

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5761185号
(P5761185)

(45) 発行日 平成27年8月12日(2015.8.12)

(24) 登録日 平成27年6月19日(2015.6.19)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8C 19/00	(2006.01)	C O 8 C 19/00
CO8L 15/00	(2006.01)	C O 8 L 15/00
CO8K 3/36	(2006.01)	C O 8 K 3/36
CO8K 3/04	(2006.01)	C O 8 K 3/04
B60C 1/00	(2006.01)	B 6 0 C 1/00

請求項の数 11 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2012-519332 (P2012-519332)	(73) 特許権者	000004178
(86) (22) 出願日	平成23年5月24日(2011.5.24)		J S R株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/061894		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(87) 国際公開番号	W02011/155326	(74) 代理人	100103539
(87) 国際公開日	平成23年12月15日(2011.12.15)		弁理士 衡田 直行
審査請求日	平成26年2月5日(2014.2.5)	(72) 発明者	田中 了司
(31) 優先権主張番号	特願2010-130931 (P2010-130931)		東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
(32) 優先日	平成22年6月8日(2010.6.8)		株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	柴田 昌宏
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
			株式会社内
		(72) 発明者	松本 貴臣
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
			株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性共役ジエン系ゴム、その製造方法、及びゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オニウムになり得る基及びアルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体と、オニウム生成剤と、アルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第二のアルコキシシラン化合物と、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒を混合する工程を含む変性共役ジエン系ゴムの製造方法であって、

前記オニウム生成剤が、ハロゲン化ケイ素化合物、ハロゲン化スズ化合物、ハロゲン化アルミニウム化合物、ハロゲン化チタン化合物、ハロゲン化ジルコニウム化合物、ハロゲン化ゲルマニウム化合物、ハロゲン化ガリウム化合物、ハロゲン化亜鉛化合物、硫酸エステル、リン酸エステル、カルボン酸、及び、スルホン酸、からなる群より選ばれる1種以上であり、

前記金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒が、周期律表の4族、12族、13族、14族及び15族に含まれる金属元素のうち少なくとも一つの金属元素を含有する金属化合物であることを特徴とする変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

【請求項2】

前記オニウムになり得る基及びアルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体が、共役ジエン系化合物、又は共役ジエン系化合物と芳香族ビニル化合物を重合して得られるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体と、2つ以上のアルコキシ基を有するアルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムに

なり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第一のアルコキシシラン化合物を反応させて得られた重合体である請求項1に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

【請求項3】

前記第一のアルコキシシラン化合物のオニウムになり得る基が、1級アミンの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級アミンの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級ホスフィンの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級ホスフィンの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、からなる群より選ばれる1種以上である請求項1又は2に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

10

【請求項4】

前記第二のアルコキシシラン化合物のオニウムになり得る基が、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、イミノ基、ピリジル基、1級ホスフィノ基、2級ホスフィノ基、3級ホスフィノ基、及び、チオール基、からなる群より選ばれる1種以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

【請求項5】

前記金属化合物として、前記金属元素のアルコキシド、カルボン酸塩、又はアセチルアセトナート錯塩を用いる請求項1～4のいずれか1項に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

20

【請求項6】

請求項1に記載の工程で得られた混合物と水を接触させる工程を含む請求項1～5のいずれか1項に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

【請求項7】

前記変性共役ジエン系ゴムが、前記変性共役ジエン系重合体、前記第二のアルコキシシラン化合物、前記変性共役ジエン系重合体と第二のアルコキシシラン化合物との加水分解縮合物、前記変性共役ジエン系重合体と前記縮合触媒の加水分解縮合物、前記第二のアルコキシシラン化合物と前記縮合触媒の加水分解縮合物、前記変性共役ジエン系重合体と第二のアルコキシシラン化合物と前記縮合触媒の加水分解縮合物、の6種の物質を含み、かつ、これら6種の物質によって形成されたオニウム構造を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

30

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法によって得られた変性共役ジエン系ゴム。

【請求項9】

請求項8に記載の変性共役ジエン系ゴムと、シリカ及び/又はカーボンブラックと、架橋剤を含む、ゴム組成物。

【請求項10】

請求項9に記載のゴム組成物を架橋させてなる架橋ゴム組成物。

【請求項11】

請求項10に記載の架橋ゴム組成物からなるタイヤ。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性共役ジエン系ゴムの製造方法、変性共役ジエン系ゴム、及びゴム組成物に関する。更に詳しくは、引張強度、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性及び、低ヒステリシスロス特性に優れた架橋ゴムを製造することが可能な変性共役ジエン系ゴムの製造方法、このような製造方法によって得られた形状保持性に優れた変性共役ジエン系ゴム、該変性共役ジエン系ゴムを含むゴム組成物、及び、該ゴム組成物を架橋（例えば、加硫）させてなる架橋ゴム組成物（加硫ゴム組成物）に関する。

50

背景技術

【0002】

自動車タイヤ用ゴムとして、乳化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-ブタジエン共重合体）が知られている。近年、自動車の低燃費性能の向上が期待される中で、優れた低燃費性能を実現しうる種々の共役ジエン系ゴムが提案されている。

一例として、(1)共役ジオレフィンあるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の(共)重合ゴムであって、(2)(共)重合体鎖に結合した第1級アミノ基とアルコキシシリル基とを有し、かつ(3)(共)重合体鎖中に2官能性以上のモノマーが共重合されているか、および/または、2官能性以上のカップリング剤で(共)重合体鎖の少なくとも一部がカップリングされている、ことを特徴とする共役ジオレフィン(共)重合ゴムが提案されている(特許文献1)。

10

他の例として、アルカリ金属触媒の存在下、炭化水素溶媒中で、共役ジエンモノマー、又は、共役ジエンモノマーと芳香族ビニルモノマーとを重合させ、アルカリ金属末端を有する活性重合体を得る工程1と、該活性重合体と、特定の式で表される化合物とを反応させて、変性重合体ゴムを得る工程2から得られる、変性ジエン系重合体ゴムが提案されている(特許文献2)。

また、シリカ及びカーボンブラックとの相互作用を高め、破壊特性、耐摩耗性、低発熱性を向上させることができる変性重合体を製造する方法として、有機金属の活性部位を分子中に有する重合体の該活性部位にヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させる第一次変性反応を行い、その後さらにヒドロカルビルオキシシリル基同士の縮合反応を経由して、ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させる第二次変性反応を行う方法が提案されている(特許文献3)。

20

さらに、低発熱性のゴム組成物に生じやすい諸問題(例えば、ムーニー粘度が低いことや、形状安定性に劣ることなど)を解消するための、変性共役ジエン系重合体の製造方法として、炭化水素溶媒中で少なくともジエン系モノマーをアルカリ金属系開始剤によってアニオン重合させることにより得られる、アルカリ金属活性末端を有する共役ジエン系重合体を用い、このアルカリ金属活性末端に、アルコキシシラン化合物、及びシラノール化合物からなる群より選択される少なくとも一種を導入させる一次変性反応を行って一次変性重合体を得る工程(a)と、得られた前記一次変性重合体に、(b1)金属元素を含む縮合促進剤を反応させる工程、及び、(b2)無機酸、及び金属ハロゲン化物からなる群より選択される少なくとも一種を反応させる工程、を含む反応を行って二次変性重合体(変性共役ジエン系重合体)を得る工程(b)と、を備えた変性共役ジエン系重合体の製造方法が、提案されている(特許文献4)。

30

【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2005-290355号公報

【特許文献3】WO 03/048216 A1

40

【特許文献4】WO 2008/123163 A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

前述のとおり、自動車の優れた低燃費性能を実現しうる種々の共役ジエン系ゴムが提案されている。しかし、ガソリンの価格高騰等の経済事情、二酸化炭素の排出を初めとする環境事情下において、自動車のさらなる低燃費化が期待されている。そこで、本発明は、自動車タイヤ等の用途に用いることができ、自動車等の低燃費性能を高めることができる架橋ゴムの原料として用いる変性共役ジエン系ゴムの製造方法を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体に加えて、特定の2種のアルコキシシラン化合物、オニウム生成剤、及び縮合触媒を用いることによって、低ヒステリシロス特性に優れるなどの物性が付与され、その結果、自動車タイヤ等に用いた場合に優れた低燃費性能を与えることが可能な変性共役ジエン系ゴムを製造しうることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下の[1]～[11]を提供するものである。

[1] オニウムになり得る基及びアルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体と、オニウム生成剤と、アルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第二のアルコキシシラン化合物と、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒を混合する工程を含む変性共役ジエン系ゴムの製造方法であって、前記オニウム生成剤が、ハロゲン化ケイ素化合物、ハロゲン化スズ化合物、ハロゲン化アルミニウム化合物、ハロゲン化チタン化合物、ハロゲン化ジルコニウム化合物、ハロゲン化ゲルマニウム化合物、ハロゲン化ガリウム化合物、ハロゲン化亜鉛化合物、硫酸エステル、リン酸エステル、カルボン酸、及び、スルホン酸、からなる群より選ばれる1種以上であり、前記金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒が、
周期律表の4族、12族、13族、14族及び15族に含まれる金属元素のうち少なくとも一つの金属元素を含有する金属化合物であることを特徴とする変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

[2] 前記オニウムになり得る基及びアルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体が、共役ジエン系化合物、又は共役ジエン系化合物と芳香族ビニル化合物を重合して得られるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体と、2つ以上のアルコキシ基を有するアルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第一のアルコキシシラン化合物を反応させて得られた重合体である前記[1]に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

[3] 前記第一のアルコキシシラン化合物のオニウムになり得る基が、1級アミンの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級アミンの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級ホスフィンの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級ホスフィンの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、からなる群より選ばれる1種以上である前記[1]又は[2]に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

[4] 前記第二のアルコキシシラン化合物のオニウムになり得る基が、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、イミノ基、ピリジル基、1級ホスフィノ基、2級ホスフィノ基、3級ホスフィノ基、及び、チオール基、からなる群より選ばれる1種以上である前記[1]～[3]のいずれか一つに記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

[5] 前記金属化合物として、前記金属元素のアルコキシド、カルボン酸塩、又はアセチルアセトナート錯塩を用いる前記[1]～[4]のいずれか一つに記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

[6] 前記[1]に記載の工程で得られた混合物と水を接触させる工程を含む前記[1]～[5]のいずれか一つに記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

[7] 前記変性共役ジエン系ゴムが、前記変性共役ジエン系重合体、前記第二のアルコキシシラン化合物、前記変性共役ジエン系重合体と第二のアルコキシシラン化合物との加水分解縮合物、前記変性共役ジエン系重合体と前記縮合触媒の加水分解縮合物、前記第二のアルコキシシラン化合物と前記縮合触媒の加水分解縮合物、前記変性共役ジエン系重合体と第二のアルコキシシラン化合物と前記縮合触媒の加水分解縮合物、の6種の物質を含み、かつ、これら6種の物質によって形成されたオニウム構造を有する、前記[1]～[

10

20

30

40

50

6] のいずれか一つに記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

[8] 前記 [1] ~ [7] のいずれか一つに記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法によって得られた変性共役ジエン系ゴム。

[9] 前記 [8] に記載の変性共役ジエン系ゴムと、シリカ及び / 又はカーボンブラックと、架橋剤を含む、ゴム組成物。

[10] 前記 [9] に記載のゴム組成物を架橋させてなる架橋ゴム組成物。

[11] 前記 [10] に記載の架橋ゴム組成物からなるタイヤ。

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本発明の製造方法によれば、引張強度、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性、及び低ヒステリシスロス特性に優れた架橋ゴム組成物を製造することができる、形状保持性に優れた変性共役ジエン系ゴムを得ることができる。

