

(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  
2021年2月11日(11.02.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/024811 A1

(51) 国際特許分類:  
*B60C 1/00* (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)  
*C08C 19/25* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/028486

(22) 国際出願日: 2020年7月22日(22.07.2020)

(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 2019-144669 2019年8月6日(06.08.2019) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 角谷 省吾 (SUMITANI, Shogo); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 久村謙太 (HISAMURA, Kenta); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 関川 新一 (SEKIKAWA, Shinichi); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 京美紀 (KYO, Miki); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 当房 崇吏 (TOBO, Shuri); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CONJUGATED-DIENE-BASED POLYMER, BRANCHING AGENT, METHOD FOR PRODUCING CONJUGATED-DIENE-BASED POLYMER, OIL-EXTENDED CONJUGATED-DIENE-BASED POLYMER, RUBBER COMPOSITION, AND TIRE

(54) 発明の名称: 共役ジエン系重合体、分岐化剤、共役ジエン系重合体の製造方法、油展共役ジエン系重合体、ゴム組成物、及びタイヤ

(57) Abstract: A conjugated-diene-based polymer which has a branching degree (Bn), as determined by a viscometer-assisted GPC/light-scattering method, of 8 or greater and a change ( $\Delta T$ ) in oxidation initiation temperature of 11.9 °C or less through application of a thermal load and which includes units of an aromatic vinyl compound monomer.

(57) 要約: 粘度検出器付きGPC-光散乱法測定法による分岐度 (Bn) が8以上であり、熱負荷を与える前後の酸化開始温度の変化 ( $\Delta T$ ) が11.9 °C以下であり、芳香族ビニル化合物単量体単位を含む、共役ジエン系重合体。



WO 2021/024811 A1

## 明 細 書

発明の名称：

共役ジエン系重合体、分岐化剤、共役ジエン系重合体の製造方法、油展共役ジエン系重合体、ゴム組成物、及びタイヤ

### 技術分野

[0001] 本発明は、共役ジエン系重合体、分岐化剤、共役ジエン系重合体の製造方法、油展共役ジエン系重合体、ゴム組成物、及びタイヤに関する。

### 背景技術

[0002] 従来から、自動車に対する低燃費化要求が高まっており、自動車用タイヤ、特に地面と接するタイヤトレッドに用いられる材料の改良が求められている。

近年、転がり抵抗が小さい、すなわち低ヒステリシロス性を有する材料の開発が求められてきている。

また、タイヤを軽量化するため、タイヤのトレッド部の厚みを減らす必要があり、耐摩耗性の高い材料も求められている。

一方で、タイヤトレッド用に用いられる材料は、安全性の観点から、ウェットスキッド抵抗性に優れることと、実用上十分な破壊特性を有していることが要求されている。

[0003] 上述したような要求に応えるゴム材料として、ゴム状重合体と、カーボンブラック、シリカ等の補強性充填剤とを含むゴム材料が挙げられる。

シリカを含むゴム材料を用いると、低ヒステリシロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス向上を図ることができる。また、運動性の高いゴム状重合体の分子末端部に、シリカとの親和性又は反応性を有する官能基を導入することによって、ゴム材料中におけるシリカの分散性を改良し、さらには、シリカ粒子との結合でゴム状重合体の分子末端部の運動性を低減して、ヒステリシロスを低減化する試みがなされている。

[0004] 例えば、特許文献1～3には、アミノ基を含有するアルコキシシラン類を

共役ジエン系重合体活性末端に反応させて得られる変性共役ジエン系重合体とシリカとの組成物が提案されている。

また、特許文献4には、重合体活性末端と多官能性シラン化合物をカップリング反応させて得られる変性共役ジエン系重合体が提案されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2005-290355号公報  
特許文献2：特開平11-189616号公報  
特許文献3：特開2003-171418号公報  
特許文献4：国際公開第07/114203号パンフレット

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 上述したように、共役ジエン系重合体に、シリカ粒子と親和性又は反応性を有する官能基を導入し、シリカと官能基を効果的に反応させるといった重合体の設計が種々なされているが、設計した重合体が、タイヤ用組成物として所期の性能を発揮するためには、加硫物とする際の混練工程における熱負荷への耐性、すなわち耐熱安定性を高めるべきであることに本発明者は注目した。

すなわち、末端変性等を行うことによって、重合体の設計を緻密に行った場合であっても、シリカ等との混練の段階でこのように設計した重合体の構造を維持できなければ、タイヤ用組成物としての性能が損なわれてしまう。

しかしながら、上述した特許文献1～4に開示されている変性共役ジエン系重合体は、耐熱安定性に関し、未だ改善の余地がある、という問題点を有している。

- [0007] そこで、本発明においては、加硫物とする際の加工性と耐熱安定性に極めて優れた共役ジエン系重合体を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上述した従来技術の課題を解決するために鋭意研究検討した結果、分岐度（ $B_n$ ）、及び熱負荷を与えた前後の酸化開始温度の変化（ $\Delta T$ ）が特定範囲である、共役ジエン系共重合体が、加硫物とする際の加工性と耐熱安定性に極めて優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は以下の通りである。

[0009] [1]

粘度検出器付きGPC-光散乱法測定法による分岐度（ $B_n$ ）が8以上であり、

熱負荷を与える前後の酸化開始温度の変化（ $\Delta T$ ）が11.9℃以下であり、

芳香族ビニル化合物単量体単位を含む、共役ジエン系重合体。

[2]

前記熱負荷を与える前後の酸化開始温度の変化（ $\Delta T$ ）が10℃以下である、前記[1]に記載の共役ジエン系重合体。

[3]

変性率が60質量%以上である、前記[1]又は[2]に記載の共役ジエン系重合体。

[4]

芳香族ビニル化合物単量体単位の含有量が10質量%以上である、前記[1]乃至[3]のいずれか一に記載の共役ジエン系重合体。

[5]

3分岐以上の星形高分子構造を有する共役ジエン系重合体であって、少なくとも一つの星形高分子構造の分岐鎖に、

アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分を有し、当該アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分において、更なる主鎖分岐構造を有する、

前記〔1〕乃至〔4〕のいずれかーに記載の共役ジエン系重合体。

〔6〕

前記アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分が、

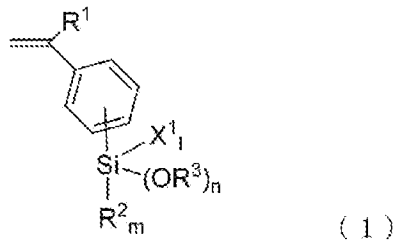
下記式（1）又は（2）で表される化合物に基づく単量体単位であって、

下記式（1）又は（2）で表される化合物に基づく単量体単位による高分子鎖の分岐点を有し、

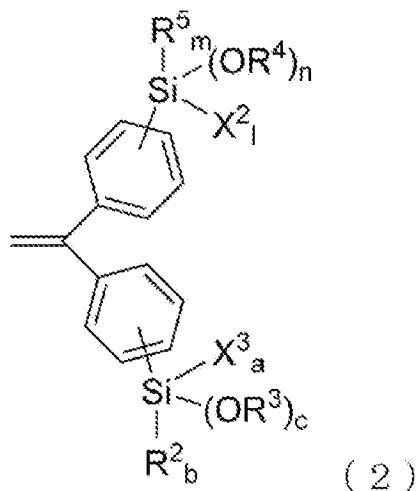
共役ジエン系重合体の少なくとも一端が、窒素原子含有基で変性されている、

前記〔5〕に記載の共役ジエン系重合体。

[0010] [化1]



[0011] [化2]



[0012] (式(1)中、R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

R<sup>2</sup>～R<sup>3</sup>は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

複数存在する場合の  $R^1 \sim R^3$  は、各々独立している。

$X^1$  は、独立したハロゲン原子を表す。

$m$  は、 $0 \sim 2$  の整数を示し、 $n$  は、 $0 \sim 3$  の整数を示し、 $l$  は、 $0 \sim 3$  の整数を示す。 $(m+n+1)$  は、 $3$  を示す。）

(式 (2) 中、 $R^2 \sim R^5$  は、各々独立して、炭素数  $1 \sim 20$  のアルキル基又は炭素数  $6 \sim 20$  のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。複数存在する場合の  $R^2 \sim R^5$  は、各々独立している。

$X^2 \sim X^3$  は、独立したハロゲン原子を表す。

$m$  は、 $0 \sim 2$  の整数を示し、 $n$  は、 $0 \sim 3$  の整数を示し、 $l$  は、 $0 \sim 3$  の整数を示す。 $(m+n+1)$  は、 $3$  を示す。

$a$  は、 $0 \sim 2$  の整数を示し、 $b$  は、 $0 \sim 3$  の整数を示し、 $c$  は、 $0 \sim 3$  の整数を示す。 $(m+n+1)$  は、 $3$  を示す。）

[0013] [7]

前記式 (1) 中、 $R^1$  が水素原子であり、 $m=0$  である、前記式 (1) で表される化合物に基づく単量体単位を有する、前記 [6] に記載の共役ジエン系重合体。

[8]

前記式 (2) 中、 $m=0$  であり、かつ  $b=0$  である、前記式 (2) で表される化合物に基づく単量体単位を有する、前記 [6] に記載の共役ジエン系重合体。

[9]

前記式 (1) 中、 $R^1$  が水素原子であり、 $m=0$  であり、 $l=0$  である、前記式 (1) で表される化合物に基づく単量体単位を有する、前記 [6] に記載の共役ジエン系重合体。

[10]

前記式 (2) 中、 $m=0$ 、 $l=0$ 、 $a=0$ 、 $b=0$  である、前記式 (2) で表される化合物に基づく単量体単位を有する、前記 [6] に記載の共役ジエン系重合体。

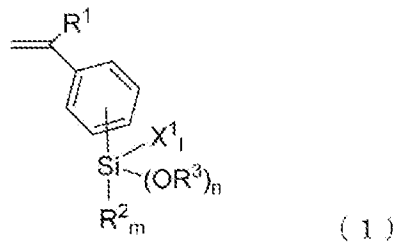
〔11〕

前記式（1）中、 $R^1$ は水素原子であり、 $l=0$ であり、 $n=3$ である、前記式（1）で表される化合物に基づく単量体単位を有する、前記〔6〕に記載の共役ジエン系重合体。

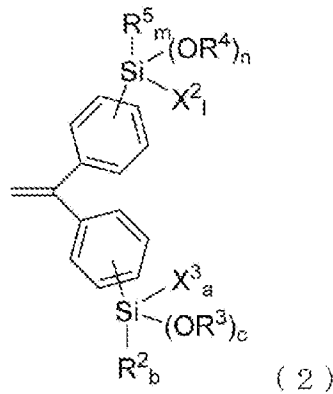
〔12〕

前記〔6〕に記載の共役ジエン系重合体の分岐化剤であって、下記式（1）又は（2）で表される化合物である分岐化剤。

〔0014〕〔化3〕



〔0015〕〔化4〕



〔0016〕（式（1）中、 $R^1$ は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

$R^2 \sim R^3$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

複数存在する場合の $R^1 \sim R^3$ は、各々独立している。

$X^1$ は、独立したハロゲン原子を表す。

$m$ は、0～2の整数を示し、 $n$ は、0～3の整数を示し、 $l$ は、0～3の整数を示す。（ $m+n+l$ ）は、3を示す。）

(式(2)中、 $R^2 \sim R^5$ は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。複数存在する場合の $R^2 \sim R^5$ は、各々独立している。

$X^2 \sim X^3$ は、独立したハロゲン原子を表す。

$m$ は、0~2の整数を示し、 $n$ は、0~3の整数を示し、 $l$ は、0~3の整数を示す。(  $m+n+1$  ) は、3を示す。

$a$ は、0~2の整数を示し、 $b$ は、0~3の整数を示し、 $c$ は、0~3の整数を示す。(  $m+n+1$  ) は、3を示す。)

[0017] [13]

前記式(1)中、 $R^1$ が水素原子であり、 $m=0$ の化合物である、前記[12]に記載の分岐化剤。

[14]

前記式(2)中、 $m=0$ であり、かつ $b=0$ の化合物である、前記[12]に記載の分岐化剤。

[15]

前記式(1)中、 $R^1$ が水素原子であり、 $m=0$ であり、 $l=0$ である化合物である、前記[12]に記載の分岐化剤。

[16]

前記式(2)中、 $m=0$ 、 $l=0$ 、 $a=0$ 、 $b=0$ である化合物である、前記[12]に記載の分岐化剤。

[17]

前記式(1)中、 $R^1$ が水素原子であり、 $l=0$ であり、 $n=3$ の化合物である、前記[12]に記載の分岐化剤。

[18]

前記[1]乃至[11]のいずれかーに記載の共役ジエン系重合体の製造方法であって、

有機リチウム系化合物の存在下、少なくとも共役ジエン化合物を重合し、前記[12]乃至[17]のいずれかーに記載の分岐化剤を用いて主鎖分岐

構造を有する共役ジエン系重合体を得る重合・分岐工程を、有する、共役ジエン系重合体の製造方法。

〔19〕

有機リチウム系化合物の存在下、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合し、共重合体を得る工程と、

共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物の共重合体に、アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体を反応させ、主鎖分岐構造を形成する工程と、

主鎖分岐構造を有する重合体鎖に、少なくとも共役ジエン化合物を重合させる工程と、

を、有する、

共役ジエン系重合体の製造方法。

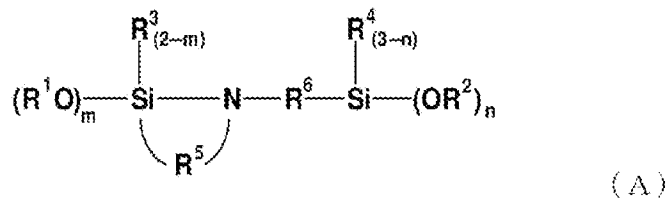
〔20〕

前記共役ジエン系重合体を、窒素原子含有基を有する変性剤により変性させる変性工程をさらに有し、

前記変性剤が、下記一般式（A）～（C）のいずれかで表される変性剤を含む、

前記〔18〕又は〔19〕に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

[0018] [化5]

