(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 1 月 23 日(23.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/014052 A1

(51) 国際特許分類:
C08C 19/00 (2006.01) *C08G 81/02* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08F 279/02 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069506

(22) 国際出願日: 2013 年 7 月 18 日(18.07.2013)

(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 2012-161858 2012 年 7 月 20 日(20.07.2012) JP
特願 2012-164844 2012 年 7 月 25 日(25.07.2012) JP

(71) 出願人: ＪＳＲ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: 川合 高弘 (KAWAI Takahiro); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 森田 浩之 (MORITA Hiroyuki); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 湯淺 毅 (YUASA Takeshi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ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 ＪＳＲ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 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 田中 了司 (TANAKA Ryoji); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 柴田 昌宏 (SHIBATA Masahiro); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 阿部 慈 (ABE Shigeru); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 山田 強 (YAMADA, Tsuyoshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目１３番２４号 第一はせ川ビル６階 Aichi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

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

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

(57) **Abstract**: Produced is a modified conjugated diene polymer, namely a modified form of a conjugated diene polymer, which is obtained by polymerizing a conjugated diene compound or polymerizing a conjugated diene compound and an aromatic vinyl compound in the presence of an alkali metal compound or an alkaline earth metal compound. Specifically, a modified conjugated diene polymer is produced by a production method which comprises a main chain modification step wherein a specific compound having a functional group that interacts with silica is reacted with an unsaturated bond moiety other than an end and/or a functional group moiety of a terminally modified polymer that has a functional group, which interacts with silica, at at least one end of a conjugated diene polymer.

(57) 要約: アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の存在下で、共役ジエン化合物を重合して又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して得られる共役ジエン系重合体の変性体である変性共役ジエン系重合体を製造する。特に、共役ジエン系重合体の少なくとも一方の末端にシリカと相互作用する官能基を有する末端変性重合体における、末端とは異なる部分の不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する特定化合物と、を反応させる主鎖変性工程を含む製造方法により変性共役ジエン系重合体を製造する。

WO 2014/014052 A1

明　細　書

発明の名称 ：

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

技術分野

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

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種々の変性共役ジエン系重合体が提案されている。例えば、自動車タイヤ用ゴムとして、共役ジエン系重合体の末端を、アミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物を用いて変性した変性共役ジエン系重合体が提案されている（例えば、特許文献１参照）。また、重合体の主鎖を構成する炭素原子にケイ素原子が結合するとともに当該ケイ素原子にアミノ基が結合した変性共役ジエン系重合体、及びアミノ基を有するベンゼン環が結合された変性共役ジエン系重合体が提案されている（例えば、特許文献２及び特許文献３参照）。

[0003] また、自動車タイヤの製造に用いる重合体組成物には、タイヤ強度や加工性等の各種性能を向上させることを目的として、重合体成分の他に種々の添加剤が配合される。具体的には、重合体組成物に、タイヤ強度の向上を目的としてシリカやカーボンブラック等が配合され、加工性の向上を目的として鉱物油や相溶化剤などが配合される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００３－１７１４１８号公報

特許文献2：特開２０１０－７７３８６号公報

特許文献3：特開２０１１－１９５８０２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 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。

[0006] また、窒素原子やケイ素原子を含有する化合物を用いて共役ジエン系重合体を変性することにより、自動車の低燃費性能を向上できるが、その反面、重合体とシリカとの相互作用が増すことにより、重合体組成物の加工性が低下するといった不都合が生じ得る。また更に、鉱物油や相溶化剤などを重合体組成物に添加することにより、重合体組成物の加工性を改善することが可能であるが、その反面、当該組成物を用いて製造したタイヤにおいて耐摩耗性が低下するといった不都合が生じ得る。タイヤ用の重合体組成物としては、加工性が良好であるとともに、低燃費性能（低ヒステリシスロス特性）及び耐摩耗性が良好なタイヤを製造できることが要求される。

[0007] 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、低燃費性能に優れた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一つの目的とする。また、自動車タイヤの用途に用いた場合に、自動車の低燃費性能及びタイヤの耐摩耗性を良好にできるとともに、加工性が良好な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他の一つの目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記のような従来技術の課題を達成すべく鋭意検討した結果、共役ジエン系重合体の末端部分を変性するとともに、該重合体の主鎖部分を特定化合物を用いて変性した変性共役ジエン系重合体によれば、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の製造方法、変性共役ジエン

系重合体、重合体組成物、架橋重合体及びタイヤが提供される。

[0009] 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の存在下で、共役ジエン化合物を重合して又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して得られる共役ジエン系重合体の変性体である変性共役ジエン系重合体の製造方法であって、前記共役ジエン系重合体の少なくとも一方の末端にシリカと相互作用する官能基を有する末端変性重合体における、末端とは異なる部分の不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する特定化合物と、を反応させる主鎖変性工程を含む変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供する。

[0010] 具体的には、第１の構成として、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の存在下で、共役ジエン化合物を重合して又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して、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、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（Ａ１）と、を反応させる末端変性工程と、前記共役ジエン系重合体の末端とは異なる部分の不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する特定化合物と、を反応させる主鎖変性工程と、を含む変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供する。

[0011] 上記第１の構成によれば、自動車タイヤ等の用途において低燃費性能（低ヒステリシスロス特性）に優れた架橋重合体を得ることが可能な変性共役ジエン系重合体を製造することができる。また、当該架橋重合体はウェットスキッド抵抗性にも優れており、自動車タイヤ等の用途に好適に用いることができる。

[0012] また、第２の構成として、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の存在下で、共役ジエン化合物を重合して又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して、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、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（Ａ１）と、を反応させる末端変性工程と、前記共役ジ

エン系重合体の末端とは異なる部分の不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかと、窒素原子、酸素原子、リン原子及び硫黄原子よりなる群から選択される少なくとも一種を繰り返し単位（ｐ）中に含む重合体（Ｐ）と、を反応させる主鎖変性工程と、を含む、変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供する。

[0013] 上記第２の構成によれば、自動車タイヤ等の用途において低燃費性能及び耐摩耗性が良好な架橋重合体を得ることができるとともに、加工性が良好な重合体組成物を得るための変性共役ジエン系重合体を製造することができる。

[0014] 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。

発明を実施するための形態

[0015] ≪第１実施形態≫

［１］変性共役ジエン系重合体の製造方法

本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法は、共役ジエン系重合体の少なくとも一方の末端にシリカと相互作用する官能基を有する末端変性重合体における、末端とは異なる部分の不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する特定化合物と、を反応させる主鎖変性工程を含む。本発明の第１実施形態における具体的な態様としては、下記（１）又は（２）；

（１）アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の存在下で、共役ジエン化合物を重合して又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して、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、上記共役ジエン系重合体の活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（Ａ１）とを反応させる末端変性工程と、上記共役ジエン系重合体の末端と

は異なる部分の不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する特定化合物とを反応させる主鎖変性工程と、を含む態様。

（２）アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物（但し、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物として金属アミド化合物を含む。）の存在下で、共役ジエン化合物を重合して又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して、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、上記共役ジエン系重合体の末端とは異なる部分の不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する特定化合物とを反応させる主鎖変性工程と、を含む態様。

等が挙げられる。なお、上記（１）の態様によれば、共役ジエン系重合体の重合終了末端及び側鎖部分に、シリカと相互作用する官能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、当該（１）の態様において、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の少なくとも一部を金属アミド化合物とすることにより、共役ジエン系重合体の重合開始末端、重合終了末端及び側鎖部分に、シリカと相互作用する官能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（２）の態様によれば、共役ジエン系重合体の重合開始末端及び側鎖部分に、シリカと相互作用する官能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。以下、各工程について詳しく説明する。

[0016] ＜重合工程＞

本発明における重合工程は、共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る工程である。

ここで、上記重合に用い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－ブタジエンを好ましく使用することができる。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て使用することができる。

[0017] 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等が挙げられる。なお、３級アミノ基含有ジフェニルエチレンとしては、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が挙げられる。重合に用い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て使用することができる。

[0018] 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。

[0019] 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、タイヤ用途に適用した場合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と芳香族ビニル化合物との合計量に対して、３～５５質量％であることが好ましく、５～５０質量％であることがより好ましい。

[0020] 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％未満であることが好ましく、１５質量％以下であることがより好ましく、１０質量％以下であることが更に好ましい。

[0021] 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マイザーの存在下で重合する方法が挙げられる。

[0022] 重合開始剤としては、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物のうち少なくともいずれかを用いることができる。アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物としては、アニオン重合の開始剤として通常用いるものを使用することができ、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－ブチルリチウムなどのアルキルリチウム、１，４－ジリチオブタン、フェ

ニルリチウム、スチルベンリチウム、ナフチルリチウム、ナフチルナトリウム、ナフチルカリウム、ジーｎーブチルマグネシウム、ジーｎー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。中でも、リチウム化合物が好ましい。

[0023] また、重合開始剤としてのアルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物としては、上記に例示したアルキルリチウム、芳香族リチウム化合物等の少なくともいずれかと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（Ｒ）を用いることもできる。このような金属アミド化合物（Ｒ）の存在下で重合を行うことにより、共役ジエン系重合体の重合開始末端に、シリカと相互作用を有する官能基を導入することができる。

なお、本明細書において「相互作用」とは、分子間で共有結合を形成するか、又は共有結合よりも弱い分子間力（例えば、イオンー双極子相互作用、双極子ー双極子相互作用、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。また、「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。

[0024] 上記金属アミド化合物（Ｒ）としては、中でもアルキルリチウム、芳香族リチウムなどのリチウム化合物と２級アミン化合物との反応生成物であることが好ましい。当該２級アミン化合物の具体例としては、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ドデカメチレンイミン、Ｎ，Ｎ’ージメチルーＮ’ートリメチルシリルー１，６ージアミノヘキサン、ピペリジン、ピロリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ジシクロヘキシルアミン、Ｎーメチルベンジルアミン、ジー（２ーエチルヘキシル）アミン、ジアリルアミン、モルホリン、Ｎー（トリメチルシリル）ピペラジン、Ｎー（ｔｅｒｔーブチルジメチルシリル）ピペラジン、１，３ージトリメチルシリルー１，３，５ートリアジナン等が挙げられる。

[0025] なお、金属アミド化合物（Ｒ）の存在下で重合を行う場合、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することにより金属アミド化合物（Ｒ）を調製し、その調製した金属アミド化合物（Ｒ）を重合系中に添加してもよい。あるいは、重合系中に、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添加し、重合系中で両者を混合することにより金属アミド化合物（Ｒ）を調製してもよい。金属アミド化合物（Ｒ）の使用量は、重合に使用するモノマー１００ｇに対して、０．２～２０ｍｍｏｌが好ましい。

[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－メチルモルホリン等が挙げられる。これらは、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。

[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、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。

[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、２０～１００℃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] 上記重合反応により得られる共役ジエン系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは１．０×１０^{5}～２．０×１０^{6}である。Ｍｗが１．０×１０^{5}未満であると、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、２．０×１０^{6}を超えると、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、１．５×１０^{5}～１．５×１０^{6}であり、更に好ましくは、２．０×１０^{5}～１．０×１０^{6}である。また、ビニル含量は、３０～６５％であることが好ましく、３３～６２％であることがより好ましく、３５～６０％であることが更に好ましい。ビニル含量が３０％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％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}Ｈ－ＮＭＲによって測定した値である。

[0030] ＜末端変性工程＞

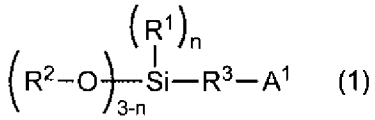
本発明における末端変性工程は、上記重合工程により得られた共役ジエン系重合体の活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（Ａ１）とを反応させる工程である。同工程により、共役ジエン系重合体の重合終了末端に、シリカと相互作用する官能基を導入することができる。

[0031] 末端変性工程における変性反応（以下、末端変性反応ともいう。）に用いる共役ジエン系重合体は、活性末端を有している限り、重合開始末端が未変性のものでもよいし、変性されたものでもよい。また、化合物（Ａ１）としては、シリカと相互作用する官能基を有し、かつ重合活性末端と反応し得る

化合物を用い、具体的には、下記化合物（ａ－１）～（ａ－３）

（I）下記式（１）で表される化合物（ａ－１）；

[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}が複数存在する場合、複数のＲ^{1}及びＲ^{2}は、それぞれ同じでも異なっていてもよい。）