該変性共役ジエン系ゴムを用いて製造される架橋ゴム組成物は、自動車タイヤ等の用途に用いることができ、自動車等の低燃費性能を高めることができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 7 】

本発明の変性共役ジエン系ゴムの製造方法は、(a) 共役ジエン系化合物、又は共役ジエン系化合物と芳香族ビニル化合物を重合して得られるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体と、2つ以上のアルコキシ基を有するアルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第一のアルコキシシラン化合物を反応させて、前記オニウムになり得る基及びアルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体を得る工程と、(b) 工程 (a) で得られた変性共役ジエン系重合体と、オニウム生成剤と、アルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第二のアルコキシシラン化合物と、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒を混合する工程と、を含むものである。

【 0 0 0 8 】

[1] 変性共役ジエン系ゴムの製造方法：

[工程 (a)]

工程 (a) は、共役ジエン系化合物、又は共役ジエン系化合物と芳香族ビニル化合物を重合して得られるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体と、2つ以上のアルコキシ基を有するアルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第一のアルコキシシラン化合物を反応させて、前記オニウムになり得る基及びアルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体を得る工程である。

アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体としては、共役ジエン系化合物を単独で重合、または、共役ジエン系化合物と芳香族ビニル化合物を共重合させてなるアニオン重合体を挙げることができる。

【 0 0 0 9 】

共役ジエン系重合体の製造方法については、上記したようにアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属 (以下、「重合開始剤」ということがある。) によってアニオン重合させること以外については特に制限はない。例えば、重合法については、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、溶液重合法を用いることが好ましい。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。また、共役ジエン系重合体の分子中に存在する活性部位の金属は、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属であり、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウムであることが好ましく、特にリチウム金属であることが好ましい。これらのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属は、第一のアルコキシシラン化合物と反応可能な金属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という観点から、いずれも同様の作用を有するものであり、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

10

20

30

40

50

可能である。

更には、官能基含有モノマーを混在させ、ポリマー中の官能基をアルカリ金属系開始剤によって活性化することも有効である。例えば、イソブチレン単位、パラメチルスチレン単位及びパラハロゲン化メチルスチレン単位を含む共重合体の官能基部分をリチオ化して活性部位とすることも有効である。

【0010】

上記共役ジエン系モノマーとしては、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、2,3-ジメチルブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン等を好適に用いることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いてもよい。これらの化合物の中で、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等を特に好適に用いることができる。これらの共役ジエン系モノマーは、第一のアルコキシシラン化合物と反応可能な金属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という観点から、いずれも同様の作用を有するものであり、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。

10

【0011】

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、*o*-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-*tert*-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、*tert*-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*-ジメチルアミノメチルスチレン、*N,N*-ジメチルアミノエチルスチレン、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、ビニルトルエン、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、等を好適に用いることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの化合物の中で、スチレンが特に好ましい。これらの芳香族ビニル化合物は、第一のアルコキシシラン化合物と反応可能な金属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という観点から、いずれも同様の作用を有するものであり、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。

20

30

【0012】

更に、共役ジエン系モノマーと芳香族ビニル化合物とを用いて共重合を行う場合、それぞれ1,3-ブタジエンとスチレンとを使用することが好ましい。これらのモノマーは、入手が容易であるとともに、アニオン重合におけるリビング性が高いという点において優れている。また、溶液重合法を用いた場合には、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、好ましくは5~50質量%、より好ましくは10~30質量%である。なお、共役ジエン系モノマーと芳香族ビニル化合物を用いて共重合を行う場合、仕込みモノマー混合物中の芳香族ビニル化合物の含量は、得られる架橋ゴム組成物の低ヒステリシスロス特性とウェットスキッド抵抗性のバランスを維持する観点から、3~55質量%であることが好ましく、5~50質量%であることが更に好ましい。

40

【0013】

アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属系の重合開始剤として用いられる化合物としては、アルキルリチウム、アルキレンジリチウム、リチウムアルキレンイミド、リチウムジアルキルアミド、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、リチウムナフタレン、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、*n*-ブチルマグネシウム、*n*-ヘキシルマグネシウム、エトキシカルシウム、ステアリン酸カルシウム、*t*-ブトキシストロンチウム、エ

50

トキシバリウム、イソプロポキシバリウム、エチルメルカプトバリウム、*t*-ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ステアリン酸バリウム、ケチルバリウム、ナトリウムビフェニル、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、*n*-メチルスチレンテトラマーのナトリウム塩等を挙げることができ、アルキルリチウム等の有機リチウム化合物、及びリチウムアルキレンイミド等のリチウムアミド化合物を好適例として挙げることができる。前者の有機リチウム化合物を用いる場合には、重合開始末端に炭化水素基を有し、かつ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得られる。また、後者のリチウムアミド化合物を用いる場合には、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得られる。これらのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属系の重合開始剤は、第一のアルコキシシラン化合物と反応可能な金属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という観点から、いずれも同様の作用を有するものであり、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。

10

【0014】

上記有機リチウム化合物としては、炭素数1~20の炭化水素基を有するものが好ましく、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、*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、*tert*-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、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物、*t*-ブチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、1,4-ジリチオブタン、1,3,5-トリリチオベンゼン、*n*-ブチルリチウムと1,3-ブタジエンおよびジビニルベンゼンの反応物、*n*-ブチルリチウムとポリアセチレン化合物の反応物、4-シクロペンチルリチウム、1,2-ジリチオメタン、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、1,3,5-トリリチオベンゼン等を挙げることができる。これらの中で、*n*-ブチルリチウム及び*sec*-ブチルリチウムが好ましい。

20

【0015】

一方、リチウムアミド化合物としては、例えば、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムモルホリド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-2-エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム-N-メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミド、3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-プロピルリチウム、3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-2-メチル-1-プロピルリチウム、3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-2,2-ジメチル-1-プロピルリチウム、4-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-ブチルリチウム、5-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-ペンチルリチウム、8-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-オクチルリチウム、3-(2,2,5,5,-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-プロピルリチウム、2-メチル-3-(2,2,5,5,-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-プロピルリチウム、2,2-ジメチル-3-(2,2,5,5,-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-プロピルリチウム、4-(2,2,5,5,-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-ブチルリチウム、6-(2,2,5,5,-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-ヘキシルリチウム、等を挙げることができる。これらの中で、カーボンブラックやシリカに対する相互作用効果及び重合開始能の点から、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

30

40

50

レンイミド、リチウムドデカメチレンイミドなどの環状リチウムアミドが好ましく、特にリチウムヘキサメチレンイミド及びリチウムピロリジド、リチウムピペリジドが好適である。

【0016】

これらのリチウムアミド化合物は、一般に、二級アミンとリチウム化合物とから予め調製したものを重合開始剤として使用することが多いが、重合系中 (*in-situ*) で調製することもできる。また、この重合開始剤の使用量は、好ましくはモノマー 100 g あたり、0.2 ~ 20 ミリモルの範囲で選定される。

【0017】

前記リチウム化合物を重合開始剤として用い、アニオン重合によって共役ジエン系重合体を製造する際の具体的な方法としては、例えば、反応に不活性な有機溶剤、例えば脂肪族、脂環族もしくは芳香族炭化水素化合物等の炭化水素溶媒中において、ジエン系モノマー又はジエン系モノマーと芳香族ビニル化合物を、前記リチウム化合物を重合開始剤として、所望により用いられるランダマイザーの存在下に、アニオン重合させる方法を挙げることができる。このような方法によって、目的の共役ジエン系重合体を得ることができる。

10

【0018】

前記炭化水素溶媒としては、炭素数 3 ~ 8 のものが好ましく、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。これらは単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

20

【0019】

また、所望により用いられるランダマイザーとは、共役ジエン系重合体のミクロ構造の制御、例えばブタジエン-スチレン共重合体におけるブタジエン部分のビニル結合 (1, 2 結合)、イソプレン重合体におけるビニル結合 (1, 2 結合及び 3, 4 結合) の増加など、あるいは共役ジエン系重合体におけるモノマー単位の組成分布の制御、例えばブタジエン-スチレン共重合体におけるブタジエン単位とスチレン単位とのランダム化などの作用を有する化合物のことである。このランダマイザーとしては、特に制限はなく、従来ランダマイザーとして一般に使用されている公知の化合物の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。具体的には、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、*N*, *N*, *N*' , *N*' -テトラメチルエチレンジアミン、1, 2-ジピペリジノエタン、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、トリメチルアミン、キヌクリジン、カリウム-*t*-アミラート、カリウム-*t*-ブチラート、トリフェニルホスフィン、テトラヒドロピラン、ジブチルエーテル、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エチルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、*N*, *N*-ジエチルアニリン、キノリンなどのエーテル類及び三級アミン類などを挙げることができる。これらのランダマイザーは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

40

【0020】

上記した重合開始剤の反応性を向上させようとする場合、あるいは重合体中に導入される芳香族ビニル化合物をランダムに配列するか又は芳香族ビニル化合物の単連鎖・長連鎖を付与させようとする場合に、重合開始剤とともにカリウム化合物を添加してもよい。重合開始剤とともに添加されるカリウム化合物としては、例えば、カリウムイソプロポキシド、カリウム-*t*-ブトキシド、カリウム-*t*-アミロキシド、カリウム-*n*-ヘプタオ

50

キシド、カリウムベンジルオキシド、カリウムフェノキシドに代表されるカリウムアルコキシド、カリウムフェノキシド；イソバレリアン酸、カプリル酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノレイン酸、安息香酸、フタル酸、2-エチルヘキサン酸などのカリウム塩；ドデシルベンゼンスルホン酸、テトラデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、オクタデシルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸のカリウム塩；亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジラウリルなどの、有機亜リン酸部分エステルのカリウム塩などが用いられる。

【0021】

これらのカリウム化合物は、重合開始剤のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属1グラム原子当量あたり、0.005～0.5モルの量で添加することが好ましい。0.005モル未満では、カリウム化合物の添加効果（重合開始剤の反応性向上、芳香族ビニル化合物のランダム化又は単連鎖・長連鎖付与）が現れないことがあり、一方、0.5モルを超えると、重合活性が低下し、生産性を大幅に低下させることになるとともに、第一のアルコキシシラン化合物との変性反応における変性効率が低下することがある。

【0022】

この重合反応における温度は、-20～150であることが好ましく、0～120であることが更に好ましい。重合反応は、発生圧力下で行うことができるが、通常はモノマーを実質的に液相に保つに十分な圧力で操作することが好ましい。すなわち、圧力は重合される個々の物質や、用いる重合媒体及び重合温度にもよるが、所望ならば発生圧力に比べてより高い圧力を用いることができ、このような圧力は重合反応に関して不活性なガスで反応器を加圧する等の適当な方法で得られる。

【0023】

この重合においては、重合開始剤、溶媒、モノマーなどの、重合に関与する全ての原材料は、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物等の反応阻害物質を除去したものを用品用ことが望ましい。なお、エラストマーとして重合体を得る場合は、得られる重合体又は共重合体の、示差熱分析法により求めたガラス転移温度(Tg)が-90～0であることが好ましい。ガラス転移温度が-90未満の重合体を得るのは困難であり、また0を超える場合には室温領域で粘度が高くなりすぎ、取り扱いが困難となる場合がある。

【0024】

第一のアルコキシシラン化合物におけるアルコキシシリル基としては、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体との反応性の観点から、2つ以上のアルコキシ基を有するものが用いられる。アルコキシ基としては、炭素数1～20のアルキル基またはアリール基を有するアルコキシ基を好適に挙げることができる。アルコキシ基が2つ以上存在する場合は、互いに同一であっても異なってもよい。