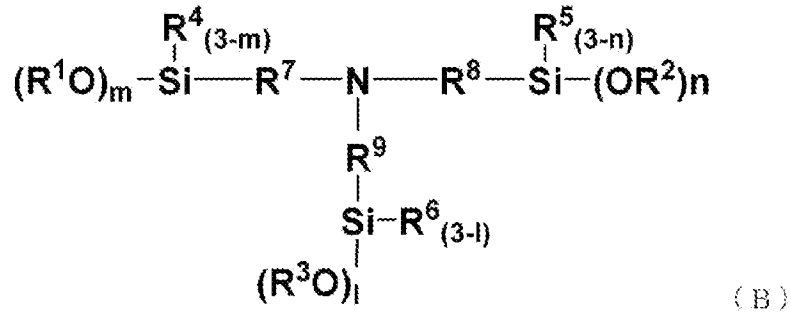


[0019] 式（A）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基を示し、 $\text{R}^5$ は、炭素数1～10のアルキレン基を示し、 $\text{R}^6$ は、炭素数1～20のアルキレン基を示す。

$m$ は、1又は2の整数を示し、 $n$ は、2又は3の整数を示し、 $(m+n)$ は、4以上の整数を示す。複数存在する場合の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立してい

る。)

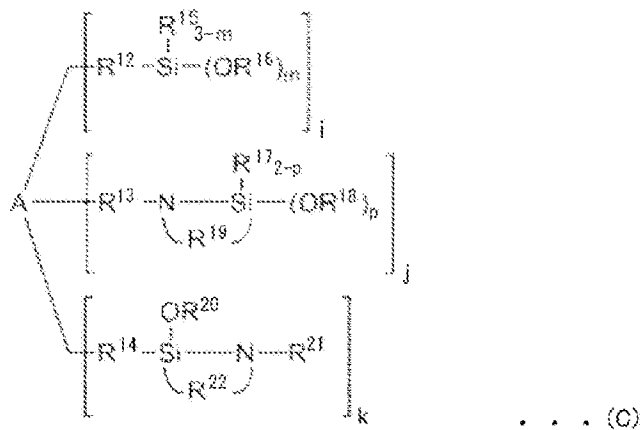
[0020] [化6]



[0021] (式 (B) 中、R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>は、各々独立して、炭素数 1~20 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示し、R<sup>7</sup>~R<sup>9</sup>は、各々独立して、炭素数 1~20 のアルキレン基を示す。

m、n、及び l は、各々独立して、1~3 の整数を示し、(m+n+l) は、4 以上の整数を示す。複数存在する場合の R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>は、各々独立している。)

[0022] [化7]



[0023] (式 (C) 中、R<sup>12</sup>~R<sup>14</sup>は、各々独立に、単結合又は炭素数 1~20 のアルキレン基を示し、R<sup>15</sup>~R<sup>18</sup>、及び R<sup>20</sup>は、各々独立に、炭素数 1~20 のアルキル基を示し、R<sup>19</sup>及び R<sup>22</sup>は、各々独立に、炭素数 1~20 のアルキレン基を示し、R<sup>21</sup>は、炭素数 1~20 のアルキル基又はトリアルキルシリル基を示す。

m は、1~3 の整数を示し、p は、1 又は 2 を示す。

それぞれ複数存在する場合の  $R^{12} \sim R^{22}$ 、 $m$ 、及び  $p$  は、各々独立しており、同じであっても異なってもよい。

$i$  は、 $0 \sim 6$  の整数を示し、 $j$  は、 $0 \sim 6$  の整数を示し、 $k$  は、 $0 \sim 6$  の整数を示し、 $(i + j + k)$  は、 $4 \sim 10$  の整数である。

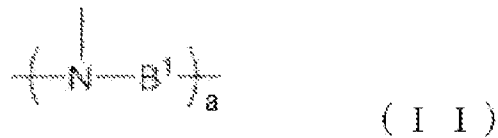
$A$  は、炭素数  $1 \sim 20$  の炭化水素基、又は、酸素原子、窒素原子、珪素原子、硫黄原子、及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の原子を有し、活性水素を有しない有機基を表す。）

[0024] [21]

前記式 (C) において、

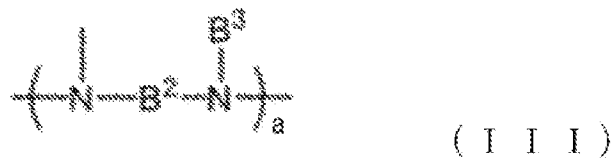
$A$  が、下記一般式 (I I) ~ (V) のいずれかで表される、前記 [20] に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

[0025] [化8]



[0026] (式 (I I) 中、 $B^1$  は、単結合又は炭素数  $1 \sim 20$  の炭化水素基を示し、 $a$  は、 $1 \sim 10$  の整数を示す。複数存在する場合の  $B^1$  は、各々独立している。)

[0027] [化9]



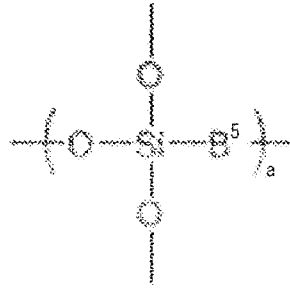
[0028] (式 (I I I) 中、 $B^2$  は、単結合又は炭素数  $1 \sim 20$  の炭化水素基を示し、 $B^3$  は、炭素数  $1 \sim 20$  のアルキル基を示し、 $a$  は、 $1 \sim 10$  の整数を示す。それぞれ複数存在する場合の  $B^2$  及び  $B^3$  は、各々独立している。)

[0029] [化10]



[0030] (式 (I V) 中、 $B^4$ は、単結合又は炭素数 1～20 の炭化水素基を示し、 $a$ は、1～10 の整数を示す。複数存在する場合の  $B^4$  は、各々独立している。)

[0031] [化11]



(V)

[0032] (式 (V) 中、 $B^5$ は、単結合又は炭素数 1～20 の炭化水素基を示し、 $a$ は、1～10 の整数を示す。複数存在する場合の  $B^5$  は、各々独立している。)

[0033] [22]

前記〔1〕乃至〔11〕のいずれかに記載の共役ジエン系重合体 100 質量部と、

伸展油 1～60 質量部と、

を、含有する、

油展共役ジエン系重合体。

[23]

ゴム成分と、

当該ゴム成分 100 質量部に対して 5.0 質量部以上 150 質量部の充填剤と、を含む、ゴム組成物であって、

前記ゴム成分は、当該ゴム成分の総量に対して、前記〔1〕乃至〔11〕のいずれかに記載の共役ジエン系重合体、又は前記〔22〕に記載の油展共役ジエン系重合体を、10 質量%以上含む、ゴム組成物。

[24]

前記〔23〕に記載のゴム組成物を含有する、タイヤ。

## 発明の効果

[0034] 本発明によれば、加硫物とする際、極めて優れた加工性と耐熱安定性を有

する、共役ジエン系重合体が得られる。

### 発明を実施するための形態

[0035] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。

なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施することができる。

[0036] [共役ジエン系重合体]

本実施形態の共役ジエン系重合体は、

粘度検出器付きGPC-光散乱法測定法による分岐度（ $B_n$ ）が8以上であり、熱負荷を与える前後の酸化開始温度の変化（ $\Delta T$ ）が $11.9^\circ\text{C}$ 以下である。

上記のように、分岐度、及び熱付加を与える前後の酸化開始温度の変化（ $\Delta T$ ）を特定した共役ジエン系重合体は、加硫物とする際の加工性と耐熱安定性に極めて優れる。

なお、本明細書中、特に断りがない限り、「共役ジエン系重合体」には、変性後の変性共役ジエン系重合体も含まれるものとする。

[0037] (分岐度)

本実施形態の共役ジエン系重合体は、加工性、耐熱安定性、の観点から、分岐度（ $B_n$ ）が8以上である。

当該分岐度（ $B_n$ ）が8以上であるとは、本実施形態の共役ジエン系重合体が、実質的に最長の高分子主鎖に対して側鎖の高分子鎖が8本以上であることを意味する。

共役ジエン系重合体の分岐度（ $B_n$ ）は、粘度検出器付きGPC-光散乱法測定法により測定される収縮因子（ $g'$ ）を用いて、 $g' = 6 B_n / \{(B_n + 1)(B_n + 2)\}$ と定義される。

[0038] 一般的に、分岐を有する重合体は、同一の絶対分子量である直鎖状の重合体と比較した場合に、分子の大きさが小さくなる傾向にある。

収縮因子 ( $g'$ ) は、想定上同一の絶対分子量である直鎖状重合体に対する、分子の占める大きさの比率の指標である。すなわち、重合体の分岐度が大きくなれば、収縮因子 ( $g'$ ) は小さくなる傾向にある。

この収縮因子に対して本実施形態では、分子の大きさの指標として固有粘度を用い、直鎖状の重合体は、固有粘度  $[\eta] = -3.883 M^{0.771}$  の関係式に従うものとする。前記式中、 $M$  は絶対分子量である。

しかしながら、収縮因子 ( $g'$ ) は分子の大きさの減少率を表現しているもので、重合体の分岐構造を正確に表現しているものではない。

そこで当該共役ジエン系重合体の各絶対分子量のときの収縮因子 ( $g'$ ) の値を用いて共役ジエン系重合体の分岐度 ( $B_n$ ) を算出する。算出された「分岐度 ( $B_n$ )」は、最長の主鎖構造に対して、直接的又は間接的に互いに結合している重合体の数を正確に表現するものである。

算出された分岐度 ( $B_n$ ) は、共役ジエン系重合体の分岐構造を表現する指標となる。例えば、一般的な4分岐星形高分子（中央部に、4本の重合体鎖が接続）の場合、最長の高分岐主鎖構造に対して高分子鎖の腕が2本結合しており、分岐度 ( $B_n$ ) は2と評価される。

一般的な8分岐星形高分子の場合、最長の高分岐主鎖構造に対して高分子鎖の腕が6本結合しており、分岐度 ( $B_n$ ) は6と評価される。

本実施形態の共役ジエン系重合体は、分岐度 ( $B_n$ ) が8以上であるが、かかる場合、星形高分子構造として10分岐した星形高分子構造と同様の分岐を有する共役ジエン系重合体であることを意味する。

ここで、「分岐」とは、1つの重合体に対して、他の重合体とが直接的又は間接的に結合することにより形成されるものである。また、「分岐度 ( $B_n$ )」は、最長の主鎖構造に対して、直接的又は間接的に互いに結合している重合体の数である。

分岐度 ( $B_n$ ) が8以上であることにより、本実施形態の共役ジエン系重合体は、加硫物としたときにおける低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスに優れる。

一般に絶対分子量が上昇すると加工性が悪化する傾向にあり、直鎖状の高分子構造で絶対分子量を上昇させた場合、加硫物の粘度が大幅に上昇し、加工性が大幅に悪化する。そのため、重合体中に多数の官能基を導入し、充填剤として配合されるシリカとの親和性及び／又は反応性向上を図った場合においても、混練工程でシリカを十分に重合体中に分散させることができない。その結果として、導入された官能基の機能が発揮されず、本来期待できるはずの官能基導入による低ヒステリシロス性とウェットスキッド抵抗性の向上という効果が発揮されないことになる。

一方、本実施形態の共役ジエン系重合体は、分岐度（ $B_n$ ）を8以上であるものに特定したことにより、絶対分子量の上昇に伴う加硫物の粘度の上昇が大幅に抑制されるため、混練工程においてシリカ等と十分に混合するようになり、共役ジエン系重合体の周りにシリカを分散させることが可能になる。その結果、共役ジエン系重合体の分子量を大きく設定することにより耐摩耗性及び破壊特性の向上が可能になり、かつ、十分な混練によってシリカを重合体の周りに分散させることができ、官能基を作用及び／又は反応させることが可能になることにより、実用上十分な低ヒステリシロス性とウェットスキッド抵抗性を有するものとすることが可能になる。

共役ジエン系重合体の絶対分子量は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0039] 本実施形態の共役ジエン系重合体の分岐度（ $B_n$ ）は8以上であり、好ましくは10以上であり、より好ましくは12以上であり、さらに好ましくは15以上である。

分岐度（ $B_n$ ）がこの範囲である共役ジエン系重合体は、加硫物とする際の加工性に優れる傾向にある。

また、分岐度（ $B_n$ ）の上限値は特に限定されず、検出限界値以上であってもよいが、好ましくは84以下であり、より好ましくは80以下であり、さらに好ましくは64以下であり、さらにより好ましくは57以下である。

84以下であることで加硫物とする際の耐摩耗性に優れる傾向にある。

共役ジエン系重合体の分岐度は、分岐化剤の添加量と末端変性剤の添加量の組み合わせにより、8以上に制御することができる。具体的には、分岐度は、分岐化剤の官能基数、分岐化剤の添加量、分岐化剤の添加のタイミング、及び変性剤の添加量を調整することにより制御することができる。より具体的には後述に記載の〔共役ジエン系重合体の製造方法〕に示す。

[0040] 本実施形態の共役ジエン系重合体は芳香族ビニル化合物単量体単位を含む。

共役ジエン系重合体における芳香族ビニル化合物単量体単位の質量比率を高めることで、共役ジエン系重合体の耐熱安定性を向上させることができる。

耐熱安定性向上の観点から、本実施形態の共役ジエン系重合体における芳香族ビニル化合物単量体単位の質量比率は1質量%以上が好ましく、後述のように共役ジエン系重合体の外側、特に末端部への芳香族ビニル化合物単量体単位の偏在を顕著にする観点で5質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましい。

また、実用上十分な低ヒステリシスロス性を得るための観点から、60質量%未満が好ましく、50質量%以下がより好ましく、40質量%以下がさらに好ましい。

なお、共役ジエン系重合体の末端部とは、重合開始末端を意味し、この部分における芳香族ビニル化合物単量体単位の含有量が1質量%以上であることが好ましい。

[0041] 共役ジエン系重合体の立体的な構造において、芳香族ビニル化合物単量体単位が、共役ジエン系重合体の外側に偏在していることにより、共役ジエン系重合体の耐熱安定性が高まることが期待できるが、共役ジエン系重合体の立体的な構造を直接的に調べることは困難である。

本発明者は、共役ジエン系重合体が立体的に存在している状態で測定した「熱負荷を与える前後の酸化開始温度の変化 ( $\Delta T$ )」が、共役ジエン系重合体の立体構造を反映していることに想到し、本発明を完成させた。

熱負荷を与える前後の酸化開始温度の変化 ( $\Delta T$ ) は、製造条件から予想される立体構造を反映しており、間接的にはあるが重合体の立体構造に対応する測定値であると考えられる。

熱負荷を与える前後の酸化開始温度の変化 ( $\Delta T$ ) が一定以下であることで、本実施形態の共役ジエン系重合体をタイヤ用組成物の材料として利用した際、の混練に対する耐性が高くなり、重合体の熱的な劣化を十分防止できる。すなわち、前記 ( $\Delta T$ ) は、タイヤ用組成物の性能との関連性も非常に高い。

