

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 4 日(04.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/133096 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/00 (2006.01) C08F 36/04 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08F 4/44 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
C08F 8/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054932
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 27 日(27.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-039335 2013 年 2 月 28 日(28.02.2013) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森田 浩之 (MORITA, Hiroyuki); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 谷 耕一郎 (TANI, Koichiro); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 岡田 公二 (OKADA, Koji); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 井上 昌章 (INOUE, Masaaki); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山田 強 (YAMADA, Tsuyoshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目 1 3 番 2 4 号 第一はせビル 6 階 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING SAME, POLYMER COMPOSITION, CROSSLINKED POLYMER, AND TIRE

(54) 発明の名称: 変性共役ジエン系重合体及びその製造方法、重合体組成物、架橋重合体並びにタイヤ

(57) Abstract: Produced is a rubber composition which can improve low fuel consumption performance, processability and abrasion resistance at the same time in use applications including automotive tires. A modified conjugated diene polymer is produced by a method comprising: a polymerization step of polymerizing a conjugated diene compound or polymerizing a conjugated diene compound and an aromatic vinyl compound in the presence of a metal amide compound that is produced by mixing an alkali metal compound or an alkali earth metal compound with a secondary amine compound, thereby producing a conjugated diene polymer having an active terminal; and a first modification step of reacting the polymerization active terminal with the following compound (C1): (C1) a compound which has a functional group (a) capable of interacting with silica, also has at least one linear structure formed by linearly linking at least three groups or atoms independently selected from a methylene group and a bivalent atom, and can bind to multiple active terminals as mentioned above.

(57) 要約: 自動車タイヤ等の用途において低燃費性能、加工性及び耐摩耗性を同時に改善することができるゴム組成物を得る。アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と 2 級アミン化合物とを混合して得られる金属アミド化合物の存在下、共役ジエン系化合物を重合して又は共役ジエン系化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る重合工程と、重合活性末端と下記の化合物 (C1) とを反応させる第 1 変性工程とを含む方法により変性共役ジエン系重合体を製造する。(C1) シリカと相互作用する官能基 (a) を有し、メチレン基及び 2 個の原子のうちの少なくともいずれかが合計 3 個以上直鎖状に連結した直鎖構造を 1 個以上有し、かつ複数の前記活性末端と結合可能な化合物。

WO 2014/133096 A1

明 細 書

発明の名称：

変性共役ジエン系重合体及びその製造方法、重合体組成物、架橋重合体並びにタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、変性共役ジエン系重合体及びその製造方法、重合体組成物、架橋重合体並びにタイヤに関する。

背景技術

[0002] 自動車タイヤ用ゴムとしては、従来、乳化重合法や溶液重合法によって得られる共役ジエン系ゴム（例えば、スチレンーブタジエン共重合体など）が知られている。また近年、自動車の低燃費性能の更なる向上を図ることが一層求められており、これを実現するべく、共役ジエン系重合体の末端に官能基を導入した変性共役ジエン系重合体が種々提案されている（例えば、特許文献1又は2参照）。特許文献1には、 n -ブチルリチウムなどのリチウム化合物を用いた重合によってリチウム活性末端を有する共役ジエン系重合体を得て、続いて該共役ジエン系重合体と多官能性のカップリング剤（四塩化スズなど）とを反応させ、その後更にアルコキシシラン化合物を反応させることにより変性共役ジエン系重合体を得ることが開示されている。また、特許文献2には、2級アミン化合物とリチウム化合物との反応生成物を重合開始剤として用いて重合するとともに、重合活性末端を、四塩化ケイ素等の変性剤を用いてカップリング反応させることによって変性共役ジエン系重合体を得ることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2004-18795号公報

特許文献2：特開平6-279515号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 昨今におけるガソリンの価格高騰等の経済事情や、二酸化炭素の排出による地球温暖化等の環境事情の下、自動車タイヤ用ゴムとしては、低燃費性能において従来のものよりも更に優れた材料が望まれている。また、低燃費性能とともに、耐摩耗性や加工性などの特性についても良好であることが求められる。

[0005] 本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、自動車タイヤ等の用途において低燃費性能、加工性及び耐摩耗性を同時に改善することができるゴム組成物を得るための変性共役ジエン系重合体及びその製造方法を提供することを主たる目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記のような従来技術の課題を達成するべく鋭意検討した結果、重合開始末端及び重合活性末端の少なくともいずれかを変性する工程を含むとともに、特定の多官能性カップリング剤を用いて重合活性末端を変性する工程を含む方法を用いて変性共役ジエン系重合体を製造することにより、上記課題を解決可能であることを見出し、本発明を解決するに至った。具体的には、本発明により以下の変性共役ジエン系重合体及びその製造方法、重合体組成物、架橋重合体並びにタイヤが提供される。

[0007] 本発明は一つの側面において、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と、2級アミン化合物とを混合して得られる金属アミド化合物の存在下、共役ジエン系化合物を重合して又は共役ジエン系化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る重合工程と、前記共役ジエン系重合体の活性末端と下記の化合物（C 1）と、を反応させる第1変性工程と、を含む変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供する。

（C 1）シリカと相互作用する官能基（a）を有し、メチレン基及び2価の原子のうちの少なくともいずれかが合計3個以上直鎖状に連結した直鎖構造を1個以上有し、かつ複数の前記活性末端と結合可能な化合物。

また、(C 1) は、下記の (C 1') であるとしてもできる。

(C 1') シリカと相互作用する官能基 (a) を有し、前記活性末端と反応し得る官能基 (b) を複数個有し、かつ前記官能基 (b) と前記活性末端との反応によって前記活性末端と前記官能基 (a) とを、3 個以上の原子が単結合で連結してなる直鎖構造を介して結合可能な化合物。

[0008] 本発明は別の一つの側面において、上記の製造方法により得られる変性共役ジエン系重合体と、シリカと、架橋剤と、を含む重合体組成物を提供する。また、当該重合体組成物を架橋させてなる架橋重合体を提供する。また更に、当該架橋重合体を、少なくともトレッド又はサイドウォールの材料として用いたタイヤを提供する。

発明の効果

[0009] 本製造方法によれば、自動車タイヤ等の用途において求められる低燃費性能、加工性及び耐摩耗性を同時に改善することができる変性共役ジエン系重合体を製造することができる。したがって、本製造方法により製造した変性共役ジエン系重合体は自動車タイヤ等の用途に好適である。

発明を実施するための形態

[0010] [1] 変性共役ジエン系重合体及びその製造方法

本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法は、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る重合工程と、該重合工程により得られた共役ジエン系重合体の活性末端と、特定の化合物 (C 1) とを反応させる第 1 変性工程と、を含む。以下、上記の各工程及び必要に応じて実施されるその他の工程について説明する。

[0011] <重合工程>

本発明における共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物を含むモノマー又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを含むモノマーを重合して得ることができる。

ここで、使用する共役ジエン化合物としては、例えば 1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジ

エン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。これらの中でも、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン等が好ましい。なお、共役ジエン化合物としては、一種を単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0012] また、芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、*t*-ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、(4-ビニルベンジル)ジメチルアミノエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチルスチレン、N, N-ジメチルアミノメチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-*t*-ブチルスチレン、3-*t*-ブチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ビニルピリジン、ジフェニルエチレン、3級アミノ基含有ジフェニルエチレン（例えば、1-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレンなど）等が挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、これらの中でもスチレンが特に好ましい。なお、芳香族ビニル化合物としては、一種を単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0013] なお、上記で例示した共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物は、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることが可能である点においていずれも同様の作用を有するものである。したがって、後述の実施例に記載されていないものであっても本発明において使用することが可能である。

[0014] 本重合工程により得られる共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体であってもよいが、ゴムの強度を高める観点から、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体であることが好ましい。中でも、アニ

オン重合におけるリビング性が高い点において、1, 3-ブタジエンとスチレンとの共重合体であることが好ましい。

共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体において、芳香族ビニル化合物の使用量は、架橋処理して得られる重合体の低ヒステリシスロス特性とウェットスキッド抵抗性とのバランスを良好にする観点から、重合に使用する共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物の合計量に対して、3～55質量%とすることが好ましく、5～50質量%とすることがより好ましい。

[0015] 重合に際しては、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物以外の他のモノマーを使用してもよい。他のモノマーとしては、例えばアクリロニトリル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等を挙げることができる。他のモノマーの使用量は、重合に使用するモノマーの全体量に対して、25質量%以下とすることが好ましく、15質量%以下とすることがより好ましく、10質量%以下とすることが更に好ましい。

[0016] 本発明における共役ジエン系重合体は、上記共役ジエン化合物を少なくとも含むモノマーを用いて、アニオン重合を行うことにより製造することができる。ここで、重合法としては、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれを用いてもよいが、溶液重合法が特に好ましい。また、重合形式としては、回分式及び連続式のいずれを用いてもよい。

溶液重合法を用いる場合、具体的な重合方法の一例としては、有機溶媒中において、共役ジエン化合物を含むモノマーを、重合開始剤及び必要に応じて用いられるランダムマイザーの存在下で重合する方法が挙げられる。

[0017] 重合開始剤としては、アルカリ金属化合物若しくはアルカリ土類金属化合物と2級アミン化合物とを混合して得られる金属アミド化合物、又は多官能性リチウム化合物を使用することができる。重合開始剤の合計の使用量は、重合に使用するモノマー100gに対して、0.2～20mmolとすることが好ましい。なお、重合開始剤としては、上記のうちの一種を単独で又は

二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0018] アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の具体例としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ナフチルリチウムなどのモノリチウム化合物；1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、*sec*-ブチルリチウム/1,3-ジイソプロペニルベンゼンジ付加体、1,3,5-トリリチオベンゼンなどの多官能性リチウム化合物；その他、ナフチルナトリウム、ナフチルカリウム、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジ-*n*-ヘキシルマグネシウム、エトキシカリウム、ステアリン酸カルシウム等を挙げることができる。これらのうちアルキル金属化合物が好ましく、モノリチウム化合物や多官能性リチウム化合物などのリチウム化合物が特に好ましい。

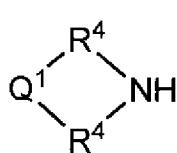
[0019] 重合開始剤として上記金属アミド化合物を用いる場合、共役ジエン系重合体の重合開始末端に窒素含有基を導入することができる。金属アミド化合物の調製に使用する2級アミン化合物としては、2級アミノ基を有していればその余の構造は特に限定せず、例えばアルキルアミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環アミン等が挙げられる。中でも、シリカの分散性をより良好にできる点において、複素環アミンを好ましく用いることができる。

[0020] 上記2級アミン化合物としては、2級アミノ基以外のその余の構造において、水素原子以外の原子が3つ結合する3置換の窒素原子を更に有する化合物を好ましく用いることができる。このような化合物としては、上記3置換の窒素原子を含む基として、1級アミノ基の2つの水素原子が各々1価の保護基で置換されてなる窒素含有基、2級アミノ基の1つの水素原子が1価の保護基で置換されてなる窒素含有基及び3級アミノ基よりなる群から選択される少なくとも一種を有する化合物であることが好ましい。シリカの分散性の改良効果が高い点において、1級アミノ基の2つの水素原子が各々1価の保護基で置換されてなる窒素含有基及び2級アミノ基の1つの水素原子が1

