(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2013-204002
(P2013-204002A)
(43)公開日　平成25年10月7日(2013.10.7)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08L 21/00	(2006.01)	C08L	21/00	4J002
C08L 15/00	(2006.01)	C08L	15/00	4J100
C08L 7/00	(2006.01)	C08L	7/00	
C08L 9/00	(2006.01)	C08L	9/00	
C08K 3/36	(2006.01)	C08K	3/36	

審査請求 未請求　請求項の数 9　ＯＬ　（全 63 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2012-77437(P2012-77437)
(22)出願日　平成24年3月29日(2012.3.29)

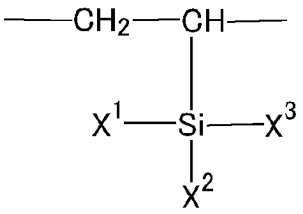
(71)出願人　000183233
住友ゴム工業株式会社
兵庫県神戸市中央区脇浜町３丁目６番９号
(74)代理人　110000914
特許業務法人　安富国際特許事務所
(72)発明者　井本　洋二
兵庫県神戸市中央区脇浜町３丁目６番９号
住友ゴム工業株式会社内
(72)発明者　西岡　和幸
兵庫県神戸市中央区脇浜町３丁目６番９号
住友ゴム工業株式会社内

Ｆターム(参考)　4J002 AC01W AC03X AC11Y DJ016 DJ017
EX088 FD010 FD020 FD150 GN01

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ベーストレッド用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

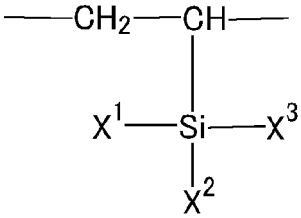
(57)【要約】
【課題】転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く改善できるベーストレッド用ゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤを提供する。
【解決手段】共役ジエンに基づく構成単位と下式（Ｉ）で表される構成単位とを有する共役ジエン系重合体であって、特定の化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体を含むゴム成分と、窒素吸着比表面積が１３０ｍ^2／ｇ以下のシリカ（１）と、窒素吸着比表面積が１５０ｍ^2／ｇ以上のシリカ（２）と、シランカップリング剤とを含有するベーストレッド用ゴム組成物に関する。
に関する。
［化１］



(I)

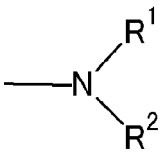
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ゴム成分、窒素吸着比表面積が１３０ｍ^2／ｇ以下のシリカ（１）、窒素吸着比表面積が１５０ｍ^2／ｇ以上のシリカ（２）及びシランカップリング剤を含有し、
前記ゴム成分１００質量％のうち、共役ジエンに基づく構成単位と下式（Ｉ）で表される構成単位とを有する共役ジエン系重合体であって、下式（ＩＩ）で表される化合物、下式（ＩＩＩ）で表される基を有する化合物、下式（ＩＶ）で表される化合物、下式（Ｖ）で表される基及び／又は下式（ＶＩ）で表される基を有するケイ素化合物、並びに下式（ＶＩＩ）で表される基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体の含有量が５質量％以上であることを特徴とするベーストレッド用ゴム組成物。
【化１】



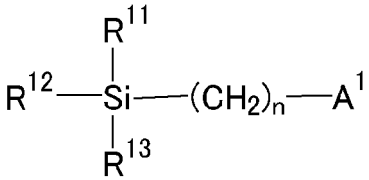
(I)

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



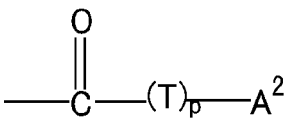
(Ia)

［式中、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～６のヒドロカルビル基、炭素原子数が１～６の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。］
【化３】



(II)

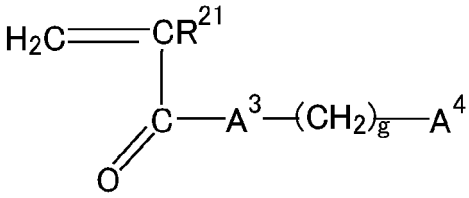
［式中、ｎは１～１０の整数を表し、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}及びＲ^{13}は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～４のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～４のヒドロカルビルオキシ基を表し、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}及びＲ^{13}の少なくとも１つがヒドロカルビルオキシ基であり、Ａ^{1}は窒素原子を有する官能基を表す。］
【化４】



(III)

［式中、ｐは０又は１の整数を表し、Ｔは、炭素原子数が１～２０のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が１～２０の置換ヒドロカルビレン基を表し、Ａ^{2}は窒素原子を有する官能基を表す。］

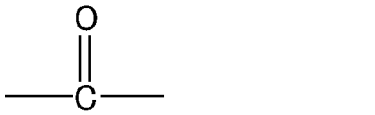
【化５】



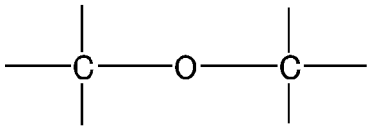
(IV)

［式中、ｇは、１～１０の整数を表し、Ｒ^{21}は、水素原子、炭素原子数が１～６のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～６の置換ヒドロカルビル基を表し、Ａ^{3}は、酸素原子又は－ＮＲ^{22}－基（Ｒ^{22}は、水素原子又は炭素原子数が１～１０のヒドロカルビル基を表す。）を表し、Ａ^{4}は、窒素原子及び／又は酸素原子を有する官能基を表す。］

【化６】

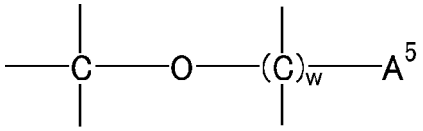


(V)



(VI)

【化７】



(VII)

［式中、ｗは１～１１の整数を表し、Ａ^{5}は窒素原子を有する官能基を表す。］

【請求項２】

前記シリカ（１）及び（２）の含有量が、以下の式を満たす請求項１に記載のベーストレッド用ゴム組成物。

〔シリカ（１）の含有量〕×０．２≦〔シリカ（２）の含有量〕≦〔シリカ（１）の含有量〕×６．５

【請求項３】

前記ゴム成分１００質量部に対して、前記シリカ（１）及び（２）の合計含有量が１０～１００質量部であり、前記シリカ（１）及び（２）の合計含有量１００質量部に対して、前記シランカップリング剤の含有量が２～１５質量部である請求項１又は２に記載のベーストレッド用ゴム組成物。

【請求項４】

前記式（Ｉａ）のＲ^{1}及びＲ^{2}が炭素原子数１～６のヒドロカルビル基であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のベーストレッド用ゴム組成物。

【請求項５】

前記式（Ｉ）のＸ^{1}、Ｘ^{2}及びＸ^{3}の２つが式（Ｉａ）で表される基又は水酸基であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のベーストレッド用ゴム組成物。

【請求項６】

前記共役ジエン系重合体のビニル結合量が、共役ジエンに基づく構成単位の含有量を１００モル％として、１０モル％以上８０モル％以下であることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載のベーストレッド用ゴム組成物。

【請求項７】

前記共役ジエン系重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量が８０質量％以上であることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載のベーストレッド用ゴム組成物。

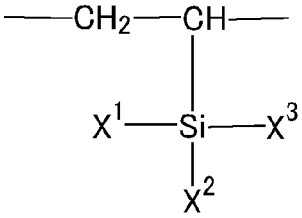
【請求項８】

天然ゴム及び／又はブタジエンゴムを含有することを特徴とする請求項１～７のいずれか

に記載のベーストレッド用ゴム組成物。
【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ベーストレッドを有する空気入りタイヤ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ベーストレッド用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】
従来から、タイヤの転がり抵抗を低減させる技術（車の低燃費化）として、充填剤としてシリカを配合する方法が知られており、例えば、トレッドにシリカを配合することで、転がり抵抗を低減できるとともに、ＷＥＴトラクション性能も同時に向上できる。
【０００３】
しかし、トレッドのみの改善では転がり抵抗低減効果に限界があり、ベーストレッドにも優れた低発熱性が要求されている。また、ベーストレッドでは、耐破壊強度や、未加硫状態での加工性に優れることも要求されている。
【０００４】
ベーストレッドは、トレッドと異なり、低燃費化のために従来から粒子径の大きいカーボンブラックが使用されている。そのため、カーボンブラックの一部又は全部をシリカに置換しても、転がり抵抗の低減効果はそれほど大きくない。置換することで、耐破壊強度、加工性が低下するという問題もある。
また、転がり抵抗を低減できる他の技術として、充填剤の含有量を減量する方法も知られているが、ゴム組成物の硬度が低下するためタイヤが軟化し、操縦安定性が劣るという問題がある。
【０００５】
例えば、特許文献１～３には、窒素吸着比表面積などが異なる２種類のシリカをトレッドに配合することで転がり抵抗性能、操縦安定性、ウェットスキッド性能等をバランスよく向上できることが開示されている。しかしながら、転がり抵抗性能、耐破壊強度、加工性を同時に満足するベーストレッド用ゴム組成物は得られていない。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開２００６－２３３１７７号公報
【特許文献２】特開２００８－５０５７０号公報
【特許文献３】特開２００８－１０１１２７号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明は、前記課題を解決し、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く改善できるベーストレッド用ゴム組成物、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】
【０００８】
本発明は、ゴム成分、窒素吸着比表面積が１３０ｍ^2／ｇ以下のシリカ（１）、窒素吸着比表面積が１５０ｍ^2／ｇ以上のシリカ（２）及びシランカップリング剤を含有し、前記ゴム成分１００質量％のうち、共役ジエンに基づく構成単位と下式（Ｉ）で表される構成単位とを有する共役ジエン系重合体であって、下式（ＩＩ）で表される化合物、下式（ＩＩＩ）で表される基を有する化合物、下式（ＩＶ）で表される化合物、下式（Ｖ）で表さ

れる基及び／又は下式（ＶＩ）で表される基を有するケイ素化合物、並びに下式（ＶＩＩ）で表される基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体の含有量が５質量％以上であるベーストレッド用ゴム組成物に関する。

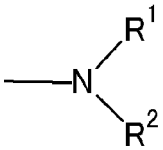
【化１】



(I)

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

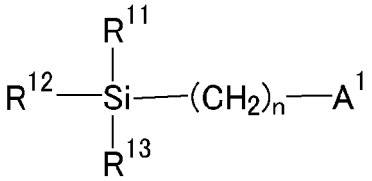
【化２】



(Ia)

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

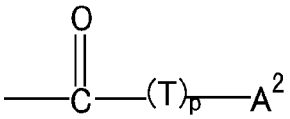
【化３】



(II)

［式中、ｎは１～１０の整数を表し、R^{11}、R^{12}及びR^{13}は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～４のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～４のヒドロカルビルオキシ基を表し、R^{11}、R^{12}及びR^{13}の少なくとも１つがヒドロカルビルオキシ基であり、A^1は窒素原子を有する官能基を表す。］

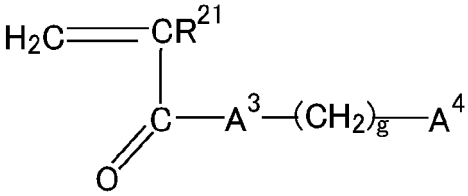
【化４】



(III)

［式中、ｐは０又は１の整数を表し、Ｔは、炭素原子数が１～２０のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が１～２０の置換ヒドロカルビレン基を表し、A^2は窒素原子を有する官能基を表す。］

【化５】

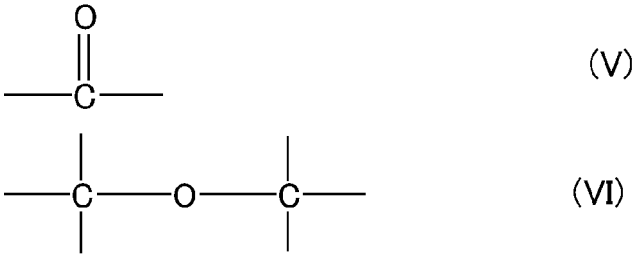


(IV)

［式中、ｇは、１～１０の整数を表し、R^{21}は、水素原子、炭素原子数が１～６のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～６の置換ヒドロカルビル基を表し、A^3は、酸素原子又は－NR^{22}－基（R^{22}は、水素原子又は炭素原子数が１～１０のヒドロカルビル基

を表す。）を表し、A^4は、窒素原子及び／又は酸素原子を有する官能基を表す。］

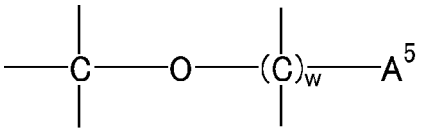
【化６】



(V)

(VI)

【化７】



(VII)

［式中、ｗは１～１１の整数を表し、A^5は窒素原子を有する官能基を表す。］

【０００９】

前記シリカ（１）及び（２）の含有量が、以下の式を満たすことが好ましい。

〔シリカ（１）の含有量〕×０．２≦〔シリカ（２）の含有量〕≦〔シリカ（１）の含有量〕×６．５

【００１０】

前記ゴム成分１００質量部に対して、前記シリカ（１）及び（２）の合計含有量が１０～１００質量部であり、前記シリカ（１）及び（２）の合計含有量１００質量部に対して、前記シランカップリング剤の含有量が２～１５質量部であることが好ましい。

【００１１】

式（Ｉａ）のR^1及びR^2が炭素原子数１～６のヒドロカルビル基であることが好ましい。また、式（Ｉ）のX^1、X^2及びX^3の２つが式（Ｉａ）で表される基又は水酸基であることが好ましい。

【００１２】

前記共役ジエン系重合体のビニル結合量が、共役ジエンに基づく構成単位の含有量を１００モル％として、１０モル％以上８０モル％以下であることが好ましい。また、前記共役ジエン系重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量が８０質量％以上であることが好ましい。

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

【００１３】

本発明はまた、前記ゴム組成物を用いて作製したベーストレッドを有する空気入りタイヤに関する。

【発明の効果】

【００１４】

本発明によれば、特定の共役ジエン系重合体と窒素吸着比表面積が異なる２種のシリカとシランカップリング剤とを配合したベーストレッド用ゴム組成物であるので、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性がバランス良く改善された空気入りタイヤを提供できる。

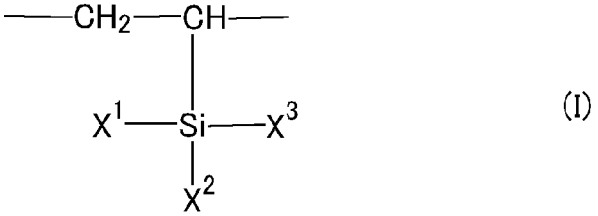
【発明を実施するための形態】

【００１５】

本発明のベーストレッド用ゴム組成物は、ゴム成分、窒素吸着比表面積が１３０m^2／ｇ以下のシリカ（１）、窒素吸着比表面積が１５０m^2／ｇ以上のシリカ（２）及びシランカップリング剤を含有し、前記ゴム成分１００質量％のうち、共役ジエンに基づく構成単位と下式（Ｉ）で表される構成単位とを有する共役ジエン系重合体であって、下式（ＩＩ）で表される化合物、下式（ＩＩＩ）で表される基を有する化合物、下式（ＩＶ）で表される化合物、下式（Ｖ）で表される基及び／又は下式（ＶＩ）で表される基を有するケイ素化合物、並びに下式（ＶＩＩ）で表される基を有する化合物からなる群より選択される

少なくとも１種の化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体の含有量が５質量％以上である。

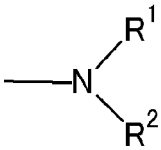
【化８】



(I)

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

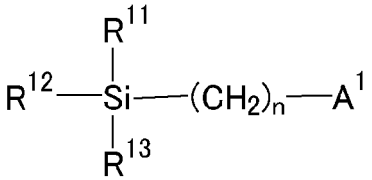
【化９】



(Ia)

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

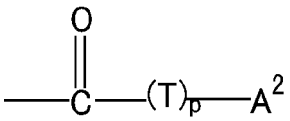
【化１０】



(II)

［式中、ｎは１～１０の整数を表し、R^{11}、R^{12}及びR^{13}は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～４のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～４のヒドロカルビルオキシ基を表し、R^{11}、R^{12}及びR^{13}の少なくとも１つがヒドロカルビルオキシ基であり、A^1は窒素原子を有する官能基を表す。］

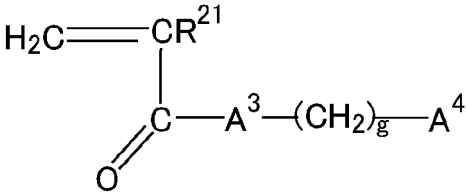
【化１１】



(III)

［式中、ｐは０又は１の整数を表し、Ｔは、炭素原子数が１～２０のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が１～２０の置換ヒドロカルビレン基を表し、A^2は窒素原子を有する官能基を表す。］

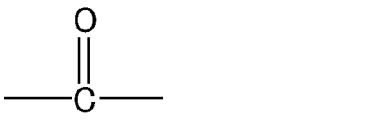
【化１２】



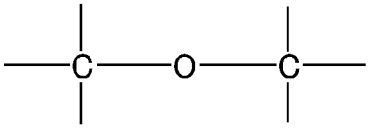
(IV)

［式中、ｇは、１～１０の整数を表し、R^{21}は、水素原子、炭素原子数が１～６のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～６の置換ヒドロカルビル基を表し、A^3は、酸素原子又は－NR^{22}－基（R^{22}は、水素原子又は炭素原子数が１～１０のヒドロカルビル基を表す。）を表し、A^4は、窒素原子及び／又は酸素原子を有する官能基を表す。］

【化１３】

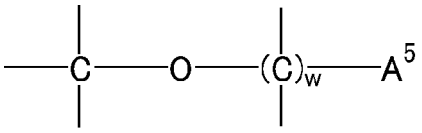


(V)



(VI)

【化１４】



(VII)

［式中、ｗは１～１１の整数を表し、Ａ^{5}は窒素原子を有する官能基を表す。］

【００１６】

シリカを含むベーストレッド用配合において、低燃費性を改善するために従来の変性ゴムを使用すると、加工性が低下してしまう傾向がある。これに対し、本発明では、上記共役ジエン系重合体と窒素吸着比表面積が異なる２種のシリカとを使用することにより、転がり抵抗性能、耐破壊強度を顕著に改善でき、良好な加工性も得られる。

【００１７】

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

【００１８】

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

【００１９】

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

【００２０】

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

【００２１】

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

【００２２】

Ｒ^{1}及びＲ^{2}の炭素原子数が１～６の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも１種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。

窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチ

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

【００２３】

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

【００２４】

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

【００２５】

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

【００２６】

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

【００２７】

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

【００２８】

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

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

【００２９】

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

【００３０】

式（Ｉａ）で表される基としては、経済性及び入手容易性から、好ましくは、非環状アミ

ノ基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノ基であり、更に好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基で置換されたジアルキルアミノ基であり、より更に好ましくは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ（ｎ－プロピル）アミノ基、ジ（ｎ－ブチル）アミノ基である。

【００３１】

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

【００３２】

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

【００３３】

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

【００３４】

式（Ｉ）のＸ^{1}、Ｘ^{2}及びＸ^{3}の少なくとも１つは、式（Ｉａ）で表される基又は水酸基である。好ましくは、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}及びＸ^{3}の２つ以上が、式（Ｉａ）で表される基又は水酸基であり、より好ましくは、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}及びＸ^{3}の２つが、式（Ｉａ）で表される基又は水酸基である。また、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性を高次元でバランス良く得られるという点から、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}及びＸ^{3}の少なくとも１つが水酸基であることが好ましく、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}及びＸ^{3}の２つ以上が水酸基であることがより好ましく、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}及びＸ^{3}の２つが水酸基であることが更に好ましい。

【００３５】

転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、式（Ｉ）で表される構成単位としては、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}及びＸ^{3}の２つが非環状アミノ基又は水酸基である構成単位が好ましい。Ｘ^{1}、Ｘ^{2}及びＸ^{3}の２つが非環状アミノ基である構成単位としては、ビス（ジアルキルアミノ）アルキルビニルシラン単位が好ましく、ビス（ジメチルアミノ）メチルビニルシラン単位、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン単位、ビス（ジ（ｎ－プロピル）アミノ）メチルビニルシラン単位、ビス（ジ（ｎ－ブチル）アミノ）メチルビニルシラン単位がより好ましい。Ｘ^{1}、Ｘ^{2}及びＸ^{3}の２つが水酸基である構成単位としては、ジヒドロキシアルキルビニルシラン単位が好ましく、ジヒドロキシメチルビニルシラン単位がより好ましい。

【００３６】

共役ジエン系重合体中の式（Ｉ）で表される構成単位の含有量は、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、重合体単位質量あたり、好ましくは、０．００１ｍｍｏｌ／ｇ重合体以上０．１ｍｍｏｌ／ｇ重合体以下である。より好ましくは、０．００２ｍｍｏｌ／ｇ重合体以上０．０７ｍｍｏｌ／ｇ重合体以下である。更に好ましくは、０．００３ｍｍｏｌ／ｇ重合体以上０．０５ｍｍｏｌ／ｇ重合体以下である。

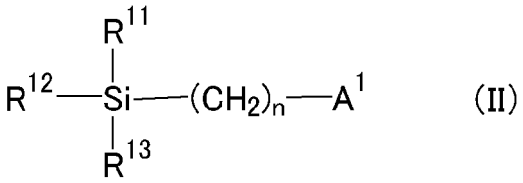
【００３７】

上記共役ジエン系重合体は、特定の化合物（変性剤１～５）によって重合体の少なくとも一端が変性されている。これにより、シリカとの相互作用が生じ、転がり抵抗性能及び耐破壊強度をバランスよく改善できる。

【００３８】

以下、下式（ＩＩ）で表される化合物（変性剤１）について説明する。

【化１５】



［式中、ｎは１～１０の整数を表し、Ｒ１１、Ｒ１２及びＲ１３は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～４のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～４のヒドロカルビルオキシ基を表し、Ｒ１１、Ｒ１２及びＲ１３の少なくとも１つがヒドロカルビルオキシ基であり、Ａ１は窒素原子を有する官能基を表す。］

【００３９】

式（ＩＩ）のＲ１１、Ｒ１２及びＲ１３は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～４のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～４のヒドロカルビルオキシ基を表し、Ｒ１１、Ｒ１２及びＲ１３の少なくとも１つがヒドロカルビルオキシ基である。

【００４０】

Ｒ１１、Ｒ１２及びＲ１３のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。また、Ｒ１１、Ｒ１２及びＲ１３の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、ｔ－ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。

【００４１】

Ｒ１１、Ｒ１２及びＲ１３のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～３のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、Ｒ１１、Ｒ１２及びＲ１３のヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくは、アルコキシ基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～３のアルコキシ基であり、更に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

【００４２】

Ｒ１１、Ｒ１２及びＲ１３としては、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは、Ｒ１１、Ｒ１２及びＲ１３の少なくとも２つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、Ｒ１１、Ｒ１２及びＲ１３の３つがヒドロカルビルオキシ基である。

【００４３】

式（ＩＩ）のｎは１～１０の整数を表す。転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは３以上であり、経済性を高める観点から、好ましくは４以下である。特に好ましくは３である。

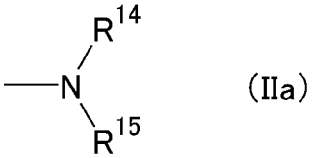
【００４４】

式（ＩＩ）のＡ１は窒素原子を有する官能基であり、アミノ基、イソシアノ基、シアノ基、ピリジル基、ピペリジル基、ピラジニル基、モルホリノ基などをあげることができる。

【００４５】

Ａ１としては、下式（ＩＩａ）で表される基が好ましい。

【化１６】



［式中、Ｒ１４及びＲ１５は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよい炭素原子数が１～６の基を表し、Ｒ１４及びＲ１５は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、Ｒ

^{14}及びR^{15}は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。］

【００４６】

式（ＩＩａ）のR^{14}及びR^{15}としては、炭素原子数が１～６のヒドロカルビル基、炭素原子数が１～６の置換ヒドロカルビル基、置換シリル基などをあげることができる。

【００４７】

R^{14}及びR^{15}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、ｎ－ヘキシル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などをあげることができる。

【００４８】

R^{14}及びR^{15}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも１種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；エポキシ基、テトラヒドロフラニル基などのアルキレンオキシド基；グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基などのアルキレンオキシドアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。

【００４９】

なお、本明細書において、アルキレンオキシド基は、環状エーテル化合物の環から水素原子を除いた１価の基を表す。また、アルキレンオキシドアルキル基は、アルキル基の１つ以上の水素原子がアルキレンオキシド基で置換されている基を表す。

【００５０】

R^{14}及びR^{15}の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基；トリメトキシシリル基などのトリアルコキシシリル基などをあげることができる。

【００５１】

R^{14}及びR^{15}が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよい炭素原子数が２～１２の２価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基；$-CH_2CH_2-NH-CH_2-$で表される基、$-CH_2CH_2-N=CH-$で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

【００５２】

R^{14}及びR^{15}が結合した基としては、含窒素基が好ましく、$-CH_2CH_2-NH-CH_2-$で表される基、$-CH_2CH_2-N=CH-$で表される基がより好ましい。

【００５３】

R^{14}及びR^{15}の窒素に二重結合で結合する同一の基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよい炭素原子数が２～１２の２価の基があげられる。例えば、エチリデン基、１－メチルプロピリデン基、１，３－ジメチルブチリデン基、１－メチルエチリデン基、４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノベンジリデン基などをあげることができる。

【００５４】

R^{14}及びR^{15}のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基であり、より更に好ましくは、メチル基、エチル基である。R^{14}及びR^{15}の置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルコキシアルキル基、アルキレンオキシド基、アルキレンオキシドアルキル基である。R^{14}及びR^{1}

^{15}の置換シリル基としては、好ましくは、トリアルキルシリル基、トリアルコキシシリル基であり、より好ましくは、トリアルキルシリル基であり、更に好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基である。

【００５５】

R^{14}及びR^{15}としては、好ましくは、R^{14}及びR^{15}が結合した含窒素基、アルキル基、アルコキシアルキル基、アルキレンオキシド基、アルキレンオキシドアルキル基、置換シリル基であり、より好ましくは、アルキル基、アルキレンオキシド基、アルキレンオキシドアルキル基、トリアルキルシリル基である。

【００５６】

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

該非環状アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ（ｎ－プロピル）アミノ基、ジ（イソプロピル）アミノ基、ジ（ｎ－ブチル）アミノ基、ジ（ｓｅｃ－ブチル）アミノ基、ジ（ｔｅｒｔ－ブチル）アミノ基、ジ（ネオペンチル）アミノ基、エチルメチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジ（メトキシメチル）アミノ基、ジ（メトキシエチル）アミノ基、ジ（エトキシメチル）アミノ基、ジ（エトキシエチル）アミノ基などのジ（アルコキシアルキル）アミノ基；ジ（トリメチルシリル）アミノ基、ジ（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミノ基などのジ（トリアルキルシリル）アミノ基などをあげることができる。また、ジ（エポキシ）アミノ基、ジ（テトラヒドロフラニル）アミノ基などのジ（アルキレンオキシド）アミノ基；ジ（グリシジル）アミノ基、ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノ基などのジ（アルキレンオキシドアルキル）アミノ基をあげることができる。更には、エチリデンアミノ基、１－メチルプロピリデンアミノ基、１，３－ジメチルブチリデンアミノ基、１－メチルエチリデンアミノ基、４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノベンジリデンアミノ基などもあげることができる。

なお、本明細書において、ジ（アルキレンオキシド）アミノ基は、窒素原子に結合している２つの水素原子が２つのアルキレンオキシド基に置換されたアミノ基を表し、ジ（アルキレンオキシドアルキル）アミノ基は、窒素原子に結合している２つの水素原子が２つのアルキレンオキシドアルキル基に置換されたアミノ基を表す。

【００５７】

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

【００５８】

式（ＩＩａ）で表される基としては、低燃費性、耐破壊強度、化合物の長期安定性及び入手容易性から、好ましくは、非環状アミノ基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノ基、ジ（アルキレンオキシド）アミノ基、ジ（アルキレンオキシドアルキル）アミノ基、ジ（トリアルキルシリル）アミノ基である。

【００５９】

式（ＩＩ）で表される化合物としては、式（ＩＩａ）が、ジアルキルアミノ基、ジ（アルコキシアルキル）アミノ基、ジ（アルキレンオキシド）アミノ基、ジ（アルキレンオキシドアルキル）アミノ基、トリアルキルシリル基などの非環状アミノ基である化合物をあげることができる。

【００６０】

式（ＩＩａ）がジアルキルアミノ基である化合物としては、

［３－（ジメチルアミノ）プロピル］トリメトキシシラン、

［３－（ジエチルアミノ）プロピル］トリメトキシシラン、

［３－（エチルメチルアミノ）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］トリエトキシシラン、
［３－（ジエチルアミノ）プロピル］トリエトキシシラン、
［３－（エチルメチルアミノ）プロピル］トリエトキシシランなどの
［３－（ジアルキルアミノ）プロピル］トリアルコキシシラン；
【００６１】
［３－（ジメチルアミノ）プロピル］メチルジメトキシシラン、
［３－（ジエチルアミノ）プロピル］メチルジメトキシシラン、
［３－（エチルメチルアミノ）プロピル］メチルジメトキシシラン、
［３－（ジメチルアミノ）プロピル］エチルジメトキシシラン、
［３－（ジエチルアミノ）プロピル］エチルジメトキシシラン、
［３－（エチルメチルアミノ）プロピル］エチルジメトキシシラン、
［３－（ジメチルアミノ）プロピル］メチルジエトキシシラン、
［３－（ジエチルアミノ）プロピル］メチルジエトキシシラン、
［３－（エチルメチルアミノ）プロピル］メチルジエトキシシラン、
［３－（ジメチルアミノ）プロピル］エチルジエトキシシラン、
［３－（ジエチルアミノ）プロピル］エチルジエトキシシラン、
［３－（エチルメチルアミノ）プロピル］エチルジエトキシシランなどの
［３－（ジアルキルアミノ）プロピル］アルキルジアルコキシシラン；
【００６２】
［３－（ジメチルアミノ）プロピル］ジメチルメトキシシラン、
［３－（ジエチルアミノ）プロピル］ジメチルメトキシシラン、
［３－（ジメチルアミノ）プロピル］ジエチルメトキシシラン、
［３－（ジエチルアミノ）プロピル］ジエチルメトキシシラン、
［３－（ジメチルアミノ）プロピル］ジメチルエトキシシラン、
［３－（ジエチルアミノ）プロピル］ジメチルエトキシシラン、
［３－（ジメチルアミノ）プロピル］ジエチルエトキシシラン、
［３－（ジエチルアミノ）プロピル］ジエチルエトキシシランなどの
［３－（ジアルキルアミノ）プロピル］ジアルキルアルコキシシランをあげることができる。
【００６３】
式（ＩＩａ）がジ（アルコキシアルキル）アミノ基である化合物としては、
｛３－［ジ（メトキシメチル）アミノ］プロピル｝トリメトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシメチル）アミノ］プロピル｝トリメトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシエチル）アミノ］プロピル｝トリメトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシエチル）アミノ］プロピル｝トリメトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシメチル）アミノ］プロピル｝トリエトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシメチル）アミノ］プロピル｝トリエトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシエチル）アミノ］プロピル｝トリエトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシエチル）アミノ］プロピル｝トリエトキシシランなどの
｛３－［ジ（アルコキシアルキル）アミノ］プロピル｝トリアルコキシシラン；
【００６４】
｛３－［ジ（メトキシメチル）アミノ］プロピル｝メチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシメチル）アミノ］プロピル｝メチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシエチル）アミノ］プロピル｝メチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシエチル）アミノ］プロピル｝メチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシメチル）アミノ］プロピル｝エチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシメチル）アミノ］プロピル｝エチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシエチル）アミノ］プロピル｝エチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシエチル）アミノ］プロピル｝エチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシメチル）アミノ］プロピル｝メチルジエトキシシラン、

｛３－［ジ（エトキシメチル）アミノ］プロピル｝メチルジエトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシエチル）アミノ］プロピル｝メチルジエトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシエチル）アミノ］プロピル｝メチルジエトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシメチル）アミノ］プロピル｝エチルジエトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシメチル）アミノ］プロピル｝エチルジエトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシエチル）アミノ］プロピル｝エチルジエトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシエチル）アミノ］プロピル｝エチルジエトキシシランなどの
｛３－［ジ（アルコキシアルキル）アミノ］プロピル｝アルキルジアルコキシシラン；

【００６５】

｛３－［ジ（メトキシメチル）アミノ］プロピル｝ジメチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシメチル）アミノ］プロピル｝ジメチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシエチル）アミノ］プロピル｝ジメチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシエチル）アミノ］プロピル｝ジメチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシメチル）アミノ］プロピル｝ジエチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシメチル）アミノ］プロピル｝ジエチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシエチル）アミノ］プロピル｝ジエチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシエチル）アミノ］プロピル｝ジエチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシメチル）アミノ］プロピル｝ジメチルエトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシメチル）アミノ］プロピル｝ジメチルエトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシエチル）アミノ］プロピル｝ジメチルエトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシエチル）アミノ］プロピル｝ジメチルエトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシメチル）アミノ］プロピル｝ジエチルエトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシメチル）アミノ］プロピル｝ジエチルエトキシシラン、
｛３－［ジ（メトキシエチル）アミノ］プロピル｝ジエチルエトキシシラン、
｛３－［ジ（エトキシエチル）アミノ］プロピル｝ジエチルエトキシシランなどの
｛３－［ジ（アルコキシアルキル）アミノ］プロピル｝ジアルキルアルコキシシランをあげることができる。

【００６６】

式（ＩＩａ）がジ（アルキレンオキシド）アミノ基である化合物としては、
｛３－［ジ（エポキシ）アミノ］プロピル｝トリメトキシシラン、
｛３－［ジ（エポキシ）アミノ］プロピル｝トリエトキシシラン、
｛３－［ジ（エポキシ）アミノ］プロピル｝メチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（エポキシ）アミノ］プロピル｝エチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（エポキシ）アミノ］プロピル｝メチルジエトキシシラン、
｛３－［ジ（エポキシ）アミノ］プロピル｝エチルジエトキシシラン、
｛３－［ジ（エポキシ）アミノ］プロピル｝ジメチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（エポキシ）アミノ］プロピル｝ジエチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（エポキシ）アミノ］プロピル｝ジメチルエトキシシラン、
｛３－［ジ（エポキシ）アミノ］プロピル｝ジエチルエトキシシランなどの
式（ＩＩａ）がジ（エポキシ）アミノ基である化合物；

【００６７】

｛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、
｛３－［ジ（テトラヒドロフラニル）アミノ］プロピル｝メチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（テトラヒドロフラニル）アミノ］プロピル｝エチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（テトラヒドロフラニル）アミノ］プロピル｝メチルジエトキシシラン、
｛３－［ジ（テトラヒドロフラニル）アミノ］プロピル｝エチルジエトキシシラン、
｛３－［ジ（テトラヒドロフラニル）アミノ］プロピル｝ジメチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（テトラヒドロフラニル）アミノ］プロピル｝ジエチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（テトラヒドロフラニル）アミノ］プロピル｝ジメチルエトキシシラン、

｛３－［ジ（テトラヒドロフラニル）アミノ］プロピル｝ジエチルエトキシシランなどの式（ＩＩａ）がジ（テトラヒドロフラニル）アミノ基である化合物をあげることができる。

【００６８】

式（ＩＩａ）がジ（アルキレンオキシドアルキル）アミノ基である化合物としては、
｛３－［ジ（グリシジル）アミノ］プロピル｝トリメトキシシラン、
｛３－［ジ（グリシジル）アミノ］プロピル｝トリエトキシシラン、
｛３－［ジ（グリシジル）アミノ］プロピル｝メチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（グリシジル）アミノ］プロピル｝エチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（グリシジル）アミノ］プロピル｝メチルジエトキシシラン、
｛３－［ジ（グリシジル）アミノ］プロピル｝エチルジエトキシシラン、
｛３－［ジ（グリシジル）アミノ］プロピル｝ジメチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（グリシジル）アミノ］プロピル｝ジエチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（グリシジル）アミノ］プロピル｝ジメチルエトキシシラン、
｛３－［ジ（グリシジル）アミノ］プロピル｝ジエチルエトキシシランなどの式（ＩＩａ）がジ（グリシジル）アミノ基である化合物；