本実施形態の共役ジエン系重合体においては、熱負荷を与える前後の酸化開始温度の変化 ( $\Delta T$ ) を、 $11.9^{\circ}\text{C}$ 以下に特定したことにより、優れた耐熱安定性が得られる。

熱負荷を与えた前後の酸化開始温度の変化については、具体的に後述の手法によって測定できる。

[0042] 一般的に芳香族ビニル化合物単量体単位を含む共重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体と比較して耐熱安定性に優れる傾向にあり、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物の共重合体においては、芳香族ビニル化合物の重合部分が共役ジエン化合物の重合部分より耐熱性に優れている。

重合体は直線的ではなく、立体的にまとまった状態で存在していると考えられているが、この立体的な配置において熱負荷の影響を受けやすい共役ジエン系重合体の外側部分に、より耐熱性の高い芳香族ビニル化合物の重合部を偏在させることで、共役ジエン系重合体全体としての耐熱性を向上させることができる。

すなわち、ポリマー鎖の外側の芳香族ビニル化合物単量体単位の比率を高めることで、より共役ジエン系重合体の耐熱安定性を向上させることができる。

ポリマー鎖の外側の芳香族ビニル化合物単量体単位の比率を高める方法は限定されないが、例えば、重合の終了末端に多官能のカップリング剤を反応させて星形分岐の共役ジエン系重合体を形成する場合、カップリング剤が立

体配置の中央側に位置しやすく、重合の始まり側が外側に位置しやすい。そのため、重合開始直後には芳香族ビニル化合物の比率が高い状態で共重合させ、終了間際には共役ジエン化合物の比率を高めて共重合させた上でカップリングすることにより、立体構造の外側に芳香族ビニル化合物単量体単位が偏在しやすくなる。さらに、重合開始末端の近くで芳香族ビニル化合物単量体単位の比率の高い重合体鎖によって主鎖分岐構造を形成すると、一層、芳香族ビニル化合物単量体単位の外側への偏在効果を高められる。すなわち、前述の分岐度を高めることで、耐熱安定性を向上させることができる。

すなわち、共役ジエン系重合体を後述の主鎖分岐構造として、分岐鎖の外側の芳香族ビニル化合物単量体単位の比率を高める方法を採用することが好ましい。耐熱安定性向上の観点から、分岐度は8以上が好ましい。

また芳香族ビニル重合体鎖を主鎖分岐させ、その後に共役ジエンブロックを形成し、多分岐カップリングすることにより形成した構造も、芳香族ビニル化合物単量体単位が外側に偏在した、という観点から好ましい構造の一例であるが、タイヤ用組成物に用いる共役ジエン系重合体としては、芳香族ビニルと共役ジエンのランダム共重合体であって、両者の比率が外側と内側で異なっている（外側が芳香族ビニルリッチ）ことが、タイヤ性能の観点から好ましい。

[0043] ランダム共重合体の分岐鎖中の芳香族ビニル化合物単量体単位の比率を高める手法としては、例えば、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合する工程において、共役ジエン化合物を分割して添加することにより、ポリマー鎖の外側の芳香族ビニル化合物単量体単位の比率を高めることができる。

共役ジエン化合物としては、例えば、1, 3-ブタジエン、芳香族ビニル化合物としてはスチレンが挙げられる。

共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合する工程において、スチレンの全量と1, 3-ブタジエンの一部とで共重合反応を開始させ、共重合反応の途中で残りの1, 3-ブタジエンを断続的に添加する方法を用いても

よい。分割して加える残りの1, 3-ブタジエンの量は特に限定されないが、1, 3-ブタジエンの総量の30%以上が好ましく、35%以上がより好ましく、40%以上がさらに好ましい。分割する1, 3-ブタジエンの量をこの範囲とすることで、中のスチレン比率が向上し、分岐鎖の耐熱性が向上する傾向にある。

なお、本明細書中、「ランダム共重合体」とは、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物が規則性なく、ランダムに重合した重合体である。

省燃費性能向上の観点から、ランダム重合した共役ジエン系重合体は、芳香族ビニル単位が30以上連鎖しているブロックの数が、少ないか又はないものであることが好ましい。より具体的には、共役ジエン系重合体がブタジエンスチレン共重合体の場合、K o l t h o f fの方法 (I. M. K O L T H O F F, e t a l., J. P o l y m. S c i. 1, 4 2 9 (1 9 4 6) に記載の方法) により共重合体を分解し、メタノールに不溶なポリスチレン量を分析する公知の方法において、芳香族ビニル単位が30以上連鎖しているブロックが、共役ジエン系重合体の総量に対して、好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下である。

[0044] (熱負荷を与えた前後の酸化開始温度の変化 ( $\Delta T$ ))

本実施形態の共役ジエン系重合体は、熱負荷を与える前後の酸化開始温度の変化 ( $\Delta T$ ) が11.9℃以下であり、好ましくは10℃以下であり、より好ましくは8℃以下である。

「熱負荷を与える」とは、共役ジエン系重合体に対して熱的エネルギーを与えることである。熱的エネルギーを加えるとは、共役ジエン系重合体に対して、熱エネルギーを付加することを意味する。

また、「酸化開始温度」とは、共役ジエン系重合体が、大気中で加熱した際に、酸化反応し、質量増加するときの温度である。

具体的には、ラボプラストミル30C150 (東洋精機製作所) の本体温度を50℃とし、共役ジエン系重合体を50g投入し、120rpmで5分間混練し、5分停止を1サイクルとして、合計3サイクル混練を行うことで

熱負荷を与える方法が挙げられる。熱負荷は、時間当たりの熱量によって定義することができるが、そうすると、重合体の粘度などが発熱量に影響し、再現性を損なうことが懸念される。そのため、上記のような具体的な手順により熱負荷を特定することが有効である。

混練前後の酸化開始温度の変化 ( $\Delta T$ ) がこの範囲にある共役ジエン系重合体は、加硫物とする際の耐熱安定性に優れる傾向にある。

熱負荷を与えた前後の酸化開始温度の変化については、本明細書では実施例に記載する方法により測定することができる。

#### [0045] (変性率)

本実施形態の共役ジエン系重合体は、低ヒステリシロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス、耐摩耗性、及び破壊特性の観点から、共役ジエン系重合体の総量に対して変性率が60質量%以上であることが好ましい。

本明細書中、「変性率」は、共役ジエン系重合体の総量に対する窒素含有官能基を有する共役ジエン系重合体の質量比率を表す。

例えば、窒素含有変性剤を終末端に反応させた場合、当該窒素含有変性剤による窒素含有官能基を有する共役ジエン系重合体の、共役ジエン系重合体の総量に対する質量比率は、変性率として表される。

他方、窒素を含有する分岐化剤によって、重合体を分岐させた場合も、生成する共役ジエン系重合体に窒素含有官能基を有することになるため、この分岐した重合体も変性率の算出の際、カウントされることになる。

すなわち、本明細書中、共役ジエン系重合体が特に、変性された「変性共役ジエン系重合体」である場合は、窒素含有官能基を有する変性剤によるカップリング重合体及び／又は窒素含有官能基を有する分岐化剤による分岐化重合体の合計の質量比率が、変性率である。

重合体が窒素含有官能基を有することにより、タイヤ用組成物に求められる低ヒステリシロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスといった性能を向上させることが可能である。

熱負荷を与える前後の酸化開始温度の変化 ( $\Delta T$ ) が特定の値を示し、か

つ共役ジエン系重合体が変性されていることにより、シリカ等の充填剤との混練工程においても共役ジエン系重合体が望ましい構造を維持しやすくなり、当該共役ジエン系重合体を用いた組成物が、所期の効果を発揮しやすくなる傾向にある。

本実施形態の共役ジエン系重合体の変性率は、より好ましくは65質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、さらにより好ましくは75質量%以上、よりさらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは82質量%以上である。

変性率を60質量%以上とすることにより、加硫物とする際の加工性に優れ、加硫物としたときにおける耐摩耗性及び低ヒステリシロス性能により優れる傾向にある。

[0046] 変性率は、官能基含有の変性成分と非変性成分を分離できるクロマトグラフィーによって測定することができる。

このクロマトグラフィーを用いた方法としては、特定官能基を吸着するシリカ等の極性物質を充填剤としたゲル浸透クロマトグラフィー用のカラムを使用し、非吸着成分の内部標準を比較に用いて定量する方法が挙げられる。

より具体的には、変性率は、試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液を、ポリスチレン系ゲルカラムで測定したクロマトグラムとシリカ系カラムで測定したクロマトグラムとの差分から、シリカカラムへの吸着量を測定することにより得られる。さらに具体的には、変性率は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0047] 本実施形態の共役ジエン系重合体において、変性率は、変性剤の添加量及び反応方法を調整するによって制御することができ、これにより60質量%以上に制御することができる。

例えば、重合開始剤として、後述する分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を用いて重合する方法、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する単量体を共重合する方法、後述する構造式の変性剤を用いる方法を組み合わせ、重合条件を制御することによって、上記変性率とする

ことができる。

[0048] (分岐構造)

本実施形態の共役ジエン系重合体は、加工性と耐摩耗性バランスの観点から、3分岐以上の星形高分子構造を有する共役ジエン系重合体であって、少なくとも一つの星形高分子構造の分岐鎖に、アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分を有し、当該アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分において、更なる主鎖分岐構造を有する共役ジエン系重合体であることが好ましい。

本明細書でいう「星形高分子構造」とは、1つの中心分岐点から高分子鎖(腕)が複数結合している構造を言う。

また、ここでいう一つの中心分岐点は、窒素原子を含有した置換基を有している。

本明細書でいう「主鎖分岐構造」とは、高分子鎖がアルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分で分岐点を形成し、さらにその分岐点から高分子鎖(腕)が伸長している構造をいう。

[0049] 本実施形態の共役ジエン系重合体は、分岐数  $B_n$  の向上の観点から、好ましくは、アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分によって構成される主鎖分岐構造の分岐点は4分岐点以上であり、変性工程で変性剤によって形成される星形高分子構造由来の分岐構造は、3分岐以上であることが好ましく、4分岐以上であることがより好ましく、8分岐以上であることがさらに好ましい。

なお、星型構造になるカップリング剤によって変性する場合と、分岐化剤を重合体中に導入する場合とでは、いずれも分岐数  $B_n$  が大きくなるが、カップリング剤によって高分子鎖全体を分岐させる方が分岐数  $B_n$  への寄与が大きい。

重合体の設計において、分岐数  $B_n$  は、カップリング剤の選択と、分岐化剤の種類や量の設定とによって制御可能であるが、寄与率も勘案することで分岐数  $B_n$  の制御が容易になりやすい傾向にある。

## [0050] &lt;主鎖分岐構造&gt;

前記主鎖分岐構造は、上述したように、アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分における分岐点を有する構造であり、当該分岐点は、2分岐点以上であり、3分岐点以上であることが好ましく、4分岐点以上であることがより好ましい。

また、主鎖分岐構造における分岐点は、少なくとも2つ以上の高分子鎖を有していることが好ましく、より好ましくは主鎖ではない高分子鎖を3つ以上有しており、さらに好ましくは主鎖ではない高分子鎖を4つ以上有している。

## [0051] &lt;星形高分子構造&gt;

本実施形態の共役ジエン系重合体は、上述のように、芳香族ビニル化合物単量体単位が外側に偏在した構造を形成させやすいという観点で、星形高分子構造を有していることが好ましく、星形高分子構造由来の分岐が3分岐以上であることが好ましく、4分岐以上であることがより好ましく、6分岐以上であることがさらに好ましく、8分岐以上であることがさらに好ましい。

[0052] 本実施形態の共役ジエン系重合体として、3分岐以上の星形高分子構造を有する共役ジエン系重合体であって、少なくとも一つの星形高分子構造の分岐鎖に、アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分を有し、当該アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分において更なる主鎖分岐構造を有する変性された共役ジエン系重合を得るための方法に関して、前記「星形高分子構造」は、変性剤の官能基数、変性剤の添加量を調整することによって形成でき、「主鎖分岐構造」は、分岐化剤の官能基数、分岐化剤の添加量、分岐化剤の添加のタイミングを調整することによって制御することができる。

[0053] 3分岐以上の星形高分子構造を有する共役ジエン系重合体であって、少なくとも一つの星形高分子構造の分岐鎖にアルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分を有し、当該アルコキシシリル基又

はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分において更なる主鎖分岐構造を有する共役ジエン系重合を得るためには、例えば、有機リチウム系化合物を重合開始剤として用い、重合を行い、重合中又は重合後にさらに特定の分岐点を与える分岐化剤を添加し、重合を継続した後に特定の分岐率を与える変性剤を用いて変性する方法が挙げられる。

このような重合条件の制御手段は、後述する実施例中の製造方法に記載する。

[0054] (主鎖分岐構造の詳細構造)

本実施形態の共役ジエン系重合体は、上述のような芳香族ビニル化合物単量体単位が外側に偏在した構造を形成させやすいという観点から、主鎖が分岐していることが好ましい。

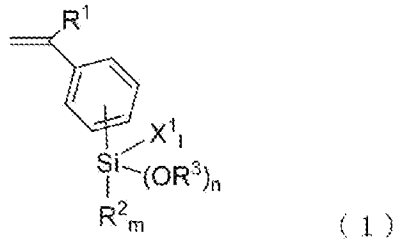
主鎖を分岐させた上で芳香族ビニル化合物単量体単位を重合体の末端側に偏在させることで、共役ジエン系重合体の耐熱性をより高める設計をし易くなるためである。

分岐を形成するための手段は特に限定されないが、本実施形態の共役ジエン系重合体は、上記観点から、少なくとも一つの星形構造の分岐鎖に、アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分を有し、当該アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分において、さらなる主鎖分岐構造を有し、前記アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分が、下記式(1)又は(2)で表される化合物に基づく単量体単位であって、下記式(1)又は(2)で表される化合物に基づく単量体単位による高分子鎖の分岐点を有するものであることが好ましい。

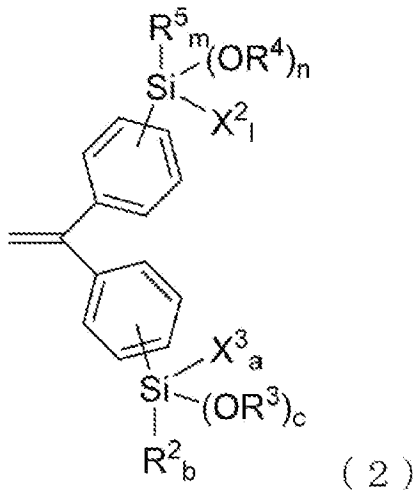
また、共役ジエン系重合体の少なくとも一端が窒素原子含有基で変性されているものであることが好ましい。