第一のアルコキシシラン化合物におけるオニウムになり得る基としては、共役ジエン系重合体のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端から保護される保護基であると共に、脱保護の後にオニウム生成剤の作用によってオニウムになりうる基が分子中に少なくとも1つ以上あればよく、例えば、1級アミンの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級アミンの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級ホスフィンの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級ホスフィンの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。この第一のアルコキシシラン化合物は、一種を単独で用いてよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0025】

1級アミンの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級アミンの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、または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は、例えば、N,N-ビス(ト

10

20

30

40

50

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) アミノプロピルトリエトキシシラン、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) アミノエチルトリメトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル) アミノエチルトリエトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル) アミノエチルメチルジメトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル) アミノエチルメチルジエトキシシラン、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(トリエチルシリル) アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N - ビス(トリエチルシリル) アミノプロピルトリエトキシシラン、N, N - ビス(トリエチルシリル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N, N - ビス(トリエチルシリル) アミノエチルトリメトキシシラン、N, N - ビス(トリエチルシリル) アミノエチルトリエトキシシラン、N, N - ビス(トリエチルシリル) アミノエチルメチルジメトキシシラン、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、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メトキシシラン、N, N', N' - トリス(トリメチルシリル) - N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、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 - (3 - トリメ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 - (3 - メチルジ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 - (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 - [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 - 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、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 - 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、3 - [3 - (トリメチルシリルプロピルアミノ) - 1 - ピロリジニル] - プロピル - トリエトキシシラン、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、N - [3 - (トリプロポキシシリル) - プロピル] - N - プロピル - N' - (2 - エトキシエチル) - N' - トリエチルシリル - p - フェニレンジアミン、N - [2 - (ジエトキシメチルシリル) - 1 - メチルエチル] - N - エチル - N' - (2 - ジエチルアミノ - エチル) N' - トリエチルシリル - 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 - エチル - N' - (2 - ジエチルアミノエチル) - N' - トリエチルシリル - エタン - 1, 2 - ジアミン、3 - (4 - メチル - 1 - ピペラジノ) プロピルメチルジメトキシシラン、3 - (4 - メチル - 1 - ピペラジノ) プロピルトリエトキシシラン、3 - (4 - メチル - 1 - ピペラジノ) プロピルトリメトキシシラン、3 - (4 - メチル - 1 - ピペラジノ) プロピルトリプトキシシラン、3 - (4 - エチル - 1 - ピペラジノ) プロピルメチルジメトキシシラン、3 - (4 - エチル - 1 - ピペラジノ) プロピルトリエトキシシラン、3 - (4 - エチル - 1 - ピペラジノ) プロピルトリメトキシシラン、3 - (4 - エチル - 1 - ピペラジノ) プロピルトリプトキシシラン、3 - (4 - トリメチルシリル - 1 - ピペラジノ) プロピルメチルジメトキシシラン、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、3 - (4 - トリメチルシリル - 1 - ピペラジノ) プロ
 ピルトリプトキシシラン、3 - (4 - トリメチルシリル - 1 - ピペラジノ) プロピルメチ
 ルジエトキシシラン、3 - (4 - トリメチルシリル - 1 - ピペラジノ) プロピルトリメト
 キシシラン、3 - (3 - トリメチルシリル - 1 - イミダゾリジニル) プロピルエチルジエ
 トキシシラン、3 - (3 - トリメチルシリル - 1 - イミダゾリジニル) プロピルトリエト
 キシシラン、3 - (3 - トリメチルシリル - 1 - ヘキサヒドロピリミジニル) プロピルメ
 チルジメトキシシラン、3 - (3 - トリメチルシリル - 1 - ヘキサヒドロピリミジニル)
 プロピルトリエトキシシラン、4 - (4 - トリメチルシリル - 1 - ピペラジニル) ブチル
 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、N - [2 - (ジメトキシメチルシリル) - エチル]
 - N - エチル - N', N' - ジメチルエタン - 1, 2 - ジアミン、N - [3 - (トリメ
 トキシシリル) - プロピル] - N, N', N' - トリメチルプロパン - 1, 3 - ジアミン
 、N - [3 - (ジメトキシメチルシリル) - プロピル] - N - エチル - N', N' - ジメ
 チルプロパン - 1, 3 - ジアミン、N - [3 - (トリエトキシシリル) - プロピル] - N
 , N', N' - トリエチル - 2 - メチルプロパン - 1, 3 - ジアミン、N - [3 - (ジメ
 トキシメチルシリル) - プロピル] - 2, N, N', N' - テトラメチルプロパン - 1,
 3 - ジアミン、N - (2 - ジメチルアミノエチル) - N' - [2 - (トリメトキシシリル)
) - エチル] - N, N' - ジメチルエタン - 1, 2 - ジアミン、N - [2 - (ジエトキシ
 プロピルシリル) - エチル] - N' - (3 - エトキシプロピル) - N, N' - ジメチルエ
 タン - 1, 2 - ジアミン、N - [2 - (トリメトキシシリル) - エチル] - N' - メトキ
 シメチル - N, N' - ジメチルエタン - 1, 2 - ジアミン、N - [2 - (トリメトキシシ
 リル) - エチル] - N, N' - ジメチル - N' - (2 - トリメチルシリルエチル) - エタ
 ン - 1, 2 - ジアミン、N - [2 - (トリエトキシシリル) - エチル] - N, N' - ジエ
 チル - N' - (2 - ジブチルメトキシシリルエチル) - 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 - (ジエ
 トキシエチルシリル) - 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] - 4 - メチルピペラジン、1 - [3 - (ジエトキシメチルシリル)
 - 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]
 - 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、1 - [3 - (ジエトキシエチルシリル) - プロピル] - 3 - エチル
 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、1 - [3 - (ジメトキシメチルシリル) - プロピル] - 3 - メチルヘキ
 サヒドロピリミジン、3 - [3 - (トリプトキシシリル) - プロピル] - 1 - メチル - 1
 , 2, 3, 4 - テトラヒドロピリミジン、3 - [3 - (ジメトキシメチルシリル) - プロ
 ピル] - 1 - エチル - 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 - (ジエトキシエチルシリル) - 1, 3 - ジエ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、2 - (ジメトキシメチルシリル) 1, 4 -
 ジメチルピペラジン、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 - (エチルジメトキシシリル) イミダ
 ゴリジン - 1 - イル] - エチル - ジメチルアミン、5 - (トリメトキシシリル) - 1, 3
 - ビス - (2 - メトキシエチル) - ヘキサヒドロピリミジン、5 - (エチルジメトキシシ
 ラニル) - 1, 3 - ビス - トリメチルシラニルヘキサヒドロピリミジン、2 - (3 - ジエ
 トキシエチルシリル - プロピル) - 1, 3 - ジエチルイミダゾリジン、2 - (3 - トリエ
 トキシシリル - プロピル) 1, 4 - ジエチルピペラジン、2 - (3 - ジメトキシメチル
 シリル - プロピル) 1, 4 - ジメチルピペラジン、5 - (3 - トリエトキシシリル - プ
 ロピル) 1, 3 - ジプロピルヘキサヒドロピリミジン、5 - (3 - ジエトキシエチルシ

10

20

30

40

50

リル - プロピル) 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、5 - (3 - エチルジメトキシシリル - プロピル) - 1, 3 - ビス - (2 - トリメチルシリルエチル) - 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、3 - エチルメ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エトキシシラン、3 - ジメチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ジエ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 - 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エ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(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(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(エトキシエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - ジ(エトキシメチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、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メトキシシラン、3 - ジ(t - ブチルジメチルシリル)

10

20

アミノプロピルトリエトキシシラン、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エトキシシラン、3 - モルホリノプロピルトリメトキシシラン、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、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トリエトキシシラン、3 - ピペリジノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ピペリジノプロピルエチルジメトキシシラン、3 - ピペリジノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - ピペリジノプロピルエチルジエトキシシラン、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、並びに、エタノールアミン構造等とアルコキシシリル基とを有する化合物、等を挙げる事ができる。なお、好ましくは、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、3 - (4 - トリメチルシリル - 1 - ピ

30

40

50

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。

【0026】

イミノ基またはピリジル基と、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-(1,3-メチルエチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-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エトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-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-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-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、並びに、ベンゾイミダゾール、メラミンまたはアミジン構造等と、アルコキシシリル基とを有する化合物、等を挙げることができる。なお、好ましくは、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-(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-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、が挙げられる。

【0027】

1級ホスフィンの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級ホスフィンの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、またはチオールの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エトキシシラン、P,P-ビス(トリメチルシリル)ホスフィノプロピルメチルジエトキシシラン、P,P-ビス(トリメチルシリル)ホスフィノエチルトリエトキシシラン、P,P-ビス(トリメチルシリル)ホスフィノエチルメチルジメトキシシラン、P,P-ビス(トリメチルシリル)ホスフィノエチルメチルジエトキシシラン、3-ジメチルフォスフィノプロピルトリエトキシシラン、3-ジエチルフォスフィノプロピルトリエトキシシラン、3-ジメチルフォスフィノプロピルトリエトキシシラン、3-エチルメチルフォスフィノプロピルトリエトキシシラン、3-エチルメチルフォスフィノプロピルトリエトキシシラン、3-ジメチル

10

20

30

40

50

フォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ジエチルフォスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ジメチルフォスフィノプロピルエチルジメトキシシラン、3 - ジエチルフォスフィノプロピルエチルジメトキシシラン、3 - エチル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 - エチルメチルフォスフィノプロピルエチルジメトキシシラン、3 - ジメチルフォスフィノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - ジエチルフォスフィノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - ジメチルフォスフィノプロピルエチルジエトキシシラン、3 - エチルメチルフォスフィノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - エチルメチルフォスフィノプロピルエチルジエトキシシラン、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リ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メリルジエトキシシラン、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、S - トリメチルシリルメルカプトエチルトリメトキシシラン、S - トリメチルシリルメルカプトエチルトリエトキシシラン、S - トリメチルシリルメルカプトエチ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エチルメチルジエトキシシラン、等を挙げることができる。なお、好ましくは、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、が挙げられる。

10

20

【0028】

アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体と、第一のアルコキシシラン化合物を反応させることによって、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端の部位と2つ以上存在するアルコキシ基の中の1つの部位が結合して、オニウムになり得る基及び残余のアルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体を得ることができる。また、上記した第一のアルコキシシラン化合物は、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属からなる金属活性末端を有する共役ジエン系重合体と反応可能であり、ゴム組成物とした際に補強剤となるカーボンブラック及び/又はシリカと反応又は相互作用し、架橋ゴム組成物とした際に優れた低ヒステリシスロス特性を与えらるという観点から、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。

30

【0029】

このような第一のアルコキシシラン化合物を、共役ジエン系重合体のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端に導入させる変性反応は、例えば、溶液反応（重合時に使用した未反応モノマーを含んだ溶液でもよい）で行うことができる。変性反応の形式については特に制限はなく、バッチ式反応器を用いて行ってもよく、多段連続式反応器やインラインミキサなどの装置を用いて連続式で行ってもよい。また、この変性反応は、重合反応終了後、脱溶媒処理、水処理、熱処理、重合体単離に必要な諸操作などを行う前に実施することが好ましい。

40

【0030】

この変性反応における第一のアルコキシシラン化合物の使用量は、アニオン重合により得られた共役ジエン系重合体の活性部位に対し、0.1モル当量以上加えることが好ましく、更に好ましくは、0.3モル当量以上である。0.1モル当量未満では、変性反応の進行が十分でなく、補強剤の分散性が十分に改良されず、架橋ゴム組成物とした際に引張強度、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性及び、低ヒステリシスロス特性に劣ることがある。