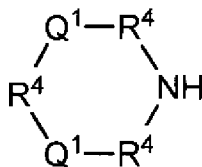
価の保護基で置換されてなる窒素含有基よりなる群から選択される少なくとも一種を有する化合物であることがより好ましく、2級アミノ基の1つの水素原子が1価の保護基で置換されてなる窒素含有基を有する化合物であることが更に好ましい。なお、ここでいう「保護基」とは、アミノ基を重合開始剤に対して不活性な官能基としておく官能基を意味する。

[0021] 上記2級アミン化合物について、1級アミノ基の2つの水素原子が各々1価の保護基で置換されてなる窒素含有基を有する化合物、2級アミノ基の1つの水素原子が1価の保護基で置換されてなる窒素含有基及び3級アミノ基よりなる群から選択される少なくとも一種を有する化合物の具体例としては、例えば下記式(3)又は式(4)で表される化合物等を挙げることができる。

[化1]



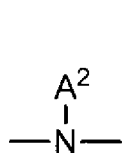
(3)



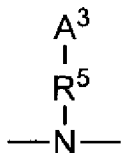
(4)

(式(3)及び式(4)中、 R^4 はヒドロカルビレン基であり、 Q^1 は、下記式(5)、式(6)又は式(7)で表される2価の基である。式中に複数存在する R^4 、 Q^1 は、それぞれ互いに同じでも異なってもよい。)

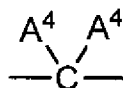
[化2]



(5)



(6)



(7)

(式(5)中、 A^2 は、ヒドロカルビル基、又はケイ素原子に3つのヒドロカルビル基が結合してなる3置換のヒドロカルビルシリル基である。式(6)中、 A^3 は、上記3置換のヒドロカルビルシリル基と、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子とを有し、活性

水素を有さず、かつ R^5 に対して窒素原子、リン原子又は硫黄原子で結合する1価の官能基、3級アミノ基、3級ホスフィノ基又は $-SR^1$ (R^1 はヒドロカルビル基)である。 R^5 はヒドロカルビレン基である。式(7)中、 A^4 は、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有し、活性水素を有さず、かつ含窒素複素環を構成する炭素原子に対して窒素原子、リン原子又は硫黄原子で結合する1価の官能基である。式中に複数存在する A^4 は、互いに同じでも異なってもよい。)

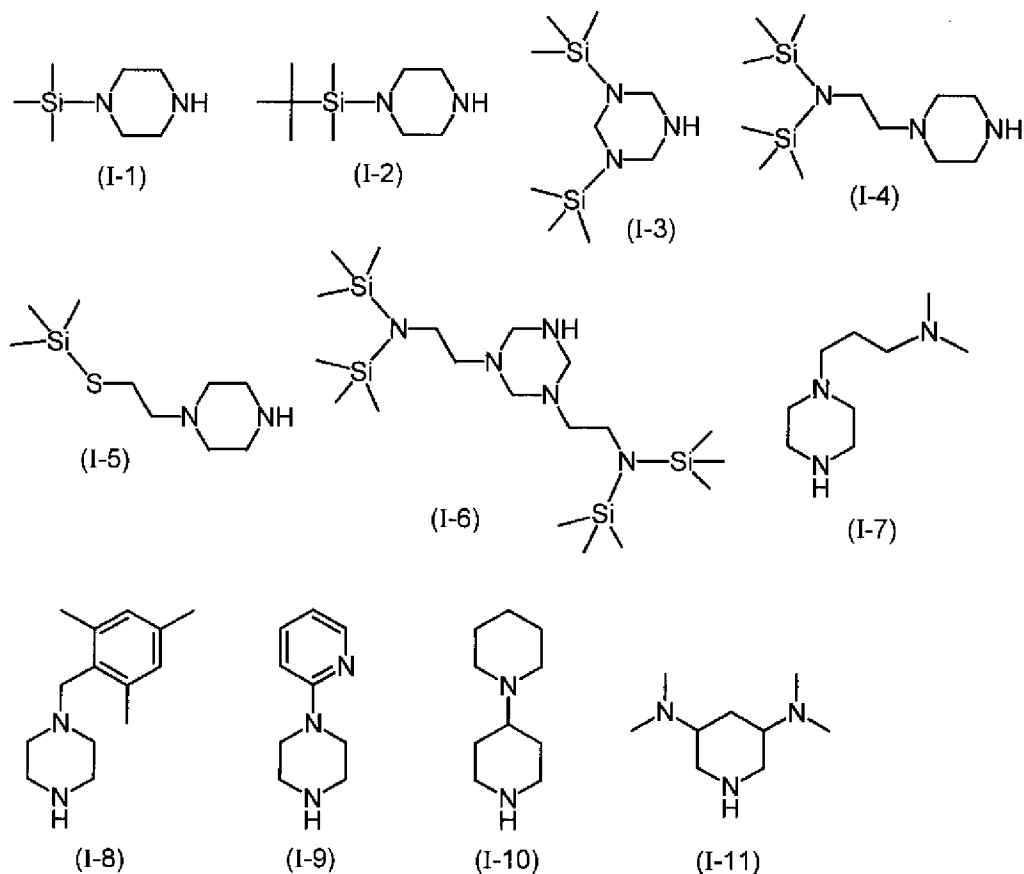
[0022] 上記式中、 R^4 及び R^5 のヒドロカルビレン基としては、炭素数1～10の飽和又は不飽和の鎖状炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～10のアルカンジイル基であることがより好ましい。 A^2 のヒドロカルビル基としては、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数3～10のシクロアルキル基又は炭素数6～10のアリール基若しくはアラルキル基等が挙げられる。

A^2 及び A^3 における上記3置換のヒドロカルビルシリル基について、ケイ素原子に結合するヒドロカルビル基としては、 A^2 のヒドロカルビル基の説明を適用することができ、中でも炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることが好ましい。なお、ケイ素原子に結合する3つのヒドロカルビル基は、互いに同じでも異なってもよい。

A^2 としては、上記3置換のヒドロカルビルシリル基であることが好ましい。また、 A^3 としては、上記3置換のヒドロカルビルシリル基を有する1価の官能基であることが好ましい。なお、本明細書における「活性水素」とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、好ましくはポリメチレンの炭素-水素結合よりも結合エネルギーが低いものを指す。

[0023] 上記式(3)又は式(4)で表される化合物としては、例えば下記式で表される化合物等が挙げられる。

[化3]



[0024] 重合開始剤として金属アミド化合物を重合系中に存在させる態様としては、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と2級アミン化合物とを予め混合して調製した化合物を重合系中に添加する態様としてもよいし、あるいは、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と2級アミン化合物とをそれぞれ別個に添加して重合系中で両者を混合する態様としてもよい。

[0025] アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物に対する、2級アミン化合物の使用量は、使用するアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の種類に応じて適宜設定することができる。例えば、モノリチウム化合物を用いる場合、上記重合に使用するモノリチウム化合物の全体1モルに対して、通常、0.1～1.8モルの範囲で設定することができる。重合体組成物としたときの加工性の低下を抑制する観点からすると、金属アミド化合物に

よる開始末端の変性は部分的に行われていることが好ましい。かかる観点から、2級アミン化合物の使用量は、重合に使用するモノリチウム化合物の全量1モルに対して、1モル未満とすることが好ましく、0.9モル以下とすることがより好ましく、0.7モル以下とすることが更に好ましく、0.5モル以下とすることが特に好ましい。

[0026] ランダマイザーは、ビニル結合（1，2－結合及び3，4－結合）の含有率（ビニル含量）の調整等を目的として用いることができる。ランダマイザーの例としては、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2，2－ジ（テトラヒドロフリル）プロパン、2－（2－エトキシエトキシ）－2－メチルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N－メチルモルホリン、テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。これらは、一種を単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0027] 重合に使用する有機溶媒としては、反応に不活性な有機溶剤であればよく、例えば脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素などを用いることができる。中でも、炭素数3～8の炭化水素が好ましく、その具体例としては、例えばプロパン、n－ブタン、イソブタン、n－ペンタン、イソペンタン、n－ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1－ブテン、イソブテン、トランス－2－ブテン、シス－2－ブテン、1－ペンチン、2－ペンチン、1－ヘキセン、2－ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘプタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、1－ペンテン、2－ペンテン、シクロヘキセン等を挙げることができる。なお、有機溶媒としては、一種を単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0028] 溶液重合を用いる場合、反応溶媒中のモノマー濃度は、生産性と重合コントロールの容易性のバランスを維持する観点から、5～50質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。重合反応の温度は、－20～150℃であることが好ましく、0～120℃であることが

より好ましく、 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。また、重合反応は、モノマーを実質的に液相に保つのに十分な圧力の下で行うことが好ましい。このような圧力は、重合反応に対して不活性なガスによって、反応器内を加圧する等の方法によって得ることができる。

[0029] 上記の重合反応により、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることができる。当該共役ジエン系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^6$ である。 M_w が 1.0×10^5 よりも小さいと、本発明の変性共役ジエン系重合体を含む重合体組成物を用いて得られる架橋重合体において、低ヒステリシスロス性及び耐摩耗性が低下しやすい傾向にあり、 2.0×10^6 よりも大きいと、重合体組成物の加工性が低下しやすい傾向にある。より好ましくは、 $1.2 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ であり、更に好ましくは、 $1.5 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ である。また、ビニル含量は、 $30 \sim 65$ 質量%であることが好ましく、 $33 \sim 62$ 質量%であることがより好ましく、 $35 \sim 60$ 質量%であることが更に好ましい。ビニル含量が 30 質量%未満であると、グリップ特性が低くなりすぎる傾向があり、 65 質量%を超えると、耐摩耗性が悪化しやすくなる傾向にある。なお、ビニル含量は、 $^1\text{H-NMR}$ によって測定した値である。

[0030] <第1変性工程>

本発明の製造方法における第1変性工程は、共役ジエン系重合体の活性末端と、下記の化合物（C1）；

（C1）シリカと相互作用する官能基（a）を有し、メチレン基及び2価の原子のうちの少なくともいずれかが合計3個以上直鎖状に連結した直鎖構造を1個以上有し、かつ複数の前記活性末端と結合可能な化合物と、を反応させる工程である。化合物（C1）としては、下記の化合物（C1'）；

（C1'）シリカと相互作用する官能基（a）を有し、前記活性末端と反応し得る官能基（b）を複数個有し、かつ前記官能基（b）と前記活性末端と

の反応によって前記活性末端と前記官能基（a）とを、3個以上の原子が単結合で連結してなる直鎖構造を介して結合可能な化合物。

とすることもできる。化合物（C1）として化合物（C1'）を用いることにより、活性末端を有する2個以上の重合体鎖が、3個以上の原子が単結合で連結してなる直鎖構造を介して官能基（b）に結合された分岐状又は放射状の変性共役ジエン系重合体を得ることができる。なお、本明細書において「相互作用」とは、分子間で共有結合を形成するか、又は共有結合よりも弱い分子間力（例えば、イオン-双極子相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等といった分子間に働く電磁気学的な力）を形成することを意味する。