【００６９】

｛３－［ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノ］プロピル｝トリメトキシシラン、
｛３－［ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノ］プロピル｝トリエトキシシラン、
｛３－［ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノ］プロピル｝メチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノ］プロピル｝エチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノ］プロピル｝メチルジエトキシシラン、
｛３－［ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノ］プロピル｝エチルジエトキシシラン、
｛３－［ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノ］プロピル｝ジメチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノ］プロピル｝ジエチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノ］プロピル｝ジメチルエトキシシラン、
｛３－［ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノ］プロピル｝ジエチルエトキシシランなどの
式（ＩＩａ）がジ（テトラヒドロフルフリル）アミノ基である化合物をあげることができる。

【００７０】

式（ＩＩａ）がトリアルキルシリル基である化合物としては、
｛３－［ジ（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝トリメトキシシラン、
｛３－［ジ（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミノ］プロピル｝トリメトキシシラン、
｛３－［ジ（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝トリエトキシシラン、
｛３－［ジ（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミノ］プロピル｝トリエトキシシランなどの
｛３－［ジ（トリアルキルシリル）アミノ］プロピル｝トリアルコキシシラン；

【００７１】

｛３－［ジ（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、
｛３－［ジ（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミノ］プロピル｝メチルジメトキシシラン、
｛３－［ジ（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、
｛３－［ジ（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミノ］プロピル｝メチルジエトキシシランなどの
｛３－［ジ（トリアルキルシリル）アミノ］プロピル｝アルキルジアルコキシシラン；

【００７２】

｛３－［ジ（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジメチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジメチルメトキシシラン、
｛３－［ジ（トリメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジメチルエトキシシラン、
｛３－［ジ（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミノ］プロピル｝ジメチルエトキシシランなどの

｛３－［ジ（トリアルキルシリル）アミノ］プロピル｝ジアルキルアルコキシシランをあげることができる。
【００７３】
これらの中では、［３－（ジアルキルアミノ）プロピル］トリアルコキシシランが好ましく、
［３－（ジメチルアミノ）プロピル］トリメトキシシラン、
［３－（ジエチルアミノ）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］トリエトキシシラン、
［３－（ジエチルアミノ）プロピル］トリエトキシシラン
がより好ましい。
【００７４】
また、式（ＩＩ）で表される化合物としては、式（ＩＩａ）が、１－ピペリジノ基、１－ヘキサメチレンイミノ基、１－イミダゾリル基、４，５－ジヒドロ－１－イミダゾリル基、１－ピペラジニル基、モルホリノ基などの環状アミノ基である化合物をあげることができる。
【００７５】
式（ＩＩａ）が１－ピペリジノ基である化合物としては、３－（１－ピペリジノ）プロピルトリメトキシシラン、３－（１－ピペリジノ）プロピルトリエトキシシラン、３－（１－ピペリジノ）プロピルメチルジメトキシシラン、３－（１－ピペリジノ）プロピルエチルジメトキシシラン、３－（１－ピペリジノ）プロピルメチルジエトキシシラン、３－（１－ピペリジノ）プロピルエチルジエトキシシランなどをあげることができる。
【００７６】
式（ＩＩａ）が１－ヘキサメチレンイミノ基である化合物としては、
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－ヘキサメチレンイミノ）プロピルトリエトキシシラン、
３－（１－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－ヘキサメチレンイミノ）プロピルエチルジメトキシシラン、
３－（１－ヘキサメチレンイミノ）プロピルメチルジエトキシシラン、
３－（１－ヘキサメチレンイミノ）プロピルエチルジエトキシシランなどをあげることができる。
【００７７】
式（ＩＩａ）が１－イミダゾリル基である化合物としては、
Ｎ－（３－トリメトキシシリルプロピル）イミダゾール、
Ｎ－（３－トリエトキシシリルプロピル）イミダゾールなどをあげることができる。
【００７８】
式（ＩＩａ）が４，５－ジヒドロ－１－イミダゾリル基である化合物としては、
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－トリエトキシシリルプロピル）－４，５－ジヒドロイミダゾールなどをあげることができる。
【００７９】
式（ＩＩａ）が１－ピペラジニル基である化合物としては、
３－（１－ピペラジニル）プロピルトリメトキシシラン、
３－（１－ピペラジニル）プロピルトリエトキシシラン、
３－（１－ピペラジニル）プロピルメチルジメトキシシラン、
３－（１－ピペラジニル）プロピルエチルジメトキシシラン、
３－（１－ピペラジニル）プロピルメチルジエトキシシラン、
３－（１－ピペラジニル）プロピルエチルジエトキシシランなどをあげることができる。
【００８０】
式（ＩＩａ）がモルホリノ基である化合物としては、
３－モルホリノ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エトキシシラン、
３－モルホリノプロピルメチルジメトキシシラン、
３－モルホリノプロピルエチルジメトキシシラン、
３－モルホリノプロピルメチルジエトキシシラン、
３－モルホリノプロピルエチルジエトキシシランなどをあげることができる。

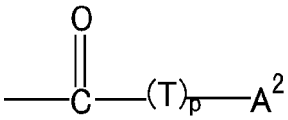
【００８１】

これらの中では、式（ＩＩａ）が１－イミダゾリル基である化合物、式（ＩＩａ）が４，５－ジヒドロ－１－イミダゾリル基である化合物が好ましく、
Ｎ－（３－トリメトキシシリルプロピル）イミダゾール、
Ｎ－（３－トリエトキシシリルプロピル）イミダゾール、
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－トリエトキシシリルプロピル）－４，５－ジヒドロイミダゾール
がより好ましい。

【００８２】

以下、下式（ＩＩＩ）で表される基を有する化合物（変性剤２）について説明する。

【化１７】



(III)

［式中、ｐは０又は１の整数を表し、Ｔは、炭素原子数が１～２０のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が１～２０の置換ヒドロカルビレン基を表し、Ａ^{2}は窒素原子を有する官能基を表す。］

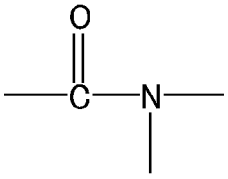
【００８３】

ｐは０又は１の整数を表す。Ｔは、炭素原子数が１～２０のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が１～２０の置換ヒドロカルビレン基を表す。Ａ^{2}は窒素原子を有する官能基を表し、アミノ基、イソシアノ基、シアノ基、ピリジル基、ピペリジル基、ピラジニル基、モルホリノ基などをあげることができる。

【００８４】

式（ＩＩＩ）で表される基を有する化合物としては、式（ＩＩＩ）のｐが０であり、Ａ^{2}がアミノ基である下式（ＩＩＩａ）で表される基を有する化合物をあげることができる。

【化１８】



(IIIa)

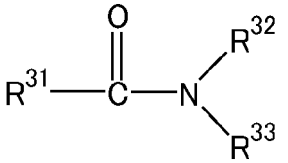
【００８５】

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

【００８６】

式（ＩＩＩａ）で表される基を有する化合物としては、下式（ＩＩＩａ－１）で表されるカルボン酸アミド化合物をあげることができる。

【化１９】



(IIIa-1)

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

【００８７】

R^{31}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基をあげることができる。

【００８８】

R^{31}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基及び酸素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも１種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

【００８９】

R^{31}の窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基とは、窒素原子及び／又は酸素原子を環内に含む複素環式化合物残基を表し、該基としては、２－ピリジル基、３－ピリジル基、４－ピリジル基、２－フリル基などをあげることができる。

【００９０】

R^{31}としては、好ましくは、炭素原子数が１～１０のヒドロカルビル基、炭素原子数が１～１０の置換ヒドロカルビル基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基である。

【００９１】

式（ＩＩＩａ－１）のR^{32}及びR^{33}としては、炭素原子数が１～１０のヒドロカルビル基、炭素原子数が１～１０の置換ヒドロカルビル基などをあげることができる。R^{32}及びR^{33}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基をあげることができる。

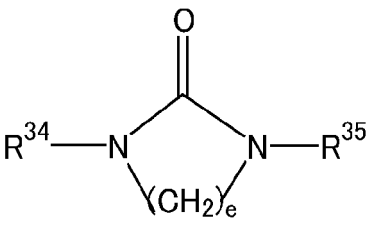
【００９２】

R^{32}及びR^{33}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基及び酸素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも１種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

【００９３】

R^{32}及びR^{33}が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよい炭素原子数が２～２０の２価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基；－CH_2CH_2－NH－CH_2－で表される基、－CH_2CH_2

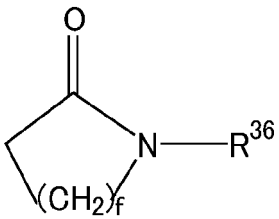
－Ｎ＝ＣＨ－で表される基などの含窒素基などをあげることができる。
【００９４】
Ｒ^{32}及びＲ^{33}の窒素に二重結合で結合する同一の基としては、窒素原子及び酸素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよい炭素原子数が２～１２の２価の基があげられる。例えば、エチリデン基、１－メチルプロピリデン基、１，３－ジメチルブチリデン基、１－メチルエチリデン基、４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノベンジリデン基などをあげることができる。
【００９５】
Ｒ^{32}及びＲ^{33}としては、好ましくは、ヒドロカルビル基であり、より好ましくは、アルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基である。
【００９６】
式（ＩＩＩａ－１）で表されるカルボン酸アミド化合物としては、ホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド等のホルムアミド化合物；
アセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、アミノアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ’，Ｎ’－ジメチルアミノアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノアセトアミド、Ｎ－エチルアミノアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ’－エチルアミノアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノアセトアミド、Ｎ－フェニルジアセトアミド等のアセトアミド化合物；
プロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド等のプロピオンアミド化合物；
４－ピリジルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル－４－ピリジルアミド等のピリジルアミド化合物；
ベンズアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンズアミド、Ｎ’，Ｎ’－（ｐ－ジメチルアミノ）ベンズアミド、Ｎ’，Ｎ’－（ｐ－ジエチルアミノ）ベンズアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ’，Ｎ’－（ｐ－ジメチルアミノ）ベンズアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ’，Ｎ’－（ｐ－ジエチルアミノ）ベンズアミドなどのベンズアミド化合物；
Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミドなどのアクリルアミド化合物；
Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルメタクリルアミドなどのメタクリルアミド化合物；
Ｎ，Ｎ－ジメチルニコチンアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルニコチンアミドなどのニコチンアミド化合物；
Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルフタルアミド、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラエチルフタルアミドなどのフタルアミド化合物；
Ｎ－メチルフタルイミド、Ｎ－エチルフタルイミドなどのフタルイミド化合物などをあげることができる。
【００９７】
また、式（ＩＩＩａ）で表される基を有する環状化合物としては、下式（ＩＩＩａ－２）又は下式（ＩＩＩａ－３）で表される化合物をあげることができる。
【化２０】



(IIIa-2)

［式中、ｅは０～１０の整数を表し、Ｒ^{34}及びＲ^{35}は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～２０のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～２０の置換ヒドロカルビル基を表す。］

【化２１】



(IIIa-3)

［式中、ｆは０～１０の整数を表し、Ｒ^{36}は、炭素原子数が１～２０のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～２０の置換ヒドロカルビル基を表す。］

【００９８】

式（ＩＩＩａ－２）及び式（ＩＩＩａ－３）のＲ^{34}、Ｒ^{35}及びＲ^{36}は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～２０のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～２０の置換ヒドロカルビル基を表す。Ｒ^{34}、Ｒ^{35}及びＲ^{36}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基をあげることができる。

【００９９】

Ｒ^{34}、Ｒ^{35}及びＲ^{36}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも１種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などのアルコキシアリール基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基、ｔ－ブチルジメチルシリロキシメチル基、トリメトキシシリルプロピル基などをあげることができる。

【０１００】

式（ＩＩＩａ－２）のＲ^{34}及びＲ^{35}としては、好ましくはヒドロカルビル基であり、より好ましくはアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。

【０１０１】

式（ＩＩＩａ－３）のＲ^{36}としては、好ましくはヒドロカルビル基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基であり、更に好ましくはメチル基、フェニル基である。

【０１０２】

式（ＩＩＩａ－２）及び式（ＩＩＩａ－３）のｅ及びｆは、それぞれ０～１０の整数を表す。転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは２以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは７以下である。

【０１０３】

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

【０１０４】

式（ＩＩＩａ－３）で表される化合物としては、Ｎ－メチル－β－プロピオラクタム、Ｎ

－（ｔ－ブチル）－β－プロピオラクタム、Ｎ－フェニル－β－プロピオラクタム等のβ－プロピオラクタム化合物；
１－メチル－２－ピロリドン、１－（ｔ－ブチル）－２－ピロリドン、１－フェニル－２－ピロリドン、１－（ｐ－メチルフェニル）－２－ピロリドン、１－（ｐ－メトキシフェニル）－２－ピロリドン、１－ベンジル－２－ピロリドン、１－ナフチル－２－ピロリドン、１－フェニル－５－メチル－２－ピロリドン、１－（ｔ－ブチル）－５－メチル－２－ピロリドン、１－（ｔ－ブチル）－１，３－ジメチル－２－ピロリドン等の２－ピロリドン化合物；
１－（ｔ－ブチル）－２－ピペリドン、１－フェニル－２－ピペリドン、１－（ｐ－メチルフェニル）－２－ピペリドン、１－（ｐ－メトキシフェニル）－２－ピペリドン、１－ナフチル－２－ピペリドン等の２－ピペリドン化合物；
Ｎ－メチル－ε－カプロラクタム、Ｎ－エチル－ε－カプロラクタム、Ｎ－（ｎ－プロピル）－ε－カプロラクタム、Ｎ－フェニル－ε－カプロラクタム、Ｎ－（ｐ－メトキシフェニル）－ε－カプロラクタム、Ｎ－ベンジル－ε－カプロラクタム等のε－カプロラクタム化合物；
Ｎ－フェニル－ω－ラウリロラクタム等のω－ラウリロラクタム化合物をあげることができる。

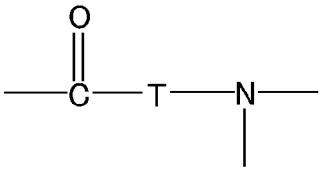
【０１０５】

式（ＩＩＩａ－３）で表される化合物としては、好ましくは、２－ピロリドン化合物、ε－カプロラクタム化合物であり、より好ましくは、１－ヒドロカルビル置換－２－ピロリドン、Ｎ－ヒドロカルビル置換－ε－カプロラクタムであり、更に好ましくは、１－アルキル置換－２－ピロリドン、１－アリール置換－２－ピロリドン、Ｎ－アルキル置換－ε－カプロラクタム、Ｎ－アリール置換－ε－カプロラクタムであり、特に好ましくは１－フェニル－２－ピロリドン、Ｎ－メチル－ε－カプロラクタムである。

【０１０６】

式（ＩＩＩ）で表される基を有する化合物としては、式（ＩＩＩ）のｐが１であり、A^2がアミノ基である下式（ＩＩＩｂ）で表される基を有する化合物をあげることができる。

【化２２】



(IIIb)

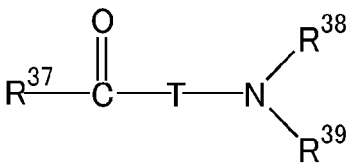
［式中、Ｔは、炭素原子数が１～２０のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が１～２０の置換ヒドロカルビレン基を表す。］

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

【０１０７】

式（ＩＩＩｂ）で表される基を有する化合物としては、下式（ＩＩＩｂ－１）で表される化合物をあげることができる。

【化２３】



(IIIb-1)

［式中、R^{37}は、水素原子、炭素原子数が１～１０のヒドロカルビル基、炭素原子数が１～１０の置換ヒドロカルビル基、又は、窒素原子及び／若しくは酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基を表し、R^{38}及びR^{39}は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよ

い炭素原子数が１～１０の基を表し、R^{38}及びR^{39}は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、R^{38}及びR^{39}は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよく、Ｔは、炭素原子数が１～２０のヒドロカルビレン基又は炭素原子数が１～２０の置換ヒドロカルビレン基を表す。］

【０１０８】

R^{37}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基をあげることができる。

【０１０９】

R^{37}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基及び酸素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも１種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

【０１１０】

R^{37}の窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有するヘテロ環基とは、窒素原子及び／又は酸素原子を環内に含む複素環式化合物残基を表し、該基としては、２－ピリジル基、３－ピリジル基、４－ピリジル基、２－フリル基などをあげることができる。

【０１１１】

R^{37}としては、好ましくは、水素原子、炭素原子数が１～１０のヒドロカルビル基、炭素原子数が１～１０の置換ヒドロカルビル基である。炭素原子数が１～１０のヒドロカルビル基としては、好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基及びフェニル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、フェニル基である。また、炭素原子数が１～１０の置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、窒素原子を有する基を置換基として有するアリール基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノフェニル基、４－モルホリノフェニル基である。

【０１１２】

式（ＩＩＩｂ－１）のR^{38}及びR^{39}としては、炭素原子数が１～１０のヒドロカルビル基、炭素原子数が１～１０の置換ヒドロカルビル基などをあげることができる。

【０１１３】

R^{38}及びR^{39}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基をあげることができる。

【０１１４】

R^{38}及びR^{39}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基及び酸素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも１種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

【０１１５】

R^{38}及びR^{39}が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよい炭素原子数が２～２０の２価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などの

オキシジアルキレン基；－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－ＮＨ－ＣＨ$_2$－で表される基、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－Ｎ＝ＣＨ－で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

【０１１６】

Ｒ^{38}及びＲ^{39}の窒素に二重結合で結合する同一の基としては、窒素原子及び酸素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよい炭素原子数が２～１２の２価の基があげられる。例えば、エチリデン基、１－メチルプロピリデン基、１，３－ジメチルブチリデン基、１－メチルエチリデン基、４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノベンジリデン基などをあげることができる。

【０１１７】

Ｒ^{38}及びＲ^{39}としては、好ましくは、ヒドロカルビル基であり、より好ましくは、アルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基である。

【０１１８】

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

【０１１９】

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

【０１２０】

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

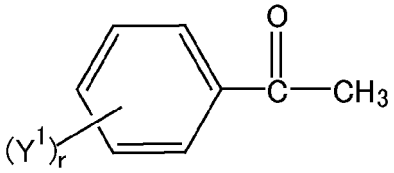
【０１２１】

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

【０１２２】

式（ＩＩＩｂ－１）で表される化合物としては、好ましくは、置換アセトフェノン化合物、置換ベンゾフェノン化合物であり、下式（ＩＩＩｂ－１－１）又は下式（ＩＩＩｂ－１－２）で表される化合物をあげることができる。