（II）分子中に、環状エーテル基及び（チオ）カルボニル基からなる群より選択される少なくとも一種の官能基（ｘ１）と、窒素原子、リン原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有しかつ活性水素を有していない、上記官能基（ｘ１）とは異なる基（ｘ２）と、を有する化合物（ａ－２）；

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

よりなる群から選ばれる少なくとも一種を使用する。なお、本明細書において、（チオ）カルボニル基は、カルボニル基及びチオカルボニル基を示す。また、イソ（チオ）シアナート基は、イソシアナート基及びイソチオシアナート基を示す。

[0032] ［化合物（ａ－１）］

上記式（１）において、Ｒ^{1}及びＲ^{2}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３～２０のシクロアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基であることが好ましい。

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３～２０のシクロアルキレン基又は炭素数６～２０のアリーレン基である

ことが好ましい。

ｎは、共役ジエン系重合体との反応性を高める観点から、０又は１が好ましい。

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（以下、特定原子ともいう。）を有しており、これらの特定原子を介してＲ[3]に結合している。また、上記特定原子は、活性水素と結合しておらず、例えば３置換のヒドロカルビルシリル基等で保護されていてもよい。なお、ここでいう「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が低いものを指す。

[0033] Ａ[1]としては、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。化合物（ａ－１）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、「保護基」とは、Ａ[1]を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。

[0034] 上記化合物（ａ－１）の具体例としては、１級アミノ基の２つの水素原子が２つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、２級アミノ基の１つの水素原子が１つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、又は３級アミ

ノ基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、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

ー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ープロピル）－イミダゾリジン－１－イル］－エチルージメチルアミン、５－（３－トリメトキシシリループロピル）－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炭素数１～６のアルキル基、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。

[0035] 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。

［0036］ 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、ならびに、上記化合物中のアルキル基、アルカンジイル基を炭素数１～６のアルキル基、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。

[0037] 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リルジメトキシシラン、Ｓ－トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、Ｓ－トリメチルシリルメルカプトプロピルトリメトキシシラン、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炭素数１～６のアルキル基、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。

その他、上記化合物（ａ－１）としては、例えばイソ（チオ）シアナート基を有する化合物として、３－イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、３－イソチオシアナトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0038] ［化合物（ａ－２）］

上記化合物（ａ－２）は、上記官能基（ｘ１）と上記基（ｘ２）とを有する。ここで、上記官能基（ｘ１）における環状エーテル基としては、三員環又は四員環であることが好ましく、三員環であることがより好ましい。また、上記基（ｘ２）は、三置換の窒素原子であることが好ましい。

上記化合物（ａ－２）において、上記基（ｘ２）が有する窒素原子、リン原子、酸素原子及び硫黄原子は、官能基（ｘ１）と直接結合していてもよいし、２価の有機基を介して官能基（ｘ１）結合していてもよい。当該２価の有機基としては、例えば炭素数１～３０のヒドロカルビレン基などが挙げられる。

上記化合物（ａ－２）の具体例としては、環状エーテル基を有する化合物として、例えばＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－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、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル（４，４’－メチレンビスアニリン）、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノメチルシクロヘキサン等のエポキシアミン化合物などを；

（チオ）カルボニル基を有する化合物として、例えば４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等の（ジヒドロカルビルアミノ）ベンゾフェノン；４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノアセトフェノン、α－（１Ｈ－イミダゾール－１－イル）アセトフェノン等の４－アミノアセトフェノン；１，７－ビス（メチルエチルアミノ）－４－ヘプタノン等のビ

ス（ジヒドロカルビルアミノアルキル）ケトン：２－ジメチルアミノエチルアクリレート、３－ジメチルアミノプロピルアクリレート、２－ジメチルアミノエチルメタクリレート等のジヒドロカルビルアミノアルキル（メタ）アクリレート；

１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、１，３－ジエチル－２－イミダゾリジノン等のヒドロカルビルイミダゾリジノン；１－フェニル－２－ピロリドン、１－メチル－２－ピロリドン等のＮ－ヒドロカルビルピロリドン；Ｎ－メチル－ε－カプロラクタム、Ｎ－フェニル－ε－カプロラクタム等のＮ－ヒロドカルビルカプトラクタム；Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド等のＮ－ジヒドロカルビルホルムアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のＮ，Ｎ－ジヒドロカルビルアセトアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピルアクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド；４，４’－ビス（ジメチルアミノ）チオベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）チオベンゾフェノン等のチオケトンなどを、それぞれ挙げることができる。

[0039] ［化合物（ａ－３）］

上記化合物（ａ－３）が有するイソ（チオ）シアナート基の数は、２つ以上であればよく、２～６つであることが好ましく、２～４つであることがより好ましい。上記化合物（ａ－３）において、イソ（チオ）シアナート基以外の構造は、例えば炭素数１～３０の２価のヒドロカルビレン基などが挙げられる。

上記化合物（ａ－３）の具体例としては、例えば２，４－トリレンジイソシアナート、２，６－トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、ｐ－フェニレンジイソシアナート、トリス（イソシアナートフェニル）チオホスフェート、キシレンジイソシアナート、ベンゼン－１，２，４－トリイソシアナート、ナフタレン－１，２，５，７－テトライソシアナ

ート、１，４－フェニレンジイソチオシアナートなどを挙げることができる。

なお、上記で例示した化合物（Ａ１）は、シリカと相互作用する官能基を有する化合物によって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。

[0040] 化合物（Ａ１）としては、シリカの分散性の改善効果が高い点において、化合物（ａ－１）及び化合物（ａ－２）からなる群より選択される少なくとも一種が好ましく、化合物（ａ－１）が特に好ましい。なお、化合物（Ａ１）として化合物（ａ－１）を用いる場合、変性共役ジエン系重合体のムーニー粘度を調整する目的で、化合物（ａ－１）と共に、四塩化ケイ素、エポキシ含有化合物（例えば、テトラグリシジル－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサンなど）などを用いてもよい。

[0041] 上記の末端変性反応は、例えば溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、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（Ａ１）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。

[0042] 末端変性反応に使用する化合物（Ａ１）の量は、反応に使用する化合物の種類に応じて適宜設定すればよいが、共役ジエン系重合体の活性部位に対し、好ましくは０．１モル当量以上、より好ましくは０．３モル当量以上である。０．１モル当量以上とすることにより、変性反応を十分に進行させることができ、シリカの分散性を好適に改良することができる。また、後述する主鎖変性工程の反応阻害とならないようにする点において、共役ジエン系重合体の活性部位に対し、１．２モル当量以下とすることが好ましい。

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、－２０～１５０℃であることが好ましく、０～１２０℃であることがより好ましく、２０～１００℃であることが特に好ましい。変性反応の温度が低いと、変性共役ジエン系重合体の粘度が上昇する傾向がある。一方、変性反応の温度が高いと、重合活性末端が失活しやすくなる。末端変性反応の反応時間は、好ましくは１分～５時間であり、より好ましくは２分～１時間である。

[0043] ＜主鎖変性工程＞

本発明における主鎖変性工程は、上記重合反応により得られる共役ジエン系重合体を用い、当該重合体末端とは異なる部分に存在する不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれか、より具体的には、不飽和結合部位、アリル位及びベンジル位のうちの少なくともいずれかと、上記特定化合物とを反応させる工程である。この工程により、共役ジエン系重合体の側鎖部に、シリカと相互作用する官能基を導入することができる。

[0044] ［特定化合物］

本実施形態において、主鎖変性工程による変性反応（以下、主鎖変性反応ともいう。）では、上記特定化合物として、上記末端変性工程で用いる変性剤である化合物（Ａ１）を使用し、具体的には、上記の化合物（ａ－１）、化合物（ａ－２）及び化合物（ａ－３）などを挙げることができる。なお、これら化合物（ａ－１）、化合物（ａ－２）及び化合物（ａ－３）の具体例については、上記化合物（Ａ１）において例示した各々の化合物を挙げることができる。特定化合物としては、上記化合物（Ａ１）において例示した化合物の一種を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。

特定化合物は、自動車用タイヤの用途に用いる場合の低ヒステリシスロス特性及びウェットスキッド抵抗性の両者の改善効果が高い点で、特に化合物（ａ－１）が好ましい。

[0045] 主鎖変性反応で使用する特定化合物は、末端変性反応で使用する化合物（Ａ１）と同じ化合物であっても異なる化合物であってもよい。特定化合物として化合物（Ａ１）と同じ化合物を使用する場合、上記末端変性工程による

変性反応と、主鎖変性工程による変性反応とを同時に行ってもよい。

なお、上記で例示した特定化合物は、シリカと相互作用する官能基を有する化合物によって重合体末端とは異なる部分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。

[0046] 共役ジエン系重合体の側鎖部に、特定化合物に由来する構造を導入する方法は特に限定せず、有機化学の定法を適宜組み合わせることにより行うことができる。その一つの方法としては、例えば、上記重合反応により得られた共役ジエン系重合体において、重合体末端とは異なる部分に存在する不飽和結合部位又は官能基部分に活性部位を形成し、次いで、その形成した活性部位と上記特定化合物とを反応させる方法が挙げられる。

より具体的には、例えば、（i）共役ジエン系重合体における共役ジエン化合物に基づく構造単位中の不飽和二重結合に対してヒドロメタル化を行った後、該共役ジエン系重合体と特定化合物とを反応させる方法、（ii）共役ジエン系重合体における共役ジエン化合物に基づく構造単位中のアリル位及び芳香族ビニル化合物に基づく構造単位中のベンジル位の少なくともいずれかに対してリチオ化を行った後、該共役ジエン系重合体と特定化合物とを反応させる方法、等が挙げられる。

[0047] 上記方法（i）の場合、共役ジエン系重合体のヒドロメタル化は、上記重合反応により得られる共役ジエン系重合体とヒドロメタル化剤とを反応させることにより行うことができる。このヒドロメタル化反応により、共役ジエン系重合体の末端とは異なる部分の不飽和結合部位、より具体的には、共役ジエン化合物に基づく構成単位中のビニル結合部位に水素原子と金属原子とが付加される。

ここで、ヒドロメタル化剤としては、例えばアルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、スズ等の金属原子と水素原子とが結合した金属－水素結合を有する化合物を用いることができる。中でも、アルミニウム－水素結合を有する

化合物が好ましく、その具体例としては、例えばアルミニウムリチウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等が挙げられる。反応に使用するヒドロメタル化剤の量は、特に制限されるものではないが、共役ジエン系重合体１モル当量に対して、０．１～２０モル当量となる割合が好ましく、１～１０モル当量となる割合がより好ましい。

上記ヒドロメタル化反応は、適当な触媒の存在下、溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、上記重合反応を終了させた後の未反応モノマーを含む溶液をそのまま用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。

ヒドロメタル化反応の温度は、通常、上記重合反応の温度と同じであり、－２０～１５０℃であることが好ましく、０～１２０℃であることがより好ましく、２０～１００℃であることが更に好ましい。反応時間は、好ましくは１分～３時間であり、より好ましくは２分～１時間である。

[0048] 上記ヒドロメタル化反応後において、共役ジエン系重合体と特定化合物とを、好ましくは溶液中で反応させることにより、共役ジエン系重合体のビニル結合部位（ヒドロメタル化された部位）と、特定化合物の官能基部分とが結合する。これにより、シリカと相互作用する官能基を側鎖部に有する変性共役ジエン系重合体を得ることができる。

当該反応における特定化合物の使用割合は、ヒドロメタル化剤の使用量１モル当量に対して、０．１～１０モル当量であることが好ましく、０．１～５モル当量であることがより好ましい。このときの反応温度は、通常、上記重合反応の温度と同じであり、－２０～１５０℃であることが好ましく、０～１２０℃であることがより好ましく、２０～１００℃であることが更に好ましい。反応時間は、好ましくは１分～５時間であり、より好ましくは２分～１時間である。

[0049] 上記方法（ii）の場合、共役ジエン系重合体のリチオ化は、上記重合反応により得られる共役ジエン系重合体とリチオ化剤とを、テトラメチルエチレンジアミン等の促進剤の存在下で反応させることにより行うことができる。

この反応により、共役ジエン系重合体における共役ジエン化合物に基づく構造単位中のアリル位、又は芳香族ビニル化合物に基づく構造単位中のベンジル位をリチオ化することができる。