[0031] 上記化合物（C1）との反応に供する共役ジエン系重合体は金属活性末端を有していればよい。したがって、重合開始末端が炭化水素基であり、他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系重合体を用いてもよく、重合開始末端に窒素含有基を有し、他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系重合体を用いてもよい。また、これらの共役ジエン系重合体の混合物であってもよい。

[0032] 上記化合物（C1）が有する官能基（a）は、窒素原子、硫黄原子、リン原子、酸素原子、ケイ素原子などのシリカと相互作用する原子を少なくとも1つ有する基を示す。上記官能基（b）は、共役ジエン系重合体の活性末端と反応し得る官能基であればよく、具体的にはハロゲン原子（特に塩素原子）、エポキシ基、アルコキシシリル基、カルボニル基及びカルボニルオキシ基からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。

上記化合物（C1）は、3個以上の原子が単結合で連結してなる直鎖構造を有する。ここで、「3個以上の原子が単結合で連結してなる直鎖構造」とは、メチレン基及び2価の原子のうちの少なくともいずれかが合計3個以上直鎖状に連結した構造をいう。当該直鎖構造を構成する2価の原子は酸素原子であることが好ましい。また、上記直鎖構造は、3つの炭素原子が単結合で連結してなるプロピレン鎖と同等以上の回転自由度を持つ構造であること

が好ましく、具体的には3～6個の原子が連結してなることが好ましい。

[0033] 上記化合物 (C 1) の好ましい具体例としては、例えば下記化合物 (C 1-1) ～ (C 1-7) などを挙げることができる。

(C 1-1) : 窒素原子と炭化水素とからなる複素環を1つ以上有し、2個以上のアルコキシ基がケイ素原子に結合してなるアルコキシシリル基を2個以上有し、かつ該アルコキシシリル基が、3個以上の炭素原子が単結合で連結してなるアルキレン鎖を介して、上記複素環の窒素原子に結合する化合物。

(C 1-2) : ポリシロキサン構造を有するとともに、エポキシ基を2個以上有し、かつ該エポキシ基が、メチレン基、2個以上の炭素原子が単結合で連結してなるアルキレン鎖又は1個以上の炭素原子と1個以上の酸素原子とが単結合で連結してなるエーテル鎖を介して、上記ポリシロキサン構造のケイ素原子に結合する化合物。

(C 1-3) : 活性水素を有さない窒素含有基又はポリエーテル構造を有するとともに、基「 $-SiX^1X^2X^3$ 」(但し、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立にハロゲン原子又はアルコキシ基であり、 X^3 はハロゲン原子、アルコキシ基又はアルキル基である。)を有し、かつ基「 $-SiX^1X^2X^3$ 」が、3個以上の炭素原子が単結合で連結してなるアルキレン鎖を介して、上記窒素含有基の窒素原子又は上記ポリエーテル構造の酸素原子に結合する化合物(但し、上記化合物(C 1-1)に該当するものを除く。)。

(C 1-4) : ポリエーテル構造、多価アルコール構造又はジアミン構造を有するとともに、エポキシ基を2個以上有し、かつエポキシ基が、メチレン基、2個以上の炭素原子が単結合で連結してなるアルキレン鎖又は1個以上の炭素原子と1個以上の酸素原子とが単結合で連結してなるエーテル鎖を介して、上記ポリエーテル構造若しくは上記多価アルコール構造の酸素原子又は上記ジアミン構造の窒素原子に結合する化合物。

(C 1-5) : 基「 $-SiX^4X^5X^6$ 」(但し、 X^4 及び X^5 は、それぞれ独立にハロゲン原子又はアルコキシ基であり、 X^6 はハロゲン原子、アルコキシ

基又はアルキル基である。)を2個有し、かつそれらの基「 $-S i X^1 X^2 X^3$ 」が、3個以上の炭素原子が単結合で連結してなるアルキレン鎖又は当該アルキレン鎖の炭素-炭素結合間に酸素原子を含む鎖状構造で連結された化合物。

(C 1-6) : ベンリジデン基によって保護された窒素原子を2個以上有し、かつ3個以上の炭素原子が単結合で連結してなるアルキレン鎖又は当該アルキレン鎖の炭素-炭素結合間に酸素原子を含む鎖状構造を有する化合物。

(C 1-7) : 基「 $-C(=O) R^{10}$ 」、基「 $-P(=O) R^{11} R^{12}$ 」及び基「 $-S i X^7 X^8 X^9$ 」(但し、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立にハロゲン原子又はアルコキシ基である。 X^7 及び X^8 は、それぞれ独立にハロゲン原子又はアルコキシ基であり、 X^9 はハロゲン原子、アルコキシ基又はアルキル基である。)の少なくともいずれかを合計2個以上有し、かつ3個以上の炭素原子が単結合で連結してなるアルキレン鎖又は当該アルキレン鎖の炭素-炭素結合間に酸素原子を含む鎖状構造を有する化合物(但し、上記(C 1-1) ~ (C 1-6)に該当するものを除く。)

[0034] 上記化合物(C 1)のうち、上記化合物(C 1-1)としては、下記化合物(C 1-1-1)及び化合物(C 1-1-2)などが挙げられる。

(C 1-1-1) 2個以上の窒素原子と炭化水素とからなる複素環を1つ以上有し、2個以上のアルコキシ基がケイ素原子に結合してなるアルコキシシリル基を2個以上有し、かつ該アルコキシシリル基が、3個以上の炭素原子が単結合で連結してなるアルキレン鎖を介して、上記複素環の窒素原子に結合する化合物。

(C 1-1-2) 1個の窒素原子と2個以上の炭化水素とからなる複素環を1つ以上有し、2個以上のアルコキシ基がケイ素原子に結合してなるアルコキシシリル基を2個以上有し、かつ該アルコキシシリル基が、3個以上の炭素原子が単結合で連結してなるアルキレン鎖を介して、上記複素環の窒素原子に結合する化合物。

[0036] 上記式 (10) において、炭素数 1 ~ 6 のヒドロカルビレン基は、炭素数

1～3のアルカンジイル基であることが好ましい。k及びmは、重合体の活性末端との反応性などの観点から3であることが好ましい。

上記式(11)において、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、炭素数1～8であることが好ましく、1～5であることがより好ましく、1又は2であることが更に好ましい。 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、重合体の活性末端との反応性などの観点からヒドロカルビルオキシ基であることが好ましい。s、t及びuは、少なくともいずれかが3以上の整数であればよいが、3つ全てが3以上の整数であることが好ましく、3～5の整数であることがより好ましく、3又は4であることが更に好ましい。

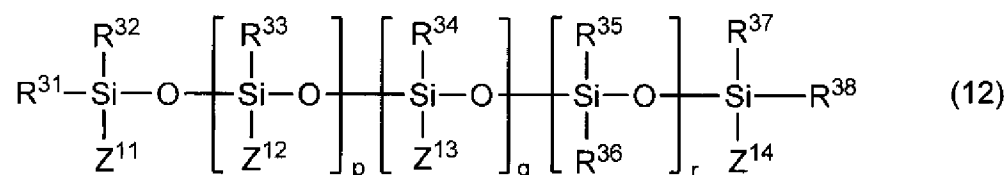
[0037] 上記化合物(C1-1-1)の具体例としては、上記式(10)で表される化合物として、例えば1,4-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ピペラジン、1,4-ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ピペラジン、1,3-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]イミダゾリジン、1,3-ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]イミダゾリジン、1,3-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ヘキサヒドロピリミジン、1,3-ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ヘキサヒドロピリミジン、1,3-ビス[3-(トリブトキシシリル)プロピル]-1,2,3,4-テトラヒドロピリミジン等を；

上記式(11)で表される化合物として、例えば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、1,3,5-トリス(3-トリプロポキシシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3-トリブトキシシリルプロピル)イソシアヌレート等を；それぞれ挙げるができる。

[0038] 上記化合物(C1-1-2)の具体例としては、例えば、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-2-カルボメトキシアジリジン、3-(2-オキソ-1-ピロリジニル)-プロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

[0039] また、上記化合物（C 1－2）の好ましい例としては、例えば下記式（12）で表される化合物等が挙げられる。

[化6]



（式（12）中、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{38}$ は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基である。 Z^{11} 及び Z^{14} は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数6～14のアリールオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数4～12の1価の基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基である。 Z^{12} は、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数6～14のアリールオキシ基又はエポキシ基を有する炭素数4～12の1価の基である。但し、分子中にエポキシ基を2個以上有し、 Z^{11} 、 Z^{12} 及び Z^{14} におけるエポキシ基を有する炭素数4～12の1価の基は、3個以上の原子が単結合で連結してなる直鎖構造を有する。 Z^{13} は、炭素数2～20のアルキレングリコールの繰り返し単位を含有する1価の基である。 p は2～200の整数であり、 q は0～200の整数であり、 r は0～200の整数である。）

[0040] 上記式（12）で表される化合物の具体例としては、例えば基「 $-\text{R}^a-\text{Q}$ 」（但し、 R^a は炭素数2～10のアルキレン基又は当該アルキレン基の炭素－炭素結合間に酸素原子を有する2価の基、 Q はエポキシ基である。）を側鎖に2個以上有するポリオルガノシロキサン（商品名「X-41-1053」、同「X-41-1059A」、同「X-41-1056」（以上、信越化学社製）など）等が挙げられる。

[0041] また、上記化合物（C 1－3）の具体例としては、例えばポリ（オキシ－1，2－エタンジイル）－ α －メチル－ ω －[3－（トリクロロシリル）プロポキシ]、N，N－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジクロロシラン、N，N－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルエチルジク

ロロシラン、N，N－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリクロロシラン、3－N，N－ジ（3－メトキシ－3－オキソプロピル）－アミノプロピルトリエトキシシラン等を；

上記化合物（C 1－4）の具体例としては、例えばポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、トリス（4－ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、N，N，N'，N'－テトラグリシジル－4，4'－ジアミノジフェニルエタン等を；それぞれ挙げることができる。

[0042] 上記化合物（C 1－5）の具体例としては、例えば3，3'－ビス（ジメトキシメチルシリル）プロピルエーテル、2，2，6，6－テトラクロロ－2，6－ジシラヘプタン等を；上記化合物（C 1－6）の具体例としては、例えばメチル－2，5－ジベンジリデンアミノペンタノエート、N，N'－ジベンジリデン－1，6－ジアミノヘキサン等を；上記化合物（C 1－7）の具体例としては、例えば10－カルボメトキシ－n－デカニルエチルジクロロシラン、カルボエトキシアジポイルクロリド、1－（メチルジエトキシシリル）－3－ジエチルホスホプロパン、3，3'－ビス（ジエトキシホスホリル）ジプロピルヘニルホスフェート、ジエチレングリコールビス－ホスホロジクロリダート、3－N，N－ジ（3－メトキシ－3－オキソプロピル）－アミノプロピルトリエトキシシラン、エチル－8－（ジメトキシホスホリル）－6－オキソオクタノエート、4，4'－ジ（メトキシカルボニルフェニル）－2，2'－ビピリジン等を；それぞれ挙げるすることができる。

