 又は 1 であり、 $R^{21}$  はヒドロカルビレン基を表し、 $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  は置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、又は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。)

[請求項7] (補正後) 前記シリカが、窒素吸着比表面積が  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、 $120 \text{ m}^2/\text{g}$  未満のシリカ (1) と、窒素吸着比表面積が  $120 \text{ m}^2$

/ g 以上のシリカ (2) とを含む請求項 1 及び 3 ~ 6 のいずれかに記載のゴム組成物。

[請求項 8] 前記シリカ (1) 及び (2) の窒素吸着比表面積及び含有量が以下の式を満たす請求項 7 記載のゴム組成物。

$$\frac{(\text{シリカ (2) の窒素吸着比表面積})}{(\text{シリカ (1) の窒素吸着比表面積})} \geq 1.4$$

$$\frac{(\text{シリカ (1) の含有量}) \times 0.06}{(\text{シリカ (2) の含有量})} \leq \frac{(\text{シリカ (1) の含有量}) \times 1.5}{(\text{シリカ (2) の含有量})}$$

[請求項 9] (補正後) 請求項 1 及び 3 ~ 8 のいずれかに記載のゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤ。

## 条約第 19 条 (1) に基づく説明書

請求項 1 :旧請求項 2 を根拠に、芳香族ビニル化合物の含有量が 30 質量 % 以上 45 質量 % 未満で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が 10 ~ 70 m o 1 % の芳香族ビニル化合物 - 共役ジエン化合物共重合体 (C) の含有量が 5 ~ 50 質量 %」の文言を追加した。

請求項 2 :削除した。

請求項 3、7、9 :請求項 2 の削除に伴い、従属関係を補正した。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 066210

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C 0 8 L 9 / 0 6 ( 2 0 0 6 . 0 1 ) i , B 6 0 C 1 / 0 0 ( 2 0 0 6 . 0 1 ) i , C 0 8 C 1 9 / 2 2 ( 2 0 0 6 . 0 1 ) i , C 0 8 C 1 9 / 2 5 ( 2 0 0 6 . 0 1 ) i , C 0 8 F 2 3 0 / 0 8 ( 2 0 0 6 . 0 1 ) i , C 0 8 F 2 3 6 / 0 0 ( 2 0 0 6 . 0 1 ) i , C 0 8 K 3 / 3 6 ( 2 0 0 6 . 0 1 ) i , C 0 8 L 1 5 / 0 0 ( 2 0 0 6 . 0 1 ) 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)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6 , B 6 0 C 1 / 0 0 , C 0 8 C 1 9 / 2 2 , C 0 8 C 1 9 / 2 5 , C 0 8 F 2 3 0 / 0 8 , C 0 8 F 2 3 6 / 0 0 - 2 3 6 / 1 8 , C 0 8 K 3 / 3 6

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2012
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2012	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2012

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.
E, A	JP 2012-167257 A (Sumi tomo Chemi cal Co., Ltd.), 06 September 2012 (06.09.2012), entire text (Family: none)	3-6
P, A	WO 2012/011571 A1 (Sumitomo Rubbe r Indu stries, Ltd.), 26 January 2012 (26.01.2012), claims; paragraphs [0016], [0040] to [0084], [0122] to [0134]; examples (Family: none)	3-6



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

"I" 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September, 2012 (19.09.12)

Date of mailing of the international search report

02 October, 2012 (02.10.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 066210

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 63-99252 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 30 April 1988 (30.04.1988), claims; page 5, lower right column, line 6 to page 6, lower left column, line 10; examples 4-1, 4-2 (Family: none)	1, 9 7, 8 2
Y	WO 2011/087004 AI (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 21 July 2011 (21.07.2011), claims; paragraphs [0006], [0013]; examples & JP 2011-144239 A	7, 8
Y	JP 2006-233177 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 07 September 2006 (07.09.2006), claims; paragraphs [0007], [0011]; examples & US 2006/0173118 AI & EP 1686151 AI & DE 602006000323 D & CN 1821293 A	7, 8
A	JP 2007-197671 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 09 August 2007 (09.08.2007), claims; examples & US 2007/0149688 AI & EP 1803770 A2	1, 2, 7-9
A	JP 2001-151940 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 05 June 2001 (05.06.2001), claims; examples (Family: none)	1, 2, 7-9
A	JP 2008-101158 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), claims; examples (Family: none)	1, 2, 7-9
A	JP 8-231766 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 10 September 1996 (10.09.1996), claims; examples & US 5834552 A & EP 717075 AI & DE 69510756 C	1, 2, 7-9
A	JP 2000-239444 A (Bridge Stone Corp.), 05 September 2000 (05.09.2000), claims; paragraphs [0001], [0010], [0029] to [0035], [0052], [0055] to [0057], [0064] to [0065]; examples (Family: none)	3-6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2 012/066210