[0050] ここで、反応に使用するリチオ化剤としては、例えばメチルリチウム、ｎ－ブチルリチウム、ｓ－ブチルリチウム、ｔ－ブチルリチウム等を挙げることができる。反応に使用するリチオ化剤の量は、特に制限されるものではないが、重合体１モル当量に対して、０．１～２０モル当量となる割合が好ましく、１～１０モル当量となる割合がより好ましい。

上記リチオ化反応は、例えば溶液反応として行うことができる。この溶液反応は、上記重合反応を終了させた後の未反応モノマーを含む溶液をそのまま用いて行ってもよく、当該溶液に含まれる重合体を単離し、シクロヘキサン等の適当な溶媒に溶解した上で行ってもよい。

リチオ化反応の温度は、通常、上記重合反応の温度と同じであり、－２０～１５０℃であることが好ましく、０～１２０℃であることがより好ましく、２０～１００℃であることが特に好ましい。また、反応時間は、好ましくは１分～３時間であり、より好ましくは２～３０分である。

[0051] 上記リチオ化反応後において、共役ジエン系重合体と特定化合物とを、好ましくは溶液中で反応させることにより、共役ジエン系重合体のリチオ化された部位と、特定化合物の官能基部分とが結合する。これにより、シリカと相互作用する官能基が重合体の主鎖から分岐する変性共役ジエン系重合体を得ることができる。

当該反応における特定化合物の使用割合は、リチオ化剤の使用量１モル当量に対して、０．１～１０モル当量であることが好ましく、０．１～５モル当量であることがより好ましい。このときの反応温度及び反応時間については、ヒドロメタル化反応についての説明を適用することができる。

[0052] なお、本発明の製造方法によれば、重合開始末端が変性され、かつ重合終了末端が未変性の共役ジエン系重合体に対して主鎖変性反応を行うか、又は、重合開始末端が未変性であり、かつ重合終了末端が変性された共役ジエン

系重合体に対して主鎖変性反応を行うことにより、重合体の一末端及び重合体主鎖が変性された変性共役ジエン系重合体を得ることができる。また、重合開始末端及び重合終了末端が変性された共役ジエン系重合体に対して主鎖変性反応を行うことにより、重合体の両末端及び重合体の主鎖が変性された変性共役ジエン系重合体を得ることができる。

[0053] 上記末端変性工程による末端変性反応と上記主鎖変性工程による主鎖変性反応とを同時に行う場合、まず、上記重合工程により活性末端を有する重合体を得て、次いで、重合体末端とは異なる部分の不飽和結合部位又は官能基部分に活性部位を形成する。その後、当該重合体と、変性剤としての上記化合物（Ａ１）とを反応させる方法が挙げられる。

[0054] [その他の工程]

本発明の製造方法は、上記末端変性工程により共役ジエン系重合体の変性を行った場合、末端変性工程及び主鎖変性工程の終了後において、変性共役ジエン系重合体とオニウム塩生成剤とを混合する工程を含んでいてもよい。この工程によって共役ジエン系重合体にオニウム構造が導入されることにより、変性共役ジエン系重合体の形状保持性を高めることができる。

[0055] 上記工程で用いるオニウム塩生成剤としては、例えば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ゲン化金属化合物；硫酸エステル、リン酸エステル、炭酸エステル、硝酸エステル等の無機酸のエステル；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、フッ化テトラーｎーブチルアンモニウム等の無機酸塩；カルボン酸（例えばマレイン酸）、スルホン酸等の有機酸等が挙げられる。

上記の中でも、オニウム塩生成剤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、トリメチルシリルクロライド、ジ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、塩化亜鉛、四塩化チタン、四塩化

ジルコニウム、四塩化ゲルマニウム、三塩化ガリウム、硫酸ジエチル、リン酸トリメチル、炭酸ジメチル、マレイン酸、ベンゼンスルホン酸等を挙げることができる。

[0056] 共役ジエン系重合体とオニウム塩生成剤とを混合する処理は、例えば溶液中で行うことができる。該処理における共役ジエン系重合体とオニウム塩生成剤との使用割合は、共役ジエン系重合体の活性部位に対し、オニウム塩生成剤の量が、０．５モル当量以上であることが好ましく、１．０モル当量以上であることがより好ましい。

共役ジエン系重合体とオニウム塩生成剤とを混合する際の温度は、通常、共役ジエン系重合体の重合温度と同じであり、好ましくは－２０～１５０℃、より好ましくは０～１２０℃、特に好ましくは２０～１００℃である。

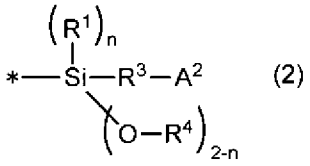
共役ジエン系重合体におけるオニウム塩構造の形成は、水の存在下で行われる。具体的には、例えば、（i）共役ジエン系重合体を含む溶液中に、水とオニウム塩生成剤とを直接添加して混合する方法、（ii）共役ジエン系重合体を含む溶液中に、水に溶解可能な有機溶剤（例えばアルコール等）に水を溶解させてなるものと、オニウム塩生成剤とを添加して混合する方法、（iii）共役ジエン系重合体を含む溶液とオニウム塩生成剤とを混合した後、スチームストリッピングによる脱溶媒を利用して系内に水を存在させる方法、などが挙げられる。好ましくは、（iii）の方法である。

[0057] 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。

[0058] [２]変性共役ジエン系重合体

上述した本発明の製造方法によれば、共役ジエン系重合体の一末端（重合開始末端及び重合終了末端のうちいずれか）又は両末端に、シリカと相互作用する官能基を有するとともに、該重合体の側鎖部に、下記式（２）で表される構造及び下記式（３）で表される構造からなる群より選択される少なくとも一種を有する重合体を製造することができる。

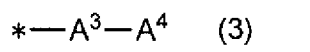
[化2]



(2)

（式（２）中、Ａ^{2}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、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}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、Ｒ^{4}は水素原子又はヒドロカルビル基である。ｎは０～２の整数である。但し、Ｒ^{1}及びＲ^{4}が複数存在する場合、複数のＲ^{1}及びＲ^{4}は、それぞれ同じでも異なっていてもよい。「＊」は結合手を示す。）

[化3]



(3)

（式（３）中、Ａ^{3}は、ヒドロキシル基、チオール基及び（チオ）アミド基からなる群より選択される少なくとも一種を有する２価の基であり、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を有する１価の基である。）

[0059] 上記式（２）のＡ^{2}としては、上記式（１）のＡ^{1}の説明で、少なくとも１つの保護基によって置換された官能基として例示したものの他、これら各基の脱保護によって得られる基（１級アミノ基、２級アミノ基、１級ホスフィノ基、２級ホスフィノ基、チオール基など）等を挙げることができる。また、Ｒ^{4}のヒドロカルビル基については、上記Ｒ^{2}の説明を適用することができ、Ｒ^{1}及びＲ^{3}については、それぞれ、上記式（１）におけるＲ^{1}及びＲ^{3}の説

明を適用することができる。このような上記式（２）で表される構造を側鎖に有する変性共役ジエン系重合体は、上述した本発明の製造方法において、特定化合物として化合物（ａ－１）を用いることにより得ることができる。

[0060] また、上記式（３）で表される構造を側鎖に有する変性共役ジエン系重合体は、本発明の製造方法において、特定化合物として化合物（ａ－２）又は化合物（ａ－３）を用いることにより得ることができる。

ここで、上記式（３）におけるA^3は、例えば炭素数１～２０のヒドロカルビレン基の水素原子がヒドロキシル基又はチオール基で置換された２価の基、－ＣＯ－ＮＨ－R^a－又は－ＣＳ－ＮＨ－R^a－（但し、R^aは、炭素数１～２０のヒドロカルビレン基を示す。）などを挙げることができる。また、A^4は、化合物（ａ－２）の基（ｘ２）、又は化合物（ａ－３）のイソ（チオ）シアナート基に由来する構造を有する１価の基であり、例えば炭素数１～２０のヒドロカルビル基の炭素－炭素結合間に、窒素原子、リン原子又は硫黄原子を含む１価の基、イソ（チオ）シアナート基、アミノ基などを挙げることができる。なお、本明細書において、（チオ）アミド基は、アミド基及びチオアミド基を示す。

[0061] [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、上述した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。

本重合体組成物中の重合体成分の含有割合は、組成物全体に対して、２０質量％以上が好ましく、３０質量％以上が好ましく、４０質量％以上が特に好ましい。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。かかるその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ーオレフィン共重合ゴム、エチレンーαー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。

重合体成分として、上記その他の重合体を含有する場合、特定重合体の含有割合は、重合体組成物中に含まれる重合体成分の全体に対して、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましく、２０質量％以上が特に好ましい。該割合が５質量％以上であることにより、低ヒステリシス特性、耐摩耗性、加工性などの各種特性をより良好なものとすることができる。

[0062] （補強剤）

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て用いることができる。シリカの配合量は、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。

[0063] 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。カーボンブラックの具体例としては、例えばＳＲＦ、ＧＰＦ、ＦＥＦ、ＨＡＦ、ＩＳＡＦ、ＳＡＦ、ＩＳＡ

Ｆ－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。また、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。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。なお、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て用いることができる。

[0064] 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ーシリカ　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。カーボンーシリカ　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。カーボンーシリカ　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。

[0065] （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。

[0066] シランカップリング剤の市販品としては、例えば、モメンティブ　パーフォーマンス　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－ＭＥＲＣＡＰＴＯＵＮＤＥＣＹＬＴＲＩＭＥＴＨ

ＯＸＹＳＩＬＡＮＥ」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て用いることができる。

[0067] 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。

[0068] （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；それぞれ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。

[0069] 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；それぞれ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。

[0070]（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。

[0071] 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、スコーチ防止剤、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－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。

[0072] 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り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、良好な低燃費性能及びウェットスキッド抵抗性を与える観点から、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 1

[0073] 以下、本発明の第１実施形態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、実施例及び比較例中の「部」及び「％」は、特に断らない限り質量基準である。また、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［％］：５００ＭＨｚの^{1}Ｈ－ＮＭＲによって測定した。

・変性後のビニル含量［％］：５００ＭＨｚの^{1}Ｈ－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「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；１．０ｍｌ／分

サンプル濃度；１０ｍｇ／２０ｍｌ

・ムーニー粘度（ＭＬ１＋４，１００℃）：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。

［0074］＜変性共役ジエン系重合体の合成（１）＞

［実施例１Ａ］

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２，５００ｇ、２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパン（化合物Ｖ１）２．４５ｍｍｏｌ、スチレン１２５ｇ、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、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、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（アミノシランＡ）４．４６ｍｍｏｌを加えて１５分間反応を行った。

次いで、上記の重合体溶液に、ｎ－ブチルリチウム４．４６ｍｍｏｌ及びテトラメチルエチレンジアミン４．４６ｍｍｏｌを添加して、８０℃で１０

分間、反応を行った。反応後、得られた重合体溶液に、主鎖変性剤として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４．４６ｍｍｏｌを加えて１５分間反応を行い、その後、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール２．０ｇ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、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た。この一連の操作によって得られた重合体を変性共役ジエン系重合体Ａ－１とした。変性共役ジエン系重合体Ａ－１のムーニー粘度（ML1+4,100℃）は１０であった。また、その他の各種物性値の測定結果を下記表１に示す。

［実施例２Ａ、４Ａ～６Ａ］

使用する変性剤（末端変性剤、主鎖変性剤）の種類及び量を下記表１のとおり変更した以外は、実施例１Ａと同様の方法により、変性共役ジエン系重合体Ｂ－１、Ｄ－１～Ｆ－１をそれぞれ合成するとともに、各々の変性共役ジエン系重合体の各種物性値を測定した。なお、変性共役ジエン系重合体Ｂ－１、Ｄ－１～Ｆ－１のムーニー粘度（ML1+4,100℃）は、それぞれ１２、９、９、１２であった。

[0075] ［実施例３Ａ］

実施例１Ａと同様にして重合反応及び末端変性反応を行った後、次いで、当該重合体溶液に、チタノセンクロライド２．２０ｍｍｏｌ及びジイソブチルアルミニウムハイドライド４．４６ｍｍｏｌを添加して、８０℃で１０分間、反応を行った。次いで、得られた重合体溶液に、主鎖変性剤としてテトラグリシジル－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン（エポキシアミンＢ）４．４６ｍｍｏｌを加えて３０分間反応を行った後、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール２．０ｇを添加し、更に、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、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た。この一連の操作によって得られた重