[0043] 化合物（C 1）としては、上記の中でも化合物（C 1－1）、化合物（C 1－2）、化合物（C 1－3）及び化合物（C 1－7）よりなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることが好ましく、化合物（C 1－1）及び化合物（C 1－3）よりなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることがより好ましい。また、シリカと相互作用する官能基（a）が窒素原子を含む基である場合、化合物（C 1）は重合体組成物の加工性の点において三級アミン化合物であることが好ましい。

[0044] なお、上記化合物（C 1）としては、上記のものを一種単独で又は二種以上を組み合わせて使用することができる。また、化合物（C 1）として例示した上記化合物はいずれも、シリカと相互作用する官能基を有し、3個以上の原子が単結合で連結してなる直鎖構造を有し、かつ複数の重合活性末端と結合可能であることから、いずれも同様の作用を有するものである。したがって、後述の実施例に記載されていないものであっても本発明において使用することが可能である。

[0045] 上記の変性反応（カップリング反応）は、例えば溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、上記重合工程における重合反応の終了後の未反応モノマーを含む溶液をそのまま用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる共役ジエン系重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。また、上記変性反応は、回分式及び連続式のいずれを用いて行ってもよい。このとき、化合物（C 1）の添加方法は特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法などが挙げられる。

[0046] 上記化合物（C 1）は、活性末端を有する複数個の重合体鎖と結合可能な化合物であり、カップリング剤として機能する。反応に使用するカップリング剤としては、上記化合物（C 1）を単独で用いてもよいし、上記化合物（C 1）と共に、当該化合物（C 1）以外のその他の化合物を併用してもよい。当該その他の化合物としては、シリカと相互作用する官能基Sを有し、かつ複数の重合活性末端と結合可能な化合物（C 2）を好ましく使用することができる。より好ましくは、重合活性末端と官能基Sとを直接、単結合、メチレン基又は2個の原子が連結してなる直鎖構造を介して結合可能な化合物であり、更に好ましくは、重合活性末端と官能基Sとを直接結合可能な化合物である。当該化合物（C 2）の好ましい具体例としては、例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、N，N'－ジクロロピペラジン等を挙げることができる。これらの化合物を併用することにより、自動車タイヤの用途に適用した場合の低燃費性能、加工性及び耐磨耗性を更に改善することができる。

[0047] カップリング剤の使用量（合計）は、使用する化合物の種類に応じて適宜設定すればよいが、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子 1 モルに対し、カップリング剤が有する、重合活性末端と反応し得る官能基（官能基（b））の合計が、0.1 モル以上となる量であることが好ましく、0.2 モル以上となる量であることがより好ましい。0.1 モル以上とすることにより、カップリング反応を十分に進行させることができ、加工性及び耐摩耗性の改良効果を高めることができる。また、加工性の悪化を抑制する点及び後述する第 2 変性工程による変性反応によってシリカの分散性を高める点において、上記カップリング剤の使用量（合計）は、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子 1 モルに対し、反応系中に存在する官能基（b）の合計が 1.0 モル未満となる量であることが好ましく、0.8 モル以下となる量であることがより好ましく、0.6 モル以下となる量であることが更に好ましい。

[0048] 化合物（C 1）の使用量は、シリカの分散性を更に高めるために、化合物（C 1）及び化合物（C 2）の合計 1 モルに対して、0.1 モル以上とすることが好ましく、0.3 モル以上とすることがより好ましく、0.5 モル以上とすることが更に好ましい。また、化合物（C 1）及び化合物（C 2）の併用によるタイヤ特性の改善効果を好適に得るためには、上記化合物（C 2）の使用量を、化合物（C 1）及び化合物（C 2）の合計 1 モルに対して、0.05 モル以上とすることが好ましく、0.1 モル以上とすることがより好ましい。

[0049] 上記カップリング反応の温度は、通常、上記重合反応の温度と同じであり、 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。反応温度が低すぎると、変性共役ジエン系重合体溶液の粘度が上昇する傾向にある。一方、反応温度が高すぎると、重合活性末端が失活しやすくなる。反応時間は、好ましくは 1 分～5 時間であり、より好ましくは 2 分～1 時間である。

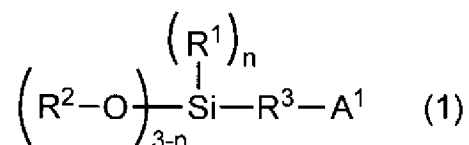
[0050] <第 2 変性工程>

本発明の製造方法は、上記重合により得られた共役ジエン系重合体の活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有しかつ1つの重合活性末端と結合可能な化合物（M）と、を反応させる工程（第2変性工程）を含んでいてもよい。同工程により、共役ジエン系重合体の重合終了末端に、シリカと相互作用する官能基を導入することができる。

[0051] 上記化合物（M）としては、シリカと相互作用する官能基を有し、かつ1つの重合活性末端と反応し得る化合物であれば特に限定せず、活性末端を有する共役ジエン系重合体の末端変性剤として従来使用されている化合物の中から適宜選択して用いることができる。ここで、「シリカと相互作用する官能基」は、窒素原子、硫黄原子、リン原子、酸素原子などのシリカと相互作用する原子を少なくとも1つ有する基を示す。

[0052] 上記化合物（M）としては、中でも下記式（1）で表されるアルコキシシラン化合物を好ましく用いることができる。

[化7]



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

[0053] 上記式（1）のR¹及びR²のヒドロカルビル基としては、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数3～20のシクロアルキル基又は炭素数6～20のアリール基若しくはアラルキル基であることが好ましい。

R^3 は、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルカンジイル基、炭素数2～20のアルケンジイル基、炭素数3～20のシクロアルキレン基又は炭素数6～20のアリーレン基であることが好ましい。

n は、活性末端を有する共役ジエン系重合体との反応性を高める観点から、0又は1が好ましい。

A^1 は、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有しており、これらの原子で R^3 に結合している。 A^1 が有する窒素原子、リン原子又は硫黄原子には、例えば3置換のヒドロカルビルシリル基等の保護基が結合されていてもよい。なお、本明細書における「活性水素」とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、好ましくはポリメチレンの炭素－水素結合よりも結合エネルギーが低いものを指す。

[0054] A^1 は、オニウム塩生成剤によってオニウムイオンになり得る基であることが好ましい。上記アルコキシシラン化合物がこのような基(A^1)を有することにより、変性共役ジエン系重合体に対して優れた形状保持性を付与することができる。

A^1 の具体例としては、例えば1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、3級アミノ基、イミノ基、ピリジル基、1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、及び、チオール基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基等が挙げられる。これらの中でも、シリカとの親和性が良好である観点から、窒素原子を有する基であることが好ましい。なお、ここでいう「保護基」とは、 A^1 を重合活性末端に対して不活性な官能基に変換しておく官能基であり、例えば3置換のヒドロカルビルシリル基等が挙げられる。

[0055] 上記式(1)で表されるアルコキシシラン化合物の具体例としては、1級アミノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有

基、2級アミノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基又は3級アミノ基と、アルコキシシリル基とを有する化合物として、例えば、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N，N'，N'-トリス（トリメチルシリル）-N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、1-（3-トリエトキシシリルプロピル）-2，2，5，5-テトラメチル-1-アザ-2，5-ジシラシクロペンタン、1-トリメチルシリル-2，2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、N-〔3-（トリメトキシシリル）-プロピル〕-N，N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-エタン-1，2-ジアミン、N-〔3-（メチルジメトキシシリル）-プロピル〕-N，N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-p-フェニレンジアミン、3-〔3-（トリメチルシリルエチルアミノ）-1-ピロリジニル〕-プロピル-メチルジエトキシシラン、N-〔3-（ジエトキシメチルシリル）-プロピル〕-N-エチル-N'-（2-エトキシエチル）-N'-トリメチルシリル-エタン-1，2-ジアミン、3-（4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ）プロピルメチルジメトキシシラン、N-トリメチルシリル-N-メチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-（4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ）プロピルトリエトキシシラン、N-〔2-（トリメトキシシリル）-エチル〕-N，N'，N'-トリメチルエタン-1，2-ジアミン、1-〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-4-メチルピペラジン、1-〔3-（トリメトキシシリル）-プロピル〕-3-メチルイミダゾリジン、2-（3-トリメトキシシリル-プロピル）-1，3-ジメチルイミダゾリジン、1-〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-3-メチルヘキサヒドロピリミジン、3-〔3-（トリブトキシシリル）-プロピル〕-1-メチル-1，2，3，4-テトラヒドロピリミジン、1-（2-エトキシエチル）-3-〔3-（トリメトキシシリル）-プロピル〕-イミダゾリジン、2-〔3-〔3-（トリメトキシシリル）-プロピル〕-テト

ラヒドロピリミジン-1-イル}-エチルジメチルアミン、2-(トリメトキシシリル)-1,3-ジメチルイミダゾリジン、2-(トリエトキシシリル)-1,4-ジエチルピペラジン、5-(トリエトキシシリル)-1,3-ジプロピルヘキサヒドロピリミジン、5-(ジエトキシエチルシリル)-1,3-ジエチルヘキサヒドロピリミジン、2-[3-(2-ジメチルアミノエチル)-2-(3-エチルジメトキシシリル-プロピル)-イミダゾリジン-1-イル]-エチル-ジメチルアミン、5-(3-トリメトキシシリル-プロピル)-1,3-ビス-(2-メトキシエチル)-ヘキサヒドロピリミジン、3-ジ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メチルジメトキシシラン、3-モルホリノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ピペリジノプロピルトリメトキシシラン、3-ピペリジノプロピルメチルジメトキシシラン、ビス[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]トリメチルシリルアミン及び上記化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等を挙げることができる。

[0056] 中でも、好ましい化合物の例として、N,N-ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン、1-(3-トリエトキシシリル-プロピル)-2,2,5,5-テトラメチル-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンタン、N,N',N'-トリス(トリメチルシリル)-N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、1-トリメチルシリル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、N-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-N,N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-エタン-1,2-ジアミン、N-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-N,N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-エタン-1,2-ジアミン、N-トリメチルシリル-N-メチルアミノプロピル

メチルジエトキシシラン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ)プロピルトリエトキシシラン、N-[2-(トリメトキシシリル)-エチル]-N, N', N'-トリメチルエタン-1, 2-ジアミン、1-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-4-メチルピペラジン、2-(トリメトキシシリル)-1, 3-ジメチルイミダゾリジン、2-(3-トリメトキシシリル-プロピル)-1, 3-ジメチルイミダゾリジン、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、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]トリメチルシリルアミン、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]トリメチルシリルアミン等が挙げられる。

[0057] イミノ基又はピリジル基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N, N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物、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、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4, 5-イミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4, 5-イミダゾール、3-ヘキサメチレンイミノプロピルトリメトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルメチルジメトキシシラン、並びに上記化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等が挙げられる。

中でも、好ましい化合物の例として、N-(1, 3-ジメチルブチリデン

) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (1 - メチルプロピリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (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、N - (3 - トリメトキシシリルプロピル) - 4, 5 - イミダゾール、N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 4, 5 - イミダゾール等が挙げられる。