[0055]

[化12]



[0056] [化13]



[0057] (式(1)中、 $R^1$ は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

$R^2 \sim R^3$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。複数存在する場合の $R^1 \sim R^3$ は、各々独立している。

$X^1$ は、独立したハロゲン原子を表す。

$m$ は、0～2の整数を示し、 $n$ は、0～3の整数を示し、 $l$ は、0～3の整数を示す。(  $m+n+l$  ) は、3を示す。)

(式(2)中、 $R^2 \sim R^5$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

複数存在する場合の $R^2 \sim R^5$ は、各々独立している。

$X^2 \sim X^3$ は、独立したハロゲン原子を表す。

$m$ は、0～2の整数を示し、 $n$ は、0～3の整数を示し、 $l$ は、0～3の

整数を示す。

( $m+n+1$ ) は、3を示す。

aは、0～2の整数を示し、bは、0～3の整数を示し、cは、0～3の整数を示す。(m+n+1)は、3の整数を示す。)

[0058] 本実施形態の共役ジエン系重合体は、上述した式(1)のR<sup>1</sup>が水素原子であり、m=0である、前記式(1)で表される化合物に基づく単量体単位を有するものであることが好ましい。

これにより、分岐数が向上し、耐摩耗性と加工性の向上の効果が得られる。

[0059] また、本実施形態の共役ジエン系重合体は、前記式(2)中、m=0であり、かつb=0である、前記式(2)で表される化合物に基づく単量体単位を有する、共役ジエン系重合体であることが好ましい。

これにより、耐摩耗性と加工性の向上効果が得られる。

[0060] また、本実施形態の共役ジエン系重合体は、上述した式(1)のR<sup>1</sup>が水素原子であり、m=0あり、l=0である、式(1)で表される化合物に基づく単量体単位を有するものであることが好ましい。

これにより、分岐度が向上し、耐摩耗性及び加工性の向上の効果が得られる。

[0061] また、本実施形態の共役ジエン系重合体は、前記式(2)中、m=0、l=0、a=0、b=0である、前記式(2)で表される化合物に基づく単量体単位を有する、共役ジエン系重合体であることが好ましい。

これにより、耐摩耗性と加工性向上の効果が得られる。

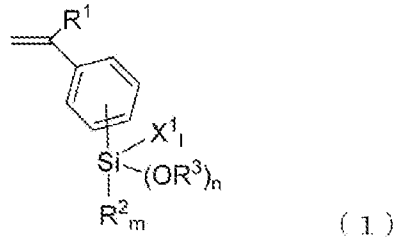
[0062] また、本実施形態の共役ジエン系重合体は、さらに好ましくは、前記式(1)中、R<sup>1</sup>が水素原子であり、l=0であり、n=3である、前記式(1)で表される化合物に基づく単量体単位を有する、共役ジエン系重合体であることが好ましい。

これにより、変性率と分岐度が向上し省燃費性能、耐摩耗性、加工性向上の効果が得られる。

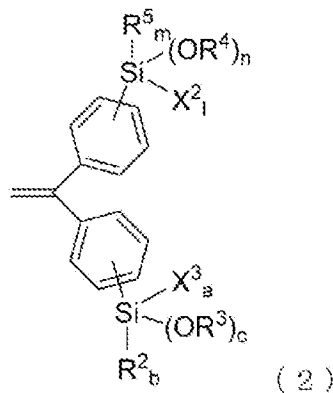
## [0063] [分岐化剤]

本実施形態の共役ジエン系重合体においては、主鎖分岐構造を構築する際に、分岐化剤として、下記式（１）又は式（２）で表される分岐化剤を用いることが好ましい。

## [0064] [化14]



## [0065] [化15]



[0066] (式（１）中、 $R^1$ は水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

$R^2 \sim R^3$ は、各々独立して、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

複数存在する場合の $R^1 \sim R^3$ は、各々独立している。

$X^1$ は、独立したハロゲン原子を表す。

$m$ は、０～２の整数を示し、 $n$ は、０～３の整数を示し、 $l$ は、０～３の整数を示す。

( $m + n + l$ )は、３を示す。)

(式（２）中、 $R^2 \sim R^5$ は、各々独立して、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有していて

もよい。

複数存在する場合の  $R^2 \sim R^5$  は、各々独立している。

$X^2 \sim X^3$  は、独立したハロゲン原子を表す。

$m$  は、 $0 \sim 2$  の整数を示し、 $n$  は、 $0 \sim 3$  の整数を示し、 $l$  は、 $0 \sim 3$  の整数を示す。

$(m+n+1)$  は、 $3$  を示す。

$a$  は、 $0 \sim 2$  の整数を示し、 $b$  は、 $0 \sim 3$  の整数を示し、 $c$  は、 $0 \sim 3$  の整数を示す。 $(m+n+1)$  は、 $3$  を示す。）

- [0067] 本実施形態においては、共役ジエン系重合体の主鎖分岐構造を構築する際に使用される分岐化剤は、重合の継続性と分岐度向上の観点から、式(1)の  $R^1$  が水素原子であり、 $m=0$  の化合物であることが好ましい。
- [0068] また、本実施形態においては、共役ジエン系重合体の主鎖分岐構造を構築する際に使用される分岐化剤は、分岐度向上の観点から、式(2)中、 $m=0$  であり、かつ  $b=0$  の化合物であることが好ましい。
- [0069] また、本実施形態においては、共役ジエン系重合体の主鎖分岐構造を構築する際に使用される分岐化剤は、重合の継続性、変性率と分岐度向上の観点から、式(1)の  $R^1$  が水素原子であり、 $m=0$  であり、 $l=0$  である化合物であることがより好ましい。
- [0070] また、本実施形態においては、共役ジエン系重合体の主鎖分岐構造を構築する際に使用される分岐化剤は、変性率と分岐度向上の観点から、前記式(2)中、 $m=0$ 、 $l=0$ 、 $a=0$ 、 $b=0$  である化合物が好ましい。
- [0071] また、本実施形態においては、共役ジエン系重合体の主鎖分岐構造を構築する際に使用される分岐化剤は、重合の継続性、変性率と分岐度向上の観点から、前記式(1)中の  $R^1$  は水素原子であり、 $l=0$  であり、 $n=3$  の化合物であることがより好ましい。
- [0072] 前記式(1)で表される分岐化剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、  
トリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリエトキシ(4-ビニルフェニ

ル)シラン、トリプロポキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリブトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリイソプロポキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリメトキシ(3-ビニルフェニル)シラン、トリエトキシ(3-ビニルフェニル)シラン、トリプロポキシ(3-ビニルフェニル)シラン、トリブトキシ(3-ビニルフェニル)シラン、トリイソプロポキシ(3-ビニルフェニル)シラン、トリメトキシ(2-ビニルフェニル)シラン、トリエトキシ(2-ビニルフェニル)シラン、トリプロポキシ(2-ビニルフェニル)シラン、トリブトキシ(2-ビニルフェニル)シラン、トリイソプロポキシ(2-ビニルフェニル)シラン、ジメトキシメチル(4-ビニルフェニル)シラン、ジエトキシメチル(4-ビニルフェニル)シラン、ジプロポキシメチル(4-ビニルフェニル)シラン、ジブトキシメチル(4-ビニルフェニル)シラン、ジイソプロポキシメチル(4-ビニルフェニル)シラン、ジメトキシメチル(3-ビニルフェニル)シラン、ジエトキシメチル(3-ビニルフェニル)シラン、ジプロポキシメチル(3-ビニルフェニル)シラン、ジブトキシメチル(3-ビニルフェニル)シラン、ジイソプロポキシメチル(3-ビニルフェニル)シラン、ジメトキシメチル(2-ビニルフェニル)シラン、ジエトキシメチル(2-ビニルフェニル)シラン、ジプロポキシメチル(2-ビニルフェニル)シラン、ジブトキシメチル(2-ビニルフェニル)シラン、ジイソプロポキシメチル(2-ビニルフェニル)シラン、ジメチルメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、ジメチルエトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、ジメチルプロポキシ(4-ビニルフェニル)シラン、ジメチルブトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、ジメチルイソプロポキシ(4-ビニルフェニル)シラン、ジメチルメトキシ(3-ビニルフェニル)シラン、ジメチルエトキシ(3-ビニルフェニル)シラン、ジメチルプロポキシ(3-ビニルフェニル)シラン、ジメチルブトキシ(3-ビニルフェニル)シラン、ジメチルイソプロポキシ(3-ビニルフェニル)シラン、ジメチルメトキシ(2-ビニルフェニル)シラン、ジメチルエトキシ(2-ビニルフェニル)シラン、ジメチルプロポキシ(2-ビニルフェニル)シラン、ジメチルブトキシ(2-ビニルフェニル)シラン、ジメチルイソプロポキシ(2-ビニルフェニル)シラン

、トリメトキシ(4-イソプロペニルフェニル)シラン、トリエトキシ(4-イソプロペニルフェニル)シラン、トリプロポキシ(4-イソプロペニルフェニル)シラン、トリブトキシ(4-イソプロペニルフェニル)シラン、トリイソプロポキシ(4-イソプロペニルフェニル)シラン、トリメトキシ(3-イソプロペニルフェニル)シラン、トリエトキシ(3-イソプロペニルフェニル)シラン、トリプロポキシ(3-イソプロペニルフェニル)シラン、トリブトキシ(3-イソプロペニルフェニル)シラン、トリイソプロポキシ(3-イソプロペニルフェニル)シラン、トリメトキシ(2-イソプロペニルフェニル)シラン、トリエトキシ(2-イソプロペニルフェニル)シラン、トリプロポキシ(2-イソプロペニルフェニル)シラン、トリブトキシ(2-イソプロペニルフェニル)シラン、トリイソプロポキシ(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメトキシメチル(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジエトキシメチル(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジプロポキシメチル(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジブトキシメチル(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジイソプロポキシメチル(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメトキシメチル(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジエトキシメチル(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジプロポキシメチル(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジブトキシメチル(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジイソプロポキシメチル(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメトキシメチル(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジエトキシメチル(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジプロポキシメチル(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジブトキシメチル(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジイソプロポキシメチル(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルメトキシ(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルエトキシ(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルプロポキシ(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルブトキシ(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルイソプロポキシ(4-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルメトキシ(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルエトキシ(3-イソプロペニルフェニル)シラン、

ジメチルプロポキシ(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルブトキシ(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルイソプロポキシ(3-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルメトキシ(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルエトキシ(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルプロポキシ(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルブトキシ(2-イソプロペニルフェニル)シラン、ジメチルイソプロポキシ(2-イソプロペニルフェニル)シラン、トリクロロ(4-ビニルフェニル)シラン、トリクロロ(3-ビニルフェニル)シラン、トリクロロ(2-ビニルフェニル)シラン、トリブromo(4-ビニルフェニル)シラン、トリブromo(3-ビニルフェニル)シラン、トリブromo(2-ビニルフェニル)シラン、ジクロロメチル(4-ビニルフェニル)シラン、ジクロロメチル(3-ビニルフェニル)シラン、ジクロロメチル(2-ビニルフェニル)シラン、ジブromoメチル(4-ビニルフェニル)シラン、ジブromoメチル(3-ビニルフェニル)シラン、ジブromoメチル(2-ビニルフェニル)シラン、ジメチルククロロ(4-ビニルフェニル)シラン、ジメチルククロロ(3-ビニルフェニル)シラン、ジメチルククロロ(2-ビニルフェニル)シラン、ジメチルブromo(4-ビニルフェニル)シラン、ジメチルブromo(3-ビニルフェニル)シラン、ジメチルブromo(2-ビニルフェニル)シランが挙げられる。

これらの中では、トリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリエトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリプロポキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリブトキシ(4-ビニルフェニル)シラントリイソプロポキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリメトキシ(3-ビニルフェニル)シラン、トリエトキシ(3-ビニルフェニル)シラン、トリプロポキシ(3-ビニルフェニル)シラン、トリブトキシ(3-ビニルフェニル)シラン、トリイソプロポキシ(3-ビニルフェニル)シラン、トリクロロ(4-ビニルフェニル)シランが好ましく、トリメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリエトキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリプロポキシ(4-ビニルフェニル)シラン、トリブトキシ(4-ビニルフェニル)シラントリイソプロポキシ(4-ビニルフェニル)シラン、

がより好ましい。

[0073] 前記式(2)で表される分岐化剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、

1, 1-ビス(4-トリメトキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-トリエトキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-トリプロポキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-トリペントキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-トリイソプロポキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(3-トリメトキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(3-トリエトキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(3-トリプロポキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(3-トリペントキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(3-トリイソプロポキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(2-トリメトキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(2-トリエトキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(3-トリプロポキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(2-トリペントキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(2-トリイソプロポキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-(ジメチルメトキシシリル)フェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-(ジエチルメトキシシリル)フェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-(ジプロピルメトキシシリル)フェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-(ジメチルエトキシシリル)フェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-(ジエチルエトキシシリル)フェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-(ジプロピルエトキシシリル)フェニル)エチレンが挙げられる。

これらの中では、1, 1-ビス(4-トリメトキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-トリエトキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-トリプロポキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-トリペントキシシリルフェニル)エチレン、1, 1-ビス(4-トリイソプロポキシシリルフェニル)エチレンが好ましく、1, 1-ビス(4-トリメトキシシリルフェニル)エチレン、がより好ましい。

## [0074] [共役ジエン系重合体の製造方法]

本実施形態の共役ジエン系重合体の製造方法は、有機リチウム系化合物の存在下、少なくとも共役ジエン化合物を重合し、上述した各種の分岐化剤のうちの少なくともいずれかを用いて主鎖分岐構造を有する共役ジエン系重合体を得る重合・分岐工程と、を有する。好ましい形態としては、有機リチウム系化合物の存在下、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合し、共重合体を得る工程と、当該共重合体に、アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体を反応させ、主鎖分岐構造を形成する工程と、当該主鎖分岐構造を有する重合体鎖に、少なくとも共役ジエン化合物を重合させる工程と、を有するものとする。

また、本実施形態の共役ジエン系重合体の製造方法においては、窒素原子含有基を有する変性剤により変性させる変性工程を有することが好ましい。

共役ジエン系重合体を構成する共役ジエン系重合体は、単一の共役ジエン化合物の単独重合体、異なる種類の共役ジエン化合物の重合体すなわち共重合体、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体のいずれであってもよい。