合体を変性共役ジエン系重合体Ｃ－１とした。変性共役ジエン系重合体Ｃ－１のムーニー粘度（ML1+4,100℃）は１２であった。また、その他の各種物性値の測定結果を下記表１に示す。

[0076] ［実施例７Ａ］

使用する重合モノマーをスチレン１１０ｇ及びｐ－メチルスチレン１５ｇに変更した以外は、実施例１Ａと同様にして重合反応、末端変性反応及び主鎖変性反応を行うとともに、脱溶媒及び乾燥処理を行った。これにより得られた重合体を変性共役ジエン系重合体Ｇ－１とした。変性共役ジエン系重合体Ｇ－１のムーニー粘度（ML1+4,100℃）は１０であった。また、その他の各種物性値の測定結果を下記表１に示す。

［実施例８Ａ］

実施例１Ａにおいて主鎖変性剤を加えて１５分間反応を行った後、更にオニウム塩生成剤として四塩化ケイ素４．５２ｍｍｏｌを添加した以外は、実施例１Ａと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｈ－１を合成した。また、得られた変性共役ジエン系重合体Ｈ－１の各種物性値を測定した。なお、変性共役ジエン系重合体Ｈ－１のムーニー粘度（ML1+4,100℃）は６０であった。

[0077] ［実施例９Ａ］

オートクレーブ反応器に、重合モノマー、ビニル含量調整剤及び溶媒とともに、Ｎ－（ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル）ピペラジン（Ｎ置換ピペラジン）４．２０ｍｍｏｌを仕込んだ以外は、実施例１Ａと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｉ－１を合成した。また、得られた変性共役ジエン系重合体Ｉ－１の各種物性値を測定した。なお、変性共役ジエン系重合体Ｉ－１のムーニー粘度（ML1+4,100℃）は１１であった。

［実施例１０Ａ～１２Ａ］

実施例１０Ａについては、使用する主鎖変性剤をテトラグリシジル－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサンに変更し、実施例１１Ａについては、Ｎ－（ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル）ピペラジンをピペリジンに変更し、実施例１２Ａについては、使用する末端変性剤の種類及び量を下記表２の

とおり変更した以外は、実施例９Ａと同様の方法により変性共役ジエン系重合体Ｊ－１，Ｋ－１，Ｌ－１をそれぞれ合成した。また、得られた変性共役ジエン系重合体Ｊ－１，Ｋ－１，Ｌ－１の各種物性値を測定した。なお、変性共役ジエン系重合体Ｊ－１，Ｋ－１，Ｌ－１のムーニー粘度（ML1+4,100℃）は、それぞれ１２、１０、５２であった。

［実施例１３Ａ，１４Ａ］

実施例９Ａにおいて、主鎖変性剤を加えて１５分間反応を行った後、更にオニウム塩生成剤として下記表２に示す化合物をそれぞれ添加した以外は、実施例９Ａと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｍ－１，Ｎ－１をそれぞれ合成した。また、得られた変性共役ジエン系重合体Ｍ－１，Ｎ－１の各種物性値を測定した。なお、変性共役ジエン系重合体Ｍ－１，Ｎ－１のムーニー粘度（ML1+4,100℃）は、それぞれ４７、７０であった。

[0078] ［比較例１Ａ～３Ａ］

重合体の合成に使用する化合物の種類及び量を下記表２のとおり変更した以外は、実施例１Ａと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｐ－１、Ｑ－１、Ｕ－１をそれぞれ合成した。なお、比較例１Ａ、２Ａでは、末端変性剤の添加後に、ｎ－ブチルリチウム、テトラメチルエチレンジアミン及び主鎖変性剤を添加せずにスチームストリッピングの処理を行った。

［比較例４Ａ］

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２，５００ｇ、２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパン２．４５ｍｍｏｌ、スチレン５０ｇ、１，３－ブタジエン１４５ｇを仕込み、ｎ－ブチルリチウム５．２０ｍｍｏｌを添加して重合を開始した。重合反応器内温度を６５℃とし、スチレン２５ｇ及び１，３－ブタジエン７５ｇを４５分間かけて追加しながら反応させた。ｎ－ブチルリチウムを添加してから４５分経過後に、１－（４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノフェニル）－１－フェニルエチレン１．５ｇを添加し、反応を行った。１－（４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノフェニル）－１－フェニルエチレンを添加してから６５分経過後に、反応

器内にスチレン５０ｇ及び１，３－ブタジエン１４５ｇを連続的に供給しながら、共重合反応を１３０分間行った。次いで、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン４．４６ｍｍｏｌを加えて、更に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Ｖ－１を得た。

[0079] [表1]

		実施例1A	実施例2A	実施例3A	実施例4A	実施例5A	実施例6A	実施例7A	実施例8A	実施例9A
変性共役ジエン系重合体の種類		A－1	B－1	C－1	D－1	E－1	F－1	G－1	H－1	I－1
重合処方	溶媒									
	:シクロヘキサン (g)	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500
	ビニル含量調整剤									
	:化合物V1 (mmol)	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
	重合モノマー									
	:スチレン (g)	125	125	125	125	125	125	110	125	125
	:p-メチルスチレン (g)	–	–	–	–	–	–	15	–	–
	:化合物M1 (g)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	:1，3－ブタジエン (g)	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	重合開始剤									
	:n-ブチルリチウム (mmol)	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20
	:N置換ピペラジン (mmol)	–	–	–	–	–	–	–	–	4.20
	:ピペリジン (mmol)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	末端変性剤									
	:アミノシランA (mmol)	4.46	4.46	4.46	4.46	4.46	–	4.46	4.46	4.46
	:エポキシアミンB (mmol)	–	–	–	–	–	4.46	–	–	–
	:四塩化ケイ素 (mmol)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	主鎖変性剤									
	:アミノシランA (mmol)	4.46	8.92	–	–	–	4.46	4.46	4.46	4.46
	:エポキシアミンB (mmol)	–	–	4.46	–	–	–	–	–	–
	:N-メチルピロリドン (mmol)	–	–	–	4.46	–	–	–	–	–
	:イソシアナートE1 (mmol)	–	–	–	–	4.46	–	–	–	–
	オニウム塩生成剤									
	:マレイン酸 (mmol)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	:四塩化ケイ素 (mmol)	–	–	–	–	–	–	–	4.52	–
生ゴム物性	結合スチレン量 [%]	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	ビニル含量 [%]	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	重量平均分子量 [万]	20	20	20	20	20	20	20	20	20
評価	0℃tan δ (INDEX)	123	124	110	112	110	108	120	121	130
	70℃tan δ (INDEX)	124	129	115	113	112	112	122	121	134

[0080]

[表2]

		実施例10A	実施例11A	実施例12A	実施例13A	実施例14A	比較例1A	比較例2A	比較例3A	比較例4A
変性共役ジエン系重合体の種類		J−1	K−1	L−1	M−1	N−1	P−1	Q−1	U−1	V−1
重合処方	溶媒									
	:シクロヘキサン (g)	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500
	ビニル含量調整剤									
	:化合物V1 (mmol)	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
	重合モノマー									
	:スチレン (g)	125	125	125	125	125	125	125	125	125
	:p-メチルスチレン (g)	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	:化合物M1 (g)	−	−	−	−	−	−	−	−	1.5
	:1，3−ブタジエン (g)	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	重合開始剤									
	:n-ブチルリチウム (mmol)	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20
	:N置換ピペラジン (mmol)	4.20	−	4.20	4.20	4.20	−	−	4.20	−
	:ピペリジン (mmol)	−	4.20	−	−	−	−	−	−	−
	末端変性剤									
	:アミノシランA (mmol)	4.46	4.46	2.66	4.46	4.46	4.46	−	−	4.46
	:エポキシアミンB (mmol)	−	−	−	−	−	−	4.46	−	−
	:四塩化ケイ素 (mmol)	−	−	0.45	−	−	−	−	0.45	−
	主鎖変性剤									
	:アミノシランA (mmol)	−	4.46	4.46	4.46	4.46	−	−	4.46	−
	:エポキシアミンB (mmol)	4.46	−	−	−	−	−	−	−	−
	:N-メチルピロリドン (mmol)	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	:イソシアナートE1 (mmol)	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	オニウム塩生成剤									
	:マレイン酸 (mmol)	−	−	−	9.03	−	−	−	−	−
	:四塩化ケイ素 (mmol)	−	−	−	−	4.52	−	−	−	−
生ゴム物性	結合スチレン量 [%]	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	ビニル含量 [%]	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	重量平均分子量 [万]	20	20	20	20	20	20	20	20	20
評価	0℃tan δ (INDEX)	128	120	115	132	131	100	105	102	105
	70℃tan δ (INDEX)	130	126	122	133	132	100	94	95	107

[0081] 表１及び表２中、化合物の略称は以下の通りである。

・化合物Ｍ１；１−（４−Ｎ，Ｎ−ジメチルアミノフェニル）−１−フェニルエチレン

・イソシアナートＥ１；トルエンジイソシアナート

[0082] ＜重合体組成物及び架橋重合体の製造、評価（１）＞

［実施例１Ａ−１］

上記変性共役ジエン系重合体Ａ−１を用いて、下記表３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Ａ−１、ポリブタジエンゴム、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。

[0083] [表3]

配合処方		質量部
変性共役ジエン系重合体		70
ポリブタジエンゴム	＊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

[0084] 表３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　ＢＲ０１、＊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。

[0085] ［タイヤ性能の評価］

上記で得られた重合体組成物及び架橋重合体について、以下に示す通り、タイヤ性能を表す特性評価を実施した。その評価結果を上記表１及び表２に示す。なお、評価結果は、使用した重合体に対応させて記載した。

（１）０℃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０．１％、角速度１００ラジアン毎秒、０℃の条件で測定した。比較例１Ａ－１を１００とした指数で示し、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ことを示す。

（２）７０℃ｔａｎδ

架橋重合体を測定用試料とし、ＡＲＥＳ－ＲＤＡ（ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍ

ｅｎｔｓ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。比較例１Ａ－１を１００とした指数で示し、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。

[0086] ［実施例２Ａ－１～１４Ａ－１、比較例１Ａ－１～４Ａ－１］

使用する変性共役ジエン系重合体を、重合体Ｂ－１～Ｎ－１、Ｐ－１、Ｑ－１、Ｕ－１、Ｖ－１のそれぞれに変更した以外は上記実施例１Ａ－１と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を製造するとともに、タイヤ性能の評価を行った。その結果を上記表１及び表２に示す。

[0087] 表１及び表２に示すように、実施例１Ａ～１４Ａの変性共役ジエン系重合体を用いた場合、比較例の重合体に比べていずれも低ヒステリシスロス特性が良好であり、特に実施例９Ａ，１０Ａ，１３Ａ，１４Ａの変性共役ジエン系重合体を用いた場合に優れていた。また、実施例１Ａ～１４Ａの変性共役ジエン系重合体は、比較例の重合体に比べてウェットスキッド抵抗性にも優れていた。

[0088] ＜変性共役ジエン系重合体の合成（２）＞

［実施例１５Ａ］

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３５００ｇ、２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパン（化合物Ｖ１）０．４７ｍｍｏｌ、１，３－ブタジエン５００ｇを仕込んだ。反応器の内容物の温度を４０℃に調整した後、ｎ－ブチルリチウム５．４６ｍｍｏｌ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９０℃に達した。重合転化率が９９％に達した時点で、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（アミノシランＡ）５．１３ｍｍｏｌを加えて１５分間反応を行った。

次いで、上記の重合体溶液に、ｎ－ブチルリチウム５．１３ｍｍｏｌ及びテトラメチルエチレンジアミン５．１３ｍｍｏｌを添加して、８０℃で１０分間、反応を行った。次いで、得られた重合体溶液に、主鎖変性剤として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５．１３ｍｍｏｌを加えて１５分間反応を行った後、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール２．０ｇを添加し、更に、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、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た。この一連の操作によって得られた重合体を変性共役ジエン系重合体Ｗ－１とした。変性共役ジエン系重合体Ｗ－１のムーニー粘度（ML1+4,100℃）は１０であった。

［比較例５Ａ］

末端変性剤の添加後に、ｎ－ブチルリチウム、テトラメチルエチレンジアミン及び主鎖変性剤を添加せず、スチームストリッピングの処理を行った以外は、実施例１５Ａと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｘ－１を合成した。変性共役ジエン系重合体Ｘ－１のムーニー粘度（ML1+4,100℃）は１０であった。