[0058] 1級ホスフィノ基の2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、2級ホスフィノ基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、3級ホスフィノ基、又はチオール基の1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、P, P - ビス (トリメチルシリル) ホスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、P, P - ビス (トリメチルシリル) ホスフィノプロピルトリメトキシシラン、3 - ジメチルフォスフィノプロピルトリメトキシシラン、3 - ジメチルフォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ジフェニルフォスフィノプロピルトリメトキシシラン、3 - ジフェニルフォスフィノプロピルトリエトキシシラン、3 - ジフェニルフォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、S - トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、S - トリメチルシリルメルカプトプロピルトリエトキシシラン、S - トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、及び上記化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を、各々炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルカンジイル基に置き換えた化合物等を挙げることができる。

中でも、好ましい化合物の例として、3 - ジフェニルフォスフィノプロピルトリメトキシシラン、3 - ジフェニルフォスフィノプロピルトリエトキシシラン、S - トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、S - トリメチルシリルメルカプトプロピルトリメトキシシラン、S - トリ

メチルシリルメルカプトプロピルトリエトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0059] なお、上記式(1)で表されるアルコキシシラン化合物として例示の上記化合物は、重合終了末端が変性された変性共役ジエン系重合体を得ることが可能である点において、いずれも同様の作用を有するものである。したがって、後述の実施例に記載されていないものであっても本発明において使用することが可能である。

[0060] 上記第2変性工程における変性反応（以下、「末端変性反応」ともいう。）は、例えば溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、重合工程の後であって第1変性工程の前のタイミングで行ってもよく、重合工程及び第1変性工程の後に行ってもよい。好ましくは後者である。当該末端変性反応は、上記重合反応の終了後の未反応モノマーを含む溶液をそのまま用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる共役ジエン系重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。また、末端変性反応は、回分式及び連続式のいずれを用いて行ってもよい。このとき、化合物(M)の添加方法は特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、連続的に添加する方法などが挙げられる。

[0061] 末端変性反応における化合物(M)の使用量は、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子1モルに対して、好ましくは0.1モル以上であり、より好ましくは0.15モル以上である。0.1モル以上とすることにより、末端変性反応を十分に進行させることができ、シリカの分散性を好適に改良することができる。また、化合物(M)の使用量の上限については、末端変性反応を行うタイミングに応じて適宜設定することができる。例えば、末端変性反応を上記第1変性工程の前に行う場合、化合物(M)の使用量は、第1変性工程によるカップリング反応を進行させる点において、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子1モルに対して、1.0モル未満とし、0.8モル以下とすることが好ましく、0.6モル以下とすることがより好ましい。一方、末端変性反応を上記第1変性工程の後に行う場合には、

末端変性反応後の溶液中における未反応物を少なくする点において、重合開始剤が有する重合反応に関与する金属原子 1 モルに対して、1.2 モル以下とすることが好ましく、0.8 モル以下とすることがより好ましい。

[0062] 末端変性反応の温度は、通常、上記重合反応の温度と同じであり、 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。反応温度が低いと、変性共役ジエン系重合体溶液の粘度が上昇する傾向がある。一方、反応温度が高いと、重合活性末端が失活しやすくなる。反応時間は、好ましくは 1 分～5 時間であり、より好ましくは 2 分～1 時間である。

[0063] 上記の製造方法によれば、例えば以下の [a] ～ [c] が好ましい態様として提供される。

[a] 上記金属アミド化合物を含む重合開始剤を用いてモノマーを重合する工程、及び該重合により得られた変性共役ジエン系重合体の活性末端の少なくとも一部と上記化合物 (C1) とを反応させる工程を含む態様。

[b] 上記金属アミド化合物を含む重合開始剤を用いてモノマーを重合する工程、該重合により得られた変性共役ジエン系重合体の活性末端の一部と上記化合物 (C1) とを反応させる工程、及び上記重合により得られた変性共役ジエン系重合体の活性末端の一部と上記化合物 (M) とを反応させる工程を含む態様。

[c] 多官能リチウム化合物を重合開始剤として用いてモノマーを重合する工程、該重合により得られた共役ジエン系重合体の活性末端の一部と上記化合物 (C1) とを反応させる工程、及び上記重合により得られた共役ジエン系重合体の活性末端の一部と上記化合物 (M) とを反応させる工程を含む態様。

これらいずれの態様によっても、低ヒステリシスロス性、加工性及び耐摩耗性を兼ね備えた変性共役ジエン系重合体を得ることができる。中でも、上記態様 [b] 又は上記態様 [c] とすることが好ましい。

[0064] 反応溶液に含まれる変性共役ジエン系重合体を単離するには、例えばスチ

ームストリッピング等の公知の脱溶媒方法及び熱処理等の乾燥の操作によって行うことができる。こうして得られた変性共役ジエン系重合体は、必要に応じて伸展油等を添加することによりムーニー粘度を調整してもよい。この処理により、加工性を良好にすることができる。伸展油としては、例えばアロマ油、ナフテン油、パラフィン油等が挙げられる。伸展油の配合量は、重合に用いるモノマー等に応じて適宜設定すればよいが、例えば変性共役ジエン系重合体100質量部に対し、10～50質量部である。

[0065] [2] 変性共役ジエン系重合体

本発明の変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン系化合物に基づく繰り返し単位を含む重合体鎖を複数有し、該重合体鎖の一端が、シリカと相互作用する官能基（a）と、3個以上の原子が単結合で連結してなる直鎖構造とを有する結合部に結合されている。また、当該重合体は、複数の重合体鎖における上記結合部に結合されていない側の端部の少なくとも一部に、シリカと相互作用する官能基（c）を有する。

好ましくは、本発明の変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン系化合物に基づく繰り返し単位を含む重合体鎖を複数有し、該複数の重合体鎖がそれぞれ、シリカと相互作用する官能基（a）に対して、3個以上の原子が単結合で連結してなる直鎖構造を介して結合され、かつ複数の重合体鎖において上記直鎖構造に結合されていない側の末端の少なくとも一部に、シリカと相互作用する官能基（c）を有するものである。

このような本発明の変性共役ジエン系重合体は、上記で説明した本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法における上記態様[a]～[c]の方法を用いることによって得ることができる。

[0066] 本発明の変性共役ジエン系重合体は、上記直鎖構造を起点にして延びる複数の重合体鎖を有する分岐状又は放射状であって、かつ当該分岐状又は放射状の重合体鎖の末端に官能基（c）を有することが好ましい。当該官能基（c）としては、上記態様[a]又は[b]の方法を用いた場合には、重合開始剤（金属アミド化合物）が有する窒素含有基となる。また、上記態様[c]

」の方法を用いた場合には、末端変性剤としての化合物（M）が有する官能基（例えば、上記式（1）の基「A¹」）となる。なお、上記直鎖構造の説明は上記化合物（C¹）の説明を適用することができる。

[0067] 本発明の変性共役ジエン系重合体のGPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量（M_w）は、使用する化合物（C¹）の種類に応じても相違するが、好ましくは $1.0 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^6$ である。M_wが 1.0×10^5 よりも小さいと、本発明の変性共役ジエン系重合体を含む重合体組成物を用いて得られる架橋重合体において、低燃費性能及び耐摩耗性が低下しやすい傾向にあり、 5.0×10^6 よりも大きいと、重合体組成物の加工性が低下しやすい傾向にある。より好ましくは、 $1.2 \times 10^5 \sim 3.5 \times 10^6$ であり、更に好ましくは、 $1.5 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^6$ である。上記のようにして得られた変性共役ジエン系重合体に対して更に、公知の方法により水添を行ってもよい。

[0068] [3] 重合体組成物

（重合体成分）

本発明の重合体組成物は、重合体成分として、本発明の製造方法により得られる変性共役ジエン系重合体（以下、特定重合体ともいう。）を含む。

本重合体組成物中における特定重合体の含有割合は、重合体組成物の全重量に対して、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることが特に好ましい。該割合が20質量%以上であることにより、架橋重合体の引張強さや引張伸び等の機械的特性、耐亀裂成長性、及び耐摩耗性をより良好なものとすることができる。

本発明の重合体組成物は、重合体成分として、上記の特定重合体以外のその他の重合体を含んでいてもよい。かかる他の重合体としては、例えば天然ゴム、合成イソプレンゴム、ブタジエンゴム、変性ブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、変性スチレンーブタジエンゴム、エチレンー α -オレフィン共重合ゴム、エチレンー α -オレフィンージエン共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、クロロプレンゴム、ハロゲン化ブチル

ゴム、スチレンーイソプレン共重合ゴム、ブタジエンーイソプレン共重合体ゴム、ランダムスチレンーブタジエンーイソプレン共重合ゴム、スチレンーアクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、及び、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体、並びにこれらの混合物等を挙げることができる。

[0069] (シリカ)

本発明の重合体組成物は、補強剤としてシリカを含む。シリカの具体例としては、例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、コロイダルシリカ、沈降シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等が挙げられる。これらのうち、耐破壊特性の改良効果や、ウェットグリップ性と低転がり抵抗性との両立効果の観点から、湿式シリカが特に好ましい。また、高分散型（High Dispersible Type）のシリカを使用することも、重合体組成物中における分散性を良好にできるとともに物性及び加工性を向上できる観点から好ましい。なお、シリカは、一種を単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0070] また、本発明の重合体組成物は、補強剤として、シリカと共に、必要に応じてカーボンブラックを含んでいてもよい。カーボンブラックを用いることにより、架橋重合体のグリップ性能及び耐破壊特性の改良効果が大きくなる。カーボンブラックの具体例としては、例えばSRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、ISAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF-HS、HAF-LSに代表されるファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイト等のほか、グラファイト繊維、フラーレン等の各グレードのカーボンブラックなどを挙げることができる。中でも、ヨウ素吸着量（IA）が60mg/g以上であり、ジブチルフタレート吸油量（DBP）が80ml/100g以上のカーボンブラックが好ましい。また、架橋重合体の耐摩耗性を向上させる観点から、上記の中でも、HAF、ISAF、SAFが特に好ましい。なお、カーボンブラックは、一種を単独で又は二種以上を組み合わせる用いる

ことができる。

[0071] 本発明の重合体組成物中におけるシリカ及びカーボンブラックの合計量は、該組成物中に含まれる重合体成分の全体量100質量部に対して、好ましくは20～130質量部、より好ましくは25～110質量部である。補強剤の量が少ないと、耐破壊特性等の向上効果が不十分となる傾向にあり、補強剤の量が多いと、重合体組成物の加工性が低下する傾向にあるためである。また、本発明の重合体組成物中にカーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラー (Dual Phase Filler) を配合することにより、シリカとカーボンブラックとを併用したときと同様の優れた利点を得ることができる。カーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラーは、カーボンブラックの表面にシリカを化学結合させた、いわゆるシリカ・コーティング・カーボンブラックであり、キャボット社から商品名CRX2000、CRX2002、CRX2006として販売されている。カーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラーの配合量は、重合体成分の合計量100質量部に対して、好ましくは1～100質量部、より好ましくは5～95質量部である。

[0072] (シランカップリング剤)

本発明の重合体組成物に、補強剤としてシリカを含有させる場合、補強効果を更に向上させるためにシランカップリング剤を配合することが好ましい。この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リ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リルテトラスルフィド、特開2006-249069号公報に例示されているメルカプトシラン化合物などを挙げることができる。