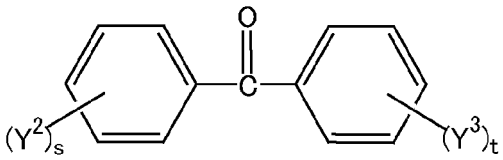
【化２４】



(IIIb-1-1)

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

【化２５】



(IIIb-1-2)

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

【０１２３】

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

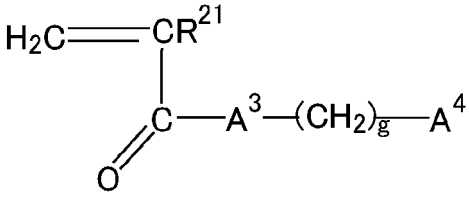
【０１２４】

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

【０１２５】

以下、下式（ＩＶ）で表される化合物（変性剤３）について説明する。

【化２６】



(IV)

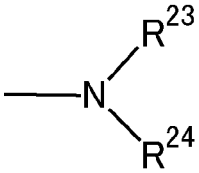
［式中、ｇは、１～１０の整数を表し、Ｒ[21]は、水素原子、炭素原子数が１～６のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～６の置換ヒドロカルビル基を表し、Ａ[3]は、酸素原子又は－ＮＲ[22]－基（Ｒ[22]は、水素原子又は炭素原子数が１～１０のヒドロカルビル基を表す。）を表し、Ａ[4]は、窒素原子及び／又は酸素原子を有する官能基を表す。］

【０１２６】

ｇは、１～１０の整数を表す。転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは２以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは４以下である。更に好ましくは３である。

【０１２７】
式（ＩＶ）のＲ^{21}は、水素原子、炭素原子数が１～６のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～６の置換ヒドロカルビル基を表す。
【０１２８】
Ｒ^{21}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基などのアルキル基をあげることができる。
【０１２９】
Ｒ^{21}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも１種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基；ｔ－ブチルジメチルシリロキシメチル基などのトリアルキルシリロキシアルキル基；トリメトキシシリルプロピル基などのトリアルコキシシリルアルキル基などをあげることができる。
【０１３０】
Ｒ^{21}のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基であり、より更に好ましくは、メチル基である。また、Ｒ^{21}の置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルコキシアルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～４のアルコキシアルキル基であり、更に好ましくは、メトキシメチル基、エトキシエチル基であり、より更に好ましくは、メトキシメチル基である。
【０１３１】
Ｒ^{21}としては、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点及び経済性から、好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素原子数が１～４のアルキル基、炭素原子数が１～４のアルコキシアルキル基であり、更に好ましくは、水素原子、メチル基、メトキシメチル基であり、より更に好ましくは水素原子、メチル基である。
【０１３２】
式（ＩＶ）のＡ^{3}は、酸素原子又は－ＮＲ^{22}－基を表し、Ｒ^{22}は、水素原子又は炭素原子数が１～１０のヒドロカルビル基を表す。
【０１３３】
Ｒ^{22}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基などのアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基をあげることができる。
【０１３４】
Ｒ^{22}のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。
【０１３５】
Ｒ^{22}としては、好ましくは、水素原子、アルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素原子数が１～４のアルキル基であり、更に好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基であり、より更に好ましくは、水素原子、メチル基である。
【０１３６】
式（ＩＶ）のＡ^{4}は、窒素原子及び／又は酸素原子を有する官能基を表す。窒素原子を有する官能基としては、アミノ基、イソシアノ基、シアノ基、ピリジル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、モルホリノ基などをあげることができる。

【０１３７】
酸素原子を有する官能基としては、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－ブドキシ基、ｔ－ブトキシ基などのアルコキシ基；メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などのアルコキシアリール基；エポキシ基、テトラヒドロフラニル基などのアルキレンオキシド基をあげることができる。また、トリメチルシリロキシ基、トリエチルシリロキシ基、ｔ－ブチルジメチルシリロキシ基などのトリアルキルシリロキシ基をあげることができる。また、水酸基をあげることができる。
【０１３８】
A^4としては、下式（ＩＶａ）で表される基又は水酸基が好ましく、下式（ＩＶａ）で表される基がより好ましい。
【化２７】



(IVa)

［式中、R^{23}及びR^{24}は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよい炭素原子数が１～６の基を表し、R^{23}及びR^{24}は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、R^{23}及びR^{24}は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。］
【０１３９】
式（ＩＶａ）のR^{23}及びR^{24}としては、炭素原子数が１～６のヒドロカルビル基、炭素原子数が１～６の置換ヒドロカルビル基、置換シリル基などをあげることができる。
【０１４０】
R^{23}及びR^{24}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、ｎ－ヘキシル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などをあげることができる。
【０１４１】
R^{23}及びR^{24}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも１種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；エポキシ基、テトラヒドロフラニル基などのアルキレンオキシド基；グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基などのアルキレンオキシドアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。なお、本明細書において、アルキレンオキシド基は、環状エーテル化合物の環から水素原子を除いた１価の基を表す。また、アルキレンオキシドアルキル基は、アルキル基の１つ以上の水素原子がアルキレンオキシド基で置換されている基を表す。
【０１４２】
R^{23}及びR^{24}の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基；トリメトキシシリル基などのトリアルコキシシリル基などをあげることができる。
【０１４３】
R^{23}及びR^{24}が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原

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

【０１４４】

Ｒ^{23}及びＲ^{24}が結合した基としては、含窒素基が好ましく、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－ＮＨ－ＣＨ$_2$－で表される基、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－Ｎ＝ＣＨ－で表される基がより好ましい。

【０１４５】

Ｒ^{23}及びＲ^{24}の窒素に二重結合で結合する同一の基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよい炭素原子数が２～１２の２価の基があげられる。例えば、エチリデン基、１－メチルプロピリデン基、１，３－ジメチルブチリデン基、１－メチルエチリデン基、４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノベンジリデン基などをあげることができる。

【０１４６】

Ｒ^{23}及びＲ^{24}のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基であり、より更に好ましくは、メチル基、エチル基である。Ｒ^{23}及びＲ^{24}の置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルコキシアルキル基、アルキレンオキシド基、アルキレンオキシドアルキル基である。Ｒ^{23}及びＲ^{24}の置換シリル基としては、好ましくは、トリアルキルシリル基、トリアルコキシシリル基であり、より好ましくは、トリアルキルシリル基であり、更に好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基である。

【０１４７】

Ｒ^{23}及びＲ^{24}としては、好ましくは、Ｒ^{23}及びＲ^{24}が結合した含窒素基、アルキル基、アルコキシアルキル基、アルキレンオキシド基、アルキレンオキシドアルキル基、置換シリル基であり、より好ましくは、アルキル基、アルキレンオキシド基、アルキレンオキシドアルキル基、トリアルキルシリル基である。

【０１４８】

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

該非環状アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ（ｎ－プロピル）アミノ基、ジ（イソプロピル）アミノ基、ジ（ｎ－ブチル）アミノ基、ジ（ｓｅｃ－ブチル）アミノ基、ジ（ｔｅｒｔ－ブチル）アミノ基、ジ（ネオペンチル）アミノ基、エチルメチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジ（メトキシメチル）アミノ基、ジ（メトキシエチル）アミノ基、ジ（エトキシメチル）アミノ基、ジ（エトキシエチル）アミノ基などのジ（アルコキシアルキル）アミノ基；ジ（トリメチルシリル）アミノ基、ジ（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミノ基などのジ（トリアルキルシリル）アミノ基などをあげることができる。また、ジ（エポキシ）アミノ基、ジ（テトラヒドロフラニル）アミノ基などのジ（アルキレンオキシド）アミノ基；ジ（グリシジル）アミノ基、ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノ基などのジ（アルキレンオキシドアルキル）アミノ基をあげることができる。更には、エチリデンアミノ基、１－メチルプロピリデンアミノ基、１，３－ジメチルブチリデンアミノ基、１－メチルエチリデンアミノ基、４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノベンジリデンアミノ基などもあげることができる。

なお、本明細書において、ジ（アルキレンオキシド）アミノ基は、窒素原子に結合している２つの水素原子が２つのアルキレンオキシド基に置換されたアミノ基を表し、ジ（アルキレンオキシドアルキル）アミノ基は、窒素原子に結合している２つの水素原子が２つのアルキレンオキシドアルキル基に置換されたアミノ基を表す。

【０１４９】

該環状アミノ基としては、１－ピロリジニル基、１－ピペリジノ基、１－ヘキサメチレン

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

【０１５０】

式（ＩＶａ）で表される基としては、低燃費性、耐破壊強度、化合物の長期安定性及び入手容易性から、好ましくは、非環状アミノ基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノ基、ジ（アルキレンオキシド）アミノ基、ジ（アルキレンオキシドアルキル）アミノ基、ジ（トリアルキルシリル）アミノ基である。

【０１５１】

式（ＩＶ）で表される化合物としては、A^3が二級アミノ基である化合物として、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物などをあげることができる。

【０１５２】

A^4が窒素原子含有の基であるアクリルアミド化合物としては、
Ｎ－（２－ジメチルアミノエチル）アクリルアミド、
Ｎ－（２－ジエチルアミノエチル）アクリルアミド、
Ｎ－（３－ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド、
Ｎ－（３－ジエチルアミノプロピル）アクリルアミド、
Ｎ－（４－ジメチルアミノブチル）アクリルアミド、
Ｎ－（４－ジエチルアミノブチル）アクリルアミド、
Ｎ－（３－モルホリノプロピル）アクリルアミド、
Ｎ－（３－シアノプロピル）アクリルアミドなどがあげられる。

【０１５３】

A^4が窒素原子含有の基であるメタクリルアミド化合物としては、
Ｎ－（２－ジメチルアミノエチル）メタクリルアミド、
Ｎ－（２－ジエチルアミノエチル）メタクリルアミド、
Ｎ－（３－ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、
Ｎ－（３－ジエチルアミノプロピル）メタクリルアミド、
Ｎ－（４－ジメチルアミノブチル）メタクリルアミド、
Ｎ－（４－ジエチルアミノブチル）メタクリルアミド、
Ｎ－（３－モルホリノプロピル）メタクリルアミド、
Ｎ－（３－シアノプロピル）メタクリルアミドなどがあげられる。

【０１５４】

A^4が酸素原子含有の基であるアクリルアミド化合物としては、
Ｎ－（３－メトキシプロピル）アクリルアミド、
Ｎ－（３－エトキシプロピル）アクリルアミド、
Ｎ－（プロポキシメチル）アクリルアミド、
Ｎ－（ブトキシメチル）アクリルアミド、
Ｎ－グリシジルアクリルアミド、
Ｎ－テトラヒドロフルフリルアクリルアミドなどがあげられる。

【０１５５】

A^4が酸素原子含有の基であるメタクリルアミド化合物としては、
Ｎ－（３－メトキシプロピル）メタクリルアミド、
Ｎ－（３－エトキシプロピル）メタクリルアミド、
Ｎ－（プロポキシメチル）メタクリルアミド、
Ｎ－（ブトキシメチル）メタクリルアミド、
Ｎ－グリシジルメタクリルアミド、
Ｎ－テトラヒドロフルフリルメタクリルアミドなどがあげられる。

【０１５６】

A^4が窒素原子及び酸素原子含有の基であるアクリルアミド化合物としては、
Ｎ－（３－ジ（グリシジル）アミノプロピル）アクリルアミド、
Ｎ－（３－ジ（テトラヒヒドロフルフリル）アミノプロピル）アクリルアミド
などがあげられる。

【０１５７】

A^4が窒素原子及び酸素原子含有の基であるメタクリルアミド化合物としては、
Ｎ－（３－ジ（グリシジル）アミノプロピル）メタクリルアミド、
Ｎ－（３－ジ（テトラヒヒドロフルフリル）アミノプロピル）メタクリルアミド
などがあげられる。

【０１５８】

また、式（ＩＶ）で表される化合物としては、A^3が酸素原子である化合物として、アクリレート化合物、メタクリレート化合物などをあげることができる。

【０１５９】

A^4が窒素原子含有の基であるアクリレート化合物としては、
２－ジメチルアミノエチルアクリレート、
２－ジエチルアミノエチルアクリレート、
３－ジメチルアミノプロピルアクリレート、
３－ジエチルアミノプロピルアクリレート、
４－ジメチルアミノブチルアクリレート、
４－ジエチルアミノブチルアクリレートなどがあげられる。

【０１６０】

A^4が窒素原子含有の基であるメタクリレート化合物としては、
２－ジメチルアミノエチルメタクリレート、
２－ジエチルアミノエチルメタクリレート、
３－ジメチルアミノプロピルメタクリレート、
３－ジエチルアミノプロピルメタクリレート、
４－ジメチルアミノブチルメタクリレート、
４－ジエチルアミノブチルメタクリレートなどがあげられる。

【０１６１】

A^4が酸素原子含有の基であるアクリレート化合物としては、
２－エトキシエチルアクリレート、
２－プロポキシエチルアクリレート、
２－ブトキシエチルアクリレート、
３－メトキシプロピルアクリレート、
３－エトキシプロピルアクリレート、
グリシジルアクリレート、
テトラヒドロフルフリルアクリレートなどがあげられる。

【０１６２】

A^4が酸素原子含有の基であるメタクリレート化合物としては、
２－エトキシエチルメタクリレート、
２－プロポキシエチルメタクリレート、
２－ブトキシエチルメタクリレート、
３－メトキシプロピルメタクリレート、
３－エトキシプロピルメタクリレート、
グリシジルメタクリレート、
テトラヒドロフルフリルメタクリレートなどがあげられる。

【０１６３】

A^4が窒素原子及び酸素原子含有の基であるアクリレート化合物としては、
３－ジ（グリシジル）アミノプロピルアクリレート、
３－ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノプロピルアクリレートなどがあげられる。

A^4が窒素原子及び酸素原子含有の基であるメタクリレート化合物としては、３－ジ（グリシジル）アミノプロピルメタクリレート、３－ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノプロピルメタクリレートなどがあげられる。

【０１６４】

式（ＩＶ）で表される化合物としては、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは、A^4が式（ＩＶａ）で表される基である化合物であり、

より好ましくは、A^3がアミノ基であり、A^4が式（ＩＶａ）で表される基である化合物であり、

更に好ましくは、A^3が二級アミノ基（－ＮＨ－）であり、A^4が式（ＩＶａ）で表される基である化合物である。

【０１６５】

A^3が二級アミノ基であり、A^4が式（ＩＶａ）で表される基である化合物としては、

好ましくは、Ｎ－（３－ジアルキルアミノプロピル）アクリルアミド、Ｎ－（３－ジアルキルアミノプロピル）メタクリルアミドであり、

より好ましくは、Ｎ－（３－ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド、

Ｎ－（３－ジエチルアミノプロピル）アクリルアミド、

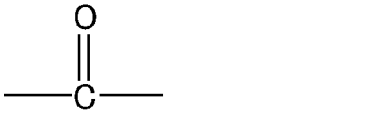
Ｎ－（３－ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、

Ｎ－（３－ジエチルアミノプロピル）メタクリルアミドである。

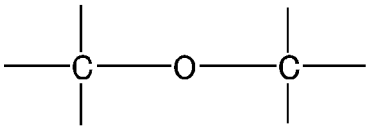
【０１６６】

以下、下式（Ｖ）で表される基及び／又は下式（ＶＩ）で表される基を有するケイ素化合物（変性剤４）について説明する。

【化２８】



(V)



(VI)

【０１６７】

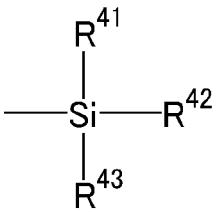
式（Ｖ）で表される基を有する基としては、アミド基、カルボン酸エステル基、メタクリロイル基、アクリロイル基などがあげられる。また、式（ＶＩ）で表される基を有する基としては、オキシジメチレン基、オキシジエチレン基などのオキシジアルキレン基；エポキシ基、テトラヒドロフラニル基などのアルキレンオキシド基などがあげられる。

なお、本明細書において、アルキレンオキシド基は、環状エーテル化合物の環から水素原子を除いた１価の基を表す。

【０１６８】

ケイ素化合物としては、下式（ＶＩＩＩ）で表される基を有することが好ましい。

【化２９】



(VIII)

［式中、R^{41}、R^{42}及びR^{43}は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～４のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～４のヒドロカルビルオキシ基を表し、R^{41}、R^{42}及びR^{43}の少なくとも１つがヒドロカルビルオキシ基である。］

【０１６９】

式（ＶＩＩＩ）において、Ｒ^{41}、Ｒ^{42}及びＲ^{43}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。また、Ｒ^{41}、Ｒ^{42}及びＲ^{43}の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、ｔ－ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。

【０１７０】

Ｒ^{41}、Ｒ^{42}及びＲ^{43}のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～３のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、Ｒ^{41}、Ｒ^{42}及びＲ^{43}のヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくは、アルコキシ基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～３のアルコキシ基であり、更に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

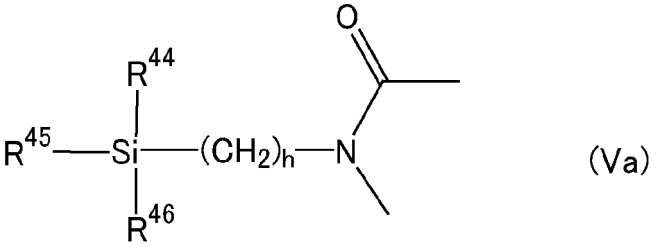
【０１７１】

Ｒ^{41}、Ｒ^{42}及びＲ^{43}としては、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは、Ｒ^{41}、Ｒ^{42}及びＲ^{43}の少なくとも２つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、Ｒ^{41}、Ｒ^{42}及びＲ^{43}の３つがヒドロカルビルオキシ基である。

【０１７２】

式（Ｖ）で表わされる基及び式（ＶＩＩＩ）で表わされる基を有するケイ素化合物としては、下式（Ｖａ）で表わされる基を有するケイ素化合物があげられる。

【化３０】



(Va)

［式中、ｈは１～１０の整数を表し、Ｒ^{44}、Ｒ^{45}及びＲ^{46}は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～４のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～４のヒドロカルビルオキシ基を表し、Ｒ^{44}、Ｒ^{45}及びＲ^{46}の少なくとも１つがヒドロカルビルオキシ基である。］

【０１７３】

ｈは、１～１０の整数を表す。転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは２以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは４以下である。特に好ましくは３である。