[0089] ＜重合体組成物及び架橋重合体の製造、評価（２）＞

［実施例１５Ａ－１、比較例５Ａ－１］

使用する変性共役ジエン系重合体を、重合体Ｗ－１、Ｘ－１のそれぞれに変更した以外は上記実施例１Ａ－１と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を製造するとともに、タイヤ性能の評価を行った。その結果を下記表４に示す。なお、７０℃ｔａｎδ及び１０℃ｔａｎδの測定結果は比較例５Ａ－１を１００とした指数で示した。

[0090]

[表4]

		実施例15A	比較例5A
変性共役ジエン系重合体の種類		W－1	X－1
重合処方	溶媒 :シクロヘキサン (g)	3500	3500
	ビニル含量調整剤 :化合物V1 (mmol)	0.47	0.47
	重合モノマー :スチレン (g)	－	－
	:1，3－ブタジエン (g)	500	500
	重合開始剤 :n-ブチルリチウム (mmol)	5.46	5.46
	末端変性剤 :アミノシランA (mmol)	5.13	5.13
	主鎖変性剤 :アミノシランA (mmol)	5.13	－
生ゴム物性	結合スチレン量 [%]	0	0
	ビニル含量 [%]	30	30
	重量平均分子量 [万]	20	20
評価	0℃tan δ (INDEX)	105	100
	70℃tan δ (INDEX)	115	100

[0091] 表４に示すように、実施例１５Ａの変性共役ジエン系を用いた場合、比較例５Ａの重合体に比べて低ヒステリシスロス特性及びウェットスキッド抵抗性が良好であった。

[0092] ≪第２実施形態≫

［１］変性共役ジエン系重合体及びその製造方法

本発明の第２実施形態における変性共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物に基づく構成単位を有する重合体の一末端又は両末端において、シリカと相互作用する官能基を有するとともに、該重合体の側鎖部において、窒素原子、酸素原子、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を繰り返し単位（ｐ）中に含む重合体構造を有する。このような変性共役ジエン系重合体は、上記第１実施形態における主鎖変性工程において、特定化合物として、窒素原子、酸素原子、リン原子及び硫黄原子よりなる群から選択される少なくとも一種を繰り返し単位（ｐ）中に含む重合体（Ｐ）を使用することにより得ることができる。具体的な態様としては、下記（１）又は（２）；

（１）アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の存在下で、共役

ジエン化合物を重合して又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して、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、上記共役ジエン系重合体の活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（Ａ１）とを反応させる末端変性工程と、上記共役ジエン系重合体の末端とは異なる部分の不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかと、窒素原子、酸素原子、リン原子及び硫黄原子よりなる群から選択される少なくとも一種を繰り返し単位（ｐ）中に含む重合体（Ｐ）と、を反応させる主鎖変性工程と、を含む態様。

（２）アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物（但し、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物として金属アミド化合物を含む。）の存在下で、共役ジエン化合物を重合して又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して、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、上記共役ジエン系重合体の末端とは異なる部分の不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかと、窒素原子、酸素原子、リン原子及び硫黄原子よりなる群から選択される少なくとも一種を繰り返し単位（ｐ）中に含む重合体（Ｐ）と、を反応させる主鎖変性工程と、を含む態様。

などが挙げられる。なお、上記（１）の態様によれば、共役ジエン系重合体の少なくとも終了末端と重合体の側鎖部分とに、シリカと相互作用する官能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（２）の態様によれば、共役ジエン系重合体の開始末端及び重合体の側鎖部分に、シリカと相互作用する官能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。以下、各工程について詳しく説明する。なお、以下の説明では、上述した第１実施形態と同一である部分については上記第１実施形態の説明を適用する。

[0093] ＜重合工程＞

本発明における重合工程は、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の存在下で、共役ジエン化合物を重合して又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る

工程である。当該重合に用いるモノマー、重合開始剤、有機溶媒、反応条件については上記第１実施形態の説明を適用することができる。

[0094] ＜末端変性工程＞

本発明における末端変性工程は、上記共役ジエン系重合体の活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（Ａ１）とを反応させる工程である。当該末端変性工程に用いる化合物（Ａ１）や反応条件については上記第１実施形態と同一であり、上記第１実施形態の説明を適用することができる。

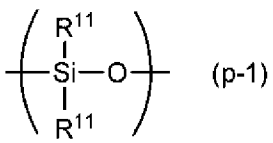
[0095] ＜主鎖変性工程＞

本発明における主鎖変性工程は、上記重合工程により得られる共役ジエン系重合体の末端とは異なる部分の不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかと、シリカとの親和性が良好な特定の重合体（Ｐ）とを反応させる工程である。この工程により、シリカとの親和性が良好なグラフト鎖を有する変性共役ジエン系重合体を得ることができる。

[0096] ［重合体（Ｐ）］

主鎖変性工程による変性反応（以下、「主鎖変性反応」ともいう。）に用いる重合体（Ｐ）は、窒素原子、酸素原子、リン原子及び硫黄原子よりなる群から選択される少なくとも一種を有する繰り返し単位（ｐ）を含む。このような繰り返し単位（ｐ）を有する重合体（Ｐ）としては、シリカに対する親和性に優れている観点から、ポリシロキサン構造、ポリエーテル構造及びポリイミン構造からなる群より選択される少なくとも一種を有するものであることが好ましい。ここで、重合体（Ｐ）がポリシロキサン構造を有する場合、繰り返し単位（ｐ）は、例えば下記式（ｐ－１）で表される構造であることが好ましい。

[化4]



(p-1)

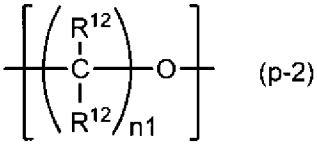
（式（ｐ－１）中、Ｒ^{11}は、水素原子、炭素数１～１０のヒドロカルビル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、アミノ基、水酸基又はエステル基であり、当該炭素数１～１０のヒドロカルビル基は、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、水酸基及びメルカプト基からなる群より選択される少なくとも一種の置換基を有していてもよく、炭素－炭素結合間に「－Ｏ－」又は「－ＣＯＯ－」を含んでいてもよい。但し、Ｒ^{11}は、繰り返し単位内で同じでも異なっていてもよく、繰り返し単位間で同じでも異なっていてもよい。）

[0097] 上記式（ｐ－１）について、Ｒ^{11}における炭素数１～１０のヒドロカルビル基としては、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、β－メチルフェネチル基等のアラルキル基などが挙げられる。また、Ｒ^{11}は、上記のヒドロカルビル基において、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、メルカプト基などの置換基を有するものであってもよい。

Ｒ^{11}における炭素数１～１０のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。エステル基としては、「＊－ＯＣＯＲ^{a}」（但し、Ｒ^{a}は、炭素数１～１０のヒドロカルビル基であり、「＊」はケイ素原子との結合手を示す。）で表される基等が挙げられる。

[0098] 重合体（Ｐ）がポリエーテル構造を有する場合の繰り返し単位（ｐ）としては、例えば下記式（ｐ－２）で表される構造であることが好ましい。

[化5]



(p-2)

（式（ｐ－２）中、Ｒ^{12}は、水素原子、炭素数１～１０のヒドロカルビル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、アミノ基、水酸基又はエステル基であり、当該炭素数１～１０のヒドロカルビル基は、エポキシ基、アミノ基、カル

ボキシル基、水酸基及びメルカプト基からなる群より選択される少なくとも一種の置換基を有していてもよく、炭素－炭素結合間に「－Ｏ－」又は「－ＣＯＯ－」を含んでいてもよい。ｎ１は、１～１０の整数である。但し、R^{12}は、繰り返し単位内で同じでも異なっていてもよく、繰り返し単位間で同じでも異なっていてもよい。ｎ１は繰り返し単位間で同じでも異なっていてもよい。）

[0099] 上記式（ｐ－２）において、R^{12}における炭素数１～１０のヒドロカルビル基及び炭素数１～１０のアルコキシ基としては、上記R^{11}における各基の説明を適用することができる。また、R^{12}におけるエステル基としては、「＊－ＯＣＯR^{b}」（但し、R^{b}は、炭素数１～１０のヒドロカルビル基であり、「＊」は炭素原子との結合手を示す。）で表される基等が挙げられる。

また、重合体（Ｐ）がポリイミン構造を有する場合の繰り返し単位（ｐ）としては、例えば－[（CH_2）$_m$－ＮＨ]－（但し、ｍは２～４の整数）等が挙げられる。好ましくは、－[（CH_2）$_2$－ＮＨ]－である。

重合体（Ｐ）としては、重合体組成物の加工性、自動車用タイヤに適用した場合の低ヒステリシスロス特性及び耐摩耗性の全てをバランスよく改善できる点において、これらの中でも、上記式（ｐ－１）で表される繰り返し単位を含むものであることが好ましい。

[0100] 重合体（Ｐ）における繰り返し単位（ｐ）の重合度は、５～２００であることが好ましい。当該重合度が５以上であることにより、重合体組成物中におけるシリカの分散性がより良好になる傾向にあり、２００以下であることにより、共役ジエン系重合体の主鎖部分との相容性を適度に保つことができる傾向にある。より好ましくは、重合度が５～１００であり、更に好ましくは、５～５０である。

共役ジエン系重合体との反応に供する重合体（Ｐ）としては、共役ジエン系重合体の末端とは異なる部分の不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかを利用して形成した活性部位と反応し得る官能基を有するものを用いることができる。当該官能基としては、例えばエポキシ基、アルコキシ

シリル基、（メタ）アクリロイル基、アミノ基、水酸基、酸無水物基、チオール基等を挙げることができる。

[0101] 上記重合体（Ｐ）は、有機化学の定法を適宜組み合わせて合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。市販品の具体例としては、ポリシロキサン構造を有する化合物として、例えばＫＦ－８０１０、Ｘ－２２－１６１Ａ、Ｘ－２２－１６１Ｂ、ＫＦ－８０１２、ＫＦ－１０５、Ｘ－２２－１６３Ａ、Ｘ－２２－１６３Ｂ、Ｘ－２２－１６３Ｃ、Ｘ－２２－１６９ＡＳ、Ｘ－２２－１６９Ｂ、Ｘ－２２－１６０ＡＳ、ＫＦ－６００１、ＫＦ－６００２、ＫＦ－６００３、Ｘ－２２－１８２１、Ｘ－２２－１６４Ａ、Ｘ－２２－１６４Ｂ、Ｘ－２２－１６４Ｃ、Ｘ－２２－１６２Ｃ、Ｘ－２２－２２９０ＡＳ、Ｘ－２２－１６７Ｂ、Ｘ－２２－１６７Ｃ、Ｘ－２２－４２７２、Ｘ－２２－４９５２、Ｘ－２２－６２６６、Ｘ－２２－３９３９Ａ、Ｘ－２２－１６６０Ｂ－３、Ｘ－２２－９４１２、ＫＦ－１００２、Ｘ－２２－４７４１、Ｘ－２２－２０００、Ｘ－２２－３０００Ｔ、Ｘ－２２－１６０２、Ｘ－２２－１７３ＢＸ、Ｘ－２２－１７３ＤＸ、Ｘ－２２－１７０ＢＸ、Ｘ－２２－１７０ＤＸ、Ｘ－２２－１７６ＤＸ、Ｘ－２２－１７６ＧＸ－Ａ、Ｘ－２２－１７４ＤＸ、Ｘ－２２－２４２６、Ｘ－２２－２４７５、Ｘ－２１－５８４１、Ｘ－２２－３７１０、ＫＦ－８５７、Ｘ－２２－９００２、ＫＦ－８６５、ＫＦ－３９３、Ｘ－２２－３９３９Ａ、Ｘ－２２－４７４１、Ｘ－２２－４０１５、ＫＦ－２００１、Ｘ－２２－３７０１Ｅ（以上、信越化学工業社製）等を；

ポリエーテル構造を有する化合物として、例えばエピオールＥ－４００、同Ｅ－１０００（以上、日油社製）、ＳＲ－８ＥＧ、ＳＲ－ＴＰＧ、ＳＲ－４ＰＧ（以上、阪本薬品工業社製）等を；