## [0075] (重合・分岐工程)

本実施形態の共役ジエン系重合体の製造方法における重合・分岐工程は、有機リチウム系化合物、例えば有機モノリチウム化合物を重合開始剤とし、少なくとも共役ジエン化合物を重合し、分岐化剤を添加することで、主鎖分岐構造を有する共役ジエン系重合体を得る。

重合工程においては、リビングアニオン重合反応による成長反応によって重合を行うことが好ましく、これにより、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることができる。その後、分岐化剤を用いた分岐工程でも主鎖分岐化を適切に制御でき、主鎖分岐化した後の活性末端に対して重合を継続させることで、高変性率の、変性されたジエン系重合体を得ることができる傾向にある。

## [0076] &lt;重合開始剤&gt;

重合開始剤としては、有機リチウム系化合物を用い、少なくとも有機モノリチウム化合物を用いることが好ましい。

有機モノリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、低分子化合物の有機モノリチウム化合物、可溶化したオリゴマーの有機モノリチウム化合物が挙げられる。

また、有機モノリチウム化合物としては、その有機基とそのリチウムの結合様式において、例えば、炭素－リチウム結合を有する化合物、窒素－リチウム結合を有する化合物、及び錫－リチウム結合を有する化合物が挙げられる。

[0077] 重合開始剤としての有機モノリチウム化合物の使用量は、目標とする共役ジエン系重合体の分子量によって決めることが好ましい。

重合開始剤の使用量に対する、共役ジエン化合物等の単量体の使用量が、目標とする共役ジエン系重合体の重合度に関係する。すなわち、数平均分子量及び／又は重量平均分子量に関係する傾向にある。

したがって、共役ジエン系重合体の分子量を増大させるためには、重合開始剤を減らす方向に調整するとよく、分子量を低下させるためには、重合開始剤を増やす方向に調整するとよい。

[0078] 有機モノリチウム化合物は、共役ジエン系重合体へ窒素原子を導入する一つの手法で用いられるという観点から、好ましくは、置換アミノ基を有するアルキルリチウム化合物、又はジアルキルアミノリチウムである。

この場合、重合開始末端にアミノ基からなる窒素原子を有する、共役ジエン系重合体を得られる。

[0079] 置換アミノ基とは、活性水素を有しない、又は、活性水素を保護した構造の、アミノ基である。

活性水素を有しないアミノ基を有するアルキルリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、3-ジメチルアミノプロピルリチウム、3-ジエチルアミノプロピルリチウム、4-(メチルプロピルアミノ)ブチルリチウム、及び4-ヘキサメチレンイミノブチルリチウムが挙げられ

る。

活性水素を保護した構造のアミノ基を有するアルキルリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、3-ビストリメチルシリルアミノプロピルリチウム、及び4-トリメチルシリルメチルアミノブチルリチウムが挙げられる。

[0080] ジアルキルアミノリチウムとしては、以下のものに限定されないが、例えば、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジ-n-ヘキシルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジオクタールアミド、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、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、リチウムモルホリド、1-リチオアザシクロオクタン、6-リチオ-1, 3, 3-トリメチル-6-アザビシクロ [3, 2, 1] オクタン、及び1-リチオ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジンが挙げられる。

[0081] これらの置換アミノ基を有する有機モノリチウム化合物は、重合可能な単量体、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、スチレン等の単量体を少量反応させて、ノルマルヘキサン、シクロヘキサンに可溶化したオリゴマーの有機モノリチウム化合物として用いることもできる。

[0082] 有機モノリチウム化合物は、工業的入手の容易さ及び重合反応のコントロールの容易さの観点から、好ましくは、アルキルリチウム化合物である。この場合、重合開始末端にアルキル基を有する、共役ジエン系重合体が得られる。

前記アルキルリチウム化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-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、及

びスチルベンリチウムが挙げられる。

アルキルリチウム化合物としては、工業的入手の容易さ及び重合反応のコントロールの容易さの観点から、*n*-ブチルリチウム、及び*sec*-ブチルリチウムが好ましい。

[0083] これらの有機モノリチウム化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、他の有機金属化合物と併用してもよい。

前記他の有機金属化合物としては、例えば、アルカリ土類金属化合物、他のアルカリ金属化合物、その他有機金属化合物が挙げられる。

アルカリ土類金属化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、有機マグネシウム化合物、有機カルシウム化合物、及び有機ストロンチウム化合物が挙げられる。また、アルカリ土類金属のアルコキサイド、スルフォネート、カーボネート、及びアミドの化合物も挙げられる。

有機マグネシウム化合物としては、例えば、ジブチルマグネシウム、及びエチルブチルマグネシウムが挙げられる。その他有機金属化合物としては、例えば、有機アルミニウム化合物が挙げられる。

[0084] 重合工程において、重合反応様式としては、以下のものに限定されないが、例えば、回分式（「バッチ式」ともいう。）、連続式の重合反応様式が挙げられる。

連続式においては、1個又は2個以上の連結された反応器を用いることができる。連続式の反応器は、例えば、攪拌機付きの槽型、管型のものが用いられる。連続式においては、好ましくは、連続的に単量体、不活性溶媒、及び重合開始剤が反応器にフィードされ、該反応器内で重合体を含む重合体溶液が得られ、連続的に重合体溶液が排出される。

回分式の反応器は、例えば、攪拌機付の槽型のものが用いられる。回分式においては、好ましくは、単量体、不活性溶媒、及び重合開始剤がフィードされ、必要により単量体が重合中に連続的又は断続的に追加され、当該反応器内で重合体を含む重合体溶液が得られ、重合終了後に重合体溶液が排出される。

本実施形態の共役ジエン系重合体の製造方法において、高い割合で活性末端を有する共役ジエン系重合体を得るには、重合体を連続的に排出し、短時間で次の反応に供することが可能な、連続式が好ましい。

[0085] 共役ジエン系重合体の重合工程は、不活性溶媒中で重合することが好ましい。

不活性溶媒としては、例えば、飽和炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素系溶媒が挙げられる。具体的な炭化水素系溶媒としては、以下のものに限定されないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素及びそれらの混合物からなる炭化水素が挙げられる。

重合反応に供する前に、不純物であるアレン類、及びアセチレン類を有機金属化合物で処理することで、高濃度の活性末端を有する共役ジエン系重合体を得られる傾向にあり、高い変性率の共役ジエン系重合体を得られる傾向にあるため好ましい。

[0086] 重合工程においては、極性化合物を添加してもよい。これにより、芳香族ビニル化合物を共役ジエン化合物とランダムに共重合させることができる。極性化合物は、共役ジエン部のミクロ構造を制御するためのビニル化剤としても用いることができる傾向にある。また、重合反応の促進等にも効果がある傾向にある。

[0087] 極性化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジメトキシベンゼン、2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン等のエーテル類；テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジン等の第3級アミン化合物；カリウム-tert-アミラート、カリウム-tert-ブチラート、ナトリウム-tert-

r t-ブチラート、ナトリウムアミラート等のアルカリ金属アルコキシド化合物；トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物等を用いることができる。

これらの極性化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0088] 極性化合物の使用量は、特に限定されず、目的等に応じて選択することができるが、重合開始剤1モルに対して、0.01モル以上100モル以下であることが好ましい。

このような極性化合物（ビニル化剤）は、共役ジエン系重合体の共役ジエン部分のミクロ構造の調節剤として、所望のビニル結合量に応じて、適量用いることができる。

多くの極性化合物は、同時に共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合において有効なランダム化効果を有し、芳香族ビニル化合物の分布の調整やスチレンブロック量の調整剤として用いることができる傾向にある。

共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とをランダム化する方法としては、例えば、特開昭59-140211号公報に記載されているように、スチレンの全量と1,3-ブタジエンの一部とで共重合反応を開始させ、共重合反応の途中で残りの1,3-ブタジエンを断続的に添加する方法を用いてもよい。

本実施形態の共役ジエン系重合体の製造方法における、重合・分岐工程で、1,3-ブタジエンを分割して添加する場合、分割して加える残りの1,3-ブタジエンの量は特に限定されないが、変性率向上の観点から、1,3-ブタジエンの総量の1%以上であることが好ましい。また耐熱安定性向上の観点から、20%未満であることが好ましく、15%未満であることがより好ましく、10%未満であることがさらに好ましい。分割する1,3-ブタジエンの量をこの範囲とすることで、主鎖分岐構造の分岐点間の距離が短くなり、混練時の粘度が低下して発熱が抑えられ、耐熱安定性が向上する傾向にある。

[0089] 重合工程における重合温度は、リビングアニオン重合が進行する温度であることが好ましく、生産性の観点から、0℃以上であることがより好ましく、120℃以下であることがさらに好ましい。このような範囲にあることで、重合終了後の活性末端に対する変性剤の反応量を十分に確保することができる傾向にある。よりさらに好ましくは50℃以上100℃以下である。

[0090] 本実施形態の共役ジエン系重合体の製造方法において、主鎖分岐構造を形成する分岐工程の、分岐化剤の添加量は、特に限定されず、目的等に応じて選択することができるが、重合開始剤1モルに対して、0.03モル以上0.5モル以下であることが好ましく、0.05モル以上0.4モル以下であることがより好ましく、0.01モル以上0.25モル以下であることがさらにこのましい。

分岐化剤は、目的とする共役ジエン系重合体の共役ジエン部分の主鎖分岐構造の分岐点数に応じて、適量用いることができる。

[0091] 分岐工程において、分岐化剤を添加するタイミングは、特に限定されず、目的等に応じて選択することができるが、共役ジエン系重合体の絶対分子量の向上と変性率向上の観点から、重合開始剤添加後、原料転化率が20%以上であるタイミングが好ましく、40%以上であることがより好ましく、50%以上であることがさらに好ましく、65%以上であることがさらにより好ましく、75%以上であることがよりさらに好ましい。

また、分岐化剤を添加後、さらに所望の原料を追添加して、分岐化後に重合工程を継続してもよく、前記記載の内容を繰り返してもよい。

追加するモノマーは、特に限定されないが、共役ジエン系重合体の変性率向上の観点から、重合工程で使用される共役ジエン系単量体総量、例えばブタジエン総量の5%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましく、15%以上であることがさらに好ましく、20%以上であることがさらにより好ましく、25%以上であることがよりさらに好ましい。

[0092] 本実施形態の共役ジエン系重合体の製造方法における、重合・分岐工程で得られる、変性反応工程前の共役ジエン系重合体は、110℃で測定される

ムーニー粘度が10以上150以下であることが好ましく、より好ましくは15以上140以下であり、さらに好ましくは20以上130以下である。

この範囲であると、本実施形態の共役ジエン系重合体は加工性及び耐摩耗性に優れる傾向にある。

[0093] 本実施形態の共役ジエン系重合体中の結合共役ジエン量は、特に限定されないが、40質量%以上100質量%以下であることが好ましく、55質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。

また、本実施形態の共役ジエン系重合体中の結合芳香族ビニル量は、特に限定されないが、上述したように1質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。上限は特に限定されないが、上述したように60質量%未満が好ましい。

ここで、結合芳香族ビニル量は、フェニル基の紫外吸光によって測定でき、ここから結合共役ジエン量も求めることができる。具体的には、後述する実施例に記載の方法に準じて測定する。

[0094] 本実施形態の共役ジエン系重合体において、共役ジエン結合単位中のビニル結合量は、特に限定されないが、10モル%以上75モル%以下であることが好ましく、20モル%以上65モル%以下であることがより好ましい。

ビニル結合量が上記範囲であると、加硫物としたときにおける低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性のバランス及び耐摩耗性と、破壊強度とにより優れる傾向にある。

ここで、変性ジエン系重合体がブタジエンとスチレンとの共重合体である場合には、ハンプトンの方法 (R. R. Hampton, Analytical Chemistry, 21, 923 (1949)) により、ブタジエン結合単位中のビニル結合量 (1, 2-結合量) を求めることができる。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0095] 共役ジエン系重合体のミクロ構造については、本実施形態の共役ジエン系重合体中の各結合量が上記範囲にあり、さらに、共役ジエン系重合体のガラス転移温度が $-45^{\circ}\text{C}$ 以上 $-15^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲にあるときに、低ヒステリシ

スロス性とウェットスキッド抵抗性のバランスにより一層優れた加硫物を得ることができる傾向にある。

ガラス転移温度については、ISO 22768:2006に従い、所定の温度範囲で昇温しながらDSC曲線を記録し、DSC微分曲線のピークトップ (Inflection point) をガラス転移温度とする。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0096] 本実施形態の共役ジエン系重合体が、共役ジエン-芳香族ビニル共重合体である場合、省燃費性能向上の観点から芳香族ビニル単位が単独で存在する割合が多い方が好ましい。

具体的には、共重合体がブタジエン-スチレン共重合体の場合、田中らの方法 (Polymer, 22, 1721 (1981)) として知られているオゾン分解による方法で、前記共重合体を分解し、GPCによりスチレン連鎖分布を分析した場合、全結合スチレン量に対し、単離スチレン量が40質量%以上であり、スチレンの連鎖が8個以上の連鎖スチレン構造が5.0質量%以下であることが好ましい。

この場合、得られる加硫ゴムが、特に低ヒステリシスロス性に優れる傾向にある。

[0097] (変性工程)

本実施形態の共役ジエン系重合体の製造方法においては、上述した重合・分岐工程を経て得られた共役ジエン系重合体に対し、窒素原子含有基を有する変性剤を用いて変性工程を行うことが好ましい。

変性工程においては、共役ジエン系重合体の活性末端に対して、少なくとも一端を窒素原子含有基で変性反応させ、変性された共役ジエン系重合体を得る。

[0098] <変性剤>

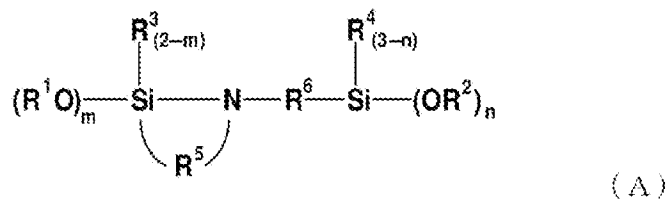
変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) アミン、トリス (3-トリエトキシシリルプロピル) アミン、トリス (3-トリプロポキシシリルプロピル) アミン、ビス

(3-トリメトキシシリルプロピル) - [3-(2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] アミン、テトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル) - 1, 3-プロパンジアミン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3-(1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3-(1-メトキシ-2-メチル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) - [3-(2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - [3-(1-エトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、テトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル) - 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3-(2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル) - 1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ペンタキス (3-トリメトキシシリルプロピル) - ジエチレントリアミン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - メチル-1, 3-プロパンジアミン、テトラキス [3-(2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] シラン、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) - ビス [3-(2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] シラン、トリス [3-(2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - (3-トリメトキシシリルプロピル) シラン、トリス [3-(2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - [3-(1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] シラン、3-トリス [2-(2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) エトキシ] シリル-1-トリメトキシシリルプロパン、1-[3-(1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン)