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-79913 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 21 April 2011 (21.04.2011), claims; paragraphs [0006], [0033] to [0036], [0044] to [0063], [0069] to [0082]; examples (Family: none)	3-6
A	JP 8-253520 A (Bridgestone Corp.), 01 October 1996 (01.10.1996), claims; paragraphs [0007] to [0014], [0016] to [0056], [0060] to [0070], [0074]; examples & US 5574109 A & EP 725085 A1 & DE 69606893 D & DE 69606893 T & CA 2168498 A & ES 2144654 T & CA 2168498 A1	3-6
A	JP 48-17674 B1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 31 May 1973 (31.05.1973), claims; column 2, line 20 to column 3, line 43; examples (Family: none)	3-6
A	JP 2010-77413 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims; paragraphs [0004], [0008], [0028], [0030] to [0074], [0110] to [0117]; examples & US 2010/0056703 A1 & DE 102009038859 A & CN 101659729 A & SG 159477 A & TW 201022301 A	3-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08L9/06 (2006. 01) i, B60C1/00 (2006. 01) i, C08C19/22 (2006. 01) i, C08C19/25 (2006. 01) i, C08F230/08 (2006. 01) i, C08F236/10 (2006. 01) i, C08K3/36 (2006. 01) i, C08L15/00 (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. C08L 1/00-101/16, B60C1/00, C08C19/22, C08C19/25, C08F230/08, C08F236/00- 236/18, C08K3/36

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-  
 日本国公開実用新案公報 1971-2  
 日本国実用新案登録公報 1996-  
 日本国登録実用新案公報 1994-2

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)  
 年

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
E A	JP 2012-167257 A (住友化学株式会社) 2012. 09. 06, 全文 (ファミリーなし)	3-6
P A	W0 2012/011571 A1 (住友ゴム工業株式会社) 2012. 01. 26, 請求の範囲、[0016]、[0040] - [0084]、[0122] - [0134]、実施例 (ファミリーなし)	3-6
X Y	JP 63-99252 A (旭化成工業株式会社) 1988. 04. 30, 特許請求の範囲、第5頁右下欄第6行から第6頁左下欄第10行、実施例 4-1、4-2 (フ	1,9 7,8

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

国際調査を完了した日 19. 09. 2012	国際調査報告の発送日 02. 10. 2012
国際調査機関の名称及びあて先 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	特許庁審査官 (権限のある職員) 宮本 純 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 カテゴリー水	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	ファミリーなし)	2
Y	W0 2011/087004 A1 (住友ゴム工業株式会社) 2011. 07. 21, 請求の範囲、[0006]、[0013]、実施例 & JP 2011-144239 A	7, 8
Y	JP 2006-233177 A (住友ゴム工業株式会社) 2006. 09. 07, 特許請求の範囲、【0007】、D011】、実施例 & US 2006/0173118 AI & EP 1686151 AI & DE 602006000323 D & CN 1821293 A	7, 8
A	JP 2007-197671 A (住友ゴム工業株式会社) 2007. 08. 09, 特許請求の範囲、実施例 & US 2007/0149688 AI & EP 1803770 A2	1, 2, 7-9
A	JP 2001-151940 A (横浜ゴム株式会社) 2001. 06. 05, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 7-9
A	JP 2008-101158 A (住友ゴム工業株式会社) 2008. 05. 01, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 7-9
A	JP 8-231766 A (横浜ゴム株式会社) 1996. 09. 10, 特許請求の範囲、実施例 & US 5834552 A & EP 717075 AI & DE 69510756 C	1, 2, 7-9
A	JP 2000-239444 A (株式会社ブリヂストン) 2000. 09. 05, 特許請求の範囲、【0001】、D010】、D029】-【0035】、D052】、D055】-【0057】、[0064] -【0065】、実施例 (ファミリーなし)	3-6
A	JP 2011-79913 A (住友ゴム工業株式会社) 2011. 04. 21, 特許請求の範囲、【0006】、D033】-【0036】、D044】-【0063】、D069】-【0082】、実施例 (ファミリーなし)	3-6
A	JP 8-253520 A (株式会社ブリヂストン) 1996. 10. 01, 特許請求の範囲、【0007】-D014】、D016】-D056】、D060】-D070】、D074】、実施例 & US 5574109 A & EP 725085 AI & DE 69606893 D & DE 69606893 T & CA 2168498 A & ES 2144654 T & CA 2168498 AI	3-6
A	JP 48-17674 BI (日本ゼオン株式会社) 1973. 05. 31, 特許請求の範囲、第2欄第20行から第3欄第43行、実施例 (ファミリーなし)	3-6
A	JP 2010-77413 A (住友化学株式会社) 2010. 04. 08, 特許請求の範囲、D004】、D008】、D028】、D030】-D074】、D110】-D117】、実施例 & US 2010/0056703 AI & DE 102009038859 A & CN 101659729 A & SG 159477 A & TW 201022301 A	3-6