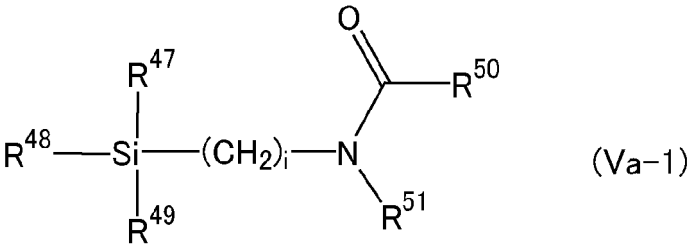
【０１７４】

Ｒ^{44}、Ｒ^{45}及びＲ^{46}について、例示される基及び好ましい基は、式（ＶＩＩＩ）のＲ^{41}、Ｒ^{42}及びＲ^{43}について上記した例示される基及び好ましい基と同じである。

【０１７５】

式（Ｖａ）で表わされる基を有するケイ素化合物としては、下式（Ｖａ－１）又は下式（Ｖａ－２）で表わされる化合物をあげることができる。

【化３１】

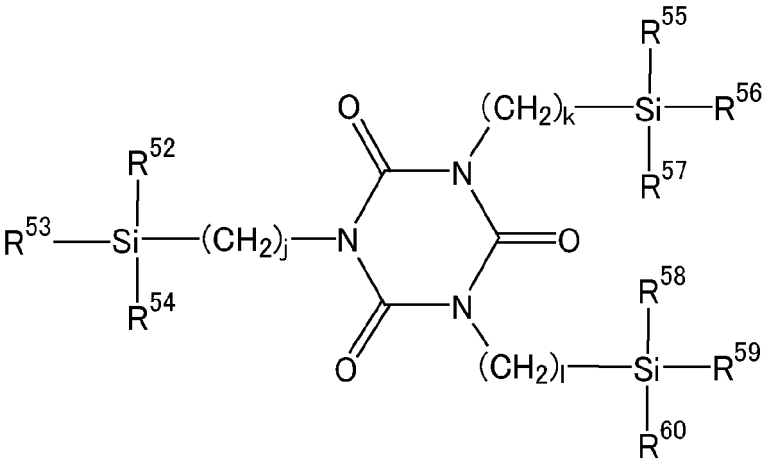


(Va-1)

［式中、ｉは１～１０の整数を表し、Ｒ４７、Ｒ４８及びＲ４９は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～４のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～４のヒドロカルビルオキシ基を表し、Ｒ４７、Ｒ４８及びＲ４９の少なくとも１つがヒドロカルビルオキシ基であり、Ｒ５０及びＲ５１は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～１０のヒドロカルビル基、炭素原子数が１～１０の置換ヒドロカルビル基、炭素原子数が１～１０のヒドロカルビルオキシ基又は炭素原子数が１～１０の置換ヒドロカルビルオキシ基を表し、Ｒ５０及びＲ５１は結合していてもよい。］

【０１７６】

【化３２】



(Va-2)

［式中、ｊ、ｋ及びｌは、それぞれ独立に、１～１０の整数を表し、Ｒ５２～Ｒ６０は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～４のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～４のヒドロカルビルオキシ基を表し、Ｒ５２、Ｒ５３及びＲ５４の少なくとも１つがヒドロカルビルオキシ基であり、Ｒ５５、Ｒ５６及びＲ５７の少なくとも１つがヒドロカルビルオキシ基であり、Ｒ５８、Ｒ５９及びＲ６０の少なくとも１つがヒドロカルビルオキシ基である。］

【０１７７】

式（Ｖａ－１）のｉは、１～１０の整数を表す。転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは２以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは４以下である。特に好ましくは３である。

【０１７８】

式（Ｖａ－１）において、Ｒ４７、Ｒ４８及びＲ４９のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。また、Ｒ４７、Ｒ４８及びＲ４９の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、ｔ－ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。

【０１７９】

Ｒ４７、Ｒ４８及びＲ４９のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～３のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、Ｒ４７、Ｒ４８及びＲ４９のヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくは、アルコキシ基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～３のアルコキシ基であり、更に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

【０１８０】

Ｒ４７、Ｒ４８及びＲ４９としては、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは、Ｒ４７、Ｒ４８及びＲ４９の少なくとも２つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、Ｒ４７、Ｒ４８及びＲ４９の３つがヒドロカルビルオキシ基である。

【０１８１】
R^{50}及びR^{51}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などのアルキル基をあげることができる。
【０１８２】
R^{50}及びR^{51}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも１種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基、トリエチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。
【０１８３】
R^{50}及びR^{51}の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、ｔ－ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。また、R^{50}及びR^{51}の置換ヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基などのアルコキシアルコキシ基をあげることができる。
【０１８４】
R^{50}及びR^{51}が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよい炭素原子数が２～１２の２価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基；$-CH_2CH_2-NH-CH_2-$で表される基、$-CH_2CH_2-N=CH-$で表される基などの含窒素基などをあげることができる。
【０１８５】
R^{50}としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素数が１～４のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基及びエチル基である。
【０１８６】
R^{51}としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素数が１～４のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基及びエチル基である。
【０１８７】
式（Ｖａ－２）のｊ、ｋ及びｌは、それぞれ独立に、１～１０の整数を表す。転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは２以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは４以下である。特に好ましくは３である。
【０１８８】
式（Ｖａ－２）において、R^{52}～R^{60}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。また、R^{52}～R^{60}の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、ｔ－ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。
【０１８９】
R^{52}～R^{60}のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～３のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、R^{52}～R^{60}のヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくは、アルコキシ基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～３のアルコキシ基であり、更に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

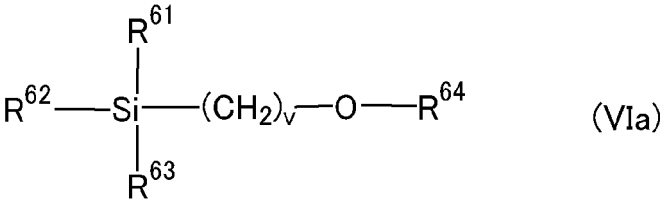
【０１９０】
R^{52}、R^{53}及びR^{54}としては、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは、R^{52}、R^{53}及びR^{54}の少なくとも２つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、R^{52}、R^{53}及びR^{54}の３つがヒドロカルビルオキシ基である。R^{55}、R^{56}及びR^{57}としては、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは、R^{55}、R^{56}及びR^{57}の少なくとも２つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、R^{55}、R^{56}及びR^{57}の３つがヒドロカルビルオキシ基である。また、R^{58}、R^{59}及びR^{60}としては、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは、R^{58}、R^{59}及びR^{60}の少なくとも２つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、R^{58}、R^{59}及びR^{60}の３つがヒドロカルビルオキシ基である。
【０１９１】
式（Ｖａ－１）で表わされる化合物としては、
Ｎ－メチル－Ｎ－（トリメトキシシリルメチル）－アセトアミド、
Ｎ－メチル－Ｎ－（トリエトキシシリルメチル）－アセトアミド、
Ｎ－メチル－Ｎ－（２－トリメトキシシリルエチル）－アセトアミド、
Ｎ－メチル－Ｎ－（２－トリエトキシシリルエチル）－アセトアミド、
Ｎ－メチル－Ｎ－（３－トリメトキシシリルプロピル）－アセトアミド、
Ｎ－メチル－Ｎ－（３－トリエトキシシリルプロピル）－アセトアミド
などのＮ－アルキル－Ｎ－トリアルコキシシリルアルキル－アセトアミド；
Ｎ－メチル－Ｎ－（トリメトキシシリルメチル）－プロピオンアミド、
Ｎ－メチル－Ｎ－（トリエトキシシリルメチル）－プロピオンアミド、
Ｎ－メチル－Ｎ－（２－トリメトキシシリルエチル）－プロピオンアミド、
Ｎ－メチル－Ｎ－（２－トリエトキシシリルエチル）－プロピオンアミド、
Ｎ－メチル－Ｎ－（３－トリメトキシシリルプロピル）－プロピオンアミド、
Ｎ－メチル－Ｎ－（３－トリエトキシシリルプロピル）－プロピオンアミド
などのＮ－アルキル－Ｎ－トリアルコキシシリルアルキル－プロピオンアミド等、
Ｎ－アルキル－Ｎ－トリアルコキシシリルアルキル置換カルボン酸アミドをあげることができる。
【０１９２】
式（Ｖａ－１）で表わされる化合物として、好ましくは、
Ｎ－アルキル－Ｎ－トリアルコキシシリルアルキル置換カルボン酸アミドであり、
より好ましくは、
Ｎ－アルキル－Ｎ－トリアルコキシシリルアルキル－プロピオンアミドであり、
更に好ましくは、
Ｎ－メチル－Ｎ－（３－トリメトキシシリルプロピル）－プロピオンアミド、
Ｎ－メチル－Ｎ－（３－トリエトキシシリルプロピル）－プロピオンアミドである。
【０１９３】
式（Ｖａ－２）で表わされる化合物としては、
１，３，５－トリス（トリメトキシシリルメチル）イソシアヌレート、
１，３，５－トリス（トリエトキシシリルメチル）イソシアヌレート、
１，３，５－トリス（トリメトキシシリルエチル）イソシアヌレート、
１，３，５－トリス（トリエトキシシリルエチル）イソシアヌレート、
１，３，５－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、
１，３，５－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
などの１，３，５－トリス（トリアルコキシシリルアルキル）イソシアヌレートをあげることができる。
【０１９４】
式（Ｖａ－２）で表わされる化合物として、好ましくは、
１，３，５－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、

１，３，５－トリス（３－トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレートである。

【０１９５】

式（ＶＩ）で表わされる基及び式（ＶＩＩＩ）で表わされる基を有するケイ素化合物としては、下式（ＶＩａ）で表わされるケイ素化合物があげられる。

【化３３】



(VIa)

［式中、ｖは１～１０の整数を表し、Ｒ^{61}、Ｒ^{62}及びＲ^{63}は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～４のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～４のヒドロカルビルオキシ基を表し、Ｒ^{61}、Ｒ^{62}及びＲ^{63}の少なくとも１つがヒドロカルビルオキシ基であり、Ｒ^{64}は、炭素原子数が１～１０のヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～１０の置換ヒドロカルビル基を表す。］

【０１９６】

式（ＶＩａ）のｖは、１～１０の整数を表す。転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは２以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは４以下である。特に好ましくは３である。

【０１９７】

式（ＶＩａ）において、Ｒ^{61}、Ｒ^{62}及びＲ^{63}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。また、Ｒ^{61}、Ｒ^{62}及びＲ^{63}の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、ｔ－ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。

【０１９８】

Ｒ^{61}、Ｒ^{62}及びＲ^{63}のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～３のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、Ｒ^{61}、Ｒ^{62}及びＲ^{63}のヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくは、アルコキシ基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～３のアルコキシ基であり、更に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

【０１９９】

Ｒ^{61}、Ｒ^{62}及びＲ^{63}としては、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは、Ｒ^{61}、Ｒ^{62}及びＲ^{63}の少なくとも２つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、Ｒ^{61}、Ｒ^{62}及びＲ^{63}の３つがヒドロカルビルオキシ基である。

【０２００】

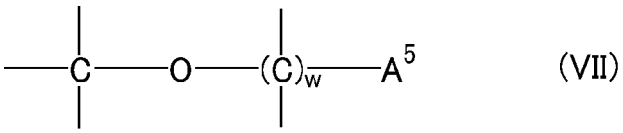
Ｒ^{64}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。

【０２０１】

Ｒ^{64}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも１種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基などのアルキレンオキシ

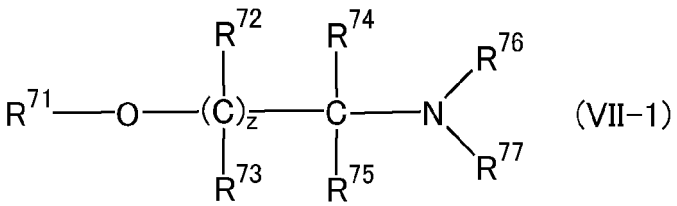
ドアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。
なお、本明細書において、アルキレンオキシドアルキル基は、アルキル基の１つ以上の水素原子がアルキレンオキシド基で置換されている基を表す。
【０２０２】
R^{64}としては、好ましくは、アルキレンオキシドアルキル基であり、より好ましくは、グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基である。
【０２０３】
式（ＶＩａ）で表わされる化合物としては、
R^{64}がアルキル基である化合物として、
３－（メトキシ）プロピルトリメトキシシラン、
３－（エトキシ）プロピルトリメトキシシラン、
３－（ｎ－プロポキシ）プロピルトリメトキシシラン、
３－（イソプロポキシ）プロピルトリメトキシシラン、
３－（ｎ－ブトキシ）プロピルトリメトキシシラン、
３－（ｓｅｃ－ブトキシ）プロピルトリメトキシシラン、
３－（ｔ－ブトキシ）プロピルトリメトキシシラン
などの３－（アルコキシ）プロピルトリアルコキシシランをあげることができる。
【０２０４】
R^{64}がアルキレンオキシドアルキル基である化合物として、
２－グリシドキシエチルトリメトキシシラン、
３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
２－グリシドキシエチルトリエトキシシラン、
３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン
などのグリシドキシアルキルトリアルコキシシラン；
２－テトラヒドロフルフリロキシエチルトリメトキシシラン、
３－テトラヒドロフルフリロキシプロピルトリメトキシシラン、
２－テトラヒドロフルフリロキシエチルトリエトキシシラン、
３－テトラヒドロフルフリロキシプロピルトリエトキシシラン
などのテトラヒドロフルフリロキシアルキルトリアルコキシシランをあげることができる。
【０２０５】
R^{64}がアルコキシアルキル基である化合物として、
３－（メトキシメトキシ）プロピルトリメトキシシラン、
３－（メトキシエトキシ）プロピルトリメトキシシラン、
３－（エトキシメトキシ）プロピルトリメトキシシラン、
３－（エトキシエトキシ）プロピルトリメトキシシラン、
３－（メトキシメトキシ）プロピルトリエトキシシラン、
３－（メトキシエトキシ）プロピルトリエトキシシラン、
３－（エトキシメトキシ）プロピルトリエトキシシラン、
３－（エトキシエトキシ）プロピルトリエトキシシラン
などの３－（アルコキシアルコキシ）プロピルトリアルコキシシランをあげることができる。
【０２０６】
式（ＶＩａ）で表わされる化合物として、好ましくは、R^{64}がアルキレンオキシドアルキル基である化合物であり、より好ましくは、
３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
３－テトラヒドロフルフリロキシプロピルトリメトキシシラン、

３－テトラヒドロフルフリロキシプロピルトリエトキシシランである。
【０２０７】
式（Ｖ）で表わされる基、式（ＶＩ）で表わされる基及び式（ＶＩＩＩ）で表わされる基を有するケイ素化合物としては、アクリロキシアルキルトリアルコキシシラン、メタクリロキシアルキルトリアルコキシシランをあげることができる。
【０２０８】
アクリロキシアルキルトリアルコキシシランとしては、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの３－アクリロキシプロピルトリアルコキシシランをあげることができる。
メタクリロキシアルキルトリアルコキシシランとしては、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの３－メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランをあげることができる。
【０２０９】
また、式（Ｖ）で表わされる基、式（ＶＩ）で表わされる基及び式（ＶＩＩＩ）で表わされる基を有するケイ素化合物としては、トリアルコキシシリルアルキル無水コハク酸、トリアルコキシシリルアルキル無水マレイン酸をあげることができる。
【０２１０】
トリアルコキシシリルアルキル無水コハク酸としては、３－トリメトキシシリルプロピル無水コハク酸、３－トリエトキシシリルプロピル無水コハク酸などの３－トリアルコキシシリルプロピル無水コハク酸をあげることができる。
トリアルコキシシリルアルキル無水マレイン酸としては、３－トリメトキシシリルプロピル無水マレイン酸、３－トリエトキシシリルプロピル無水マレイン酸などの３－トリアルコキシシリルプロピル無水マレイン酸をあげることができる。
【０２１１】
以下、下式（ＶＩＩ）で表される基を有する化合物（変性剤５）について説明する。
【化３４】



(VII)

［式中、ｗは１～１１の整数を表し、A^5は窒素原子を有する官能基を表す。］
【０２１２】
ｗは、１～１１の整数を表す。転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは１以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは４以下である。A^5は窒素原子を有する官能基であり、アミノ基、イソシアノ基、シアノ基、ピリジル基、ピペリジル基、ピラジニル基、モルホリノ基などをあげることができる。
【０２１３】
式（ＶＩＩ）で表される基を有する化合物としては、下式（ＶＩＩ－１）で表される化合物をあげることができる。
【化３５】



(VII-1)

［式中、ｚは０～１０の整数を表し、R^{71}は炭素原子数が１～５のヒドロカルビル基を表し、R^{72}、R^{73}、R^{74}及びR^{75}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数が１～５のヒドロカルビル基、炭素原子数が１～５の置換ヒドロカルビル基又は炭素原子数

が１～５のヒドロカルビルオキシ基を表し、Ｒ^{72}及びＲ^{73}が複数ある場合は、複数あるＲ^{72}及び複数あるＲ^{73}はそれぞれ同じであっても異なっていてもよく、Ｒ^{76}及びＲ^{77}は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよい炭素原子数が１～６の基を表し、Ｒ^{76}及びＲ^{77}は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、Ｒ^{76}及びＲ^{77}は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。］

【０２１４】

式（ＶＩＩ－１）のｚは、０～１０の整数を表す。経済性を高める観点から、好ましくは３以下であり、より好ましくは０である。

【０２１５】

式（ＶＩＩ－１）のＲ^{71}は炭素原子数が１～５のヒドロカルビル基を表す。Ｒ^{71}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基などのアルキル基をあげることができる。

【０２１６】

Ｒ^{71}のヒドロカルビル基としては、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数が１～４のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。

【０２１７】

式（ＶＩＩ－１）のＲ^{72}～Ｒ^{75}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数が１～５のヒドロカルビル基、炭素原子数が１～５の置換ヒドロカルビル基又は炭素原子数が１～５のヒドロカルビルオキシ基を表し、Ｒ^{72}及びＲ^{73}が複数ある場合は、複数あるＲ^{72}及び複数あるＲ^{73}はそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。

【０２１８】

Ｒ^{72}～Ｒ^{75}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基などのアルキル基をあげることができる。

【０２１９】

Ｒ^{72}～Ｒ^{75}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基及び酸素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも１種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基などをあげることができる。

【０２２０】

Ｒ^{72}～Ｒ^{75}の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、ｔ－ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。

【０２２１】

Ｒ^{72}～Ｒ^{75}のヒドロカルビル基としては、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。