ポリイミン構造を有する化合物として、例えばエポミンＳＰ－００３、同ＳＰ－００６、同ＳＰ－０１２、同ＳＰ－０１８（以上、日本触媒社製）、Ｌｕｐａｓｏｌシリーズ（ＢＡＳＦ社製）等を；挙げることができる。なお、重合体（Ｐ）は、上記のものを１種単独で又は２種以上を組み合わせて使

用することができる。また、特定化合物として上記化合物（Ａ１）と上記重合体（Ｐ）とを併用してもよい。

[0102] 共役ジエン系重合体の側鎖部に上記重合体（Ｐ）を結合させる方法は特に限定せず、有機化学の定法を適宜組み合わせることにより行うことができる。具体的な方法としては、上記第１実施形態で例示した方法と同じ方法（ヒドロメタル化、リチオ化）などを挙げることができる。また、ヒドロメタル化及びリチオ化の詳細な説明（ヒドロメタル化剤及びリチオ化剤の種類及び使用量、反応条件など）、ヒドロメタル化又はリチオ化後の共役ジエン系重合体と特定化合物としての重合体（Ｐ）との反応条件については、上記第１実施形態の説明を適用することができる。

上記ヒドロメタル化反応による場合において、重合体（Ｐ）の使用割合は、ヒドロメタル化剤１モル当量に対して、０．１～１０モル当量となる割合が好ましく、０．１～５モル当量となる割合がより好ましい。

また、上記リチオ化反応による場合において、重合体（Ｐ）の使用割合は、リチオ化剤１モル当量に対して、０．１～１０モル当量となる割合が好ましく、０．１～５モル当量となる割合がより好ましい。

[0103] なお、共役ジエン系重合体の末端とは異なる部分と重合体（Ｐ）との反応により重合体（Ｐ）に由来する構造を共役ジエン系重合体の主鎖又は側鎖に導入する方法は上記に限定しない。例えば、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル発生剤を用い、共役ジエン系重合体における共役ジエン化合物に基づく構造単位中の不飽和二重結合と重合体（Ｐ）とを反応させる方法を用いることができる。あるいは、共役ジエン系重合体の主鎖又は側鎖における不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかに活性部位を形成した後、その形成した活性部位と、該活性部位と反応し得る第１の官能基及び重合体（Ｐ）が有する官能基と反応し得る第２の官能基を有する多官能性化合物と、を反応させ、次いで、当該多官能性化合物の上記第２の官能基部分と重合体（Ｐ）の官能基部分とを反応させる方法等を用いることもできる。

[0104] ＜その他の工程＞

本発明の第２実施形態の製造方法は、上記第１実施形態と同じく、末端変性後の変性共役ジエン系重合体とオニウム塩生成剤とを混合する工程を含んでいてもよい。当該工程の詳細については、上記第１実施形態の説明を適用することができる。

[0105] ［２］重合体組成物

本発明の重合体組成物は、重合体成分として、本発明の第２実施形態の製造方法により得られる変性共役ジエン系重合体を含む。

本重合体組成物中の重合体成分、重合体成分以外のその他の成分（補強剤、シランカップリング剤、相溶化剤、加硫剤等）については上記第１実施形態の説明を適用することができる。

[0106] 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 2

[0107] 以下、本発明の第２実施形態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、実施例及び比較例中の「部」及び「％」は、特に断らない限り質量基準である。また、変性共役ジエン系重合体の各種物性値の測定方法は上記第１実施形態と同じである。

[0108] ［実施例１Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ａ－２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（重合開始から２２分経過後）で、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、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４．４６ｍｍｏｌを加えて１５分間反応を行った。

次いで、得られた重合体溶液に、チタノセンクロライド２．２ｍｍｏｌ及びジイソブチルアルミニウムハイドライド４．４６ｍｍｏｌを添加して８０℃で１０分間反応を行った後、主鎖変性剤として商品名「Ｘ－２２－２０００」（信越化学工業社製）を５．５０ｇ加えて３０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、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Ａ－２を得た。

[0109] ［実施例２Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｂ－２の合成＞

使用するチタノセンクロライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド及び「Ｘ－２２－２０００」の量を下記表５のとおり変更した以外は、実施例１Ｂと同様の方法により変性共役ジエン系重合体Ｂ－２を得た。

[0110] ［実施例３Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｃ－２の合成＞

反応に使用するモノマーとして、スチレン１２５ｇ及び１，３－ブタジエン３６５ｇと共にｐ－メチルスチレン８．９２ｍｍｏｌを仕込んだ点以外は

、実施例１Ｂと同様にして重合を行った。

重合転化率が９９％に達した時点（重合開始から２２分経過後）で、１，３－ブタジエン１０ｇを２分間かけて追加し、さらに３分間重合させた後、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン４．４６ｍｍｏｌを加えて１５分間反応を行った。

次いで、上記の重合体溶液に、ｓ－ブチルリチウム８．９２ｍｍｏｌ及びテトラメチルエチレンジアミン８．９２ｍｍｏｌを添加して８０℃で１５分間反応を行った後、主鎖変性剤として「Ｘ－２２－２０００」を１１．０ｇ加えて３０分間反応を行い、変性共役ジエン系重合体を含む重合体溶液を得た。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、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Ｃ－２を得た。

[0111] ［実施例４Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｄ－２の合成＞

上記実施例１Ｂにおいて、チタノセンクロライド及びジイソブチルアルミニウムハイドライドの代わりにアゾビスイソブチロニトリル０．８９ｍｍｏｌを添加した点、及び主鎖変性剤として「Ｘ－２２－２０００」の代わりに商品名「Ｘ－２２－１６４Ａ」（信越化学工業社製）１５．３ｇを添加した点以外は、実施例１Ｂと同様の方法により変性共役ジエン系重合体Ｄ－２を得た。

[0112] ［実施例５Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｅ－２の合成＞

重合開始剤と共にＮ－（ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル）ピペラジン４．２０ｍｍｏｌを添加した以外は、実施例２Ｂと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｅ－２を得た。

［実施例６Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｆ－２の合成＞

主鎖変性剤として「Ｘ－２２－２０００」の代わりに、商品名「エピオールＥ－１０００」（日油社製）１０．３ｇを添加した以外は、実施例２Ｂと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｆ－２を得た。

［実施例７Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｇ－２の合成＞

主鎖変性剤として「Ｘ－２２－２０００」の代わりに、「エピオールＥ－１０００」１０．３ｇを添加した以外は、実施例３Ｂと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｇ－２を得た。

［実施例８Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｈ－２の合成＞

チタノセンクロライド４．４ｍｍｏｌ及びジイソブチルアルミニウムハイドライド８．９２ｍｍｏｌを添加して８０℃で１０分間反応を行った後に、主鎖変性剤として「Ｘ－２２－２０００」を添加する代わりに、ヘキサメチレンジイソシアネート８．９２ｍｍｏｌを添加して８０℃で１５分間反応させ、その後、主鎖変性剤として商品名「エポミンＳＰ－０１２」（日本触媒社製）１０．８ｇを加えて１５分間反応を行った以外は、実施例２Ｂと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｈ－２を得た。

[0113] ［実施例９Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｉ－２の合成＞

主鎖変性剤として「エポミンＳＰ－０１２」の代わりに、「Ｘ－２２－１６１Ａ」を１４．３ｇ添加した以外は、実施例８Ｂと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｉ－２を得た。

［実施例１０Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｊ－２の合成＞

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の代わりに、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４．４６ｍｍｏｌを加えて１５分間反応

を行った以外は、実施例２Ｂと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｊ－２を得た。

［実施例１１Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｋ－２の合成＞

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の代わりに、３－（ジメチルアミノ）プロピルトリエトキシシラン４．４６ｍｍｏｌを加えて１５分間反応を行った以外は、実施例２Ｂと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｋ－２を得た。

[0114] ［比較例１Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｌ－２の合成＞

Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシランを加えた後に、チタノセンクロライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド及び主鎖変性剤を添加せず、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾールを添加した以外は、実施例１Ｂと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｌ－２を得た。

［比較例２Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｍ－２の合成＞

重合開始剤と共にＮ－（ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル）ピペラジン４．２０ｍｍｏｌを添加した以外は、比較例１Ｂと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｍ－２を得た。

［比較例３Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｎ－２の合成＞

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の代わりに、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４．４６ｍｍｏｌを加えて１５分間反応を行った以外は、比較例１Ｂと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｎ－２を得た。

［比較例４Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｏ－２の合成＞

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の代わりに、３－（ジメチルアミノ）プロピルトリエトキシシラン４．４６ｍｍｏｌを加えて１５分間反応を行った以外は、比較例１Ｂと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｏ－２を得た。

［比較例５Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｐ－２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、シクロヘキサン２，５００ｇ、２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパン２．４５ｍｍｏｌ、スチレン５０ｇ、１，３－ブタジエン１５０ｇを仕込み、ｎ－ブチルリチウム５．２０ｍｍｏｌを添加して、重合を開始した。重合反応器内温度を６５℃とし、スチレン２５ｇ及び１，３－ブタジエン７５ｇを４５分間かけて追加しながら反応させた。ｎ－ブチルリチウムを添加してから４５分経過後に、１－（４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノフェニル）－１－フェニルエチレン４．４６ｍｍｏｌを添加し、反応を行った。１－（４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノフェニル）－１－フェニルエチレンを添加してから６５分経過後に、反応器内にスチレン５０ｇ及び１，３－ブタジエン１５０ｇを連続的に供給しながら、共重合反応を１３０分間行った。次いで、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン４．４６ｍｍｏｌを加えて、更に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Ｐ－２を得た。

[0115] 上記の重合処方を、得られた変性共役ジエン系重合体の各種物性値の測定結果とともに下記表５及び表６に示す。

[0116]

[表5]

			実施例1B	実施例2B	実施例3B	実施例4B	実施例5B	実施例6B	実施例7B	実施例8B
変性共役ジエン系重合体の種類			重合体A−2	重合体B−2	重合体C−2	重合体D−2	重合体E−2	重合体F−2	重合体G−2	重合体H−2
重合処方	溶媒									
	:シクロヘキサン	(g)	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500
	ビニル含量調整剤									
	:化合物V1	(mmol)	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
	重合モノマー									
	:スチレン	(g)	125	125	125	125	125	125	125	125
	:1, 3−ブタジエン	(g)	365	365	365	365	365	365	365	365
	:追添ブタジエン	(g)	10	10	10	10	10	10	10	10
	:追添スチレン	(g)	−	−	−	−	−	−	−	−
	:p-メチルスチレン	(mmol)	−	−	8.92	−	−	−	8.92	−
	:化合物M1	(mmol)	−	−	−	−	−	−	−	−
	重合開始剤									
	:n-ブチルリチウム	(mmol)	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20
	:N置換ピペラジン	(mmol)	−	−	−	−	4.20	−	−	−
	末端変性剤									
	:化合物(B2-1)	(mmol)	4.46	4.46	4.46	4.46	4.46	4.46	4.46	4.46
	:化合物(B2-2)	(mmol)	−	−	−	−	−	−	−	−
	:化合物(B2-3)	(mmol)	−	−	−	−	−	−	−	−
	反応開始剤									
	:チタノセンクロライド	(mmol)	2.20	4.40	−	−	4.40	4.40	−	4.40
	:化合物C1	(mmol)	4.46	8.92	−	−	8.92	8.92	−	8.92
	:s−ブチルリチウム	(mmol)	−	−	8.92	−	−	−	8.92	−
	:化合物C2	(mmol)	−	−	8.92	−	−	−	8.92	−
	:化合物C3	(mmol)	−	−	−	0.89	−	−	−	−
	主鎖変性剤									
	:X−22−2000	(g)	5.50	11.0	11.0	−	11.0	−	−	−
	:X−22−164A	(g)	−	−	−	15.3	−	−	−	−
	:エピオールE−1000	(g)	−	−	−	−	−	10.3	10.3	−
	:イソシアネートE2	(mmol)	−	−	−	−	−	−	−	8.92
	:エポミンSP−012	(g)	−	−	−	−	−	−	−	10.8
	:X−22−161A	(g)	−	−	−	−	−	−	−	−
分析値	結合スチレン量	[%]	25	25	25	25	25	25	25	25
	ビニル含量	[%]	55	55	55	55	56	55	55	55
	重量平均分子量(変性前)	[万]	21	20	20	21	21	20	21	20

[0117]

[表6]