市販品としては、例えば、モメンティブ パフォーマンス マテリアルズ社製の商品名「NXT シラン」、「NXT Z シラン」、「NXT-Low-V シラン」、「NXT Ultra Low-V シラン」、デグザ社製の商品名「VP Si363」、gelest社製の商品名「11-MERCAPTOUNDECYLTRIMETHOXYSIANE」などを挙げることができる。

これらのうち、補強性の改善効果等の点から、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィド、特開2006-249069号公報に例示されているメルカプトシラン化合物が好適である。なお、これらのシランカップリング剤は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

シランカップリング剤の配合量は、シランカップリング剤の種類等により異なるが、重合体組成物に含まれるシリカ100質量部に対して、好ましくは1~20質量部、より好ましくは3~15質量部である。シランカップリング剤の配向量が1質量部未満であると、カップリング剤としての効果が十分に得られ難い傾向にあり、20質量部を超えると、重合体成分がゲル化し

易くなる傾向にあるためである。

[0073] (相溶化剤)

本発明の重合体組成物の調製に際し、混練り時の加工性の改良や、ウェットスキッド抵抗性と低ヒステリシスロス特性と耐摩耗性とのバランスを更に向上させる目的で、相溶化剤を混練り時に添加することができる。相溶化剤の好ましい例としては、エポキシ基含有化合物、カルボン酸化合物、カルボン酸エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、アルデヒド化合物、水酸基含有化合物及びアミノ基含有化合物から選択される有機化合物、並びに、アルコキシシラン化合物、シロキサン化合物及びアミノシラン化合物から選択されるケイ素化合物等が挙げられる。

相溶化剤のうち、上記有機化合物の具体例としては、エポキシ基含有化合物として、例えばブチルグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、酸化プロピレン、ネオペンチルグリコールシグリシジルエーテル、エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸エステルなどを；カルボン酸化合物として、例えばアジピン酸、オクチル酸、メタクリル酸などを；カルボン酸エステル化合物として、例えばアクリル酸エステル、アクリル酸ジエチレン、メタクリル酸エチル、オルト酢酸エステル、アセト酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、ジメチルカーボネート、p-ヒドロキシフェニル酢酸、ポリエステル系可塑剤、ステアリン酸系可塑剤などを；ケトン化合物として、例えばメチルシクロヘキサノン、アセチルアセトンなどを；エーテル化合物として、例えばイソプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどを；アルデヒド化合物として、例えばウンデシレンアルデヒド、デシルアルデヒド、バニリン、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド、クミンアルデヒドなどを；アミノ基含有化合物として、例えばイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン、イソプロパノールアミン、N-エチルエチレンジアミン、エチレンジイミン、ヘキサメチレンジアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、アミノフェノール、アニリン、3-イソプロポキシアニリン、フェニレ

ンジアミン、アミノピリジン、N-メチルジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、塩酸エチルアミン、塩酸-n-ブチルアミンなどを；水酸基含有化合物として、例えばイソプロピルアルコール、ブタノール、オクタノール、オクタンジオール、エチレングリコール、メチルシクロヘキサノール、2-メルカプトエタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1-オクタデカノール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、トリエチレングリコールなどを；挙げることができる。中でも、エポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、水酸基含有化合物が好ましい。

[0074] また、ケイ素化合物の具体例としては、アルコキシシラン化合物として、例えばトリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどを；シロキサン化合物として、例えばジメチルシロキサンオリゴマー、シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコーンオイル、高級アルコキシ変性シリコーンオイル、高級脂肪酸含有シリコーンオイルなどを；アミノシラン化合物として、例えばヘキサメチルジシラザン、ノナメチルトリシラザン、アニリトリメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジエチルアミノ）ジメチルシラン、トリエチルアミノシランなどを；挙げることができる。中でも、シラザン化合物、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシランが好ましい。

[0075] （加硫剤）

本発明の重合体組成物は加硫剤（架橋剤）を含む。加硫剤としては、硫黄、ハロゲン化硫黄、有機過酸化物、キノンジオキシム類、有機多価アミン化合物、メチロール基を有するアルキルフェノール樹脂などが挙げられる。加

硫剤としては、通常、硫黄が使用される。硫黄の配合量は、重合体組成物に含まれる重合体成分の合計量 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 5 質量部、より好ましくは 0.5 ~ 3 質量部である。

[0076] 本発明の重合体組成物は、所望により、ゴム工業界で通常用いられている各種の薬品や添加剤等を含んでいてもよい。このような薬品又は添加剤の例としては、加硫助剤、加工助剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコッチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸等を挙げることができる。

ここで、加硫助剤及び加工助剤としては、通常、ステアリン酸が用いられる。加硫助剤及び加工助剤の配合量は、重合体組成物に含まれる重合体成分の全体量 100 質量部に対して、通常、0.5 ~ 5 質量部である。

加硫促進剤としては、特に限定されないが、例えばスルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、チオウレア系、チアゾール系、ジチオカルバミン酸系、キサントゲン酸系の化合物が挙げられ、好ましくは 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、N-tert-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-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、ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビスグアニジンなどが挙げられる。加硫促進剤の配合量は、重合体組成物に含まれる重合体成分の全体量 100 質量部に対して、通常、0.1 ~ 5 質量部であり、好ましくは 0.4 ~ 4 質量部である。

[0077] 本発明の重合体組成物は、重合体成分、シリカ及び架橋剤の他、必要に応じて配合される成分を、開放式混練機（例えば、ロール）、密閉式混練機（例えば、バンバリーミキサー）等の混練機を用いて混練することによって製造することができる。また、本発明の重合体組成物は、成形加工後に架橋（加硫）することによって、架橋重合体として各種ゴム製品に適用可能であり、例えばタイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、

ビード部等のタイヤ用途；防振ゴム、防舷材、ベルト、ホース、その他の工業品等の用途に適用できる。中でも、低燃費性能を与える観点から、特に、タイヤトレッド用ゴムとして好適に使用できる。

実施例

[0078] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定

されるものではない。なお、実施例、比較例及び参考例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、変性共役ジエン系重合体の各種物性値の測定方法は以下のとおりである。

- ・結合スチレン含量 [%] : 500 MHz の ^1H -NMR によって測定した。
- ・ビニル含量 [%] : 500 MHz の ^1H -NMR によって測定した。
- ・変性前の重量平均分子量 : 以下の条件で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（商品名「HLC-8120GPC」、東ソー社製）を使用して得られたGPC曲線の最大ピークの頂点に相当する保持時間からポリスチレン換算で求めた。

カラム : 商品名「GMHXL」（東ソー社製）2本

カラム温度 : 40℃

移動相 ; テトラヒドロフラン

流速 ; 1.0 ml / 分

サンプル濃度 ; 10 mg / 20 ml

[0079] [参考例1]

＜モノリチウム開始剤を用いた変性共役ジエン系重合体P1の合成＞

窒素置換された内容積5リットルのオートクレーブ反応器に、溶媒としてシクロヘキサン2,500g、ビニル含量調整剤（ランダマイザー）として2,2-ジ（2-テトラヒドロフリル）プロパン2.45mmol、モノマーとしてスチレン125g及び1,3-ブタジエン365gを仕込んだ。反応器の内容物の温度を10℃に調整した後、重合開始剤としてn-ブチルリチウム5.20mmolを添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し

、最高温度は85℃に達した。重合転化率が99%に達した時点で（重合開始から22分経過後に）、1,3-ブタジエン10gを2分間かけて追加し、さらに3分間重合させた後、カップリング剤として1,4-ビス〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕ピペラジン（CP1-1）0.35mmol（反応系中に存在するCP1-1由来のアルコキシ基の数が、重合反応により得られた共役ジエン系重合体の活性末端に対して0.4モル当量に相当する量）を加えて15分間反応を行った。

[0080] 次いで、得られた重合体溶液に、末端変性剤としてN,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン2.08mmol（重合反応により得られた共役ジエン系重合体の活性末端に対して0.4モル当量に相当）を添加して15分間反応を行った。得られた重合体溶液に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール2.0gを添加し、次いで、水酸化ナトリウムでpH=9に調整した熱水を用いてスチームストリッピングを行うことにより脱溶媒を行い、変性共役ジエン系重合体を得た。その後、110℃に調温された熱ロールを用いて、得られた重合体を乾燥させ、変性共役ジエン系重合体P1を得た。

[0081] <重合体組成物及び架橋重合体の製造>

上記変性共役ジエン系重合体P1を用いて、下記表1に示す配合処方により各成分を配合し、これを混練りすることによって重合体組成物を製造した。混練りは以下の方法で行った。温度制御装置を付属したプラストミル（内容量：250ml）を使用し、まず一段目の混練りとして、充填率72%、回転数60rpmの条件で、変性共役ジエン系重合体、ブタジエンゴム、伸展油、シリカ、カーボンブラック、シランカップリング剤、ステアリン酸、老化防止剤及び酸化亜鉛を配合して混練りした。次いで、二段目の混練りとして、上記で得た配合物を室温まで冷却後、硫黄及び加硫促進剤を配合し混練りした。これを成型し、160℃で所定時間、加硫プレスにて加硫して、架橋重合体（加硫重合体）を得た。

[0082]

[表1]

配合処方	質量部
変性共役ジエン系重合体	70
ブタジエンゴム *1	30
伸展油 *2	37.5
シリカ *3	70
カーボンブラック *4	5.6
シランカップリング剤 *5	5.6
ステアリン酸	2
老化防止剤 *6	1
酸化亜鉛	3
加硫促進剤D *7	1.5
加硫促進剤CZ *8	1.8
硫黄	1.5

[0083] 表1中、各成分について、使用した商品名は以下の通りである。

*1：JSR社製 BRO1、*2：ジャパンエナジー社製 JOMOプロセスNC-140、*3：ローディア社製 ZEOSIL 1165MP、*4：三菱化学社製 ダイアブラックN339、*5：エボニック社製 Si75、*6：精工化学社製 オゾノン6C、*7：大内新興化学工業社製 ノクセラーD、*8：大内新興化学工業社製 ノクセラーCZ。

[0084] <物性評価>

上記で得られた重合体組成物及び架橋重合体について、以下に示す物性評価を行った。

(1) 70℃tanδ

架橋重合体を測定用試料とし、ARES-RDA (TA Instruments社製) を使用し、剪断歪1.0%、角速度100ラジアン毎秒、70℃の条件で測定した。測定結果は参考例1を100とした指数で示し、後述する実施例2～19及び比較例1～4の各指数と対比することにより評価を行った。数値が大きいほどエネルギーロスが小さく、低ヒステリシスロス特性が良好であることを示す。

(2) ムーニー粘度 (配合ムーニー粘度)

加硫前の重合体組成物を測定用試料とし、JIS K6300-1に準拠し、Lローターを使用して、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃の条件で測定した。測定結果は参考例1を100とした指数で示し、後述する実施例2～19及び比較例1～4の各指数と対比することにより評価を行った。数値が大きいほど加工性が良好であることを示す。