【０２２２】

Ｒ^{72}～Ｒ^{75}の置換ヒドロカルビル基としては、好ましくはアルコキシアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数が１～４のアルコキシアルキル基であり、更に好ましくは、メトキシメチル基、エトキシエチル基である。

【０２２３】

Ｒ^{72}～Ｒ^{75}のヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくはアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数が１～３のアルコキシ基であり、更に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

【０２２４】

転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点及び経済性から、R^{74}及びR^{75}の一方が水素原子であることが好ましい。より好ましくは、R^{74}及びR^{75}の一方が水素原子であり、もう一方がアルキル基またはアルコキシ基である。更に好ましくは、R^{74}及びR^{75}の一方が水素原子であり、もう一方がアルコキシ基である。特に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

【０２２５】

式（ＶＩＩ－１）のR^{76}及びR^{77}は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよい炭素原子数が１～６の基を表し、R^{76}及びR^{77}は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよく、R^{76}及びR^{77}は窒素に二重結合で結合する同一の基であってもよい。

【０２２６】

式（ＶＩＩ－１）のR^{76}及びR^{77}としては、炭素原子数が１～６のヒドロカルビル基、炭素原子数が１～６の置換ヒドロカルビル基、置換シリル基などをあげることができる。

【０２２７】

R^{76}及びR^{77}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、ｎ－ヘキシル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などをあげることができる。

【０２２８】

R^{76}及びR^{77}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも１種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；エポキシ基、テトラヒドロフラニル基などのアルキレンオキシド基；グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基などのアルキレンオキシドアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。なお、本明細書において、アルキレンオキシド基は、環状エーテル化合物の環から水素原子を除いた１価の基を表す。また、アルキレンオキシドアルキル基は、アルキル基の１つ以上の水素原子がアルキレンオキシド基で置換されている基を表す。

【０２２９】

R^{76}及びR^{77}の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基；トリメトキシシリル基などのトリアルコキシシリル基などをあげることができる。

【０２３０】

R^{76}及びR^{77}が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよい炭素原子数が２～１２の２価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基；$-CH_2CH_2-NH-CH_2-$で表される基、$-CH_2CH_2-N=CH-$で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

【０２３１】

R^{76}及びR^{77}が結合した基としては、含窒素基が好ましく、$-CH_2CH_2-NH-CH_2-$で表される基、$-CH_2CH_2-N=CH-$で表される基がより好ましい。

【０２３２】

R^{76}及びR^{77}の窒素に二重結合で結合する同一の基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよい炭素

原子数が２～１２の２価の基があげられる。例えば、エチリデン基、１－メチルプロピリデン基、１，３－ジメチルブチリデン基、１－メチルエチリデン基、４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノベンジリデン基などをあげることができる。

【０２３３】

R^{76}及びR^{77}のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基であり、より更に好ましくは、メチル基、エチル基である。R^{76}及びR^{77}の置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルコキシアルキル基、アルキレンオキシド基、アルキレンオキシドアルキル基である。R^{76}及びR^{77}の置換シリル基としては、好ましくは、トリアルキルシリル基、トリアルコキシシリル基であり、より好ましくは、トリアルキルシリル基であり、更に好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基である。

【０２３４】

R^{76}及びR^{77}としては、好ましくは、アルキル基、アルコキシアルキル基、置換シリル基又はR^{76}及びR^{77}が結合した含窒素基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基であり、より更に好ましくは、メチル基、エチル基である。

【０２３５】

R^{76}及びR^{77}が窒素原子に結合したアミノ基としては、非環状アミノ基、環状アミノ基をあげることができる。

該非環状アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ（ｎ－プロピル）アミノ基、ジ（イソプロピル）アミノ基、ジ（ｎ－ブチル）アミノ基、ジ（ｓｅｃ－ブチル）アミノ基、ジ（ｔｅｒｔ－ブチル）アミノ基、ジ（ネオペンチル）アミノ基、エチルメチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジ（メトキシメチル）アミノ基、ジ（メトキシエチル）アミノ基、ジ（エトキシメチル）アミノ基、ジ（エトキシエチル）アミノ基などのジ（アルコキシアルキル）アミノ基；ジ（トリメチルシリル）アミノ基、ジ（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミノ基などのジ（トリアルキルシリル）アミノ基などをあげることができる。また、ジ（エポキシ）アミノ基、ジ（テトラヒドロフラニル）アミノ基などのジ（アルキレンオキシド）アミノ基；ジ（グリシジル）アミノ基、ジ（テトラヒドロフルフリル）アミノ基などのジ（アルキレンオキシドアルキル）アミノ基をあげることができる。更には、エチリデンアミノ基、１－メチルプロピリデンアミノ基、１，３－ジメチルブチリデンアミノ基、１－メチルエチリデンアミノ基、４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノベンジリデンアミノ基などもあげることができる。

【０２３６】

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

【０２３７】

R^{76}及びR^{77}が窒素原子に結合したアミノ基としては、低燃費性、耐破壊強度、化合物の長期安定性及び入手容易性から、好ましくは、非環状アミノ基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノ基であり、更に好ましくは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基である。

【０２３８】

式（ＶＩＩ－１）で表される化合物としては、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ができる。

【０２３９】

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、Ｎ，Ｎ－ジ（ｎ－プロピル）ホルムアミドジメチルアセタール、
Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミドジエチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジ（ｎ－プロピル）ホルムアミドジエチルアセタール、
Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドエチルメチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミドエチルメチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジ（ｎ－プロピル）ホルムアミドエチル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；

【０２４０】

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、Ｎ，Ｎ－ジ（ｎ－プロピル）アセトアミドジメチルアセタール、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドジエチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミドジエチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジ（ｎ－プロピル）アセトアミドジエチルアセタール、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドエチルメチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミドエチルメチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジ（ｎ－プロピル）アセトアミドエチル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；

【０２４１】

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、Ｎ，Ｎ－ジ（ｎ－プロピル）プロピオンアミドジメチルアセタール、
Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミドジエチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジエチルプロピオンアミドジエチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジ（ｎ－プロピル）プロピオンアミドジエチルアセタール、
Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミドエチルメチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジエチルプロピオンアミドエチルメチルアセタール、Ｎ，Ｎ－ジ（ｎ－プロピル）プロピオンアミドエチル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があげられる。

【０２４２】

これらの中では、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く高める観点から、好ましくは、
Ｎ，Ｎ－ジアルキルホルムアミドジアルキルアセタールであり、
より好ましくは、
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、
Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジエチルアセタール、
Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミドジエチルアセタールである。

【０２４３】

上記共役ジエン系重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量は、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上である。８０質量％未満であると、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランスよく向上できないおそれがある。
なお、共役ジエン系重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量は、後述の実施例の方法で測定できる。

【０２４４】

上記共役ジエン系重合体のビニル結合量は、共役ジエン単位の含有量を１００モル％として、低燃費性の観点から、好ましくは８０モル％以下であり、より好ましくは７０モル％以下である。また、耐破壊強度の観点から、好ましくは１０モル％以上であり、より好ましくは１５モル％以上であり、更に好ましくは２０モル％以上である。該ビニル結合量は、赤外分光分析法により、ビニル基の吸収ピークである９１０ｃｍ$^{-1}$付近の吸収強度より求められる。

【０２４５】

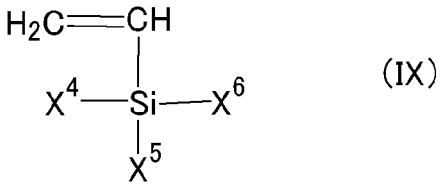
上記共役ジエン系重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは１．０×１０^{5}以上、

より好ましくは２．０×１０^{5}以上である。Ｍｗが１．０×１０^{5}未満では、充分な低燃費性が得られにくい傾向がある。該Ｍｗは好ましくは２．５×１０^{6}以下、より好ましくは１．０×１０^{6}以下である。Ｍｗが２．５×１０^{6}を超えると、加工性の悪化が懸念される。
なお、本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）は、後述の実施例の方法で測定できる。

【０２４６】
上記共役ジエン系重合体の分子量分布は、低燃費性の観点から、好ましくは１～５であり、より好ましくは１～２である。分子量分布は、ゲル・パーミエイション・クロマトグラフ（ＧＰＣ）法により、数平均分子量（Ｍｎ）及び重量平均分子量（Ｍｗ）を測定し、ＭｗをＭｎで除すことにより求められる。

【０２４７】
上記共役ジエン系重合体の重合方法については特に制限はなく、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれも用いることができるが、特に重合体の設計の自由度、加工性等の観点から溶液重合法が好ましい。また、重合形式は、回分式及び連続式のいずれであってもよい。
例えば溶液重合法で製造する場合、炭化水素溶媒中で、アルカリ金属触媒により、共役ジエンと下式（ＩＸ）で表されるビニル化合物とを含む単量体を重合させ、さらに重合体の末端に変性剤を反応させることで得られる。

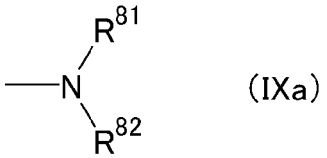
【化３６】



(IX)

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

【化３７】



(IXa)

［式中、Ｒ^{81}及びＲ^{82}は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～６のヒドロカルビル基、炭素原子数が１～６の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、Ｒ^{81}及びＲ^{82}は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。］

【０２４８】
溶液重合法で用いられるアルカリ金属触媒としては、アルカリ金属、有機アルカリ金属化合物、アルカリ金属と極性化合物との錯体、アルカリ金属を有するオリゴマーなどをあげることができる。該アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどをあげることがでる。該有機アルカリ金属化合物としては、エチルリチウム、ｎ－プロピルリチウム、ｉｓｏ－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－オクチルリチウム、ｎ－デシルリチウム、フェニルリチウム、２－ナフチルリチウム、２－ブチルフェニルリチウム、４－フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、４－シクロペンチルリチウム、ジメチルアミノプロピルリチウム、ジエチルアミノプロピルリチウム、ｔ－ブチルジメチルシリロキシプロピルリチウム、Ｎ－モルホリノプロピルリチウム、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、１，４－ジリチオ－２－ブテン、ナトリウムナフタレニド、ナトリウムビフェニリド、カ

リウムナフタレニドなどをあげることができる。また、アルカリ金属と極性化合物との錯体としては、カリウム－テトラヒドロフラン錯体、カリウム－ジエトキシエタン錯体などをあげることができ、アルカリ金属を有するオリゴマーとしては、α－メチルスチレンテトラマーのナトリウム塩をあげることができる。これらの中でも、有機リチウム化合物又は有機ナトリウム化合物が好ましく、炭素原子数が２～２０の有機リチウム化合物又は有機ナトリウム化合物がより好ましい。

【０２４９】

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

【０２５０】

溶液重合法では、共役ジエンと式（ＩＸ）で表されるビニル化合物とを含む単量体を重合させ、上述のアルカリ金属触媒由来のアルカリ金属を重合体鎖末端に有する共役ジエン系重合体を製造する。該共役ジエンとしては、１，３－ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ヘキサジエン等をあげることができ、これらは単独で、あるいは２種以上組み合わせて用いられる。中でも、入手容易性の観点から、１，３－ブタジエン、イソプレンが好ましい。また、優れた低燃費性、耐破壊強度が得られるという観点から、１，３－ブタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン等のブタジエン単位を有するモノマーがより好ましく、１，３－ブタジエンが特に好ましい。ブタジエン単位を有するモノマーを使用することにより、共役ジエンに基づく構成単位をブタジエン単位とすることができる。

【０２５１】

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

【０２５２】

式（ＩＸａ）のＲ^{81}及びＲ^{82}は、それぞれ独立に、炭素原子数が１～６のヒドロカルビル基、炭素原子数が１～６の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、Ｒ^{81}及びＲ^{82}は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。

【０２５３】

Ｒ^{81}及びＲ^{82}の炭素原子数が１～６のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、ｎ－ヘキシル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などをあげることができる。

【０２５４】

Ｒ^{81}及びＲ^{82}の炭素原子数が１～６の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも１種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキ

ルシリルアルキル基などをあげることができる。
【０２５５】
R^{81}及びR^{82}の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基などをあげることができる。
【０２５６】
R^{81}及びR^{82}が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも１種の原子を有していてもよい炭素原子数が１～１２の２価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基；－CH_2CH_2－NH－CH_2－で表される基、－CH_2CH_2－N＝CH－で表される基などの含窒素基などをあげることができる。
【０２５７】
R^{81}及びR^{82}が結合した基としては、含窒素基が好ましく、－CH_2CH_2－NH－CH_2－で表される基、－CH_2CH_2－N＝CH－で表される基がより好ましい。
【０２５８】
R^{81}及びR^{82}のヒドロカルビル基としては、アルキル基が好ましく、炭素原子数が１～４のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基が更に好ましく、エチル基、ｎ－ブチル基が特に好ましい。R^{81}及びR^{82}の置換ヒドロカルビル基としては、アルコキシアルキル基が好ましく、炭素原子数が１～４のアルコキシアルキル基がより好ましい。R^{81}及びR^{82}の置換シリル基としては、トリアルキルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基がより好ましい。
【０２５９】
R^{81}及びR^{82}としては、好ましくは、アルキル基、アルコキシアルキル基、置換シリル基又はR^{81}及びR^{82}が結合した含窒素基であり、より好ましくは、アルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基であり、より更に好ましくは、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基である。
【０２６０】
式（ＩＸａ）で表される基としては、非環状アミノ基、環状アミノ基をあげることができる。
該非環状アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ（ｎ－プロピル）アミノ基、ジ（イソプロピル）アミノ基、ジ（ｎ－ブチル）アミノ基、ジ（ｓｅｃ－ブチル）アミノ基、ジ（ｔｅｒｔ－ブチル）アミノ基、ジ（ネオペンチル）アミノ基、エチルメチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジ（メトキシメチル）アミノ基、ジ（メトキシエチル）アミノ基、ジ（エトキシメチル）アミノ基、ジ（エトキシエチル）アミノ基などのジ（アルコキシアルキル）アミノ基；ジ（トリメチルシリル）アミノ基、ジ（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミノ基などのジ（トリアルキルシリル）アミノ基などをあげることができる。
【０２６１】
該環状アミノ基としては、１－ピロリジニル基、１－ピペリジノ基、１－ヘキサメチレンイミノ基、１－ヘプタメチレンイミノ基、１－オクタメチレンイミノ基、１－デカメチレンイミノ基、１－ドデカメチレンイミノ基などの１－ポリメチレンイミノ基をあげることができる。
また、環状アミノ基としては、１－イミダゾリル基、４，５－ジヒドロ－１－イミダゾリル基、１－イミダゾリジニル基、１－ピペラジニル基、モルホリノ基などもあげることができる。
【０２６２】
式（ＩＸａ）で表される基としては、経済性及び入手容易性から、好ましくは、非環状アミノ基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノ基であり、更に好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基で置換されたジアルキルアミノ基であり、より更に好ましくは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ（ｎ－プロピル）アミノ基、ジ（ｎ－ブチル）

アミノ基である。
【０２６３】
式（ＩＸ）のＸ^{4}～Ｘ^{6}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などのアルキル基をあげることができる。
また、置換ヒドロカルビル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。
【０２６４】
Ｘ^{4}～Ｘ^{6}のヒドロカルビル基としては、アルキル基が好ましく、炭素原子数が１～４のアルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましい。また、Ｘ^{4}～Ｘ^{6}の置換ヒドロカルビル基としては、アルコキシアルキル基が好ましく、炭素原子数が１～４のアルコキシアルキル基がより好ましい。
【０２６５】
Ｘ^{4}～Ｘ^{6}のヒドロカルビル基及び置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基又はアルコキシアルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基又は炭素原子数が１～４のアルコキシアルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が１～４のアルキル基であり、より更に好ましくは、メチル基又はエチル基である。
【０２６６】
式（ＩＸ）のＸ^{4}、Ｘ^{5}及びＸ^{6}の少なくとも１つは、式（ＩＸａ）で表される基である。好ましくは、Ｘ^{4}、Ｘ^{5}及びＸ^{6}の２つ以上が、式（ＩＸａ）で表される基であり、より好ましくは、Ｘ^{4}、Ｘ^{5}及びＸ^{6}の２つが、式（ＩＸａ）で表される基である。
【０２６７】
溶液重合法で用いられる式（ＩＸ）で表されるビニル化合物としては、Ｘ^{4}～Ｘ^{6}の１つが式（ＩＸａ）で表される非環状アミノ基であり、２つがヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基である化合物として、（ジアルキルアミノ）ジアルキルビニルシラン、｛ジ（トリアルキルシリル）アミノ｝ジアルキルビニルシラン、（ジアルキルアミノ）ジアルコキシアルキルビニルシランなどをあげることができる。
（ジアルキルアミノ）ジアルキルビニルシランとしては、（ジメチルアミノ）ジメチルビニルシラン、（エチルメチルアミノ）ジメチルビニルシラン、（ジエチルアミノ）ジメチルビニルシラン、（エチル－ｎ－プロピルアミノ）ジメチルビニルシラン、（エチルイソプロピルアミノ）ジメチルビニルシラン、（ジ（ｎ－プロピル）アミノ）ジメチルビニルシラン、（ジイソプロピルアミノ）ジメチルビニルシラン、（ｎ－ブチル－ｎ－プロピルアミノ）ジメチルビニルシラン、（ジ（ｎ－ブチル）アミノ）ジメチルビニルシラン、
（ジメチルアミノ）ジエチルビニルシラン、（エチルメチルアミノ）ジエチルビニルシラン、（ジエチルアミノ）ジエチルビニルシラン、（エチル－ｎ－プロピルアミノ）ジエチルビニルシラン、（エチルイソプロピルアミノ）ジエチルビニルシラン、（ジ（ｎ－プロピル）アミノ）ジエチルビニルシラン、（ジイソプロピルアミノ）ジエチルビニルシラン、（ｎ－ブチル－ｎ－プロピルアミノ）ジエチルビニルシラン、（ジ（ｎ－ブチル）アミノ）ジエチルビニルシラン、
（ジメチルアミノ）ジプロピルビニルシラン、（エチルメチルアミノ）ジプロピルビニルシラン、（ジエチルアミノ）ジプロピルビニルシラン、（エチル－ｎ－プロピルアミノ）ジプロピルビニルシラン、（エチルイソプロピルアミノ）ジプロピルビニルシラン、（ジ（ｎ－プロピル）アミノ）ジプロピルビニルシラン、（ジイソプロピルアミノ）ジプロピルビニルシラン、（ｎ－ブチル－ｎ－プロピルアミノ）ジプロピルビニルシラン、（ジ（ｎ－ブチル）アミノ）ジプロピルビニルシラン、
（ジメチルアミノ）ジブチルビニルシラン、（エチルメチルアミノ）ジブチルビニルシラン、（ジエチルアミノ）ジブチルビニルシラン、（エチル－ｎ－プロピルアミノ）ジブチルビニルシラン、（エチルイソプロピルアミノ）ジブチルビニルシラン、（ジ（ｎ－プロピル）アミノ）ジブチルビニルシラン、（ジイソプロピルアミノ）ジブチルビニルシラン、（ｎ－ブチル－ｎ－プロピルアミノ）ジブチルビニルシラン、（ジ（ｎ－ブチル）アミ