プロピル] - 3, 4, 5-トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - シクロヘキサン、1 - [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - 3, 4, 5-トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - シクロヘキサン、3, 4, 5-トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - シクロヘキシル - [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] エーテル、(3-トリメトキシシリルプロピル) ホスフェイト、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] ホスフェイト、ビス [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - (3-トリメトキシシリルプロピル) ホスフェイト、及びトリス [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] ホスフェイトが挙げられる。

[0099] 変性工程で用いられる変性剤としては、下記一般式 (A) ~ (C) のいずれかで表される化合物を含むことが好ましい。

[0100] [化16]

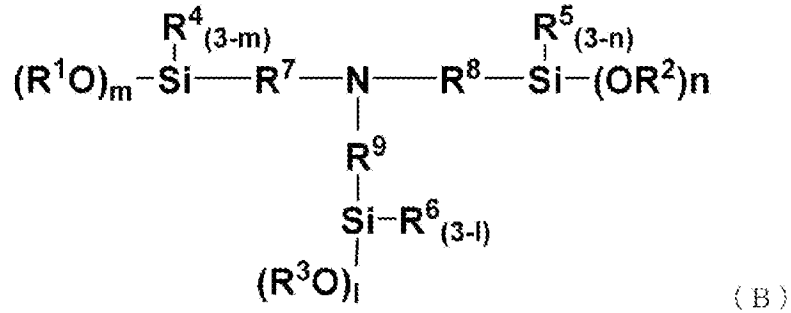


[0101] (式 (A) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基を示し、 $\text{R}^5$ は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を示し、 $\text{R}^6$ は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を示す。

$m$ は、1 又は 2 の整数を示し、 $n$ は、2 又は 3 の整数を示し、 $(m+n)$ は、4 以上の整数を示す。複数存在する場合の  $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立している。) )

[0102]

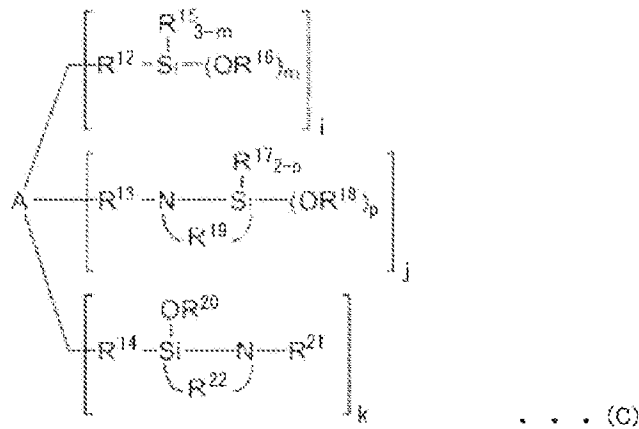
[化17]



[0103] (式 (B) 中、R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>は、各々独立して、炭素数 1~20 のアルキル基又は炭素数 6~20 のアリール基を示し、R<sup>7</sup>~R<sup>9</sup>は、各々独立して、炭素数 1~20 のアルキレン基を示す。

m、n、及び l は、各々独立して、1~3 の整数を示し、(m+n+l) は、4 以上の整数を示す。複数存在する場合の R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>は、各々独立している。)

[0104] [化18]



[0105] (式 (C) 中、R<sup>12</sup>~R<sup>14</sup>は、各々独立に、単結合又は炭素数 1~20 のアルキレン基を示し、R<sup>15</sup>~R<sup>18</sup>、及び R<sup>20</sup>は、各々独立に、炭素数 1~20 のアルキル基を示し、R<sup>19</sup>及び R<sup>22</sup>は、各々独立に、炭素数 1~20 のアルキレン基を示し、R<sup>21</sup>は、炭素数 1~20 のアルキル基又はトリアルキルシリル基を示す。

m は、1~3 の整数を示し、p は、1 又は 2 を示す。

それぞれ複数存在する場合の R<sup>12</sup>~R<sup>22</sup>、m、及び p は、各々独立してお

り、同じであっても異なってもよい。

$i$  は、0～6の整数を示し、 $j$  は、0～6の整数を示し、 $k$  は、0～6の整数を示し、 $(i + j + k)$  は、4～10の整数である。

Aは、炭素数1～20の炭化水素基、又は、酸素原子、窒素原子、珪素原子、硫黄原子、及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子を有し、活性水素を有しない有機基を表す。）

[0106] 前記式(A)で表される変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジエトキシ-1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジメトキシ-1-(4-トリメトキシシリルブチル)-1-アザ-2-シラシクロヘキサン、2, 2-ジメトキシ-1-(5-トリメトキシシリルペンチル)-1-アザ-2-シラシクロヘプタン、2, 2-ジメトキシ-1-(3-ジメトキシメチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジエトキシ-1-(3-ジエトキシエチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-メトキシ-2-メチル-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-エトキシ、2-エチル-1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-メトキシ-2-メチル-1-(3-ジメトキシメチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、及び2-エトキシ-2-エチル-1-(3-ジエトキシエチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンが挙げられる。

これらの中でも、変性剤の官能基とシリカ等の無機充填剤との反応性及び相互作用性の観点、並びに加工性の観点から、 $m$ が2、 $n$ が3を示すものが好ましい。具体的には、2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、及び2, 2-ジエトキシ-1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンが好ましい。

[0107] 前記式 (A) で表される変性剤を、重合活性末端に反応させる際の、反応温度、反応時間等については、特に限定されないが、0℃以上120℃以下で、30秒以上反応させることが好ましい。

前記式 (A) で表される変性剤の化合物中のシリル基に結合したアルコキシ基の合計モル数が、重合開始剤のアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物の添加モル数の0.6倍以上3.0倍以下となる範囲であることが好ましく、0.8倍以上2.5倍以下となる範囲であることがより好ましく、0.8倍以上2.0倍以下となる範囲であることがさらに好ましい。得られる変性された共役ジエン系重合体が十分な変性率及び分子量と分岐構造を得る観点から、0.6倍以上とすることが好ましく、加工性改良のために重合体末端同士をカップリングさせ分岐状重合体成分を得ることが好ましいことに加え、変性剤コストの観点から、3.0倍以下とすることが好ましい。

より具体的な重合開始剤のモル数は、変性剤のモル数に対して、好ましくは3.0倍以上、より好ましくは4.0倍以上である。

[0108] 前記式 (B) で表される変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) アミン、トリス (3-メチルジメトキシシリルプロピル) アミン、トリス (3-トリエトキシシリルプロピル) アミン、トリス (3-メチルジエトキシシリルプロピル) アミン、トリス (トリメトキシシリルメチル) アミン、トリス (2-トリメトキシシリルエチル) アミン、及びトリス (4-トリメトキシシリルブチル) アミンが挙げられる。

これらの中でも、変性剤の官能基とシリカ等の無機充填剤との反応性及び相互作用性の観点、並びに加工性の観点から、n、m、及びlが全て3を示すものであることが好ましい。好ましい具体例としては、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) アミン、及びトリス (3-トリエトキシシリルプロピル) アミンが挙げられる。

[0109] 前記式 (B) で表される変性剤を、重合活性末端に反応させる際の、反応

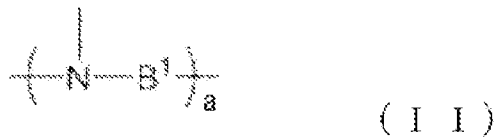
温度、反応時間等については、特に限定されないが、0℃以上120℃以下で、30秒以上反応させることが好ましい。

前記式(B)で表される変性剤の化合物中のシリル基に結合したアルコキシ基の合計モル数が、上述した重合開始剤を構成するリチウムのモル数の0.6倍以上3.0倍以下となる範囲であることが好ましく、0.8倍以上2.5倍以下となる範囲であることがより好ましく、0.8倍以上2.0倍以下となる範囲であることがさらに好ましい。変性された共役ジエン系重合体において十分な変性率及び分子量と分岐構造とを得る観点から、0.6倍以上とすることが好ましく、加工性改良のために重合体末端同士をカップリングさせ分岐状重合体成分を得ることが好ましいことに加え、変性剤コストの観点から、3.0倍以下とすることが好ましい。

より具体的な重合開始剤のモル数は、変性剤のモル数に対して、好ましくは4.0倍以上、より好ましくは5.0倍以上である。

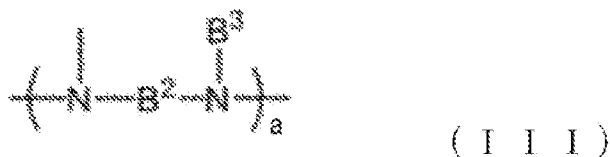
[0110] 前記式(C)において、Aは、好ましくは下記一般式(II)~(V)のいずれかで表される。

[0111] [化19]



[0112] (式(II)中、B<sup>1</sup>は、単結合又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、aは、1~10の整数を示す。複数存在する場合のB<sup>1</sup>は、各々独立している。)

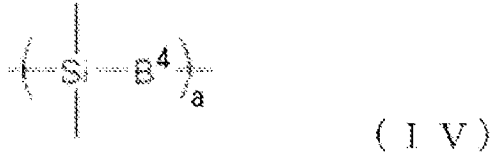
[0113] [化20]



[0114] (式(III)中、B<sup>2</sup>は、単結合又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、B<sup>3</sup>は、炭素数1~20のアルキル基を示し、aは、1~10の整数を示す。)

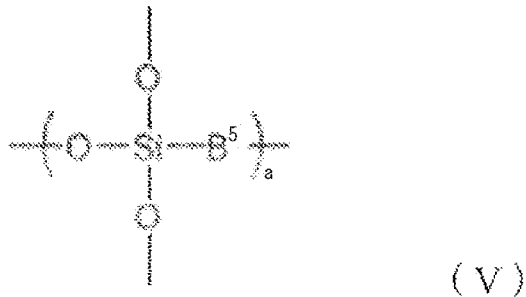
それぞれ複数存在する場合の $B^2$ 及び $B^3$ は、各々独立している。)

[0115] [化21]



[0116] (式 ( I V ) 中、 $B^4$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を示し、 $a$  は、1 ~ 10 の整数を示す。複数存在する場合の $B^4$ は、各々独立している。)

[0117] [化22]



[0118] (式 ( V ) 中、 $B^5$ は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を示し、 $a$  は、1 ~ 10 の整数を示す。複数存在する場合の $B^5$ は、各々独立している。)

[0119] 前記式 ( C ) において、 $A$  が式 ( I I ) で表される場合の変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、トリス ( 3 - トリメトキシシリルプロピル ) アミン、ビス ( 3 - トリメトキシシリルプロピル ) - [ 3 - ( 2 , 2 - ジメトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン ) プロピル ] アミン、ビス [ 3 - ( 2 , 2 - ジメトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン ) プロピル ] - ( 3 - トリメトキシシリルプロピル ) アミン、トリス [ 3 - ( 2 , 2 - ジメトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン ) プロピル ] アミン、トリス ( 3 - エトキシシリルプロピル ) アミン、ビス ( 3 - トリエトキシシリルプロピル ) - [ 3 - ( 2 , 2 - ジエトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン ) プロピル ] アミン、ビス [ 3 - ( 2 , 2 - ジエトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン ) プロピル ] - ( 3 - トリエトキシシリルプロピル ) アミン、トリス [ 3 - ( 2 , 2 - ジエトキシ - 1 - アザ - 2 - シラ

シクロペンタン) プロピル] アミン、テトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル) - 1, 3-プロパンジアミン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) - ビス [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、トリス [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - (3-トリメトキシシリルプロピル) - 1, 3-プロパンジアミン、テトラキス [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3- (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - [3- (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、トリス [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - [3- (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、ビス [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3- (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、トリス [3- (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - [3- (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、テトラキス (3-トリエトキシシリルプロピル) - 1, 3-プロパンジアミン、トリス (3-トリエトキシシリルプロピル) - [3- (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) - ビス [3- (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、トリス [3- (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - (3-トリ

リエトキシシリルプロピル) - 1, 3-プロパンジアミン、テトラキス [3 - (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、トリス (3-トリエトキシシリルプロピル) - [3 - (1-エトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) - [3 - (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - [3 - (1-エトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、ビス [3 - (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - (3-トリエトキシシリルプロピル) - [3 - (1-エトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、トリス [3 - (2, 2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - [3 - (1-エトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、テトラキス (3-トリメトキシシリルプロピル) - 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) - ビス [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - (3-トリメトキシシリルプロピル) - 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラキス [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3 - (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシ

クロペンタン) プロピル] - [3 - (1 - メトキシ - 2 - トリメチルシリル - 1 - シラ - 2 - アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス [3 - (2, 2 - ジメトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン) プロピル] - (3 - トリメトキシシリルプロピル) - [3 - (1 - メトキシ - 2 - トリメチルシリル - 1 - シラ - 2 - アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス [3 - (2, 2 - ジメトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン) プロピル] - [3 - (1 - メトキシ - 2 - トリメチルシリル - 1 - シラ - 2 - アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラキス (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 1, 3 - プロパンジアミン、トリス (3 - トリエトキシシリルプロピル) - [3 - (2, 2 - ジエトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン) プロピル] - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) - ビス [3 - (2, 2 - ジエトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン) プロピル] - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス [3 - (2, 2 - ジエトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン) プロピル] - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 1, 3 - プロパンジアミン、テトラキス [3 - (2, 2 - ジエトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン) プロピル] - 1, 3 - プロパンジアミン、トリス (3 - トリエトキシシリルプロピル) - [3 - (1 - エトキシ - 2 - トリメチルシリル - 1 - シラ - 2 - アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス (3 - トリエトキシシリルプロピル) - [3 - (2, 2 - ジエトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン) プロピル] - [3 - (1 - エトキシ - 2 - トリメチルシリル - 1 - シラ - 2 - アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス [3 - (2, 2 - ジエトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン) プロピル] - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - [3 - (1 - エトキシ - 2 - トリメチルシリル - 1 - シラ - 2 - アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサ

ン、トリス [3 - (2, 2 - ジエトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン) プロピル] - [3 - (1 - エトキシ - 2 - トリメチルシリル - 1 - シラ - 2 - アザシクロペンタン) プロピル] - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラキス (3 - トリメトキシシリルプロピル) - 1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、及びペンタキス (3 - トリメトキシシリルプロピル) - ジエチレントリアミンが挙げられる。