			実施例 9B	実施例 10B	実施例 11B	比較例 1B	比較例 2B	比較例 3B	比較例 4B	比較例 5B
変性共役ジエン系重合体の種類			重合体 I−2	重合体 J−2	重合体 K−2	重合体 L−2	重合体 M−2	重合体 N−2	重合体 O−2	重合体 P−2
重合処方	溶媒									
	:シクロヘキサン	(g)	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500
	ビニル含量調整剤									
	:化合物V1	(mmol)	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
	重合モノマー									
	:スチレン	(g)	125	125	125	125	125	125	125	50
	:1, 3−ブタジエン	(g)	365	365	365	365	365	365	365	150
	:追添ブタジエン	(g)	10	10	10	10	10	10	10	225
	:追添スチレン	(g)	−	−	−	−	−	−	−	75
	:p-メチルスチレン	(mmol)	−	−	−	−	−	−	−	−
	:化合物M1	(mmol)	−	−	−	−	−	−	−	4.46
	重合開始剤									
	:n−ブチルリチウム	(mmol)	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20
	:N置換ピペラジン	(mmol)	−	−	−	−	4.20	−	−	−
	末端変性剤									
	:化合物(B2-1)	(mmol)	4.46	−	−	4.46	4.46	−	−	4.46
	:化合物(B2-2)	(mmol)	−	4.46	−	−	−	4.46	−	−
	:化合物(B2-3)	(mmol)	−	−	4.46	−	−	−	4.46	−
	反応開始剤									
	:チタノセンクロライド	(mmol)	4.40	4.40	4.40	−	−	−	−	−
	:化合物C1	(mmol)	8.92	8.92	8.92	−	−	−	−	−
	:s−ブチルリチウム	(mmol)	−	−	−	−	−	−	−	−
	:化合物C2	(mmol)	−	−	−	−	−	−	−	−
	:化合物C3	(mmol)	−	−	−	−	−	−	−	−
	主鎖変性剤									
	:X−22−2000	(g)	−	11.0	11.0	−	−	−	−	−
	:X−22−164A	(g)	−	−	−	−	−	−	−	−
	:エピオールE−1000	(g)	−	−	−	−	−	−	−	−
	:イソシアネートE2	(mmol)	8.92	−	−	−	−	−	−	−
	:エポミンSP−012	(g)	−	−	−	−	−	−	−	−
	:X−22−161A	(g)	14.3	−	−	−	−	−	−	−
分析値	結合スチレン量	[%]	25	25	25	25	25	25	25	25
	ビニル含量	[%]	55	54	56	55	56	54	56	53
	重量平均分子量(変性前)	[万]	21	20	20	20	21	21	20	22

[0118] 表５及び表６中、化合物の略称は以下の通りである。

化合物Ｖ１；２，２−ジ（２−テトラヒドロフリル）プロパン

化合物Ｍ１；１−（４−Ｎ，Ｎ−ジメチルアミノフェニル）−１−フェニルエチレン

Ｎ置換ピペラジン；Ｎ−（ｔｅｒｔ−ブチルジメチルシリル）ピペラジン

化合物（Ｂ２−１）；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

化合物（Ｂ２−２）；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

化合物（Ｂ２−３）；３−（ジメチルアミノ）プロピルトリエトキシシラン

化合物Ｃ１；ジイソブチルアルミニウムハイドライド

化合物Ｃ２；テトラメチルエチレンジアミン

化合物Ｃ３；アゾビスイソブチロニトリル

イソシアネートＥ２；ヘキサメチレンジイソシアネート

[0119] ＜重合体組成物及び架橋重合体の製造＞

［実施例１Ｂ－１］

上記変性共役ジエン系重合体Ａ－２を用いて、下記表７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Ａ－２、ポリブタジエンゴム、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。

［実施例２Ｂ－１～１１Ｂ－１］

使用する変性共役ジエン系重合体の種類を下記表７及び表８のとおり変更した以外は、上記実施例１Ｂ－１と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を得た。

［比較例１Ｂ－１～１０Ｂ－１］

使用する変性共役ジエン系重合体の種類及び量を下記表７及び表８のとおり変更するとともに、下記表７及び表８に示す種類及び量の添加剤を配合した以外は、上記実施例１Ｂ－１と同様にして重合体組成物及び架橋重合体を得た。なお、重合体組成物は、変性共役ジエン系重合体とポリブタジエンゴムと添加剤との合計が１００質量部になるように調整した。

[0120]

[表7]

配合処方			比較例1B-1	実施例1B-1	比較例2B-1	実施例2B-1	実施例3B-1	実施例4B-1	比較例3B-1	実施例5B-1	比較例4B-1	実施例6B-1	実施例7B-1	比較例5B-1
変性共役ジエン系重合体		種類	重合体L-2	重合体A-2	重合体L-2	重合体B-2	重合体C-2	重合体D-2	重合体L-2	重合体E-2	重合体M-2	重合体F-2	重合体G-2	重合体L-2
		(PHR)	70	70	66.15	70	70	70	62.3	70	62.3	70	70	62.79
ポリブタジエンゴム	*1	(PHR)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
伸展油	*2	(PHR)	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
シリカ	*3	(PHR)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
カーボンブラック	*4	(PHR)	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
シランカップリング剤	*5	(PHR)	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
ステアリン酸		(PHR)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	*6	(PHR)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化亜鉛		(PHR)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
加硫促進剤D	*7	(PHR)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤CZ	*8	(PHR)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
硫黄		(PHR)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
添加剤	X-22-2000	(PHR)	-	-	3.85	-	-	-	7.70	-	7.70	-	-	-
	X-22-164A	(PHR)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	エピオールE-1000	(PHR)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.21
	エポミンSP-012	(PHR)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	X-22-161A	(PHR)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
配合物性														
Comp'dMV(INDEX)			100	110	110	120	120	120	120	105	105	120	120	120
70℃tan δ(INDEX)			100	113	110	120	120	120	117	129	122	124	124	120
DIN摩耗(INDEX)			100	105	93	102	102	102	85	108	92	100	100	82

[0121] [表8]

配合処方			実施例8B-1	比較例6B-1	実施例9B-1	比較例7B-1	実施例10B-1	比較例8B-1	実施例11B-1	比較例9B-1	比較例10B-1
変性共役ジエン系重合体		種類	重合体H-2	重合体L-2	重合体I-2	重合体L-2	重合体J-2	重合体N-2	重合体K-2	重合体O-2	重合体P-2
		(PHR)	70	62.44	70	60	70	62.3	70	62.3	70
ポリブタジエンゴム	*1	(PHR)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
伸展油	*2	(PHR)	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
シリカ	*3	(PHR)	70	70	70	70	70	70	70	70	70
カーボンブラック	*4	(PHR)	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
シランカップリング剤	*5	(PHR)	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
ステアリン酸		(PHR)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	*6	(PHR)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化亜鉛		(PHR)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
加硫促進剤D	*7	(PHR)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤CZ	*8	(PHR)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
硫黄		(PHR)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
添加剤	X-22-2000	(PHR)	-	-	-	-	-	7.70	-	7.70	-
	X-22-164A	(PHR)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	エピオールE-1000	(PHR)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	エポミンSP-012	(PHR)	-	7.56	-	-	-	-	-	-	-
	X-22-161A	(PHR)	-	-	-	10.0	-	-	-	-	-
Comp'dMV(INDEX)			115	115	120	120	120	120	120	120	85
70℃tan δ(INDEX)			117	113	122	118	118	115	117	114	116
DIN摩耗(INDEX)			110	92	104	87	99	83	97	82	105

[0122] 表７及び表８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　ＢＲ０１、＊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。

[0123] ［タイヤ性能の評価］

上記実施例１Ｂ－１～１１Ｂ－１及び比較例１Ｂ－１～１０Ｂ－１のそれぞれの重合体組成物及び架橋重合体について、以下に示す通り、タイヤ性能を表す特性評価を実施した。その評価結果を上記表７及び表８に示す。

（１）ムーニー粘度（Ｃｏｍｐ’ｄＭＶ）

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。比較例１Ｂ－１を１００とした指数で示し、数値が大きいほど加工性が良好であることを示す。

（２）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。比較例１Ｂ－１を１００とした指数で示し、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。

（３）耐摩耗性

架橋重合体を測定用試料とし、ＤＩＮ摩耗試験機（東洋精機社製）を使用して、ＪＩＳ　Ｋ　６２６４－２に準拠し、荷重１０Ｎで２５℃にてＤＩＮ摩耗の測定を行った。測定結果は、比較例１Ｂ－１を１００とした指数で示し、数値が大きいほど耐摩耗性が良好であることを示す。

[0124] 表７及び表８に示すように、実施例１Ｂ－１～５Ｂ－１，８Ｂ－１，９Ｂ－１では、比較例１Ｂ－１に比べて、加工性、低ヒステリシスロス特性及び耐摩耗性がいずれも良好であった。また、実施例６Ｂ－１，７Ｂ－１，１０Ｂ－１，１１Ｂ－１では、耐摩耗性については比較例１Ｂ－１と殆ど相違が見られなかったが、加工性及び低ヒステリシスロス特性において比較例１Ｂ－１よりも優れていた。これらの結果から、実施例のものは、加工性、低ヒステリシスロス特性及び耐摩耗性の各種特性のバランスが良好であることが

分かった。一方、比較例２Ｂ－１～１０Ｂ－１では、加工性、低ヒステリシスロス特性及び耐摩耗性の少なくともいずれかが実施例に比べて劣っていた。

[0125] ［実施例１２Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｑ－２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３，５００ｇ、ビニル含量調整剤として２，２－ジ（２－テトラヒドロフリル）プロパン（化合物Ｖ１）２．４５ｍｍｏｌ、モノマーとして１，３－ブタジエン５００ｇを仕込んだ。反応器の内容物の温度を４０℃に調整した後、重合開始剤としてｎ－ブチルリチウム５．４６ｍｍｏｌ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９０℃に達した。重合転化率が９９％に達した時点で、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（アミノシランＡ）５．１３ｍｍｏｌを加えて１５分間反応を行った。

次いで、得られた重合体溶液に、チタノセンクロライド２．２０ｍｍｏｌ及びジイソブチルアルミニウムハイドライド（化合物Ｃ１）４．４６ｍｍｏｌを添加して８０℃で１０分間反応を行った後、主鎖変性剤として商品名「Ｘ－２２－２０００」（信越化学工業社製）を５．５０ｇ加えて３０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、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Ｑ－２を得た。

[0126] ［比較例６Ｂ］

＜変性共役ジエン系重合体Ｒ－２の合成＞

Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシランを加えた後に、チタノセンクロライド、ジイソブチルアルミニウムハイド

ライド及び主鎖変性剤を添加せず、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾールを添加した以外は、実施例１２Ｂと同様にして変性共役ジエン系重合体Ｒ－２を得た。

[0127] ＜重合体組成物及び架橋重合体の製造、評価＞

［実施例１２Ｂ－１、比較例６Ｂ－１］

使用する変性共役ジエン系重合体を、重合体Ｑ－２、Ｒ－２のそれぞれに変更した以外は上記実施例１Ｂ－１と同じ配合処方で重合体組成物を調製するとともに架橋重合体を製造した。また、得られた重合体組成物及び架橋重合体を用いてタイヤ性能の評価を行った。その結果を下記表９に示す。なお、ムーニー粘度、７０℃ｔａｎδ及びＤＩＮ摩耗の測定結果は比較例６Ｂ－１を１００とした指数で示した。また、重合体Ｑ－２、Ｒ－２の重合処方を下記表９に併せて示した。

[0128] [表9]

		実施例 12B	比較例 6B
変性共役ジエン系重合体の種類		重合体 Q－2	重合体 R－2
重合処方	溶媒 :シクロヘキサン (g)	3500	3500
	ビニル含量調整剤 :化合物V1 (mmol)	0.47	0.47
	重合モノマー :スチレン (g)	-	-
	:1，3－ブタジエン (g)	500	500
	重合開始剤 :n-ブチルリチウム (mmol)	5.20	5.20
	末端変性剤 :化合物(B2-1) (mmol)	4.46	4.46
	反応開始剤 :チタノセンクロライド (mmol)	2.20	-
	:化合物C1 (mmol)	4.46	-
	主鎖変性剤 :X－22－2000 (g)	5.50	-
分析値	結合スチレン量 [%]	-	-
	ビニル含量 [%]	30	30
	重量平均分子量(変性前) [万]	20	20
配合物性	Comp'dMV(INDEX)	110	100
	70°Ctan δ (INDEX)	116	100
	DIN摩耗(INDEX)	105	100