(3) 耐摩耗性

架橋重合体を測定用試料とし、動的スペクトロメーター（米国レオメトリックス社製）を使用し、引張動歪0.7%、角速度100ラジアン毎秒、70℃の条件で測定した。測定結果は参考例1を100とした指数で示し、後述する実施例2～19及び比較例1～4の各指数と比較することにより評価を行った。数値が大きいほど耐摩耗性が良好であることを示す。

[0085] [実施例2：変性共役ジエン系重合体P2の合成及び評価]

重合開始剤としてn-ブチルリチウムとピペリジンとを予め混合して調製したリチウムアミド化合物に変更した点以外は参考例1と同様にして変性共役ジエン系重合体P2を得た。また、変性共役ジエン系重合体P1に代えて変性共役ジエン系重合体P2を用いて、上記参考例1と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を調製し、物性評価を行った。その結果を下記表2に示す。なお、表中、「重合開始剤（モル比）」欄の各数値は、反応に使用した重合開始剤の全体量に対する各化合物の使用割合（モル比）を示す。「カップリング剤（モル比）」欄の各数値は、反応に使用したカップリング剤の全体量に対する各化合物の使用割合（モル比）を示し、「カップリング剤官能基/Li活性末端（モル比）」欄の各数値は、反応系中に存在するリチウム活性末端に対する、カップリング剤の官能基Xの存在比率（モル比）を示す。「末端変性剤/Li活性末端（モル比）」欄の各数値は、反応系中に存在するリチウム活性末端に対する、末端変性剤の使用割合（モル比）を示す。

[0086] [実施例3～10、12～16、20～33及び比較実施例1～3：変性共役ジエン系重合体P3～P16，P20～33，PC1～PC3の合成及び評価]

使用する重合開始剤、カップリング剤及び末端変性剤の種類及び量を下記表2～表5に記載のとおり変更した点以外は上記実施例2と同様にして変性共役ジエン系重合体P3～P16, P20～P33, PC1～PC3をそれぞれ得た。なお、実施例6～10、12～16、20～33、比較例2、3では2種の重合開始剤を併用し、実施例6、10、12～16では2種のカップリング剤を併用した。比較例1では、カップリング剤を添加して反応させた後の重合体溶液に対し、末端変性剤の代わりにイソプロパノールを添加し、反応を停止させた。

次いで、変性共役ジエン系重合体P3～P10、P12～P16, P20～P33, PC1～PC3のそれぞれについて、上記参考例1と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を調製し、物性評価を行った。その結果を下記表2～表5に示す。

[0087] [実施例17：ジリチウム開始剤を用いた変性共役ジエン系重合体P17の合成及び評価]

重合開始剤としてsec-ブチルリチウム/1,3-ジイソプロペニルベンゼンジ付加体(sec-ブチルリチウムと1,3-ジイソプロペニルベンゼンとを予め混合して調製した有機ジリチウム化合物)2.6mmolを用いた点、カップリング剤として1,4-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ピペラジン(CP1-1)0.28mmol及び四塩化ケイ素(CP2-1)0.10mmolとした点以外は参考例1と同様にして変性共役ジエン系重合体P17を得た。なお、(CP1-1):(CP2-1)=1:1(モル比)とし、かつ反応系中に存在するCP1-1由来のアルコキシ基の数及びCP2-1由来の塩素原子の数の合計が、重合反応により得られた共役ジエン系重合体の活性末端に対して0.4モル当量となるように調製した。また、得られた変性共役ジエン系重合体P17を用いて、上記参考例1と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を調製し、物性評価を行った。その結果を下記表3に示す。

[0088] [実施例18、19、比較実施例4：変性共役ジエン系重合体P18, P1

9, PC4の合成及び評価]

使用する重合開始剤の種類及び量を下記表3に記載のとおり変更した点以外は上記実施例17と同様にして変性共役ジエン系重合体P18、P19、PC4をそれぞれ得た。なお、実施例19では、カップリング剤及び末端変性剤の量を下記表3のとおりに変更した。比較例4では、カップリング剤を添加して反応させた後の重合体溶液に対し、末端変性剤の代わりにイソプロパノールを添加し、反応を停止させた。また、得られた変性共役ジエン系重合体P18、P19、PC4のそれぞれについて、上記参考例1と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を調製し、物性評価を行った。その結果を下記表3に示す。

[0089] [表2]

	参考例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 2	比較例 3
変性共役ジエン系 重合体の種類	P1	PC1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	PC2	PC3
製造方法	カップリング型合成											
重合開始剤(モル比)												
:n-BuLi	1	1	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
:INI-1	-	-	1	-	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
:INI-2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
:INI-3	-	-	-	-	1	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
:INI-4	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
:INI-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
カップリング剤(モル比)												
:CP1-1	1	1	1	1	1	1	0.8	1	-	-	-	-
:CP1-2	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
:CP1-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
:CP2-1	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	1	-
:CP2-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
カップリング剤官能基 /Li活性末端 (モル比)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
末端変性剤(種類)	M-1	-	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
末端変性剤 /Li活性末端 (モル比)	0.4	-	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
生 ゴ ム 物 性												
結合スチレン量	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
ビニル含量	55	54	55	53	55	56	55	55	54	55	55	56
重量平均分子量(万)	20	20	21	20	21	21	20	20	21	20	20	20
評 価												
70°Ctanδ (INDEX)	100	85	118	105	122	118	120	118	121	122	70	74
ムーニー粘度 (INDEX)	100	120	118	110	119	118	122	120	125	124	90	95
耐摩耗性 (INDEX)	100	90	120	109	120	120	121	119	115	118	80	75

[0090]

[表3]

	実施例 10	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	比較例 4
変性共役ジエン系 重合体の種類	P10	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	PC4
製造方法	カップリング型合成						ジリチウム開始型合成			
重 合 処 方	重合開始剤(モル比)									
	:n-BuLi	-	-	-	-	-	-	0.4	0.4	0.4
	:INI-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-	-
	:INI-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	:INI-3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-	-
	:INI-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	:INI-5	-	-	-	-	-	1	0.6	0.6	0.6
	カップリング剤(モル比)									
	:CP1-1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	:CP1-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
生 ゴ ム 物 性	:CP1-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	:CP1-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	:CP2-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	:CP2-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	カップリング剤官能基 /Li活性末端 (モル比)	0.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.4	0.4	0.2
	末端変性剤(種類)	M-1	M-1	M-2	M-3	M-4	M-1	M-1	M-1	-
評 価	末端変性剤 /Li活性末端 (モル比)	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	-
	結合スチレン量	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	ビニル含量	54	55	54	56	55	55	55	54	55
	重量平均分子量(万)	20	21	20	21	20	21	20	21	20
評 価	70°Ctan δ (INDEX)	121	128	130	124	129	127	124	125	125
	ムーニー粘度(INDEX)	127	130	128	127	127	125	118	125	122
	耐磨耗性(INDEX)	122	124	125	125	123	124	122	126	121

[0091]

[表4]

		実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26
変性共役ジエン系 重合体の種類		P20	P21	P22	P23	P24	P25	P26
製造方法		カップリング型合成						
重 合 処 方	重合開始剤(モル比)							
	:n-BuLi	—	—	—	—	—	—	—
	:INI-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	:INI-2	—	—	—	—	—	—	—
	:INI-3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	:INI-4	—	—	—	—	—	—	—
	:INI-5	—	—	—	—	—	—	—
	カップリング剤(モル比)							
	:CP1-4	0.8	—	—	—	—	—	—
	:CP1-5	—	0.8	—	—	—	—	—
	:CP1-6	—	—	0.8	—	—	—	—
	:CP1-7	—	—	—	0.8	—	—	—
生 ゴ ム 物 性	:CP1-8	—	—	—	—	0.8	—	—
	:CP1-9	—	—	—	—	—	0.8	—
	:CP1-10	—	—	—	—	—	—	0.8
	:CP2-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	:CP2-2	—	—	—	—	—	—	—
	カップリング剤官能基 /Li活性末端 (モル比)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	末端変性剤(種類)	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
	末端変性剤 /Li活性末端 (モル比)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	結合スチレン量	25	25	25	25	25	25	24
	ビニル含量	55	55	54	55	55	54	56
	重量平均分子量(万)	19	20	20	21	20	19	21
評 価	70°Ctan δ (INDEX)	129	119	110	120	130	115	122
	ムーニー粘度 (INDEX)	130	121	130	132	135	124	127
	耐磨耗性 (INDEX)	127	122	114	121	121	115	110

[0092]

[表5]

		実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33
変性共役ジエン系 重合体の種類		P27	P28	P29	P30	P31	P32	P33
製造方法		カップリング型合成						
重 合 処 方	重合開始剤(モル比)							
	:n-BuLi	—	—	—	—	—	—	—
	:INI-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	:INI-2	—	—	—	—	—	—	—
	:INI-3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	:INI-4	—	—	—	—	—	—	—
	:INI-5	—	—	—	—	—	—	—
	カップリング剤(モル比)							
	:CP1-11	0.8	—	—	—	—	—	—
	:CP1-12	—	0.8	—	—	—	—	—
	:CP1-13	—	—	0.8	—	—	—	—
	:CP1-14	—	—	—	0.8	—	—	—
生 ゴ ム 物 性	:CP1-15	—	—	—	—	0.89	—	—
	:CP1-16	—	—	—	—	—	0.8	—
	:CP1-17	—	—	—	—	—	—	0.8
	:CP2-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	:CP2-2	—	—	—	—	—	—	—
	カップリング剤官能基 ／Li活性末端 (モル比)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	末端変性剤(種類)	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
	末端変性剤 ／Li活性末端 (モル比)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	結合スチレン量	25	25	25	25	25	25	25
	ビニル含量	55	56	54	54	54	56	56
	重量平均分子量(万)	20	21	21	20	19	20	21
評 価	70°Ctan δ (INDEX)	126	133	123	119	119	116	115
	ムーニー粘度 (INDEX)	130	133	123	119	114	129	124
	耐磨耗性 (INDEX)	111	124	112	113	118	112	123

[0093] 表2～表5中、化合物の略称は以下の通りである。

化合物 r 1 : 2, 2-ジ (2-テトラヒドロフリル) プロパン

I N I-1 : n-ブチルリチウムとピペリジンとの反応生成物

I N I-2 : n-ブチルリチウムとジエチルアミンとの反応生成物

I N I-3 : n-ブチルリチウムと上記式 (I-2) で表される化合物との反応生成物

I N I - 4 : n - ブチルリチウムと上記式 (I - 4) で表される化合物との反応生成物

I N I - 5 : s e c - ブチルリチウム / 1 , 3 - ジイソプロペニルベンゼン付加体

C P 1 - 1 : 1 , 4 - ビス [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] ピペラジン

C P 1 - 2 : 商品名「 X - 4 1 - 1 0 5 3 」 (信越化学社製、下記式 (8) で表される基を側鎖に有するポリオルガノシロキサン (但し、式 (8) 中の「 * 」はケイ素原子との結合手を示す。))

C P 1 - 3 : 下記式 (9) で表される化合物 (n = 6 ~ 9 の混合物)

C P 1 - 4 : N - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 2 - カルボメトキシアジリジン