[0120] 前記式 (C) において、A が式 (I I I) で表される場合の変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、トリス (3 - トリメトキシシリルプロピル) - メチル - 1, 3 - プロパンジアミン、ビス (2 - トリメトキシシリルプロピル) - [3 - (2, 2 - ジメトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン) プロピル] - メチル - 1, 3 - プロパンジアミン、ビス [3 - (2, 2 - ジメトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン) プロピル] - (3 - トリメトキシシリルプロピル) - メチル - 1, 3 - プロパンジアミン、トリス (3 - トリエトキシシリルプロピル) - メチル - 1, 3 - プロパンジアミン、ビス (2 - トリエトキシシリルプロピル) - [3 - (2, 2 - ジエトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン) プロピル] - メチル - 1, 3 - プロパンジアミン、ビス [3 - (2, 2 - ジエトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン) プロピル] - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - メチル - 1, 3 - プロパンジアミン、N<sup>1</sup>, N<sup>1'</sup> - (プロパン - 1, 3 - ジイル) ビス (N<sup>1</sup> - メチル - N<sup>3</sup>, N<sup>3</sup> - ビス (3 - (トリメトキシシリル) プロピル) - 1, 3 - プロパンジアミン)、及び N<sup>1</sup> - (3 - (ビス (3 - (トリメトキシシリル) プロピル) アミノ) プロピル) - N<sup>1</sup> - メチル - N<sup>3</sup> - (3 - (メチル (3 - (トリメトキシシリル) プロピル) アミノ) プロピル) - N<sup>3</sup> - (3 - (トリメトキシシリル) プロピル) - 1, 3 - プロパンジアミンが挙げられる。

[0121] 前記式 (C) において、A が式 (I V) で表される場合の変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、テトラキス [3 - (2, 2 - ジメトキシ - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン) プロピル] シラン、トリス [

3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - (3-トリメトキシシリルプロピル) シラン、トリス [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] - [3 - (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] シラン、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) - ビス [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] シラン、(3-トリメトキシシリル) - [3 - (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) - ビス [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] シラン、ビス [3 - (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) - ビス [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] シラン、トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] シラン、ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) - [3 - (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - [3 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロピル] シラン、ビス [3 - (1-メトキシ-2-トリメチルシリル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] - ビス (3-トリメトキシシリルプロピル) シラン、及びビス (3-トリメトキシシリルプロピル) - ビス [3 - (1-メトキシ-2-メチル-1-シラ-2-アザシクロペンタン) プロピル] シランが挙げられる。

[0122] 前記式 (C) において、A が式 (V) で表される場合の変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、3-トリス [2 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) エトキシ] シリル-1 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) プロパン、及び3-トリス [2 - (2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン) エトキシ] シリル-1-トリメトキシシリルプロパンが挙げられる。

[0123] 前記式 (C) において、A は、好ましくは式 (I I) 又は式 (I I I) で

表され、kは、0を示す。

このような変性剤は、入手が容易である傾向にあり、また、本実施形態の共役ジエン系重合体を加硫物としたときにおける耐摩耗性及び低ヒステリシスロス性能がより優れるものとなる傾向にある。

このような変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル) - [3-(2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル] アミン、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル) アミン、トリス(3-トリエトキシシリルプロピル) アミン、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル) - [3-(2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、テトラキス[3-(2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル) - 1, 3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル) - 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル) - メチル - 1, 3-プロパンジアミン、及びビス[3-(2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル] - (3-トリメトキシシリルプロピル) - メチル - 1, 3-プロパンジアミンが挙げられる。

[0124] 前記式(C)において、Aが、より好ましくは式(11)又は式(111)で表され、kは、0を示し、式(11)又は式(111)において、aは、2~10の整数を示す。

これにより、加硫したときにおける耐摩耗性及び低ヒステリシスロス性能がより優れるものとなる傾向にある。

このような変性剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、テトラキス[3-(2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン)プロピル] - 1, 3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル) - 1, 3-プロパンジアミン、テトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル) - 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、及びN<sup>1</sup>-

(3- (ビス (3- (トリメトキシシリル) プロピル) アミノ) プロピル) -N<sup>1</sup>-メチル-N<sup>3</sup>- (3- (メチル (3- (トリメトキシシリル) プロピル) アミノ) プロピル) -N<sup>3</sup>- (3- (トリメトキシシリル) プロピル) -1, 3-プロパンジアミンが挙げられる。

[0125] 変性剤としての前記式 (C) で表される化合物の添加量は、共役ジエン系重合体のモル数対変性剤のモル数が、所望の化学量論的比率となるように、共役ジエン系重合体に変性剤を反応させるよう調整することができ、これにより所望の星形高分岐構造が達成される傾向にある。

具体的な共役ジエン系重合体のモル数は、変性剤のモル数に対して、好ましくは5.0倍以上、より好ましくは6.0倍以上である。

この場合、式 (C) において、変性剤の官能基数 ( $(m-1) \times i + p \times j + k$ ) は、5~10の整数であることが好ましく、6~10の整数であることがより好ましい。

[0126] 本実施形態の、変性された共役ジエン系重合体においては、その共役ジエン系重合体中の変性基含有重合体の割合は、変性率で表される。

本実施形態の共役ジエン系重合体において、変性率は60質量%以上であることが好ましく、より好ましくは65質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、さらにより好ましくは75質量%以上、よりさらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは82質量%以上である。

変性率を60質量%以上とすることにより、加硫物とする際の加工性に優れ、加硫物としたときにおける耐摩耗性及び低ヒステリシロス性能により優れる傾向にある。

[0127] 本実施形態においては、変性工程後、又は変性工程前に、縮合促進剤の存在下で縮合反応させる縮合反応工程を行ってもよい。

[0128] 本実施形態の共役ジエン系重合体は、共役ジエン部を水素化してもよい。共役ジエン系重合体の共役ジエン部を水素化する方法は、特に限定されず、公知の方法が利用できる。

好適な水素化の方法としては、触媒の存在下、重合体溶液に気体状水素を

吹き込む方法で水素化する方法が挙げられる。

触媒としては、例えば、貴金属を多孔質無機物質に担持させた触媒等の不均一系触媒；ニッケル、コバルト等の塩を可溶化し有機アルミニウム等と反応させた触媒、チタノセン等のメタロセンを用いた触媒等の均一系触媒が挙げられる。これら中でも、マイルドな水素化条件を選択できる観点から、チタノセン触媒が好ましい。

また、芳香族基の水素化は、貴金属の担持触媒を用いることによって行うことができる。

[0129] 水素化触媒としては、以下のものに限定されないが、例えば、(1) Ni, Pt, Pd, Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2) Ni, Co, Fe, Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩等の遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、(3) Ti, Ru, Rh, Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等が挙げられる。さらに、水素化触媒としては、例えば、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報、特開平8-109219号公報に記載された公知の水素化触媒も挙げられる。好ましい水素化触媒としては、チタノセン化合物と還元性有機金属化合物との反応混合物が挙げられる。

[0130] 本実施形態の共役ジエン系重合体の製造方法においては、反応工程の後、重合体溶液に、必要に応じて、失活剤、中和剤等を添加してもよい。

失活剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール等が挙げられる。

中和剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、パーサチック酸（炭素数9～11個で、10個を中心とする、分岐の多いカルボン酸混合物）等のカルボン酸；無機酸の水溶液、炭酸ガスが挙げられる。

[0131] 本実施形態の共役ジエン系重合体は、重合後のゲル生成を防止する観点、及び加工時の安定性を向上させる観点から、ゴム用安定剤を添加することが好ましい。

ゴム用安定剤としては、以下のものに限定されず、公知のものを用いることができるが、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン (BHT)、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェノール) プロピネート、2-メチル-4, 6-ビス [(オクチルチオ) メチル] フェノール等の酸化防止剤が好ましい。

[0132] [油展共役ジエン系重合体]

本実施形態の油展共役ジエン系重合体は、上述した本実施形態の共役ジエン系重合体と、伸展油を含有する。

これにより、共役ジエン系重合体の加工性をより改善することができる。

伸展油を共役ジエン系重合体に添加する方法としては、以下のものに限定されないが、伸展油を共役ジエン系重合体溶液に加え、混合して、油展重合体溶液としたものを脱溶媒する方法が好ましい。

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。これらの中でも、環境安全上の観点、並びにオイルブリード防止及びウェットグリップ特性の観点から、IP346法による多環芳香族 (PCA) 成分が3質量%以下であるアロマ代替油が好ましい。アロマ代替油としては、Kautschuk Gummi Kunststoffe 52 (12) 799 (1999) に示されるTDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts)、MES (Mild Extraction Solvate) 等の他、RAE (Residual Aromatic Extracts) が挙げられる。

伸展油の添加量は、本実施形態の共役ジエン系重合体100質量部に対し、伸展油1~60質量部とし、10~60質量部が好ましく、15~37.5質量部がより好ましい。

[0133] (脱溶媒工程)

本実施形態の共役ジエン系重合体を、重合体溶液から取得する方法としては、公知の方法を用いることができる。その方法として、例えば、スチームストリッピング等で溶媒を分離した後、共役ジエン系重合体を濾別し、さらにそれを脱水及び乾燥して、共役ジエン系重合体を取得する方法、フラッシングタンクで濃縮し、さらにベント押し機等で脱揮する方法、ドラムドライヤー等で直接脱揮する方法が挙げられる。

[0134] [ゴム組成物]

本実施形態のゴム組成物は、ゴム成分と、当該ゴム成分100質量部に対して5.0質量部以上150質量部以下の充填剤とを含む。

また、前記ゴム成分は、省燃費性能、加工性、耐摩耗性向上の観点から、当該ゴム成分の総量（100質量%）に対して、上述した本実施形態の共役ジエン系重合体、又は本実施形態の油展共役ジエン系重合体を10質量%以上含む。

[0135] また、当該充填剤は、シリカ系無機充填剤を含むことが好ましい。

本実施形態のゴム組成物は、シリカ系無機充填剤を分散させることで、加硫物とする際の加工性に、より優れる傾向にあり、加硫物としたときにおける低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス、耐摩耗性及び破壊強度に、より優れる傾向にある。

本実施形態のゴム組成物が、タイヤ、防振ゴム等の自動車部品、靴等の加硫ゴム用途に用いられる場合にも、シリカ系無機充填剤を含むことが好ましい。

[0136] 本実施形態のゴム組成物は、本実施形態の共役ジエン系重合体以外のゴム状重合体（以下、単に「ゴム状重合体」という。）を、本実施形態の共役ジエン系重合体と組み合わせて含有してもよい。

このようなゴム状重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、共役ジエン系重合体又はその水素添加物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合体又はその水素添加物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合体又はその水素添加物、非ジエン

系重合体、天然ゴムが挙げられる。

前記ゴム状重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、ブタジエンゴム又はその水素添加物、イソプレンゴム又はその水素添加物、スチレン-ブタジエンゴム又はその水素添加物、スチレン-ブタジエンブロック重合体又はその水素添加物、スチレン-イソプレブロック重合体又はその水素添加物等のスチレン系エラストマー、アクリロニトリル-ブタジエンゴム又はその水素添加物が挙げられる。

[0137] 非ジエン系重合体としては、以下のものに限定されないが、例えば、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、及び多硫化ゴムが挙げられる。

[0138] 天然ゴムとしては、以下のものに限定されないが、例えば、スモークドシートであるRSS3~5号、SMR、エポキシ化天然ゴムが挙げられる。

[0139] 上述した各種ゴム状重合体は、水酸基、アミノ基等の極性を有する官能基を付与した変性ゴムであってもよい。タイヤ用に用いる場合、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、天然ゴム、及びブチルゴムが好ましく用いられる。

[0140] ゴム状重合体の重量平均分子量は、性能と加工特性のバランスの観点から、2000以上2000000以下であることが好ましく、5000以上1500000以下であることがより好ましい。また、低分子量のゴム状重合体、いわゆる液状ゴムを用いることもできる。これらのゴム状重合体は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0141] 本実施形態の共役ジエン系重合体とゴム状重合体とを含むゴム組成物において、当該ゴム状重合体に対する本実施形態の共役ジエン系重合体の含有比

率（質量比）は、（本実施形態の共役ジエン系重合体／ゴム状重合体）として、10／90以上100／0以下が好ましく、20／80以上90／10以下がより好ましく、50／50以上80／20以下がさらに好ましい。

したがって、ゴム組成物を構成するゴム成分は、当該ゴム成分の総量（100質量部）に対して、本実施形態の共役ジエン系重合体を、好ましくは10質量部以上100質量部以下含み、より好ましくは20質量部以上90質量部以下含み、さらに好ましくは50質量部以上80質量部以下含む。

（本実施形態の共役ジエン系重合体／ゴム状重合体）の含有比率が上記範囲であると、加硫物としたときにおける低ヒステリシロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性に優れ、破壊強度も優れたものとなる。

[0142] 本実施形態のゴム組成物に含まれる充填剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、シリカ系無機充填剤、カーボンブラック、金属酸化物、金属水酸化物が挙げられる。これらの中でも、シリカ系無機充填剤が好ましい。

充填剤は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0143] 本実施形態のゴム組成物中の充填剤の含有量は、本実施形態の共役ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部に対して、5.0質量部以上150質量部であり、20質量部以上100質量部以下が好ましく、30質量部以上90質量部以下がより好ましい。

充填剤の含有量は、充填剤の添加効果が発現する観点から、5.0質量部以上であり、充填剤を十分に分散させ、ゴム組成物の加工性及び機械強度を実用上十分なものとする観点から、150質量部以下である。

[0144] シリカ系無機充填剤としては、特に限定されず、公知のものを用いることができるが、 $\text{SiO}_2$ 又は $\text{Si}_3\text{Al}$ を構成単位として含む固体粒子が好ましく、 $\text{SiO}_2$ 又は $\text{Si}_3\text{Al}$ を構成単位の主成分として含む固体粒子がより好ましい。ここで、主成分とは、シリカ系無機充填剤中に50質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上含有される成分を

いう。

[0145] シリカ系無機充填剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、シリカ、クレイ、タルク、マイカ、珪藻土、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、ガラス繊維等の無機繊維状物質が挙げられる。