なお、変性剤である第一のアルコキシシラン化合物の添加方法は、特に制限されず、一

50

括して添加する方法、分割して添加する方法、あるいは、連続的に添加する方法などが挙げられるが、一括して添加する方法が好ましい。また、第一のアルコキシシラン化合物は、本明細書の段落0010に例示した共役ジエン系モノマー、段落0011に例示した芳香族ビニル化合物、段落0018に例示した炭化水素溶媒、段落0019に例示したラングマイザー、等を溶媒とする溶液で添加しても良い。

変性反応の温度は、共役ジエン系重合体の重合温度をそのまま用いることができる。具体的には0～120が好ましい範囲として挙げられる。更に好ましくは、20～100である。温度が低くなると重合体の粘度が上昇する傾向があり、温度が高くなると重合活性末端が失活し易くなるので、上記数値範囲外の温度は好ましくない。また、一次変性反応における反応時間は、好ましくは1分～5時間、更に好ましくは2分～1時間である。

10

【0031】

共役ジエン系重合体を製造する際には、第一のアルコキシシラン化合物と併用してカップリング剤を添加することも可能である。カップリング剤の具体例は、以下のとおりである。なお、このカップリング剤は、上記した第一のアルコキシシラン化合物によって共役ジエン系重合体を変性する段階で添加される。すなわち、第一のアルコキシシラン化合物と併用して、重合活性末端に反応させるカップリング剤としては、(a)イソシアナート化合物及び/又はイソチオシアナート化合物、(b)アミド化合物及び/又はイミド化合物、(c)ピリジル置換ケトン化合物及び/又はピリジル置換ビニル化合物、(d)ケイ素化合物、(e)エステル化合物、(f)ケトン化合物、(g)スズ化合物、(h)エポキシ化合物、(i)リン酸エステル化合物、(j)酸無水物基含有化合物、(k)アリールビニル基含有化合物、並びに(l)ハロゲン化炭素基含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が挙げられる。

20

【0032】

これらの化合物のうち、(a)成分であるイソシアナート化合物又はイソチオシアナート化合物としては、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ジフェニルエタンジイソシアナート、ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート(C-MDI)、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、1,3,5-ベンゼントリイソシアナート、フェニル-1,4-ジイソチオシアナート等を好適例として挙げる事ができる。

30

(b)成分であるアミド化合物又はイミド化合物としては、コハク酸アミド、フタル酸アミド、N,N,N',N'-テトラメチルフタル酸アミド、オキサミド、N,N,N',N'-テトラメチルオキサミド、アジピン酸ビスジメチルアミド、ポリメタクリル酸ジメチルアミドなどのアミド化合物、コハク酸イミド、N-メチルコハクイミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、フタルイミド、N-メチルフタルイミドなどのイミド化合物等を好適例として挙げる事ができる。

(c)成分であるピリジル置換ケトン化合物又はピリジル置換ビニル化合物としては、ジベンゾイルピリジン、ジアセチルピリジン、ジビニルピリジン等を好適例として挙げる事ができる。

【0033】

(d)成分であるケイ素化合物としては、ジブチルジクロロケイ素、メチルトリクロロケイ素、メチルジクロロケイ素、テトラクロロケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、モノクロロトリメトキシシラン、モノプロモトリメトキシシラン、ジクロロジメトキシシラン、ジプロモジメトキシシラン、トリクロロメトキシシラン、トリプロモメトキシシラン、ヘキサクロロジシラン、ビス(トリクロロシリル)メタン、1,2-ビス(トリクロロシリル)エタン、1,3-ビス(トリクロロシリル)プロパン、1,4-ビス(トリクロロシリル)ブタン、1,5-ビス(トリクロロシリル)ペンタン、1,6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン、トリエトキシメチルシラン、トリフェノキシメチルシラン、トリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、3-アセチルプロポキシトリメトキシシラン、N-(1

40

50

、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, 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (トリブトキシシリル) - 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 - エチリデン - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 4, 5 - ジヒドロイミダゾール、3 - クロロプロボキシトリメトキシシラン、4, 5 - エポキシヘプチルメチルジメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイド等を好適例として挙げる事ができる。

【0034】

(e) 成分であるエステル化合物としては、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、フタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジエチル、グルタル酸ジエチル、マレイン酸ジエチル等を好適例として挙げる事ができる。

10

(f) 成分であるケトン化合物の具体例としては、N, N, N', N' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、N, N, N', N' - テトラエチル(4, 4' - ジアミノ) - ベンゾフェノン、N, N - ジメチル - 1 - アミノベンゾキノン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - ジアミノベンゾキノン、N, N - ジメチル - 1 - アミノアントラキノン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 4 - ジアミノアントラキノン、4, 4' - ジアセチルベンゾフェノン等を好適例として挙げる事ができる。

【0035】

(g) 成分であるスズ化合物としては、テトラクロロスズ、テトラブロムスズ、トリクロロブチルスズ、トリクロロメチルスズ、トリクロロエチルスズ、トリクロロフェニルスズ、トリクロロオクチルスズ、ジブロムジメチルスズ、ジクロロジメチルスズ、ジクロロジブチルスズ、ジクロロジオクチルスズ、1, 2 - ビス(トリクロロスタニル)エタン、1, 2 - ビス(メチルジクロロスタニル)エタン、1, 4 - ビス(トリクロロスタニル)ブタン、1, 4 - ビス(メチルジクロロスタニル)ブタン、エチルスズトリステアレート、ブチルスズトリステアレート、ブチルスズトリステアレート、ジブチルスズビスオクタノエート、ジブチルスズビスステアレート、ジブチルスズビスラウレート等を好適例として挙げる事ができる。

20

(h) 成分であるエポキシ化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルなどの多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ジグリシジル化ビスフェノールAなどの2個以上のフェニル基を有する芳香族化合物のポリグリシジルエーテル、1, 4 - ジグリシジルベンゼン、1, 3, 5 - トリグリシジルベンゼン、ポリエポキシ化液状ポリブタジエンなどのポリエポキシ化合物、4, 4' - ジグリシジル - ジフェニルメチルアミン、4, 4' - ジグリシジル - ジベンジルメチルアミンなどのエポキシ基含有3級アミン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル - p - フェニレンジアミン、ジグリシジルアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジルアミノ化合物、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、エポキシ変性シリコーン、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油などのエポキシ基と他の官能基を有する化合物等を好適例として挙げる事ができる。

30

40

【0036】

(i) 成分であるリン酸エステル化合物としては、トリクロロフォスフィン、トリブromoフォスフィンなどのポリハロゲン化リン化合物など、さらに、トリスノニルフェニルホスファイト、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイトなどの亜リン酸エステル化合物、トリメチルフォスフェイト、トリエチルフォスフェイト等を好適例として挙げる事ができる。

(j) 成分である酸無水物基含有化合物としては、無水ピロメリット酸、スチレン - 無水マレイン酸共重合体等を好適例として挙げる事ができる。

50

(k)成分であるアリールビニル基含有化合物としては、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルベンゼンオリゴマー等を好適例として挙げるができる。

(l)成分であるハロゲン化炭素基含有化合物としては、トリクロロプロパン、トリプロモプロパン、テトラクロロブタン等を好適例として挙げるができる。

第一のアルコキシシラン化合物と併用して、重合活性末端に反応させるこれらの化合物は、一種単独で使用することも、あるいは二種以上を組み合わせて用いることもできる。

【0037】

上記カップリング剤の使用量は、重合開始剤のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属1グラム原子当量あたり、カップリング剤中のカップリング可能な置換基の量として1モル以下、好ましくは、0.1~0.5モルの量である。1モルを超えると、第一のアルコキシシラン化合物の反応率が低下し、架橋ゴム組成物とした際に優れた低ヒステリシスロス特性等が得られないことがある。

【0038】

[工程(b)]

工程(b)は、工程(a)で得られた変性共役ジエン系重合体と、オニウム生成剤と、アルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第二のアルコキシシラン化合物と、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒を混合する工程である。

具体例として、以下の10個の実施形態が挙げられるが、これらの実施形態に限られるものではなく、各成分をいかなる順番または組み合わせで混合しても、変性共役ジエン系ゴムを良好に得ることができる。

[第一の実施形態]

(b-1)工程(a)で得られた変性共役ジエン系重合体と、オニウム生成剤を混合する工程と、(b-2)前記工程(b-1)で得られた混合物と、アルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第二のアルコキシシラン化合物を混合する工程と、(b-3)前記工程(b-2)で得られた混合物と、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒を混合する工程と、を含むもの

[第二の実施形態]

(b-4)工程(a)で得られた変性共役ジエン系重合体と、オニウム生成剤を混合する工程と、(b-5)前記工程(b-4)で得られた混合物と、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒を混合する工程と、(b-6)前記工程(b-5)で得られた混合物と、アルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第二のアルコキシシラン化合物を混合する工程と、を含むもの

[第三の実施形態]

(b-7)工程(a)で得られた変性共役ジエン系重合体と、アルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第二のアルコキシシラン化合物を混合する工程と、(b-8)前記工程(b-7)で得られた混合物と、オニウム生成剤を混合する工程と、(b-9)前記工程(b-8)で得られた混合物と、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒を混合する工程と、を含むもの

[第四の実施形態]

(b-10)工程(a)で得られた変性共役ジエン系重合体と、アルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第二のアルコキシシラン化合物を混合する工程と、(b-11)前記工程(b-10)で得られた混合物と、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒を混合する工程と、(b-12)前記工程(b-11)で得られた混合物と、オニウム生成剤を混合する工程と、を含むもの

[第五の実施形態]

10

20

30

40

50

(b - 13) 工程 (a) で得られた変性共役ジエン系重合体と、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒を混合する工程と、(b - 14) 前記工程 (b - 13) で得られた混合物と、オニウム生成剤を混合する工程と、(b - 15) 前記工程 (b - 14) で得られた混合物と、アルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第二のアルコキシシラン化合物を混合する工程と、を含むもの

[第六の実施形態]

(b - 16) 工程 (a) で得られた変性共役ジエン系重合体と、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒を混合する工程と、(b - 17) 前記工程 (b - 16) で得られた混合物と、アルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第二のアルコキシシラン化合物を混合する工程と、(b - 18) 前記工程 (b - 17) で得られた混合物と、オニウム生成剤を混合する工程と、を含むもの

10

[第七の実施形態]

(b - 19) 工程 (a) で得られた変性共役ジエン系重合体と、オニウム生成剤と、アルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第二のアルコキシシラン化合物と、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒を、同時に混合する工程、からなるもの

[第八の実施形態]

(b - 20) 工程 (a) で得られた変性共役ジエン系重合体と、オニウム生成剤と、アルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第二のアルコキシシラン化合物を混合する工程と、(b - 21) 前記工程 (b - 20) で得られた混合物と、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒を混合する工程と、を含むもの

20

[第九の実施形態]

(b - 22) 工程 (a) で得られた変性共役ジエン系重合体と、オニウム生成剤と、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒を混合する工程と、(b - 23) 前記工程 (b - 22) で得られた混合物と、アルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第二のアルコキシシラン化合物を混合する工程と、を含むもの

30

[第十の実施形態]

(b - 24) 工程 (a) で得られた変性共役ジエン系重合体と、アルコキシシリル基及びオニウム生成剤によってオニウムになり得る基を分子中に少なくとも1つ以上有する第二のアルコキシシラン化合物と、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒を混合する工程と、(b - 25) 前記工程 (b - 24) で得られた混合物と、オニウム生成剤を混合する工程と、を含むもの