[0129] 表９に示すように、実施例１２Ｂ－１では、比較例６Ｂ－１に比べて、加

工性、低ヒステリシスロス特性及び耐摩耗性がいずれも良好であった。

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の存在下で、共役ジエン化合物を重合して又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して得られる共役ジエン系重合体の変性体である変性共役ジエン系重合体の製造方法であって、

前記共役ジエン系重合体の少なくとも一方の末端にシリカと相互作用する官能基を有する末端変性重合体における、末端とは異なる部分の不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する特定化合物と、を反応させる主鎖変性工程を含む、変性共役ジエン系重合体の製造方法。

［請求項2］ 前記特定化合物は、

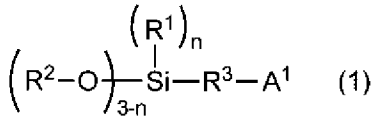
（I）下記式（１）で表される化合物（ａ－１）、

（II）分子中に、環状エーテル基及び（チオ）カルボニル基からなる群より選択される少なくとも一種の官能基（ｘ１）と、窒素原子、リン原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有しかつ活性水素を有していない、前記官能基（ｘ１）とは異なる基（ｘ２）と、を有する化合物（ａ－２）、及び、

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

からなる群より選択される少なくとも一種である、請求項１に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

［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]が複数存在する場合、複数のＲ[1]及びＲ[2]は、それぞれ同じでも異なっていてもよい。）

［請求項3］　前記共役ジエン系重合体の活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（Ａ１）とを反応させて前記末端変性重合体を得る末端変性工程を含み、

前記化合物（Ａ１）は、

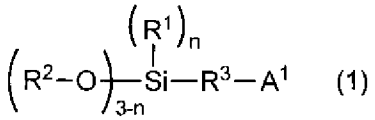
（I）下記式（１）で表される化合物（ａ－１）、並びに、

（II）分子中に、環状エーテル基及び（チオ）カルボニル基からなる群より選択される少なくとも一種の官能基（ｘ１）と、窒素原子、リン原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一種の原子を有しかつ活性水素を有していない、前記官能基（ｘ１）とは異なる基（ｘ２）と、を有する化合物（ａ－２）

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

からなる群より選択される少なくとも一種である、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。

［化2］



（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]が複数存在する場合、複数のＲ[1]及びＲ[2]は、それぞれ同じでも異なっていてもよい。）

[請求項4] 前記共役ジエン系重合体の活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（Ａ１）とを反応させて前記末端変性重合体を得る末端変性工程を含み、

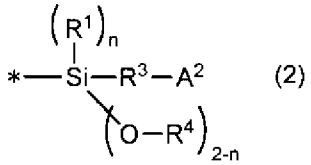
前記特定化合物は前記化合物（Ａ１）と同じであり、

前記末端変性工程による変性と前記主鎖変性工程による変性とを同時に行う、請求項１～３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5] 共役ジエン化合物に基づく構成単位を有する重合体の一末端又は両末端に、シリカと相互作用する官能基を有し、

該重合体の側鎖部に、下記式（２）で表される構造及び下記式（３）で表される構造からなる群より選択される少なくとも一種を有する、変性共役ジエン系重合体。

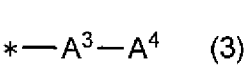
[化3]



(2)

（式（２）中、A^2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、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、R^4は水素原子又はヒドロカルビル基である。ｎは０～２の整数である。但し、R^1及びR^4が複数存在する場合、複数のR^1及びR^4は、それぞれ同じでも異なっていてもよい。「＊」は結合手を示す。）

[化4]



(3)

（式（３）中、A^3は、ヒドロキシル基、チオール基及び（チオ）アミド基からなる群より選択される少なくとも一種を有する２価の基であり、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を有する１価の基である。）

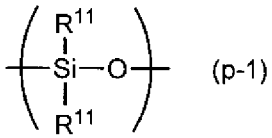
［請求項6］ 前記特定化合物は、窒素原子、酸素原子、リン原子及び硫黄原子よりなる群から選択される少なくとも一種を繰り返し単位（ｐ）中に有する重合体（Ｐ）である、請求項１に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

［請求項7］ 前記重合体（Ｐ）における前記繰り返し単位（ｐ）の重合度が５～２００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］ 前記重合体（Ｐ）は、ポリシロキサン構造、ポリエーテル構造及びポリイミン構造からなる群より選択される少なくとも一種を有する、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。

［請求項9］ 前記繰り返し単位（ｐ）が、下記式（ｐ－１）又は式（ｐ－２）で表される、請求項６～８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。

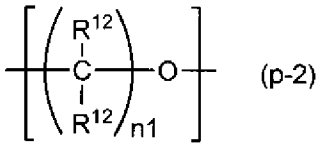
［化5］



(p-1)

（式（ｐ－１）中、R^{11}は、水素原子、炭素数１～１０のヒドロカルビル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、アミノ基、水酸基又はエステル基であり、当該炭素数１～１０のヒドロカルビル基は、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、水酸基及びメルカプト基からなる群より選択される少なくとも一種の置換基を有していてもよく、炭素－炭素結合間に「－Ｏ－」又は「－ＣＯＯ－」を含んでいてもよい。但し、R^{11}は、繰り返し単位内で同じでも異なっていてもよく、繰り返し単位間で同じでも異なっていてもよい。）

[化6]



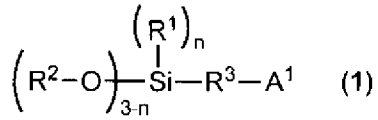
(p-2)

（式（ｐ－２）中、Ｒ^{12}は、水素原子、炭素数１～１０のヒドロカルビル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、アミノ基、水酸基又はエステル基であり、当該炭素数１～１０のヒドロカルビル基は、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、水酸基及びメルカプト基からなる群より選択される少なくとも一種の置換基を有していてもよく、炭素－炭素結合間に「－Ｏ－」又は「－ＣＯＯ－」を含んでいてもよい。ｎ１は、１～１０の整数である。但し、Ｒ^{12}は、繰り返し単位内で同じでも異なっていてもよく、繰り返し単位間で同じでも異なっていてもよい。ｎ１は繰り返し単位間で同じでも異なっていてもよい。）

[請求項10] 前記共役ジエン系重合体の活性末端と、シリカと相互作用する官能基を有する化合物（Ａ１）とを反応させて前記末端変性重合体を得る末端変性工程を含み、

前記化合物（Ａ１）は下記式（１）で表される化合物である、請求項６～９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。

[化7]



(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}が複数存在する場合、複数のＲ^{1}及びＲ^{2}は、それぞれ同じでも異なっ

ていてもよい。）

[請求項11] 共役ジエン化合物に基づく構成単位を有する重合体の一末端又は両末端に、シリカと相互作用する官能基を有し、

該重合体の側鎖部に、窒素原子、酸素原子、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を繰り返し単位（ｐ）中に含む重合体構造を有する、変性共役ジエン系重合体。

[請求項12] アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の存在下で、共役ジエン化合物を重合して又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合して得られる共役ジエン系重合体の変性体である変性共役ジエン系重合体であって、

前記共役ジエン系重合体の少なくとも一方の末端にシリカと相互作用する官能基を有する末端変性重合体における、末端とは異なる部分の不飽和結合部位及び官能基部分の少なくともいずれかと、シリカと相互作用する官能基を有する特定化合物と、を反応させることにより得られた変性共役ジエン系重合体。

[請求項13] 請求項１～４及び６～１０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５、１１及び１２のいずれか一項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14] 請求項１３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15] 請求項１４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/JP2013/069506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08C19/00(2006.01)i, *B60C1/00*(2006.01)i, *C08F279/02*(2006.01)i, *C08G81/02*(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)
C08C19/00-19/44, B60C1/00, C08F279/00-279/06, C08G81/02, C08K3/36, C08L15/00-15/02, C08F8/00-8/50

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2011-57946 A (Bridgestone Corp.), 24 March 2011 (24.03.2011), claims; paragraphs [0020] to [0023], [0030] to [0041], [0058] to [0062]; examples (Family: none)	1,12-15 10
X A	JP 63-215701 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 08 September 1988 (08.09.1988), claims; page 5, upper left column, line 8 to page 7, upper left column, line 20; examples (Family: none)	1,12-15 4

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 September, 2013 (02.09.13)	10 September, 2013 (10.09.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/069506

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 53-88845 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 August 1978 (04.08.1978), claims; page 2, lower left column, line 17 to page 4, lower right column, line 11; examples (Family: none)	1-3,6-9, 11-14
X	JP 63-186748 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 August 1988 (02.08.1988), claims; page 4, lower left column, lines 8 to 13; page 5, upper left column, lines 4 to 14; examples & EP 0270071 A2 & US 4957976 A & US 5015692 A	1-3,5,12-15
X	JP 2011-79978 A (Ube Industries, Ltd.), 21 April 2011 (21.04.2011), claims; paragraph [0032]; examples (Family: none)	1,12-15
X	WO 2008/004686 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 10 January 2008 (10.01.2008), claims; page 15, lines 10 to 17; examples & EP 2039705 A1 & US 2009/292044 A1 & JP 2008-297559 A	1,11-15
X Y	JP 8-100034 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 April 1996 (16.04.1996), claims; paragraphs [0005] to [0009], [0018]; examples (Family: none)	1,6-9,11-15 10
X Y	JP 2001-278986 A (Bayer AG.), 10 October 2001 (10.10.2001), claims; paragraphs [0023] to [0027], [0032] to [0035]; examples & EP 1130034 A2 & US 2001/031821 A1	1,6-9,11-15 10
X Y	JP 2008-133437 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 12 June 2008 (12.06.2008), claims; paragraphs [0025], [0038] to [0052], [0059] to [0061], [0101], [0107]; examples & EP 1918307 A2 & US 2008/103287 A1	1,6-8,11-15 10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６９５０６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08C19/00(2006.01)i, B60C1/00(2006.01)i, C08F279/02(2006.01)i, C08G81/02(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L15/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08C19/00-19/44, B60C1/00, C08F279/00-279/06, C08G81/02, C08K3/36, C08L15/00-15/02, C08F8/00-8/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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 2011-57946 A (株式会社ブリヂストン) 2011.03.24, 特許請求の範囲, [0020]-[0023], [0030]-[0041], [0058]-[0062], 実施例 (ファミリーなし)	1, 12-15 10
X A	JP 63-215701 A (日本合成ゴム株式会社) 1988.09.08, 特許請求の範囲, 第５頁左上欄８行-第７頁左上欄20行, 実施例 (ファミリーなし)	1, 12-15 4

☑　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	国際調査報告の発送日
０２．０９．２０１３	１０．０９．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９５５２
藤本　保

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	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	JP 53-88845 A (信越化学工業株式会社) 1978.08.04, 特許請求の範囲,第2頁左下欄17行-第4頁右下欄11行,実施例 (ファミリーなし)	1-3,6-9,11-14
X	JP 63-186748 A (住友化学工業株式会社) 1988.08.02, 特許請求の範囲,第4頁左下欄8-13行,第5頁左上欄4-14行,実施例 & EP 0270071 A2 & US 4957976 A & US 5015692 A	1-3,5,12-15
X	JP 2011-79978 A (宇部興産株式会社) 2011.04.21, 特許請求の範囲,[0032],実施例 (ファミリーなし)	1,12-15
X	WO 2008/004686 A1 (横浜ゴム株式会社) 2008.01.10, 特許請求の範囲,第15頁10-17行,実施例 & EP 2039705 A1 & US 2009/292044 A1 & JP 2008-297559 A	1,11-15
X Y	JP 8-100034 A (日本ゼオン株式会社) 1996.04.16, 特許請求の範囲,[0005]-[0009],[0018],実施例 (ファミリーなし)	1,6-9,11-15 10
X Y	JP 2001-278986 A (バイエル　アクチェンゲゼルシャフト) 2001.10.10, 特許請求の範囲,[0023]-[0027],[0032]-[0035],実施例 & EP 1130034 A2 & US 2001/031821 A1	1,6-9,11-15 10
X Y	JP 2008-133437 A (横浜ゴム株式会社) 2008.06.12, 特許請求の範囲,[0025],[0038]-[0052],[0059]-[0061],[0101],[0107],実施例 & EP 1918307 A2 & US 2008/103287 A1	1,6-8,11-15 10