ノ）ジブチルビニルシランなどをあげることができる。
｛ジ（トリアルキルシリル）アミノ｝ジアルキルビニルシランとしては、｛ジ（トリメチルシリル）アミノ｝ジメチルビニルシラン、｛ジ（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミノ｝ジメチルビニルシラン、｛ジ（トリメチルシリル）アミノ｝ジエチルビニルシラン、｛ジ（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミノ｝ジエチルビニルシランなどをあげることができる。
（ジアルキルアミノ）ジアルコキシアルキルビニルシランとしては、（ジメチルアミノ）ジメトキシメチルビニルシラン、（ジメチルアミノ）ジメトキシエチルビニルシラン、（ジメチルアミノ）ジエトキシメチルビニルシラン、（ジメチルアミノ）ジエトキシエチルビニルシラン、（ジエチルアミノ）ジメトキシメチルビニルシラン、（ジエチルアミノ）ジメトキシエチルビニルシラン、（ジエチルアミノ）ジエトキシメチルビニルシラン、（ジエチルアミノ）ジエトキシエチルビニルシランなどをあげることができる。
【０２６８】
X^4～X^6の２つが式（ＩＸａ）で表される非環状アミノ基であり、１つがヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基である化合物として、ビス（ジアルキルアミノ）アルキルビニルシラン、ビス｛ジ（トリアルキルシリル）アミノ｝アルキルビニルシラン、ビス（ジアルキルアミノ）アルコキシアルキルビニルシランなどをあげることができる。
ビス（ジアルキルアミノ）アルキルビニルシランとしては、ビス（ジメチルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（エチルメチルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（エチル－ｎ－プロピルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（エチルイソプロピルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジ（ｎ－プロピル）アミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジイソプロピルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（ｎ－ブチル－ｎ－プロピルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジ（ｎ－ブチル）アミノ）メチルビニルシラン、
ビス（ジメチルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（エチルメチルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（エチル－ｎ－プロピルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（エチルイソプロピルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（ジ（ｎ－プロピル）アミノ）エチルビニルシラン、ビス（ジイソプロピルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（ｎ－ブチル－ｎ－プロピルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（ジ（ｎ－ブチル）アミノ）エチルビニルシラン、
ビス（ジメチルアミノ）プロピルビニルシラン、ビス（エチルメチルアミノ）プロピルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）プロピルビニルシラン、ビス（エチル－ｎ－プロピルアミノ）プロピルビニルシラン、ビス（エチルイソプロピルアミノ）プロピルビニルシラン、ビス（ジ（ｎ－プロピル）アミノ）プロピルビニルシラン、ビス（ジイソプロピルアミノ）プロピルビニルシラン、ビス（ｎ－ブチル－ｎ－プロピルアミノ）プロピルビニルシラン、ビス（ジ（ｎ－ブチル）アミノ）プロピルビニルシラン、
ビス（ジメチルアミノ）ブチルビニルシラン、ビス（エチルメチルアミノ）ブチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）ブチルビニルシラン、ビス（エチル－ｎ－プロピルアミノ）ブチルビニルシラン、ビス（エチルイソプロピルアミノ）ブチルビニルシラン、ビス（ジ（ｎ－プロピル）アミノ）ブチルビニルシラン、ビス（ジイソプロピルアミノ）ブチルビニルシラン、ビス（ｎ－ブチル－ｎ－プロピルアミノ）ブチルビニルシラン、ビス（ジ（ｎ－ブチル）アミノ）ブチルビニルシランなどをあげることができる。
ビス｛ジ（トリアルキルシリル）アミノ｝アルキルビニルシランとしては、ビス｛ジ（トリメチルシリル）アミノ｝メチルビニルシラン、ビス｛ジ（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミノ｝メチルビニルシラン、ビス｛ジ（トリメチルシリル）アミノ｝エチルビニルシラン、ビス｛ジ（ｔ－ブチルジメチルシリル）アミノ｝エチルビニルシランなどをあげることができる。
ビス（ジアルキルアミノ）アルコキシアルキルビニルシランとしては、ビス（ジメチルアミノ）メトキシメチルビニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）メトキシエチルビニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）エトキシメチルビニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）エト

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

【０２６９】

X^4～X^6の３つが式（ＩＸａ）で表される非環状アミノ基である化合物として、トリ（ジアルキルアミノ）ビニルシランなどをあげることができる。

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

【０２７０】

X^4～X^6の２つが式（ＩＸａ）で表される環状アミノ基であり、１つがヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基である化合物として、ビス（モルホリノ）メチルビニルシラン、ビス（ピペリジノ）メチルビニルシラン、ビス（４，５－ジヒドロイミダゾリル）メチルビニルシラン、ビス（ヘキサメチレンイミノ）メチルビニルシランなどをあげることができる。

【０２７１】

X^4、X^5及びX^6の２つが式（ＩＸａ）で表される基である式（ＩＸ）で表されるビニル化合物として、好ましくは、X^4、X^5及びX^6の２つが非環状アミノ基であるビニル化合物であり、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性の観点から、より好ましくは、ビス（ジアルキルアミノ）アルキルビニルシランであり、更に好ましくは、ビス（ジメチルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジ（ｎ－プロピル）アミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジ（ｎ－ブチル）アミノ）メチルビニルシランである。中でも、化合物の入手性の観点からは、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジ（ｎ－ブチル）アミノ）メチルビニルシランが好ましい。

【０２７２】

溶液重合法の重合は、共役ジエン単位のビニル結合量を調整する剤（以下、総称して「調整剤」と記す。）などの存在下で行ってもよい。このような剤としては、エーテル化合物、第三級アミン、ホスフィン化合物などをあげることができる。該エーテル化合物としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、１，４－ジオキサンなどの環状エーテル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの脂肪族モノエーテル；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどの脂肪族ポリエーテル；ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテルなどがあげられる。該第三級アミンとして、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリン、ピリジン、キノリンなどをあげることができる。また、該ホスフィン化合物として、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどをあげることができる。これらは単独で用いても、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【０２７３】

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

【０２７４】

さらに重合体末端を変性する工程では、変性剤の量は、アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属１モルあたり、通常、０．１～３モルであり、好ましくは、０．５～２モルであり、より好ましくは、０．７～１．５モルである。

【０２７５】

変性工程での温度は、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。接触させる時間は、通常、６０秒～５時間であり、好ましくは５分～１時間であり、より好ましくは１５分～１時間である。

【０２７６】

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

$R^{91}{}_aML_{4-a}$ （Ｘ）

［式中、R^{91}はアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基または芳香族残基を表し、Ｍはケイ素原子またはスズ原子を表し、Ｌはハロゲン原子またはヒドロカルビルオキシ基を表し、ａは０～２の整数を表す。］

ここで、芳香族残基は、芳香族炭化水素から芳香環に結合している水素を除いた一価の基を表す。

【０２７７】

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

【０２７８】

カップリング剤の添加量は、アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属１モル当たり、共役ジエン系重合体の加工性の観点から、好ましくは０．０３モル以上であり、より好ましくは０．０５モル以上である。また、低燃費性の観点から、好ましくは０．４モル以下であり、より好ましくは０．３モル以下である。

【０２７９】

共役ジエン系重合体は、公知の回収方法、例えば、（１）共役ジエン系重合体の炭化水素溶液に凝固剤を添加する方法、（２）共役ジエン系重合体の炭化水素溶液にスチームを添加する方法によって、共役ジエン系重合体の炭化水素溶液から回収することができる。回収した共役ジエン系重合体は、バンドドライヤーや押出型ドライヤーなどの公知の乾燥機で乾燥してもよい。

【０２８０】

また、上記共役ジエン系重合体の製造方法においては、加水分解などにより、重合体の式（Ｉａ）で表される基を水酸基に置換させる処理を行うことが好ましい。該処理は、重合体単独の状態で行ってもよく、後述のような組成物の状態で行ってもよい。加水分解する方法としては、例えば、スチームストリッピングによる方法等の公知の方法があげられる。上記処理により、式（Ｉ）のX^1～X^3を水酸基とすることができ、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をよりバランスよく向上できる。

【０２８１】

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

【０２８２】

ゴム成分１００質量％中の上記共役ジエン系重合体の含有量は、５質量％以上、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは１５質量％以上である。上記共役ジエン系重合体の含有量が５質量％未満であると、低燃費性の改善効果が得られにくい傾向がある。上記共役ジエン系重合体の含有量は、好ましくは９０質量％以下、より好ましくは８０質量％以下、更に好ましくは７０質量％以下、特に好ましくは４０質量％以下である。上記共役ジエン系重合体の含有量が９０質量％を超えると、高コストになる傾向がある。

【０２８３】

上記共役ジエン系重合体以外に使用できるゴム成分として、従来のポリブタジエンゴム（

非変性のＢＲ）、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）、ブタジエン－イソプレン共重合体ゴム、ブチルゴムなどをあげることができる。また、天然ゴム（ＮＲ）、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－オクテン共重合体などもあげることができる。これらのゴム成分は、２種以上組み合わせて用いてもよい。なかでも、転がり抵抗性能が良好に得られるという点から、ＮＲ、ＢＲが好ましく、ＮＲ及びＢＲの両成分を使用することがより好ましい。

【０２８４】

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

【０２８５】

ゴム成分１００質量％中のＮＲの含有量は、好ましくは５質量％以上、より好ましくは１５質量％以上、更に好ましくは４０質量％以上である。５質量％未満であると、耐破壊強度が低下する傾向がある。また、ＮＲの含有量は、好ましくは７０質量％以下、より好ましくは６０質量％以下である。７０質量％を超えると、低燃費性が低下する傾向がある。

【０２８６】

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

【０２８７】

ゴム成分１００質量％中のＢＲ（非変性）の含有量は、好ましくは５質量％以上、より好ましくは１０質量％以上、更に好ましくは１５質量％以上である。５質量％未満であると、低燃費性が低下する傾向がある。上記ＢＲの含有量は、好ましくは６０質量％以下、より好ましくは５０質量％以下である。６０質量％を超えると、耐破壊強度が低下する傾向がある。

【０２８８】

本発明のゴム組成物は補強剤として窒素吸着比表面積が異なる２種のシリカ（シリカ（１）及び（２））を配合することを特徴とする。２種のシリカをブタジエン重合体などの非変性共役ジエン系重合体とともに使用しても、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性をバランス良く改善することは難しいが、本発明は、２種のシリカを前述の共役ジエン系重合体とともに使用するため、これらの性能を充分に改善できる。

【０２８９】

シリカ（１）及び（２）としては、例えば、乾式法により調製されたシリカ（無水ケイ酸）、湿式法により調製されたシリカ（含水ケイ酸）などが挙げられ、表面のシラノール基が多く、シランカップリング剤との反応点が多いという理由から、湿式法により調製されたシリカが好ましい。

【０２９０】

シリカ（１）の窒素吸着比表面積（以下、N_2SAとする）は１３０m^2／ｇ以下、好ましくは１２５m^2／ｇ以下、より好ましくは１２０m^2／ｇ以下、更に好ましくは７０m^2／ｇ以下である。シリカ（１）のN_2SAが１３０m^2／ｇを超えると、シリカ（２）との混合により得られる効果が小さい。また、シリカ（１）のN_2SAは２０m^2／ｇ以上が好ましく、３０m^2／ｇ以上がより好ましい。シリカ（１）のN_2SAが２０m^2／ｇ未満では、ゴム組成物の耐破壊強度が低下する傾向がある。

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。

【０２９１】

窒素吸着比表面積（N_2SA）１３０m^2／ｇ以下のシリカとしては、例えば、デグッサ社製のＵＬＴＲＡＳＩＬ３６０（N_2SA５０m^2／ｇ）、ローディア社製のＺＥＯＳＩＬ１１５ＧＲ（N_2SA１１５m^2／ｇ）、ローディア社製のＺＥＯＳＩＬ１１１５ＭＰ

（N_2ＳＡ１１５m^2／ｇ）等が挙げられる。

【０２９２】

シリカ（１）の含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、１質量部以上が好ましく、５質量部以上がより好ましく、１０質量部以上が更に好ましく、２０質量部以上が特に好ましい。シリカ（１）の含有量が１質量部未満では、転がり抵抗が充分に低減しない傾向がある。また、シリカ（１）の含有量は、８０質量部以下が好ましく、６０質量部以下がより好ましく、３０質量部以下が更に好ましい。シリカ（１）の含有量が８０質量部を超えると、転がり抵抗が充分に低減しない傾向がある。

【０２９３】

シリカ（２）のN_2ＳＡは、１５０m^2／ｇ以上、好ましくは１６０m^2／ｇ以上、より好ましくは１７０m^2／ｇ以上である。シリカ（２）のN_2ＳＡが１５０m^2／ｇ未満では、シリカ（１）との混合により得られる効果が小さい。また、シリカ（２）のN_2ＳＡは、３００m^2／ｇ以下が好ましく、２４０m^2／ｇ以下がより好ましい。シリカ（２）のN_2ＳＡが３００m^2／ｇを超えると、加工性が悪化する傾向がある。

【０２９４】

窒素吸着比表面積（N_2ＳＡ）１５０m^2／ｇ以上のシリカとしては、例えば、デグッサ社製のＵＬＴＲＡＳＩＬＶＮ３（N_2ＳＡ１７５m^2／ｇ）、ローディア社製のＺＥＯＳＩＬ１１６５ＭＰ（N_2ＳＡ１６０m^2／ｇ）、ローディア社製のＺＥＯＳＩＬ１２０５ＭＰ（N_2ＳＡ２００m^2／ｇ）等が挙げられる。

【０２９５】

シリカ（２）の含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、１質量部以上が好ましく、５質量部以上がより好ましく、１０質量部以上が更に好ましい。シリカ（２）の含有量が１質量部未満では、充分な操縦安定性が得られない傾向がある。また、シリカ（２）の含有量は、６０質量部以下が好ましく、５０質量部以下がより好ましく、３０質量部以下が更に好ましい。シリカ（２）の含有量が６０質量部を超えると、加工性が悪化する傾向がある。

【０２９６】

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、好ましくは１０質量部以上、より好ましくは１５質量部以上、更に好ましくは２０質量部以上である。シリカ（１）及び（２）の合計含有量が１０質量部未満では、転がり抵抗の低減効果が充分に得られない傾向がある。また、シリカ（１）及び（２）の合計含有量は好ましくは１００質量部以下、より好ましくは７０質量部以下、更に好ましくは６０質量部以下、特に好ましくは４０質量部以下である。シリカ（１）及び（２）の合計含有量が１００質量部を超えると、ゴム組成物中において、シリカが均一に分散することが困難となり、ゴム組成物の加工性が悪化する傾向がある。

【０２９７】

転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性を良好に改善できるという点から、シリカ（１）の含有量及び（２）の含有量は、以下の式を満たすことが好ましい。

〔シリカ（１）の含有量〕×０．２≦〔シリカ（２）の含有量〕≦〔シリカ（１）の含有量〕×６．５

【０２９８】

シリカ（２）の含有量は、好ましくはシリカ（１）の含有量の０．２倍以上、より好ましくは０．３倍以上である。シリカ（２）の含有量がシリカ（１）の含有量を０．２倍した量より少ないと、耐破壊強度が低下する傾向がある。また、シリカ（２）の含有量は、好ましくはシリカ（１）の含有量の６．５倍以下、より好ましくは５．５倍以下、更に好ましくは４．０倍以下である。シリカ（２）の含有量がシリカ（１）の含有量を６．５倍した量より多いと、加工性が悪化し、転がり抵抗低減効果が充分得られない傾向がある。

【０２９９】

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。なかでも、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。

【０３００】

シランカップリング剤の配合量は、シリカ（１）及び（２）の合計含有量１００質量部に対して、好ましくは２質量部以上、より好ましくは４質量部以上、更に好ましくは６質量部以上である。シランカップリング剤の配合量が２質量部未満では、未加硫ゴム組成物の粘度が高く加工性が悪くなる傾向がある。また、シランカップリング剤の配合量は、好ましくは１５質量部以下、より好ましくは１３質量部以下である。シランカップリング剤の配合量が１５質量部をこえると、その配合量ほどのシランカップリング剤の配合効果が得られず、コストが高くなる傾向がある。

【０３０１】

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；シランカップリング剤；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。

【０３０２】

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種または２種以上組み合わせて用いることができる。

【０３０３】

カーボンブラックの窒素吸着比表面積（N_2SA）は、通常、５～２００m^2／ｇである。下限は好ましくは２５m^2／ｇである。上限は好ましくは１５０m^2／ｇ、より好ましくは７０m^2／ｇである。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、５～３００ｍｌ／１００ｇであり、下限は８０ｍｌ／１００ｇ、上限は１８０ｍｌ／１００ｇであることが好ましい。カーボンブラックのN_2SAやＤＢＰ吸収量が上記範囲の下限未満では、補強効果が小さく耐破壊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、ヒステリシスロスが増大し低燃費性が低下する傾向がある。該窒素吸着比表面積は、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

ボン社製商品名シースト６、シースト７ＨＭ、シーストＫＨ、デグッサ社製商品名ＣＫ３、ＳｐｅｃｉａｌＢｌａｃｋ４Ａ等を用いることができる。

【０３０４】

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、３～１００質量部が好ましく、１０～５０質量部がより好ましい。カーボンブラックの含有量が３質量部未満であると耐破壊強度が十分でない傾向があり、一方、カーボンブラックの含有量が１００質量部をこえると、低燃費性、加工性が悪化する傾向がある。

【０３０５】

シリカ（１）、（２）及びカーボンブラックの合計含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは１０～１６０質量部、より好ましくは３０～８０質量部である。該合計含有量が１０質量部未満であると耐破壊強度が十分でない傾向があり、一方、該合計含有量が１６０質量部をこえると、加工性が悪化する傾向がある。