【 0039 】

工程 (b) で用いられる各成分について説明する。

第二のアルコキシシラン化合物におけるアルコキシシリル基としては、第一のアルコキシシラン化合物におけるアルコキシシリル基と同様のものが挙げられる。

40

第二のアルコキシシラン化合物におけるアルコキシシリル基の数は、1つ以上であり、反応の効率性の観点から、好ましくは2つまたは3つ、より好ましくは3つである。

第二のアルコキシシラン化合物におけるオニウムになり得る基としては、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、イミノ基、ピリジル基、1級ホスフィノ基、2級ホスフィノ基、3級ホスフィノ基、エポキシ基、イソシアネート基、チオエポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキセタン基、チオール基、または、エタノールアミン、ベンゾイミダゾール、メラミンもしくはアミジン構造等が挙げられる。この第二のアルコキシシラン化合物は、一種を単独で用いてよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0040 】

1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、イミノ基、ピリジル基、1級ホスフィノ

50

基、2級ホスフィノ基、3級ホスフィノ基、エポキシ基、イソシアネート基、チオエポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキセタン基またはチオール基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、前記工程(a)で例示された第一のアルコキシシラン化合物に加え、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトメチルトリメトキシシラン、3-メルカプトメチルトリエトキシシラン、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、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、3-(N-メチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(N-メチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、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、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリプトキシシラン、エポキシ変性シリコン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、等を挙げることができる。

10

【0041】

このような第二のアルコキシシラン化合物と他の成分(例えば、工程(a)で得られた変性共役ジエン系重合体)の混合は、例えば、溶液の形態で行うことができる。混合の形式については特に制限はなく、バッチ式混合器を用いて行ってもよく、多段連続式混合器やインラインミキサなどの装置を用いて連続式で行ってもよい。また、この混合反応は、重合反応終了後、脱溶媒処理、水処理、熱処理、重合体単離に必要な諸操作などを行う前に実施することが好ましい。

20

【0042】

この混合における第二のアルコキシシラン化合物の使用量は、アニオン重合により得られた共役ジエン系重合体の活性部位に対し、0.2モル当量以上であることが好ましく、更に好ましくは、0.3モル当量以上である。0.2モル当量未満では、オニウム化に伴う第二のアルコキシシラン化合物の取込が十分でなく、補強剤の分散性が十分に改良されず、架橋ゴム組成物とした際に引張強度、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性及び、低ヒステリシスロス特性に劣ることがある。また、第二のアルコキシシラン化合物は、第一のアルコキシシラン化合物と兼用することもできる。この場合、アニオン重合により得られた共役ジエン系重合体の活性部位に対し、1.2モル当量以上の第一のアルコキシシラン化合物を用いればよい。

30

なお、変性剤である第二のアルコキシシラン化合物の添加方法は、特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、あるいは、連続的に添加する方法などが挙げられるが、一括して添加する方法が好ましい。また、第二のアルコキシシラン化合物は、明細書の段落0018に例示した炭化水素溶媒、明細書の段落0019に例示したランダマイザー、等を溶媒とする溶液で添加しても良い。

【0043】

第二のアルコキシシラン化合物と他の成分(例えば、工程(a)で得られた変性共役ジエン系重合体)を混合するときの温度は、共役ジエン系重合体の重合温度をそのまま用いることができる。具体的には0~120℃が好ましい範囲として挙げられる。更に好ましくは、20~100℃である。温度が低くなると重合体の粘度が上昇する傾向があり、温度が高くなると重合活性末端が変質し易くなるので、前記数値範囲外の温度は好ましくない。また、混合時間は、好ましくは1分~5時間、更に好ましくは2分~1時間である。

40

【0044】

オニウム生成剤としては、ハロゲン化ケイ素化合物、ハロゲン化スズ化合物、ハロゲン化アルミニウム化合物、ハロゲン化チタン化合物、ハロゲン化ジルコニウム化合物、ハロゲン化ゲルマニウム化合物、ハロゲン化ガリウム化合物、ハロゲン化亜鉛化合物等のハロ

50

ゲン化金属、硫酸エステル、リン酸エステル、炭酸エステル、硝酸エステル、カルボン酸、スルホン酸、弗酸、塩酸、臭酸、沃酸、硫酸、硝酸、炭酸、燐酸等の無機酸、フッ化カリウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラ - n - ブチルアンモニウム等の無機酸塩、カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル、リン酸エステル、炭酸エステル、硝酸エステル等の有機酸等が挙げられる。

オニウム生成剤の化合物の例としては、四塩化ケイ素、四塩化スズ、トリメチルシリルクロライド、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、四塩化チタン、チタノセンジクロライド、四塩化ジルコニウム、ジルコノセンジクロライド、四塩化ゲルマニウム、三塩化ガリウム、塩化亜鉛、硫酸ジエチル、硫酸ジメチル、ラウレス硫酸マグネシウム、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸 2 - エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ニトロセルロース、ニトログリセリン、ニトログリコール、蟻酸、酢酸、シュウ酸、マレイン酸、クエン酸、リンゴ酸、フマル酸、マロン酸、アクリル酸、クロトン酸、コハク酸、グルタル酸、イタコン酸、酒石酸、セバチン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、 α -メルカプトプロピオン酸、ベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、弗酸、塩酸、臭酸、沃酸、硫酸、硝酸、炭酸、燐酸、フッ化カリウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラ - n - ブチルアンモニウム等が挙げられる。

これらのオニウム生成剤は、オニウムになり得る基をオニウム化させることが可能であるという観点から、いずれも同様の作用を有するものであり、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。

【 0 0 4 5 】

オニウム生成剤と他の成分（例えば、工程（ a ）で得られた変性共役ジエン系重合体と、第二のアルコキシシラン化合物との混合物）の混合は、例えば、溶液で行うことができる。混合の形式については特に制限はなく、バッチ式混合器を用いてもよく、多段連続式混合器やインラインミキサなどの装置を用いて連続式で行ってもよい。

オニウム生成剤の使用量は、アニオン重合により得られた共役ジエン系重合体の活性部位に対し、1 . 0 モル当量以上であることが好ましく、更に好ましくは、1 . 5 モル当量以上である。1 . 0 モル当量未満では、オニウム化が十分に進行せず、ゴムの形状保持性に劣ることがある。

オニウム生成剤の添加方法は、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、あるいは、連続的に添加する方法などが挙げられるが、一括して添加する方法が好ましい。また、オニウム生成剤は、明細書の段落 0 0 1 8 に例示した炭化水素溶媒、明細書の段落 0 0 1 9 に例示したランダマイザー、等を溶媒とする溶液で添加しても良い。

【 0 0 4 6 】

オニウム生成剤と他の成分（例えば、工程（ a ）で得られた変性共役ジエン系重合体と、第二のアルコキシシラン化合物との混合物）を混合するときの温度は、共役ジエン系重合体の重合温度をそのまま用いることができる。具体的には 0 ~ 1 2 0 が好ましい範囲である。更に好ましくは、2 0 ~ 1 0 0 である。温度が低くなると重合体の粘度が上昇する傾向があり、温度が高くなると重合活性末端が変質し易くなるので、前記の数値範囲外の温度は好ましくない。また、混合時間は、好ましくは 1 分 ~ 5 時間、更に好ましくは 2 分 ~ 1 時間である。

なお、本発明の変性共役ジエン系ゴムの製造方法においては、オニウム生成剤を加えた後、共役ジエン系重合体の製造における公知の脱溶媒（例えば、スチームストリッピング等）及び乾燥の操作により、変性共役ジエン系重合体を回収することができる。

【 0 0 4 7 】

オニウム生成剤と水を接触させ、オニウム構造を形成させる方法としては、特に制限はなく、例えば、（ i ）工程（ b ）の後に重合体溶液中に水を直接添加して混合する方法、

(i i) 工程 (b) の後に、アルコール等の水及び有機溶剤の両方に溶解可能な有機溶剤に水を溶解させてなるものを重合体溶液中に添加して混合する方法、(i i i) 工程 (b) の後のスチームストリッピングの工程で脱溶媒と同時に、重合体溶液及び / 又は重合体と、水を混合する方法、が好ましく、中でも、(i i i) 工程 (b) の後のスチームストリッピングの工程で脱溶媒と同時に、重合体溶液及び / 又は重合体と、水を混合する方法が、効率的なオニウム構造形成の観点から特に好ましい。

【 0 0 4 8 】

また、反応時の温度は、30 ~ 150 であることが好ましく、80 ~ 120 であることが更に好ましい。

この工程で使用される変性共役ジエン系重合体は、変性共役ジエン系重合体を調製する際に得られた重合体溶液を、脱溶媒しないまま、重合体溶液の状態を用いてもよいし、上記重合体溶液を、スチームストリッピング等により脱溶媒を行い、更に乾燥して得られた共役ジエン系重合体を、シクロヘキサン等の溶媒に再度溶解させて用いてもよい。

【 0 0 4 9 】

金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒 (以下、単に「縮合触媒」ともいう。) として、周期律表の 4 族、12 族、13 族、14 族及び 15 族に含まれる金属元素のうち少なくとも一つの金属元素を含有する金属化合物からなる縮合触媒を用いることが好ましい。具体的な金属元素としては、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ビスマス、スズ等を好適例として挙げる事ができる。

【 0 0 5 0 】

また、この金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒としては、上記金属元素のアルコキシド、カルボン酸塩、又はアセチルアセトネート錯塩であることが好ましい。

【 0 0 5 1 】

具体的には、上記縮合触媒として、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトラ n - プロポキシチタニウム、テトラ i - プロポキシチタニウム、テトラ n - ブトキシチタニウム、テトラ n - ブトキシチタニウムオリゴマー、テトラ s e c - ブトキシチタニウム、テトラ t e r t - ブトキシチタニウム、テトラ (2 - エチルヘキシルオキシ) チタニウム、ビス (オクタジレート) ビス (2 - エチルヘキシルオキシ) チタニウム、テトラ (オクタジレート) チタニウム、チタニウムラクテート、チタニウムジプロポキシビス (トリエタノールアミネート) 、チタニウムジブトキシビス (トリエタノールアミネート) 、チタニウムトリブトキシステアレート、チタニウムトリプロポキシステアレート、チタニウムトリプロポキシアセチルアセトネート、チタニウムジプロポキシビス (アセチルアセトネート) 、チタニウムトリプロポキシエチルアセトアセテート、チタニウムプロポキシアセチルアセトネートビス (エチルアセトアセテート) 、チタニウムトリブトキシアセチルアセトネート、チタニウムジブトキシビス (アセチルアセトネート) 、チタニウムトリブトキシエチルアセトアセテート、チタニウムブトキシアセチルアセトネートビス (エチルアセトアセテート) 、チタニウムテトラキス (アセチルアセトネート) 、チタニウムジアセチルアセトネートビス (エチルアセトアセテート) を挙げる事ができる。

また、ビス (2 - エチルヘキサノエート) チタニウムオキシド、ビス (ラウレート) チタニウムオキシド、ビス (ナフテート) チタニウムオキシド、ビス (ステアレート) チタニウムオキシド、ビス (オレエート) チタニウムオキシド、ビス (リノレート) チタニウムオキシド、テトラキス (2 - エチルヘキサノエート) チタニウム、テトラキス (ラウレート) チタニウム、テトラキス (ナフテート) チタニウム、テトラキス (ステアレート) チタニウム、テトラキス (オレエート) チタニウム、テトラキス (リノレート) チタニウム、トリス (2 - エチルヘキサノエート) ビスマス、トリス (ラウレート) ビスマス、トリス (ナフテート) ビスマス、トリス (ステアレート) ビスマス、トリス (オレエート) ビスマス、トリス (リノレート) ビスマスを挙げる事ができる。