C P 1 - 5 : 3 - (2 - オキソ - 1 - ピロリジニル) - プロピルメチルジエトキシシラン

C P 1 - 6 : 3 , 3' - ビス (ジメトキシメチルシリル) プロピルエーテル

C P 1 - 7 : 1 1 - エチルジクロロシリルウンデカン酸エチル

C P 1 - 8 : カルボエトキシアジポイルクロリド

C P 1 - 9 : 1 - (メチルジエトキシシリル) - 3 - ジエチルホスホノプロパン

C P 1 - 1 0 : 3 , 3' - ビス (ジエトキシホスホリル) ジプロピルヘニルホスフェート

C P 1 - 1 1 : ジエチレングリコール ビス - ホスホロジクロリダート

C P 1 - 1 2 : 3 - N , N - ジ (3 - メトキシ - 3 - オキソプロピル) - アミノプロピルトリエトキシシラン

C P 1 - 1 3 : メチル - 2 , 5 - ジベンジリデンアミノペンタノエート

C P 1 - 1 4 : エチル - 8 - (ジメトキシホスホリル) - 6 - オキソオクタノエート

CP1-15 : 4, 4'-ジ(メトキシカルボニルフェニル)-2, 2'-ビピリジン

CP1-16 : 2, 2, 6, 6-テトラクロロ-2, 6-ジシラヘプタン

CP1-17 : N, N'-ジベンジリデン-1, 6-ジアミノヘキサン

CP2-1 : 四塩化ケイ素

CP2-2 : N, N'-ジクロロピペラジン

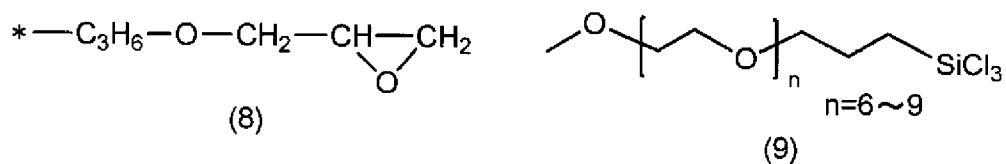
M-1 : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン

M-2 : 3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ)プロピルトリエトキシシラン

M-3 : N-[2-(トリメトキシシリル)-エチル]-N, N', N'-トリメチルエタン-1, 2-ジアミン

M-4 : N, N', N'-トリス(トリメチルシリル)-N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン

[化8]



[0094] 表2～表5に示すように、実施例2～10、12～33では、比較例1～4と比較すると、低ヒステリシスロス特性、加工性及び耐摩耗性の全てをバランス良く兼ね備えていた。中でも、重合開始剤として特定の化合物(CP1-1、CP1-2、CP1-3、CP1-4、CP1-8、CP1-12)を用いるか又はジリチウム化合物を用いた実施例(4～10、12～20, 24, 28)において特に優れた結果が得られた。

請求の範囲

- [請求項1] アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物と2級アミン化合物とを混合して得られる金属アミド化合物の存在下、共役ジエン系化合物を重合して又は共役ジエン系化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る重合工程と、
 前記活性末端と、下記の化合物（C1）
 （C1）シリカと相互作用する官能基（a）を有し、メチレン基及び2価の原子のうちの少なくともいずれかが合計3個以上直鎖状に連結した直鎖構造を1個以上有し、かつ複数の前記活性末端と結合可能な化合物
 と、を反応させる第1変性工程と、
 を含む、変性共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項2] 前記（C1）は、下記の化合物（C1'）
 （C1'）シリカと相互作用する官能基（a）を有し、前記活性末端と反応し得る官能基（b）を複数個有し、かつ前記官能基（b）と前記活性末端との反応によって前記活性末端と前記官能基（a）とを、3個以上の原子が単結合で連結してなる直鎖構造を介して結合可能な化合物
 である、請求項1に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項3] 前記2級アミン化合物が、水素原子以外の原子が3つ結合する3置換の窒素原子を有する、請求項1又は2に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項4] 前記2級アミン化合物が、前記3置換の窒素原子を含む基として、1級アミノ基の2つの水素原子が各々1価の保護基で置換されてなる窒素含有基及び2級アミノ基の1つの水素原子が1価の保護基で置換されてなる窒素含有基よりなる群から選択される少なくとも一種を有する、請求項3に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項5] 前記活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有しかつ1つの前

記活性末端と結合可能な化合物（M）とを反応させる第2変性工程を更に含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項6] 多官能性リチウム化合物を重合開始剤として用いて、共役ジエン系化合物を重合して又は共役ジエン系化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る重合工程と、前記活性末端と、下記の化合物（C1）

（C1）シリカと相互作用する官能基（a）を有し、メチレン基及び2価の原子のうちの少なくともいずれかが合計3個以上直鎖状に連結した直鎖構造を1個以上有し、かつ複数の前記活性末端と結合可能な化合物

と、を反応させる第1変性工程と、

前記活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有しかつ1つの前記活性末端と結合可能な化合物（M）とを反応させる第2変性工程と、を含む、変性共役ジエン系重合体の製造方法。

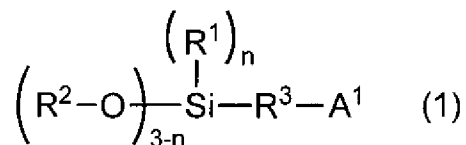
[請求項7] 前記（C1）は、下記の化合物（C1'）

（C1'）シリカと相互作用する官能基（a）を有し、前記活性末端と反応し得る官能基（b）を複数個有し、かつ前記官能基（b）と前記活性末端との反応によって前記活性末端と前記官能基（a）とを、3個以上の原子が単結合で連結してなる直鎖構造を介して結合可能な化合物

である、請求項6に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項8] 前記化合物（M）が、下記式（1）で表される化合物である、請求項6又は7に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[化1]



(式(1)中、 A^1 は、窒素原子、リン原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有し、活性水素を有さず、かつ R^3 に対して窒素原子、リン原子又は硫黄原子で結合する1価の官能基である。 R^1 及び R^2 はヒドロカルビル基であり、 R^3 はヒドロカルビレン基であり、 n は0～2の整数である。但し、 R^1 及び R^2 は互いに同じでも異なってもよく、 $n=1$ の場合、複数の R^2 は互いに同じでも異なってもよく、 $n=2$ の場合、複数の R^1 は互いに同じでも異なってもよい。)

[請求項9] 共役ジエン系化合物に基づく繰り返し単位を含む重合体鎖を複数有し、

該重合体鎖の一端が、シリカと相互作用する官能基(a)と、メチレン基及び2価の原子のうちの少なくともいずれかが合計3個以上直鎖状に連結した直鎖構造とを有する結合部に結合されており、

前記複数の重合体鎖における前記結合部に結合されていない側の端部の少なくとも一部に、シリカと相互作用する官能基(c)を有する、変性共役ジエン系重合体。

[請求項10] 共役ジエン系化合物に基づく繰り返し単位を含む重合体鎖を複数有し、

該重合体鎖が、シリカと相互作用する官能基(a)に対して、3個以上の原子が単結合で連結してなる直鎖構造を介して結合されており、

前記複数の重合体鎖において前記直鎖構造に結合されていない側の末端の少なくとも一部に、シリカと相互作用する官能基(c)を有する、変性共役ジエン系重合体。

- [請求項11] 請求項1～8のいずれか一項に記載の製造方法により得られる変性共役ジエン系重合体又は請求項9若しくは10に記載の変性共役ジエン系重合体と、シリカと、架橋剤と、を含む重合体組成物。
- [請求項12] 請求項11に記載の重合体組成物を架橋させてなる架橋重合体。
- [請求項13] 請求項12に記載の架橋重合体を、少なくともトレッド又はサイドウォールの材料として用いたタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F4/44(2006.01)i, C08F8/42(2006.01)i, C08F36/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F8/00, B60C1/00, C08F4/44, C08F8/42, C08F36/04, C08K3/36, C08L15/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-149239 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 August 2012 (09.08.2012), claims 1 to 10; paragraphs [0001], [0014], [0028], [0030] to [0045], [0049], [0050], [0053], [0072], [0095], [0102], [0184]; examples; tables 1 to 3 (Family: none)	1-7, 9-13 8
Y	JP 2010-209256 A (JSR Corp.), 24 September 2010 (24.09.2010), claims 1 to 12; paragraphs [0001], [0010], [0018] to [0026], [0034], [0046], [0101] to [0131], [0156], [0184]; examples; tables 1 to 4 & US 2011/0319519 A1 & EP 2407507 A1 & WO 2010/104149 A1 & KR 10-2011-0131217 A & CN 102348748 A	8

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

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

Date of the actual completion of the international search
13 March, 2014 (13.03.14)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2014 (25.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054932

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-155935 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 15 July 2010 (15.07.2010), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2010-209253 A (JSR Corp.), 24 September 2010 (24.09.2010), entire text & US 2011/0319519 A1 & EP 2407507 A1 & WO 2010/104149 A1 & KR 10-2011-0131217 A & CN 102348748 A	1-13
A	JP 2012-214662 A (Bridgestone Corp.), 08 November 2012 (08.11.2012), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2001-131340 A (Bridgestone Corp.), 15 May 2001 (15.05.2001), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2001-158837 A (Bridgestone Corp.), 12 June 2001 (12.06.2001), entire text (Family: none)	1-13
A	WO 2009/004918 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), entire text & JP 4386958 B & US 2010/0179280 A1 & DE 112008001673 B & CN 101687962 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F8/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F4/44(2006.01)i, C08F8/42(2006.01)i,
C08F36/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F8/00, B60C1/00, C08F4/44, C08F8/42, C08F36/04, C08K3/36, C08L15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2012-149239 A（日本ゼオン株式会社）2012.08.09, 請求項1～請求項10, 段落【0001】、【0014】、【0028】、【0030】～【0045】、【0049】、【0050】、【0053】、【0072】、【0095】、【0102】、【0184】、実施例, 表1～表3（ファミリーなし）	1-7, 9-13 8
Y	JP 2010-209256 A（J S R株式会社）2010.09.24, 請求項1～請求項12, 段落【0001】、【0010】、【0018】～【0026】、【0034】、【0046】、【0101】～【0131】、【0156】、【0184】、実施例, 表1～表4 & US 2011/0319519 A1 & EP 2407507 A1 & WO 2010/104149 A1 & KR	8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岡▲崎▼ 忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4 5 1 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	10-2011-0131217 A & CN 102348748 A	
A	JP 2010-155935 A (日本ゼオン株式会社) 2010.07.15, 文献全体 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2010-209253 A (J S R株式会社) 2010.09.24, 文献全体 & US 2011/0319519 A1 & EP 2407507 A1 & WO 2010/104149 A1 & KR 10-2011-0131217 A & CN 102348748 A	1-13
A	JP 2012-214662 A (株式会社ブリヂストン) 2012.11.08, 文献全体 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2001-131340 A (株式会社ブリヂストン) 2001.05.15, 文献全体 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2001-158837 A (株式会社ブリヂストン) 2001.06.12, 文献全体 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2009/004918 A1 (横浜ゴム株式会社) 2009.01.08, 文献全体 & JP 4386958 B & US 2010/0179280 A1 & DE 112008001673 B & CN 101687962 A	1-13