【０３０６】

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種以上組み合わされて用いられてもよい。

【０３０７】

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等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等のチウラム系加硫促進剤；Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド、Ｎ－ｔ－ブチル－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド、Ｎ－オキシエチレン－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド、Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピル－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤をあげることができ、その使用量は、ゴム成分１００質量部に対して０．１～５質量部が好ましく、さらに好ましくは０．２～３質量部である。

【０３０８】

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

【０３０９】

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

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

【０３１０】

本発明のゴム組成物は、転がり抵抗性能、耐破壊強度及び加工性のバランスに優れており、これらの性能の顕著な改善効果を得ることができる。

【０３１１】

本発明のゴム組成物は、タイヤのベーストレッドに使用される。

【０３１２】

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ベーストレッドの形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧して、本発明の空気入りタイヤを製造できる。

【０３１３】

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

【実施例】

【０３１４】

以下、実施例によって本発明を説明する。

物性評価は次の方法で行った。

【０３１５】

１．重量平均分子量（Ｍｗ）及び分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）

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

（１）装置：東ソー社製ＨＬＣ－８０２０

（２）分離カラム：東ソー社製ＧＭＨ－ＸＬ（２本直列）

（３）測定温度：４０℃

（４）キャリア：テトラヒドロフラン

（５）流量：０．６ｍＬ／分

（６）注入量：５μＬ

（７）検出器：示差屈折

（８）分子量標準：標準ポリスチレン

【０３１６】

２．ビニル結合量（単位：モル％）

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

【０３１７】

３．シス－１，４－ブタジエン構造含有量（単位：質量％）

重合体のシス－１，４－ブタジエン構造含有量は、赤外吸収スペクトルにおけるシス７３６ｃｍ$^{-1}$、トランス９６７ｃｍ$^{-1}$、ビニル９１０ｃｍ$^{-1}$の吸収強度比からミクロ構造を算出した。具体的には、同一セルの二硫化炭素をブランクとして５ｍｇ／ｍＬの濃度に調整した重合体の赤外吸収スペクトルを取った。

【０３１８】

４．転がり抵抗

転がり抵抗試験機を用い、試験用タイヤを、リム（１５×６ＪＪ）、内圧（２３０ｋＰａ）、荷重（３．４３ｋＮ）、速度（８０ｋｍ／ｈ）で走行させたときの転がり抵抗を測定し、比較例１を１００とした時の指数で表示した。指数は大きい方が良好（低燃費性）である。

【０３１９】

５．ムーニー粘度

未加硫ゴム組成物について、ＪＩＳ　Ｋ　６３００「未加硫ゴムの試験方法」に準じて、（株）島津製作所製のムーニー粘度試験機「ムーニービスコメーターＳＭＶ－２０２」を用い、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ムーニー粘度（ML_{1+4}、１３０℃）を測定し、比較例１を１００とした時の指数で表示した。加工性指数が大きいほど加工性に優れることを示す。

【０３２０】

６．耐破壊強度

加硫ゴムシートについて、ＪＩＳ　Ｋ　６２５１に準じて３号ダンベルを用いて引張り試

験を実施し、破断強度（ＴＢ）及び破断時伸び（ＥＢ）（％）を測定した。ＴＢ×ＥＢ／２の数値を耐破壊強度として、比較例１の耐破壊強度を１００とした指数で示した。耐破壊強度指数が大きいほど耐破壊強度に優れる。

【０３２１】

製造例１（重合体１の合成）

内容積２０リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン（比重０．６８ｇ／ｃｍ^3）１０．２ｋｇ、１，３－ブタジエン５４７ｇ、テトラヒドロフラン３．０ｍｌ、エチレングリコールジエチルエーテル２．０ｍｌを重合反応容器内に投入した。次に、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン１１．１ｍｍｏｌ及びｎ－ブチルリチウム１３．１ｍｍｏｌを、それぞれ、シクロヘキサン溶液及びｎ－ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。撹拌速度を１３０ｒｐｍ、重合反応器内温度を６５℃とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給しながら、１，３－ブタジエンの重合を３時間行った。全重合での１，３－ブタジエンの供給量は８２１ｇであった。次に、得られた重合体溶液を１３０ｒｐｍの撹拌速度で撹拌し、３－ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン１１．１ｍｍｏｌを添加し、１５分間撹拌した。重合体溶液にメタノール０．５４ｍｌを含むヘキサン溶液２０ｍｌを加えて、更に重合体溶液を５分間撹拌した。

重合体溶液に２－ｔｅｒｔ－ブチル－６－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート（住友化学（株）製、商品名：スミライザーＧＭ）１．８ｇ、ペンタエリスリチルテトラキス（３－ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーＴＰ－Ｄ）０．９ｇを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体１を回収した。重合体１の評価結果を表１に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（Ｉ）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり０．００８ｍｍｏｌ／ｇ重合体であった。重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量は、９３．７質量％であった。

【０３２２】

製造例２（重合体２の合成）

内容積２０リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン（比重０．６８ｇ／ｃｍ^3）１０．２ｋｇ、１，３－ブタジエン５４７ｇ、テトラヒドロフラン３．０ｍｌ、エチレングリコールジエチルエーテル２．０ｍｌを重合反応容器内に投入した。次に、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン１０．５ｍｍｏｌ及びｎ－ブチルリチウム１３．４ｍｍｏｌを、それぞれシクロヘキサン溶液及びｎ－ヘキサン溶液として投入し、１，３－ブタジエンの重合を１時間行った。重合中、撹拌速度を１３０ｒｐｍ、重合反応器内温度を６５℃とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給した。

該１時間の重合後、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン１０．５ｍｍｏｌをシクロヘキサン溶液として、撹拌速度を１３０ｒｐｍ、重合反応器内温度を６５℃の条件下で、重合反応器内に投入した。

次に、重合反応器内に連続的に単量体を供給し、１，３－ブタジエンの重合を０．５時間行った。重合中、撹拌速度を１３０ｒｐｍ、重合反応器内温度を６５℃とした。

該０．５時間の重合後、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン１０．５ｍｍｏｌをシクロヘキサン溶液として、撹拌速度を１３０ｒｐｍ、重合反応器内温度を６５℃の条件下で、重合反応器内に投入した。

次に、重合反応器内に連続的に単量体を供給し、１，３－ブタジエンの重合を０．５時間行った。重合中、撹拌速度を１３０ｒｐｍ、重合反応器内温度を６５℃とした。全重合での１，３－ブタジエンの供給量は８２１ｇであった。

次に、得られた重合体溶液を１３０ｒｐｍの撹拌速度で撹拌し、３－ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン１１．１ｍｍｏｌを添加し、１５分間撹拌した。重合体溶液にメタノール０．５４ｍｌを含むヘキサン溶液２０ｍｌを加えて、更に重合体溶液を５分間撹

拌した。
重合体溶液に２－ｔｅｒｔ－ブチル－６－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート（住友化学（株）製、商品名：スミライザーＧＭ）１．８ｇ、ペンタエリスリチルテトラキス（３－ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーＴＰ－Ｄ）０．９ｇを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体２を回収した。重合体２の評価結果を表１に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（Ｉ）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり０．０１７ｍｍｏｌ／ｇ重合体であった。重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量は、９３．７質量％であった。

【０３２３】
製造例３（重合体３の合成）
内容積２０リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン（比重０．６８ｇ／ｃｍ^3）１０．２ｋｇ、１，３－ブタジエン５４７ｇ、テトラヒドロフラン３．０ｍｌ、エチレングリコールジエチルエーテル２．０ｍｌを重合反応容器内に投入した。次に、ｎ－ブチルリチウム１３．１ｍｍｏｌをｎ－ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。撹拌速度を１３０ｒｐｍ、重合反応器内温度を６５℃とし、単量体を重合反応容器内に連続的に供給しながら、１，３－ブタジエンの重合を３時間行った。全重合での１，３－ブタジエンの供給量は８２１ｇであった。次に、重合体溶液にメタノール０．５４ｍｌを含むヘキサン溶液２０ｍｌを加えて、更に重合体溶液を５分間撹拌した。
重合体溶液に２－ｔｅｒｔ－ブチル－６－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート（住友化学（株）製、商品名：スミライザーＧＭ）１．８ｇ、ペンタエリスリチルテトラキス（３－ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーＴＰ－Ｄ）０．９ｇを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体３を回収した。重合体３の評価結果を表１に示す。なお、重合体３は合成時に式（ＩＸ）で表される化合物を使用しなかったため、式（Ｉ）で表される構成単位を含有していなかった。重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量は、９３．１質量％であった。

【０３２４】
製造例４（重合体４の合成）
３－ジエチルアミノプロピルトリエトキシシランに代えて、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノンを使用した点以外は重合体１と同じ処方により、重合体４を得た。重合体４の評価結果を表１に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（Ｉ）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり０．００８ｍｍｏｌ／ｇ重合体であった。重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量は、９３．５質量％であった。

【０３２５】
製造例５（重合体５の合成）
３－ジエチルアミノプロピルトリエトキシシランに代えて、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノンを使用した点以外は重合体２と同じ処方により、重合体５を得た。重合体５の評価結果を表１に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（Ｉ）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり０．０１７ｍｍｏｌ／ｇ重合体であった。重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量は、９３．６質量％であった。

【０３２６】
製造例６（重合体６の合成）
３－ジエチルアミノプロピルトリエトキシシランに代えて、Ｎ－（３－ジメチルアミノプロピル）アクリルアミドを使用した点以外は重合体１と同じ処方により、重合体６を得た。重合体６の評価結果を表１に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量か

ら計算した重合体中の式（Ｉ）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり０．００８ｍｍｏｌ／ｇ重合体であった。重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量は、９４．０質量％であった。

【０３２７】

製造例７（重合体７の合成）

３－ジエチルアミノプロピルトリエトキシシランに代えて、Ｎ－（３－ジメチルアミノプロピル）アクリルアミドを使用した点以外は重合体２と同じ処方により、重合体７を得た。重合体７の評価結果を表１に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（Ｉ）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり０．０１７ｍｍｏｌ／ｇ重合体であった。重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量は、９４．０質量％であった。

【０３２８】

製造例８（重合体８の合成）

３－ジエチルアミノプロピルトリエトキシシランに代えて、１，３，５－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使用した点以外は重合体１と同じ処方により、重合体８を得た。重合体８の評価結果を表１に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（Ｉ）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり０．００８ｍｍｏｌ／ｇ重合体であった。重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量は、９３．５質量％であった。

【０３２９】

製造例９（重合体９の合成）

３－ジエチルアミノプロピルトリエトキシシランに代えて、１，３，５－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使用した点以外は重合体２と同じ処方により、重合体９を得た。重合体９の評価結果を表１に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（Ｉ）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり０．０１７ｍｍｏｌ／ｇ重合体であった。重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量は、９３．６質量％であった。

【０３３０】

製造例１０（重合体１０の合成）

３－ジエチルアミノプロピルトリエトキシシランに代えて、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジメチルアセタールを使用した点以外は重合体１と同じ処方により、重合体１０を得た。重合体１０の評価結果を表１に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（Ｉ）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり０．００８ｍｍｏｌ／ｇ重合体であった。重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量は、９４．４質量％であった。

【０３３１】

製造例１１（重合体１１の合成）

３－ジエチルアミノプロピルトリエトキシシランに代えて、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドジメチルアセタールを使用した点以外は重合体２と同じ処方により、重合体１１を得た。重合体１１の評価結果を表１に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（Ｉ）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり０．０１７ｍｍｏｌ／ｇ重合体であった。重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量は、９４．０質量％であった。

【０３３２】

製造例１２（重合体１２の合成）

重合体溶液に２－ｔｅｒｔ－ブチル－６－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート（住友化学（株）製、商品名：スミライザーＧＭ）１．８ｇ、ペンタエリスリチルテトラキス（３－ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーＴＰ－Ｄ）０．９ｇを加え、次に、重合体溶液を、常温、２４時間で蒸発させ、更に５５℃で１２時間減圧乾燥し、重合体を

得た点以外は、重合体２と同じ処方により、重合体１２を得た。重合体１２の評価結果を表１に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（Ｉ）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり０．０１７ｍｍｏｌ／ｇ重合体であった。重合体中のシス－１，４－ブタジエン構造含有量は、９３．７質量％であった。

【０３３３】

【表１】

	重合体											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
重量平均分子量（$\times 10^4$）	39	39	40	39	40	40	39	39	41	40	40	38
ビニル結合量（モル％）	30	30	29	30	30	30	29	30	30	30	29	30
分子量分布（Mw/Mn）	1.18	1.19	1.41	1.21	1.19	1.20	1.20	1.20	1.19	1.20	1.19	1.19

【０３３４】

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。

ＮＲ：ＲＳＳ＃３

ＢＲ：宇部興産（株）製のウベポールＢＲ１５０Ｂ

重合体１～１２：上記製造例１～１２

カーボンブラック（Ｎ５５０）：三菱化学（株）製のダイアブラックＮ５５０（N_2SA：４０m^2／ｇ、ＤＢＰ吸収量：１１５ｍｌ／１００ｇ）

シリカ（１）：デグッサ社製のウルトラシルＵ３６０（平均一次粒子径：２８ｎｍ、$Ｎ_2$ＳＡ：５０$ｍ^2$／ｇ）
シリカ（２）：デグッサ社製のウルトラシルＶＮ３（平均一次粒子径：１５ｎｍ、$Ｎ_2$ＳＡ：１７５$ｍ^2$／ｇ）
シランカップリング剤：デグッサ社製のＳｉ６９（ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド）
老化防止剤：住友化学（株）製のアンチゲン３Ｃ
ワックス：大内新興化学工業（株）製のサンノックＮ
アロマオイル：ジャパンエナジー（株）製のプロセスオイルＮＣ３００Ｓ（芳香族系炭化水素（ＣＡ）量：２９質量％）
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
硫黄：鶴見化学工業（株）製の粉末硫黄
加硫促進剤：住友化学（株）製のソクシノールＣＺ

【０３３５】

（実施例及び比較例）

表２～３に示す配合内容に従い、（株）神戸製鋼所製の１．７Ｌバンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の材料を１５０℃の条件下で５分間混練りし、混練り物を得た。次に、得られた混練り物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、オープンロールを用いて、８０℃の条件下で５分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を１５０℃で３０分間、０．５ｍｍ厚の金型でプレス加硫し、加硫ゴム組成物（加硫ゴムシート）を得た。
また、得られた未加硫ゴム組成物をベース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、１５０℃で３０分間加硫し、試験用タイヤ（サイズ：１１Ｒ２２．５）を製造した。

【０３３６】

得られた未加硫ゴム組成物、加硫ゴムシート及び試験用タイヤを使用して、上記試験方法により評価を行った。それぞれの試験結果を表２～３に示す。

【０３３７】

【表２】

		実施例																														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
配合（質量部）	NR	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	BR	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	重合体1	20	—	—	20	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体2	—	20	—	—	20	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体3（非変性）	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—	20	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—
	重合体8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—	—	20	—	—	—	—	—	—
	重合体9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—	—	20	—	—	—	—	—
	重合体10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	20	—
	重合体11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—	20
	重合体12	—	—	20	—	—	20	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	カーボンブラック	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	シリカ1	15	15	15	5	5	5	2	2	2	15	15	5	5	2	2	15	15	5	5	2	2	15	15	5	5	2	2	15	15	5	5	2	2
	シリカ2	5	5	5	15	15	15	18	18	18	5	5	15	15	18	18	5	5	15	15	18	18	5	5	15	15	18	18	5	5	15	15	18	18
	シランカップリング剤	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
	老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	アロマオイル	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
評価	転がり抵抗指数	136	140	130	130	135	130	120	125	120	135	138	137	139	133	136	145	148	149	151	138	132	135	138	138	141	135	138	136	140	137	141	133	138
	加工性指数	124	125	117	125	124	110	124	124	117	124	124	125	124	124	123	129	129	130	131	132	130	127	126	125	125	122	125	125	122	126	125	125	124
	耐破壊強度指数	180	200	170	175	198	175	115	120	105	179	187	180	187	147	154	240	248	250	252	220	200	190	191	190	191	134	134	189	191	191	195	132	131

【０３３８】

【表３】

		比較例																									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
配合（質量部）	NR	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	BR	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	重合体1	—	—	—	—	—	20	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体2	—	—	—	—	—	—	20	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体3(非変性)	20	20	20	20	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—	—	—	—	—
	重合体9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—	—	—	—
	重合体10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—
	重合体11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20
	重合体12	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	カーボンブラック	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	シリカ1	—	20	15	5	2	20	20	20	—	—	—	20	20	—	—	20	20	—	—	20	20	—	—	20	20	—	—
	シリカ2	20	—	5	15	18	—	—	—	20	20	20	—	—	20	20	—	—	20	20	—	—	20	20	—	—	20	20
	シランカップリング剤	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
	老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	アロマオイル	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	加硫促進剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
評価	転がり抵抗指数	100	102	105	96	96	103	109	105	105	108	101	107	106	105	104	108	110	105	104	105	106	105	104	105	106	105	104
	加工性指数	100	96	100	95	94	105	102	101	105	108	105	100	97	102	95	98	98	102	98	98	98	102	98	98	98	102	95
	耐破壊強度指数	100	95	92	101	100	98	95	95	102	101	97	94	98	98	96	98	100	96	95	94	98	98	95	94	98	98	96

【０３３９】

表２～３に示すように、特定の共役ジエン系重合体（重合体（１）、（２）、（４）～（１２））と窒素吸着比表面積が異なる２種のシリカとシランカップリング剤とを用いた実施例のゴム組成物は、転がり抵抗性能、耐破壊強度がバランス良く改善され、加工性も良好に得られた。
一方、特定の共役ジエン系重合体と１種のシリカを用いた場合や、非変性の共役ジエン系重合体（重合体（３））と２種のシリカとを用いた場合には、これらの性能が劣っていた（比較例１～２７）。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｃ０８Ｋ　5/548	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｋ	5/548	
Ｃ０８Ｃ　19/25	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｃ	19/25	
Ｃ０８Ｃ　19/22	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｃ	19/22	
Ｂ６０Ｃ　1/00	*(2006.01)*	Ｂ６０Ｃ	1/00	Ａ

Ｆターム(参考) 4J100 AP16Q AS01P AS02P BA11H BA28H BA34H BA35H BA77H BA78Q BA85Q
BC73H CA27 CA31 HA35 HC50 HC63 HC78 JA29