【 0 0 5 2 】

また、テトラエトキシジルコニウム、テトラ n - プロポキシジルコニウム、テトラ i -

10

20

30

40

50

プロポキシジルコニウム、テトラ *n* - ブトキシジルコニウム、テトラ *sec* - ブトキシジルコニウム、テトラ *tert* - ブトキシジルコニウム、テトラ (2 - エチルヘキシル) ジルコニウム、ジルコニウムトリブトキシステアレート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビス (アセチルアセトネート)、ジルコニウムトリブトキシエチルアセトアセテート、ジルコニウムブトキシアセチルアセトネートビス (エチルアセトアセテート)、ジルコニウムテトラキス (アセチルアセトネート)、ジルコニウムジアセチルアセトネートビス (エチルアセトアセテート)、ビス (2 - エチルヘキサノエート) ジルコニウムオキサイド、ビス (ラウレート) ジルコニウムオキサイド、ビス (ナフテート) ジルコニウムオキサイド、ビス (ステアレート) ジルコニウムオキサイド、ビス (オレエート) ジルコニウムオキサイド、ビス (リノレート) ジルコニウムオキサイド、テトラキス (2 - エチルヘキサノエート) ジルコニウム、テトラキス (ラウレート) ジルコニウム、テトラキス (ナフテート) ジルコニウム、テトラキス (ステアレート) ジルコニウム、テトラキス (オレエート) ジルコニウム、テトラキス (リノレート) ジルコニウムを挙げることができる。

10

【0053】

更にトリエトキシアルミニウム、トリ *n* - プロポキシアルミニウム、トリ *i* - プロポキシアルミニウム、トリ *n* - ブトキシアルミニウム、トリ *sec* - ブトキシアルミニウム、トリ *tert* - ブトキシアルミニウム、トリ (2 - エチルヘキシル) アルミニウム、アルミニウムジブトキシステアレート、アルミニウムジブトキシアセチルアセトネート、アルミニウムブトキシビス (アセチルアセトネート)、アルミニウムジブトキシエチルアセトアセテート、アルミニウムトリス (アセチルアセトネート)、アルミニウムトリス (エチルアセトアセテート)、トリス (2 - エチルヘキサノエート) アルミニウム、トリス (ラウレート) アルミニウム、トリス (ナフテート) アルミニウム、トリス (ステアレート) アルミニウム、トリス (オレエート) アルミニウム、トリス (リノレート) アルミニウム、ビス (*n* - オクタノエート) スズ、ビス (2 - エチルヘキサノエート) スズ、ジラウレートスズ、ジナフトエネートスズ、ジステアレートスズ、ジオレエートスズ、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズビス (*n* - オクタノエート)、ジブチルスズビス (2 - エチルヘキサノエート)、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズビス (ベンジルマレート)、ジブチルスズビス (2 - エチルヘキシルマレート)、ジ - *n* - オクチルスズジアセテート、ジ - *n* - オクチルスズビス (*n* - オクタノエート)、ジ - *n* - オクチルスズビス (2 - エチルヘキサノエート)、ジ - *n* - オクチルスズジラウレート、ジ - *n* - オクチルスズマレート、ジ - *n* - オクチルスズビス (ベンジルマレート)、ジ - *n* - オクチルスズビス (2 - エチルヘキシルマレート) などを挙げることができる。

20

30

【0054】

これらの縮合触媒の中では、テトラキス (2 - エチルヘキシルオキシ) チタン、テトラ (オクタノジレート) チタニウム、トリス (2 - エチルヘキサノエート) ビスマス、テトラ *n* - プロポキシジルコニウム、テトラ *n* - ブトキシジルコニウム、ビス (2 - エチルヘキサノエート) ジルコニウムオキサイド、ビス (オレエート) ジルコニウムオキサイド、トリ *i* - プロポキシアルミニウム、トリ *sec* - ブトキシアルミニウム、トリス (2 - エチルヘキサノエート) アルミニウム、トリス (ステアレート) アルミニウム、ジルコニウムテトラキス (アセチルアセトネート)、アルミニウムトリス (アセチルアセトネート)、ビス (2 - エチルヘキサノエート) スズ、ジ - *n* - オクチルスズビス (2 - エチルヘキシルマレート) を好適例として挙げることができる。

40

【0055】

この混合における金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒の使用量は、反応系内に存在するアルコキシシリル基に対し、0.1 ~ 1.0 モル当量であることが好ましく、更に好ましくは、0.2 ~ 5 モル当量である。0.1 モル当量未満では、縮合反応の進行が十分でなく、一方、1.0 モル当量を超えて使用しても、縮合反応の進行速度は飽和しており、経済上好ましくない。

50

なお、変性剤である縮合触媒の添加方法は、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、あるいは、連続的に添加する方法などが挙げられるが、一括して添加する方法が好ましい。また、縮合触媒は、明細書の段落0018に例示した炭化水素溶媒、明細書の段落0019に例示したラングマイザー、等を溶媒とする溶液で添加しても良い。

また、上記した金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒は、共役ジエン系重合体に導入された第一のアルコキシシラン化合物由来のアルコキシシリル基やオニウムになり得る基、第二のアルコキシシラン化合物由来のアルコキシシリル基やオニウムになり得る基と、ゴム組成物とした際に補強剤となるカーボンブラック及び/又はシリカと反応又は相互作用を促進し、架橋ゴム組成物とした際に優れた低ヒステリシスロス特性を与え
10
ると言う観点から、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。

【0056】

縮合触媒と他の成分（例えば、工程（a）で得られた変性共役ジエン系重合体）を混合するときの温度は、0～120であることが好ましく、20～100であることが更に好ましい。温度が低くなると重合体の粘度が上昇する傾向があり、温度が高くなると重合活性末端が変質し易くなるので、前記の数値範囲外の温度は好ましくない。

【0057】

また、混合時間は、好ましくは1分～5時間、更に好ましくは2分～1時間である。1分未満では、混合が完結せず、一方、5時間を超えても混合が飽和しているため好ましくない。
20

【0058】

[2] 変性共役ジエン系ゴム：

本実施形態の変性共役ジエン系ゴムは、これまでに説明した変性共役ジエン系ゴムの製造方法によって得られた変性共役ジエン系ゴムである。このような変性共役ジエン系ゴムは、ムーニー粘度が高く、形状安定性に優れ、加工性が良好なものである。本実施形態の変性共役ジエン系ゴムのムーニー粘度（ML1+4, 100）は、30～150であることが好ましく、40～120であることが更に好ましい。ムーニー粘度（ML1+4, 100）が30未満であると、形状安定性が低下する傾向にある。一方、ムーニー粘度（ML1+4, 100）が150を超えるものであると、作業性が悪くなり、配合剤と
30
ともに混練りすることが困難になることがある。なお、ムーニー粘度が高過ぎる場合は、通常、伸展油で油展してこの範囲とする。伸展油としては、アロマ油、ナフテン油、パラフィン油、さらに、IP346の方法によるPCA3質量%以下のアロマ代替油が好ましく用いられる。伸展油の使用量は任意であるが、通常は、変性共役ジエン系ゴム100質量部に対し、10～50質量部である。使用する場合、一般的には20～37.5質量部の配合量で用いられることが多い。また、オイルの製造工程による分類においては、T-DAE（Treated Distillate Aromatic Extract）油、T-RAE（Treated Residual Aromatic Extract）油、MES（Mild Extract Solvate）油、RAE（Residual Aromatic Extract）油などが好適に使用できる。
40

【0059】

[3] ゴム組成物：

本発明のゴム組成物の一実施形態は、ゴム成分として前述の変性共役ジエン系重合体を含むものである。以下、その詳細について説明する。

[3-1] ゴム成分：

本実施形態のゴム組成物に含有されている変性共役ジエン系ゴムは、前述の変性共役ジエン系重合体を含むものである。変性共役ジエン系ゴム中の変性共役ジエン系重合体の含有割合は、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることが更に好ましく、40質量%以上であることが特に好ましい。該含有割合を20質量%以上とすれば、架橋ゴム組成物の引張強さ、引張伸び等の機械的特性、耐亀裂成長性、及び耐摩耗性を
50

より良好なものとすることができる。

【0060】

また、変性共役ジエン系ゴムには、一種類の変性共役ジエン系重合体が含有されていても、二種類以上の変性共役ジエン系重合体が含有されていてもよい。また、変性共役ジエン系重合体以外にも、他のゴム成分が含有されていてもよい。他のゴム成分としては、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-ブタジエンゴム、変性スチレン-ブタジエンゴム、エチレン- - オレフィン共重合ゴム、エチレン- - オレフィン-ジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-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-イソプレン共重合ゴム、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム、ランダムスチレン-ブタジエン-イソプレン共重合ゴム、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、及び、ポリスチレン-ポリブタジエン-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、タイヤ用ゴム組成物として使用可能な公知の他のゴム成分が含有されていても、低ヒステリシスロス特性に優れた架橋ゴムを製造することが可能である。

10

【0061】

[3-2] その他の成分(カーボンブラック、シリカ)：

本実施形態のゴム組成物は、カーボンブラック及び/又はシリカを更に含有するものであることが好ましい。カーボンブラックの具体例としては、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ンブラック、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、さらに、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を挙げることができる。また、ヨウ素吸着量(IA)が60mg/g以上であり、かつ、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。カーボンブラックを用いることにより、架橋ゴム組成物のグリップ性能、及び耐破壊特性の改良効果は大きくなる。なお、耐摩耗性に優れるHAF、ISAF、SAFが特に好ましい。カーボンブラックは、単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

20

【0062】

シリカの具体例としては、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を挙げることができる。これらのうち、耐破壊特性の改良効果、ウェットスキッド抵抗性、及び低ヒステリシスロス特性の両立効果が最も顕著である湿式シリカが好ましい。また、高分散型(High Dispersible Type)のシリカを使用することも、ゴムへの分散性を良好にし、物性、加工性の面で好ましい。シリカは、単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

30

【0063】

本実施形態のゴム組成物は、ゴム成分(変性共役ジエン系ゴム及び他のゴム成分の合計)100質量部に対して、カーボンブラック及び/又はシリカを20~130質量部含有することが好ましく、補強性とそれによる諸物性の改良効果の観点から、25~110質量部含有することが更に好ましい。なお、カーボンブラック及び/又はシリカの含有割合が少ないと、耐破壊特性等の向上効果が不十分となる傾向にあり、カーボンブラック及び/又はシリカの含有割合が多いと、ゴム組成物の加工性が低下する傾向にあるため、該含有割合は前記数値範囲内であることが好ましい。また、本発明の共重合ゴムにカーボン-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、カーボンブラックとシリカを併用したときと同様な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

40

50

の配合量は、ゴム成分の合計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。

【0064】

本実施形態のゴム組成物に、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、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、ピニルトリエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-2-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-オクタチオ-1-プロピル-トリエトキシシラン、2-トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、2-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトテトラスルフィド、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が挙げられる。

10

20

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「NEXT シラン」、「NEXT-Low-V シラン」、「NEXT 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-MERCAPTOUNDECYLTRIMETHOXY SILANE」などを挙げる事ができる。

30

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トテトラスルフィド、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、単独で又は二種以上組み合わせて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、シリカ100質量部に対して、1～20質量部とすることが好ましく、3～15質量部とすることが更に好ましい。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発揮され難くなる傾向にある。一方、20質量部を超えると、ゴム成分がゲル化し易くなる傾向にある。

40

【0065】

本発明のゴム組成物の各種配合剤は、特に限定されないが、混練り時の加工性改良、あるいはウェットスキッド抵抗性、低ヒステリシロス特性、耐摩耗性のバランスをさら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もできる。好ましい相溶化剤は、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、水酸基含有化合物およびアミノ基含有化合物から選択される有機化合物であるか、またはアルコキシシラン化合物、シロキサン化合物およびアミノシラン化合物から選択されるシリコン化合物であり、相溶化剤の有機化合物の具体例として、下記の化合物が挙げられる。

50

エポキシ基含有化合物：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。

カルボン酸化合物：アジピン酸、オクチル酸、メタクリル酸など。

カルボン酸エステル化合物：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。

ケトン化合物：メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトンなど。

エーテル化合物：イソプロピルエーテル、ジブチルエーテルなど。

アルデヒド化合物：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。

アミノ基含有化合物：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。

水酸基含有化合物：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。

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。

相溶化剤のシリコン化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。

アルコキシシラン化合物：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。

シロキサン化合物：ジメチルシロキサンオリゴマー、シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコンオイル、高級アルコキシ変性シリコンオイル、高級脂肪酸含有シリコンオイルなど。

アミノシラン化合物：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。

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。

【0066】

本実施形態のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、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加えることができる。本実施形態のゴム組成物に加えることのできる各種薬品や添加剤等としては、例えば、架橋剤(例えば、加硫剤)、加硫助剤、加工助剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコーチ防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸等を挙げることができる。

【0067】

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。

加硫剤の使用量は、変性共役ジエン系ゴム(原料ゴム;ゴム成分)100質量部に対して、0.1~5質量部であることが好ましく、0.5~3質量部であることが更に好まし

10

20

30

40

50

い。

加硫助剤及び加工助剤としては、一般的にステアリン酸が用いられる。加硫助剤及び加工助剤の使用量は、変性共役ジエン系ゴム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、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-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-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を挙げることができる。加硫促進剤の使用量は、変性共役ジエン系ゴム100質量部に対して、通常、0.1～5質量部であり、0.4～4質量部であることが好ましい。

【0068】

本発明のゴム組成物は、ロールをはじめとする開放式混練機、パンバリーミキサーをはじめとする密閉式混練機等の混練機を使用し、混練することによって製造することができる。また、成形加工後に架橋（加硫）することによって、各種ゴム製品に適用可能である。本実施形態の架橋ゴム組成物（架橋後のゴム組成物）は、例えば、タイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ用途；防振ゴム、防眩材、ベルト、ホース、その他の工業品等の用途に好適である。本実施形態の架橋ゴム組成物は、特に、タイヤトレッド用ゴムとして好適に使用される。

【0069】

本発明において、変性共役ジエン系重合体（工程（a）で得られるもの）、変性共役ジエン系ゴム（工程（b）で得られるもの）、ゴム組成物、架橋ゴム組成物の各々の物性等は、以下のとおりである。

変性前の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は、変性共役ジエン系ゴムの形状安定性とゴム組成物を製造する際の作業性のバランスを維持する観点から、好ましくは1～150万、より好ましくは5万～100万、特に好ましくは10万～80万である。

変性共役ジエン系ゴムのガラス転移温度は、得られる架橋ゴム組成物の低ヒステリシスロス特性とウェットスキッド抵抗性のバランスを維持する観点から、好ましくは0以下、より好ましくは-5以下、特に好ましくは-10以下である。

変性共役ジエン系ゴムのムーニー粘度（ML1+4, 100）は、変性共役ジエン系ゴムの形状安定性とゴム組成物を製造する際の作業性のバランスを維持する観点から、好ましくは30～150、より好ましくは40～120である。

変性共役ジエン系ゴムのコールドフロー値（mg/分）は、変性共役ジエン系ゴムの形状安定性の観点から、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.0以下、特に好ましくは0.5以下である。

ゴム組成物のムーニー粘度（ML1+4, 100）は、タイヤを作成する際の作業性の観点から、好ましくは20～150、より好ましくは30～130、特に好ましくは40～110である。

架橋ゴム組成物の引張強度（JIS K 6301、300%モジュラス）の指数は、好ましくは100以上、より好ましくは103以上である。

架橋ゴム組成物の0でのtanの指数は、好ましくは126以上、より好ましくは130以上である。

架橋ゴム組成物の70でのtanの指数は、好ましくは128以上、より好ましくは135以上である。

架橋ゴム組成物の耐摩耗性の指数（JIS K 6264、荷重10N、25）は、好ましくは105以上、より好ましくは110以上、特に好ましくは113以上である。

【実施例】

【0070】

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、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、各種物性値の測定方法を以下に示す。

[結合スチレン含量(%)] : 500 MHz の ^1H -NMR によって求めた。

[ビニル含量(%)] : 500 MHz の ^1H -NMR によって求めた。

[ガラス転移温度()] : ASTM D3418 に準拠して測定した。

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

(GPC の条件)

カラム ; 商品名「GMHHXL」(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

[ムーニー粘度 (ML1+4, 100)] : JIS K6300 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 の条件で求めた。

[コールドフロー値] : 共重合体を温度 50 に保持し、圧力 24.1 kPa の条件で、6.35 mm のオリフィスから押し出した。押し出された時点から 10 分後 (押し出し速度が一定になった後) に、90 分間、共重合体の 30 分毎の押し出し量 (mg) を測定し、その平均値をコールドフロー値 (mg / 分) とした。数値が大きいほど、ゴムの形状安定性が悪く、取扱いが困難となる。

【0071】

実施例 1 [変性共役ジエン系ゴム A の合成、およびその評価]

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2,750 g、テトラヒドロフラン 50.0 g、スチレン 125 g、1,3-ブタジエン 365 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 10 に調整した後、n-ブチルリチウム (5.80 mmol) を含むシクロヘキサン溶液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。

【0072】

重合転化率が 99% に達した時点で、ブタジエン 10 g を追加し、さらに 5 分間重合させた後、変性前分子量測定用に 10 g のポリマー溶液をサンプリングし、N,N-ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシラン (4.96 mmol) を含むシクロヘキサン溶液を加えて 15 分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (4.96 mmol) を含むシクロヘキサン溶液を加えて 5 分間混合後、更に四塩化ケイ素 (3.93 mmol) を含むシクロヘキサン溶液を加えて 5 分間混合後、更にビス(2-エチルヘキサノエート)スズ (4.96 mmol) を含むシクロヘキサン溶液を加えて 5 分間混合を行った。次に、得られたポリマー溶液に 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 2.0 g を添加した。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、110 に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、変性共役ジエン系ゴム A を得た。

変性共役ジエン系ゴム A の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム A の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム A を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0073】

実施例 2 [変性共役ジエン系ゴム B の合成、およびその評価]

実施例 1 で、N,N-ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに 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に変

10

20

30

40

50

更した以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム B を得た。

変性共役ジエン系ゴム B の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム B の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム B を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 4 】

実施例 3〔変性共役ジエン系ゴム C の合成、およびその評価〕

実施例 1 で、N, N - ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに 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に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム C を得た。

変性共役ジエン系ゴム C の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム C の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム C を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 5 】

実施例 4〔変性共役ジエン系ゴム D の合成、およびその評価〕

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2, 7 5 0 g、テトラヒドロフラン 1 0 . 3 g、スチレン 5 0 g、1, 3 - ブタジエン 4 4 0 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 1 0 に調整した後、n - ブチルリチウム (5 . 8 0 m m o l) を含むシクロヘキサン溶液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 8 5 に達した。

【 0 0 7 6 】

重合転化率が 9 9 % に達した時点で、ブタジエン 1 0 g を追加し、さらに 5 分間重合させた後、変性前分子量測定用に 1 0 g のポリマー溶液をサンプリングし、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 (4 . 9 6 m m o l) を含むシクロヘキサン溶液を加えて 1 5 分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン (4 . 9 6 m m o l) を含むシクロヘキサン溶液を加えて 5 分間混合後、更に四塩化ケイ素 (3 . 9 3 m m o l) を含むシクロヘキサン溶液を加えて 5 分間混合後、更にテトラキス (2 - エチルヘキシルオキシ) チタン (4 . 9 6 m m o l) を含むシクロヘキサン溶液を加えて 5 分間混合を行った。次に、得られたポリマー溶液に 2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - p - クレゾール 2 . 0 g を添加した。次いで、水酸化ナトリウムで p H = 6 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、1 1 0 に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、変性共役ジエン系ゴム D を得た。

変性共役ジエン系ゴム D の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム D の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム D を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 7 】

実施例 5〔変性共役ジエン系ゴム E の合成、およびその評価〕

実施例 1 で、N, N - ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに 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 - ジアミンに、四塩化ケイ素の添加量を 3 . 9 3 m m o l から 5 . 1 7 m m o l に、ビス(2 - エチルヘキサノエート) スズの代わりにジルコニウムテトラキス(アセチルアセトネート)に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム E を得た。

変性共役ジエン系ゴム E の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム E の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム E を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 8 】

実施例 6〔変性共役ジエン系ゴム F の合成、およびその評価〕

実施例 5 で、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 - ジアミンの代わりに 3 - (4 - トリメチルシ

10

20

30

40

50

リル - 1 - ピペラジノ) プロピルトリエトキシシランに変更した以外は実施例 5 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム F を得た。

変性共役ジエン系ゴム F の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム F の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム F を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 9 】

実施例 7〔変性共役ジエン系ゴム G の合成、およびその評価〕

実施例 5 で、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 - ジアミンの代わりに 3 - (4 - メチル - 1 - ピペラジノ) プロピルトリエトキシシランに変更した以外は実施例 5 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム G を得た。

10

変性共役ジエン系ゴム G の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム G の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム G を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 0 】

実施例 8〔変性共役ジエン系ゴム H の合成、およびその評価〕

実施例 1 で、N , N - ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに 3 - ジエチルアミノプロピルトリエトキシシランに変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム H を得た。

変性共役ジエン系ゴム H の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム H の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム H を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

20

【 0 0 8 1 】

実施例 9〔変性共役ジエン系ゴム I の合成、およびその評価〕

実施例 1 で、N , N - ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに 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に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム I を得た。

変性共役ジエン系ゴム I の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム I の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム I を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

30

【 0 0 8 2 】

実施例 10〔変性共役ジエン系ゴム J の合成、およびその評価〕

実施例 1 で、N , N - ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに 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に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム J を得た。

変性共役ジエン系ゴム J の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム J の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム J を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 3 】

実施例 11〔変性共役ジエン系ゴム K の合成、およびその評価〕

実施例 1 で、3 - アミノプロピルトリエトキシシランの代わりにメルカプトプロピルトリエトキシシランに変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム K を得た。

変性共役ジエン系ゴム K の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム K の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム K を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

40

【 0 0 8 4 】

実施例 12〔変性共役ジエン系ゴム L の合成、およびその評価〕

実施例 1 で、テトラヒドロフラン 50 . 0 g の代わりに 2 , 2 - ジ(テトラヒドロフル)プロパン 3 . 25 mmol に、3 - アミノプロピルトリエトキシシランの代わりに N

50

- 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシランに、四塩化ケイ素の添加量を 3.93 mmol から 5.17 mmol に、変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム L を得た。

変性共役ジエン系ゴム L の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム L の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム L を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0085】

実施例 13〔変性共役ジエン系ゴム M の合成、およびその評価〕

実施例 1 で、テトラヒドロフラン 50.0 g の代わりに 2, 2 - ジ(テトラヒドロフリル)プロパン 3.25 mmol に、3 - アミノプロピルトリエトキシシランの添加量を 4.96 mmol から 9.92 mmol に、四塩化ケイ素の添加量を 3.93 mmol から 5.17 mmol に、変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム M を得た。

変性共役ジエン系ゴム M の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム M の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム M を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0086】

実施例 14〔変性共役ジエン系ゴム N の合成、およびその評価〕

実施例 1 で、テトラヒドロフラン 50.0 g の代わりに 2, 2 - ジ(テトラヒドロフリル)プロパン 3.25 mmol に、四塩化ケイ素 3.93 mmol の代わりにジエチルアルミニウムクロリド 15.7 mmol に、ビス(2 - エチルヘキサノエート)スズをテトラキス(2 - エチルヘキシルオキシ)チタンに、変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム N を得た。

変性共役ジエン系ゴム N の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム N の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム N を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0087】

実施例 15〔変性共役ジエン系ゴム O の合成、およびその評価〕

実施例 1 で、テトラヒドロフラン 50.0 g の代わりに 2, 2 - ジ(テトラヒドロフリル)プロパン 3.25 mmol に、四塩化ケイ素 3.93 mmol の代わりにイソプロピルアシッドホスフェート 10.48 mmol に、ビス(2 - エチルヘキサノエート)スズをテトラキス(2 - エチルヘキシルオキシ)チタンに、変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム O を得た。

変性共役ジエン系ゴム O の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム O の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム O を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0088】

実施例 16〔変性共役ジエン系ゴム P の合成、およびその評価〕

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2,750 g、テトラヒドロフラン 100.0 g、スチレン 180 g、1, 3 - ブタジエン 310 g を仕込んだ。反応器内容物の温度を 20 に調整した後、n - ブチルリチウム(4.60 mmol)を含むシクロヘキサン溶液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。

【0089】

重合転化率が 99% に達した時点で、ブタジエン 10 g を追加し、さらに 5 分間重合させた後、変性前分子量測定用に 10 g のポリマー溶液をサンプリングし、N, N - ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン(3.93 mmol)を含むシクロヘキサン溶液を加えて 15 分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン(3.93 mmol)を含むシクロヘキサン溶液を加えて 5 分間混合後、更に四塩化ケイ素(3.12 mmol)を含むシクロヘキサン溶液を加えて 5 分

10

20

30

40

50

間混合後、更にジルコニウムテトラキス(アセチルアセトネート)(4.96 mmol)を含むシクロヘキサン溶液を加えて5分間混合を行った。次に、得られたポリマー溶液に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール2.0gを添加した後、ナフテン系オイル(三共油化工業(株)製、商標;SNH46)187.5gを加えて5分間混合を行った。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、110に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、変性共役ジエン系ゴムPを得た。

変性共役ジエン系ゴムPの重合処方を表1に、得られた変性共役ジエン系ゴムPの性質を表2に示す。また、変性共役ジエン系ゴムPを用いて、表3に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表4に示す。

10

【0090】

実施例17〔変性共役ジエン系ゴムQの合成、およびその評価〕

実施例4で、最初に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を、次にテトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタンを、次に3-アミノプロピルトリエトキシシランを、最後に四塩化ケイ素を、添加した以外は実施例4と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴムQを得た。

変性共役ジエン系ゴムQの重合処方を表1に、得られた変性共役ジエン系ゴムQの性質を表2に示す。また、変性共役ジエン系ゴムQを用いて、表3に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表4に示す。

20

【0091】

実施例18〔変性共役ジエン系ゴムRの合成、およびその評価〕

実施例4で、最初に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を、次にテトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタンと3-アミノプロピルトリエトキシシランと四塩化ケイ素を、同時に添加した以外は実施例4と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴムRを得た。

変性共役ジエン系ゴムRの重合処方を表1に、得られた変性共役ジエン系ゴムRの性質を表2に示す。また、変性共役ジエン系ゴムRを用いて、表3に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表4に示す。

【0092】

比較例1〔変性共役ジエン系ゴムSの合成、およびその評価〕

実施例1で、N,N-ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシランを添加しない以外は実施例1と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴムSを得た。

変性共役ジエン系ゴムSの重合処方を表1に、得られた変性共役ジエン系ゴムSの性質を表2に示す。また、変性共役ジエン系ゴムSを用いて、表3に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表4に示す。

30

【0093】

比較例2〔変性共役ジエン系ゴムTの合成、およびその評価〕

実施例1で、3-アミノプロピルトリエトキシシランを添加しない以外は実施例1と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴムTを得た。

変性共役ジエン系ゴムTの重合処方を表1に、得られた変性共役ジエン系ゴムTの性質を表2に示す。また、変性共役ジエン系ゴムTを用いて、表3に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表4に示す。

40

【0094】

比較例3〔変性共役ジエン系ゴムUの合成、およびその評価〕

実施例1で、四塩化ケイ素を添加しない以外は実施例1と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴムUを得た。

変性共役ジエン系ゴムUの重合処方を表1に、得られた変性共役ジエン系ゴムUの性質を表2に示す。また、変性共役ジエン系ゴムUを用いて、表3に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表4に示す。

【0095】

50

比較例 4〔変性共役ジエン系ゴム V の合成、およびその評価〕

実施例 1 で、ビス(2-エチルヘキサノエート)スズを添加しない以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム V を得た。

変性共役ジエン系ゴム V の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム V の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム V を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0096】

比較例 5〔変性共役ジエン系ゴム W の合成、およびその評価〕

実施例 16 で、3-アミノプロピルトリエトキシシランを添加しない以外は実施例 16 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム W を得た。

変性共役ジエン系ゴム W の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム W の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム W を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0097】

比較例 6〔変性共役ジエン系ゴム X の合成、およびその評価〕

実施例 1 で、N,N-ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシランの代わりにテトラエトキシシランに変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム X を得た。

変性共役ジエン系ゴム X の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム X の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム X を用いて、表 3 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

【0098】

〔ゴム組成物の混練り方法、及び特性評価〕：

温度制御装置を付属したプラストミル(内容量 250cc)を使用し、一段目の混練として、充填率 72%、回転数 60rpm の条件で、各実施例及び比較例によって得られた変性共役ジエン系ゴムを表 3、4 に示す配合処方に従って、ブタジエンゴム、天然ゴム、伸展油、カーボンブラック、シリカ、シランカップリング剤、ステアリン酸、老化防止剤、亜鉛華を混練した。ついで、二段目の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、表 3、4 に示す配合処方に従って硫黄、加硫促進剤を混練した。これを成型し、160 で所定時間、加硫プレスにて加硫し、以下のタイヤ性能を表す特性評価を実施した。

【0099】

(i) μ -ニー粘度：加硫前のゴム組成物を測定用試料とし、JIS K6300 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。

(ii) 引張強度：JIS K6301 に従って 300% モジュラスを測定した。指数で表示し、数値が大きいほど、引張強度が大きく、良好である。

(iii) 0 tan ：加硫ゴムを測定用試料とし、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 0.14%、角速度 100 ラジアン毎秒、0 の条件で測定した。指数で表示し、数値が大きいほどウェットスキッド抵抗性が大きく良好である。

【0100】

(iv) 70 tan ：加硫ゴムを測定用試料とし、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。指数で表示し、数値が大きいほど低ヒステリシスロス特性が小さく良好である。

(v) 耐摩耗性：加硫ゴムを測定用試料とし、DIN 摩耗試験機(東洋精機社製)を使用し、JIS K6264 に準拠し、荷重 10N で 25 にて測定した。指数で表示し、数値が大きいほど耐摩耗性が良好である。

【0101】

10

20

30

40

【 表 2 】

	実施例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	実施例10	実施例11	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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X
変性共役ジエン系ゴムの種類																								
[変性共役ジエンゴムの特性]																								
結合スチレン含量 (質量%)	25	25	25	10	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	36	10	10	25	25	25	25	36	25
ビニル含量 (%)	55	55	56	41	55	55	56	55	55	54	56	56	55	56	56	62	41	40	56	56	55	56	63	55
ガラス転移温度 (°C)	-30	-31	-31	-60	-30	-30	-30	-31	-30	-31	-31	-33	-32	-32	-32	-14	-61	-60	-31	-30	-30	-31	-13	-31
変性前の重量平均分子量(万)	19	20	19	20	18	19	20	19	20	20	19	20	20	20	20	27	19	19	20	19	20	20	28	20
ムーニー粘度 (ML1+4,100°C)	85	63	78	75	82	75	73	70	81	66	101	92	94	78	87	67	73	74	11	64	53	67	58	76
コールドフロー値 (mg/分)	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	≥10	0.2	0.4	0.2	0.4	0.1

【 0 1 0 3 】

10

20

30

40

【表 3】

配合処方(phr)	I	II
変性共役ジエン系ゴム	70	96.25
ブタジエンゴム *1)		30
天然ゴム	30	
伸展油 *2)	37.5	11.25
カーボンブラック *3)	5.6	5.6
シリカ *4)	80	80
シランカップリング剤 *5)	5.6	5.6
ステアリン酸	2.0	2.0
老化防止剤 *6)	1.0	1.0
酸化亜鉛	3.0	3.0
加硫促進剤CZ *7)	1.8	1.8
加硫促進剤D *8)	1.5	1.5
イオウ	1.5	1.5

*1) JSR社製 BR01

*2) 三共油化学工業社製 SNH46

*3) 三菱化学社製 ダイヤブラックN339

*4) 東ソー・シリカ社製 ニブシルAQ

*5) エボニック社製 Si69

*6) 大内新興化学工業社製 ノクラック810NA

*7) 大内新興化学工業社製 ノクセラーCZ

*8) 大内新興化学工業社製 ノクセラーD

【 0 1 0 4 】

10

20

【表 4】

	実施例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	実施例10	実施例11	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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
変性共役ジエン系ゴムの種類 [架橋ゴム組成物の物性]	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X
配合処方	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	II	I	I	I	I	I	I	I	II	I
Δ-2-粘度(ML)4,100°C (指数)	81	78	79	77	73	70	69	66	85	71	95	83	84	75	77	108	79	74	51	63	58	75	95	64
引張強度 0°C tan δ (指数)	108	106	105	104	107	108	103	104	109	104	108	106	109	103	104	114	106	105	100	105	103	107	110	104
70°C tan δ (指数)	138	141	136	128	130	129	129	131	133	132	135	132	139	133	132	142	129	130	100	117	118	125	125	105
耐摩耗性 (指数)	135	138	136	145	131	130	132	130	129	131	136	136	138	132	136	129	144	143	100	118	115	127	115	104
	114	117	115	125	115	114	113	113	111	116	114	113	116	113	115	118	124	126	100	106	103	107	110	103

10

20

30

40

【0105】

表 4 から明らかなように、本発明の変性共役ジエン系ゴムを使用した本発明の組成物（実施例 1 ~ 18）は、引張強度や耐摩耗性を損なうことなく、ウェットスキッド抵抗性と低ヒステリシスロス特性のバランスが著しく改良されていることが分かる。

50

比較例 1 ~ 5 の変性共役ジエン系ゴム S ~ W の物性評価結果から、本発明の工程 (a) ~ 工程 (b) の全てがウェットスキッド抵抗性と低ヒステリシスロス特性のバランス改良に重要であることが確認できる。

比較例 6 の変性共役ジエン系ゴム X の物性評価結果から、工程 (a) においてオニウムになり得る基を有するアルコキシシラン化合物で変性させることが引張強度、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性と低ヒステリシスロス特性のバランス改良に重要であることが、確認できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 長谷川 研二
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 但木 稔弘
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特開2009-287020(JP,A)
特開2009-173838(JP,A)
国際公開第2008/004675(WO,A1)
特開2008-001742(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08C 19/00 - 19/44
B60C 1/00
C08K 3/00 - 3/40
C08L 15/00 - 15/02