また、表面を疎水化したシリカ系無機充填剤、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤との混合物も挙げられる。これらの中でも、強度及び耐摩耗性等の観点から、シリカ及びガラス繊維が好ましく、シリカがより好ましい。シリカとしては、例えば、乾式シリカ、湿式シリカ、合成ケイ酸塩シリカが挙げられる。これらのシリカの中でも、破壊特性の改良効果及びウェットスキッド抵抗性のバランスに優れる観点から、湿式シリカが好ましい。

[0146] ゴム組成物の実用上良好な耐摩耗性及び破壊特性を得る観点から、シリカ系無機充填剤のBET吸着法で求められる窒素吸着比表面積は、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $170\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。また必要に応じて、比較的比表面積が小さい（例えば、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の）シリカ系無機充填剤と、比較的比表面積の大きい（例えば、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の）シリカ系無機充填剤）と、を組み合わせ用いることができる。

特に比較的比表面積の大きい（例えば、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の）シリカ系無機充填剤を用いる場合に、本実施形態の共役ジエン系重合体は、シリカの分散性を改善し、特に耐摩耗性の向上に効果があり、良好な破壊特性と低ヒステリシスロス性とを高度にバランスさせることができる傾向にある。

[0147] 本実施形態のゴム組成物中のシリカ系無機充填剤の含有量は、本実施形態の共役ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部に対して、5.0質量部以上150質量部が好ましく、20質量部以上100質量部以下がより好ましい。シリカ系無機充填剤の含有量は、シリカ系無機充填剤の添加効果が発現する観点から、5.0質量部以上が好ましく、シリカ系無機充填剤を十分

に分散させ、ゴム組成物の加工性及び機械強度を実用的に十分なものとする観点から、150質量部以下が好ましい。

[0148] カーボンブラックとしては、以下のものに限定されないが、例えば、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカーボンブラックが挙げられる。これらの中でも、窒素吸着比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、かつ、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が $80\text{ mL}/100\text{ g}$ 以下のカーボンブラックが好ましい。

[0149] カーボンブラックの含有量は、本実施形態の共役ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部に対して、0.5質量部以上100質量部以下が好ましく、3.0質量部以上100質量部以下がより好ましく、5.0質量部以上50質量部以下がさらに好ましい。カーボンブラックの含有量は、ドライグリップ性能、導電性等のタイヤ等の用途に求められる性能を発現する観点から、0.5質量部以上とすることが好ましく、分散性の観点から、100質量部以下とすることが好ましい。

[0150] 金属酸化物とは、化学式 $M \times O_y$ （Mは、金属原子を示し、x及びyは、各々独立して、1～6の整数を示す。）を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいう。

金属酸化物としては、以下のものに限定されないが、例えば、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、及び酸化亜鉛が挙げられる。

金属水酸化物としては、以下のものに限定されないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及び水酸化ジルコニウムが挙げられる。

[0151] ゴム組成物は、シランカップリング剤を含んでもよい。

シランカップリング剤は、ゴム成分と無機充填剤との相互作用を緊密にする機能を有しており、ゴム成分及びシリカ系無機充填剤のそれぞれに対する親和性又は結合性の基を有しており、特に、硫黄結合部分とアルコキシシリル基又はシラノール基部分とを一分子中に有する化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、ビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-テトラスルフィド、ビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-

ル]ージスルフィド、ビスー[2-(トリエトキシシリル)ーエチル]ーテトラスルフィドが挙げられる。

[0152] シランカップリング剤の含有量は、上述した充填剤100質量部に対して、0.1質量部以上30質量部以下が好ましく、0.5質量部以上20質量部以下がより好ましく、1.0質量部以上15質量部以下がさらに好ましい。シランカップリング剤の含有量が上記範囲であると、シランカップリング剤による添加効果を一層顕著なものにできる傾向にある。

[0153] 本実施形態のゴム組成物は、その加工性の改良を図る観点から、ゴム用軟化剤を含んでもよい。

ゴム用軟化剤としては、鉱物油、又は、液状若しくは低分子量の合成軟化剤が好適である。

ゴムの軟化、増容、及び加工性の向上を図るために使用されているプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が全炭素中30%以上45%以下を占めるものがナフテン系、芳香族炭素数が全炭素中30%を超えて占めるものが芳香族系と呼ばれている。

本実施形態の共役ジエン系重合体が共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との共重合体である場合、用いるゴム用軟化剤としては、適度な芳香族含量を有するものが共重合体との馴染みがよい傾向にあるため好ましい。

[0154] ゴム用軟化剤の含有量は、本実施形態の共役ジエン系重合体を含有するゴム成分100質量部に対して、0質量部以上100質量部以下が好ましく、10質量部以上90質量部以下がより好ましく、30質量部以上90質量部以下がさらに好ましい。ゴム用軟化剤の含有量が、前記ゴム成分100質量部に対して100質量部以下であることで、ブリードアウトを抑制し、本実施形態のゴム組成物表面のベタツキを抑制する傾向にある。

[0155] 本実施形態の共役ジエン系重合体を含むゴム成分、シリカ系無機充填剤、カーボンブラックやその他の充填剤、シランカップリング剤、ゴム用軟化剤

等の添加剤等の、本実施形態のゴム組成物の構成材料を混合する方法については、以下のものに限定されないが、例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶解混合後、溶剤を加熱除去する方法が挙げられる。

これらのうち、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機による溶融混練法が生産性、良混練性の観点から好ましい。また、本実施形態のゴム組成物の構成材料を一度に混練する方法、複数の回数に分けて混合する方法のいずれも適用可能である。

[0156] 本実施形態のゴム組成物は、加硫剤により加硫処理を施した加硫組成物としてもよい。加硫剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、有機過酸化物及びアゾ化合物等のラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物が挙げられる。

硫黄化合物には、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物等が含まれる。

加硫剤の含有量は、本実施形態の共役ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下が好ましく、0.1質量部以上15質量部以下がより好ましい。加硫方法としては、従来公知の方法を適用でき、加硫温度は、120℃以上200℃以下が好ましく、より好ましくは140℃以上180℃以下である。

[0157] 加硫に際しては、必要に応じて加硫促進剤を用いてもよい。

加硫促進剤としては、従来公知の材料を用いることができ、以下のものに限定されないが、例えば、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒドーアミン系、アルデヒドーアンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系の加硫促進剤が挙げられる。

また、加硫助剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、亜鉛華、ステアリン酸が挙げられる。

加硫促進剤の含有量は、本実施形態の共役ジエン系重合体を含むゴム成分

100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下が好ましく、0.1質量部以上15質量部以下がより好ましい。

[0158] 本実施形態のゴム組成物には、本実施形態の目的を損なわない範囲内で、上述した以外のその他の軟化剤、充填剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、滑剤等の各種添加剤を用いてもよい。

その他の軟化剤としては、公知の軟化剤を用いることができる。

その他の充填剤としては、具体的には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウムが挙げられる。

上記の耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、潤滑剤としては、それぞれ公知の材料を用いることができる。

[0159] [タイヤ]

本実施形態のゴム組成物は、タイヤ用ゴム組成物として好適に用いられる。

すなわち、本実施形態のタイヤは、本実施形態のゴム組成物を含有し、本実施形態のゴム組成物を加工することにより製造される。

[0160] 本実施形態のゴム組成物は、以下のものに限定されないが、例えば、省燃費タイヤ、オールシーズンタイヤ、高性能タイヤ、スタッドレスタイヤ等の各種タイヤ：トレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ各部位への利用が可能である。特に、本実施形態のゴム組成物をタイヤ用ゴム組成物とした場合、加硫物としたときに低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランス及び耐摩耗性に優れているため、省燃費タイヤ、高性能タイヤのトレッド用として、より好適に用いられる。

## 実施例

[0161] 以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて、本実施形態を更に詳しく説明するが、本実施形態は以下の実施例及び比較例により何ら限定されるものではない。

実施例及び比較例における各種の物性は下記に示す方法により測定した。

以下の実施例及び比較例においては、変性後の共役ジエン系重合体を「変

性共役ジエン系重合体」と記載する。未変性である場合には、「未変性の共役ジエン系重合体」と記載する。

[0162] (物性1) 結合スチレン量

変性共役ジエン系重合体を試料として、試料100mgを、クロロホルムで100mLにメスアップし、溶解して測定サンプルとした。スチレンのフェニル基による紫外線吸収波長(254nm付近)の吸収量により、試料である変性共役ジエン系重合体100質量%に対する結合スチレン量(質量%)を測定した(島津製作所社製の分光光度計「UV-2450」)。

[0163] (物性2) ブタジエン部分のマイクロ構造(1, 2-ビニル結合量)

変性共役ジエン系重合体を試料として、試料50mgを、10mLの二硫化炭素に溶解して測定サンプルとした。

溶液セルを用いて、赤外線スペクトルを600~1000 $\text{cm}^{-1}$ の範囲で測定して、所定の波数における吸光度によりハンプトンの方法(R. R. Hampton, Analytical Chemistry 21, 923 (1949)に記載の方法)の計算式に従い、ブタジエン部分のマイクロ構造、すなわち、1, 2-ビニル結合量(mol%)を求めた(日本分光社製のフーリエ変換赤外分光光度計「FT-IR230」)。

[0164] (物性3) 分子量

測定条件1: 未変性の共役ジエン系重合体又は変性共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結したGPC測定装置(東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」)を使用して、RI検出器(東ソー社製の商品名「HLC8020」)を用いてクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用して得られる検量線に基づいて、重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )と分子量分布( $M_w/M_n$ )とを求めた。

溶離液は5mmol/Lのトリエチルアミン入りTHF(テトラヒドロフラン)を使用した。カラムは、東ソー社製の商品名「TSKgel SuperMultiporeHZ-H」を3本接続し、その前段にガードカラム

として東ソー社製の商品名「TSK guardcolumn SuperM P (HZ) -H」を接続して使用した。

測定用の試料10mgを10mLのTHFに溶解して測定溶液とし、測定溶液10 $\mu$ LをGPC測定装置に注入して、オープン温度40 $^{\circ}$ C、THF流量0.35mL/分の条件で測定した。

上記の測定条件1で測定した各種試料の中で、分子量分布(Mw/Mn)の値が1.6未満であった試料は、改めて下記の測定条件2により測定した。測定条件1で測定し、その分子量分布の値が1.6以上であった試料に対しては、測定条件1で測定した結果を表1～表4に示す。

[0165] 測定条件2：未変性の共役ジエン系重合体又は変性共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結したGPC測定装置を使用して、クロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用した検量線に基づいて重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)を求めた。

溶離液は5mmol/Lのトリエチルアミン入りTHFを使用した。カラムは、ガードカラム：東ソー社製の商品名「TSK guardcolumn SuperH-H」、カラム：東ソー社製の商品名「TSK gel SuperH5000」、「TSK gel SuperH6000」、「TSK gel SuperH7000」を使用した。

オープン温度40 $^{\circ}$ C、THF流量0.6mL/分の条件で、RI検出器(東ソー社製の商品名「HLC8020」)を用いた。測定用の試料10mgを20mLのTHFに溶解して測定溶液とし、測定溶液20 $\mu$ LをGPC測定装置に注入して測定した。

測定条件1で測定し、その分子量分布の値が1.6未満であった試料に対しては、測定条件2で測定した結果を表1～表4に示す。

[0166] (物性4) 収縮因子( $g'$ )

変性共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結したGPC測定装置(Malvern社製の商品名「G

PCmax VE-2001」)を使用した。光散乱検出器、RI検出器、粘度検出器(Malvern社製の商品名「TDA305」)の順番に接続されている3つの検出器を用いて測定を実施し、標準ポリスチレンに基づいて、光散乱検出器とRI検出器の結果から絶対分子量を求め、RI検出器と粘度検出器の結果から固有粘度を求めた。

固有粘度と分子量との関係式( $[\eta] = KM^\alpha$  ( $[\eta]$ :固有粘度、 $M$ :分子量)における定数( $K$ 、 $\alpha$ )を、 $\log K = -3.883$ 、 $\alpha = 0.771$ として、分子量 $M$ の範囲を1,000~2,000,000まで入力し、標準固有粘度 $[\eta]_0$ と分子量 $M$ との関係を明らかにした。この標準固有粘度 $[\eta]_0$ に対して、3D-GPC測定で得られたサンプルの各分子量 $M$ での固有粘度 $[\eta]$ を標準固有粘度 $[\eta]_0$ に対する固有粘度 $[\eta]$ の関係として $[\eta] / [\eta]_0$ を各分子量 $M$ で算出し、その平均値を収縮因子( $g'$ )とした。

より具体的には、以下に示す方法により測定することができる。

溶離液は5mmol/Lのトリエチルアミン入りTHFを使用した。

カラムは、東ソー社製の商品名「TSKgel G4000HXL」、「TSKgel G5000HXL」、及び「TSKgel G6000HXL」を接続して使用した。

測定用の試料20mgを10mLのTHFに溶解して測定溶液とし、測定溶液100 $\mu$ LをGPC測定装置に注入して、オープン温度40 $^{\circ}$ C、THF流量1mL/分の条件で測定した。

#### [0167] (物性5) 重合体ムーニー粘度

未変性の共役ジエン系重合体又は変性共役ジエン系重合体を試料として、ムーニー粘度計(上島製作所社製の商品名「VR1132」)を用い、JIS K6300に準拠し、L形ローターを用いてムーニー粘度を測定した。

測定温度は、未変性の共役ジエン系重合体を試料とする場合には110 $^{\circ}$ Cとし、変性共役ジエン系重合体を試料とする場合には100 $^{\circ}$ Cとした。

まず、試料を1分間試験温度で予熱した後、ローターを2rpmで回転させ、4分後のトルクを測定してムーニー粘度( $ML_{(1+4)}$ )とした。

[0168] (物性6) ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)

変性共役ジエン系重合体を試料として、ISO 22768:2006に準拠して、マックサイエンス社製の示差走査熱量計「DSC3200S」を用い、ヘリウム50 mL/分の流通下、-100℃から20℃/分で昇温しながらDSC曲線を記録し、DSC微分曲線のピークトップ (Inflection point) をガラス転移温度とした。

## [0169] (物性7) 変性率

変性共役ジエン系重合体を試料として、シリカ系ゲルを充填剤としたGPCカラムに、変性した塩基性重合体成分が吸着する特性を応用することにより、測定した。

試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液を、ポリスチレン系カラムで測定したクロマトグラムと、シリカ系カラムで測定したクロマトグラムと、の差分よりシリカ系カラムへの吸着量を測定し、変性率を求めた。

具体的には、以下に示すとおりである。

また、上記の(物性3)の測定条件1で測定し、その分子量分布の値が1.6以上であった試料に対しては下記の測定条件3で測定した。上記(物性3)の測定条件1で測定し、その分子量分布の値が1.6未満であった試料に対しては下記の測定条件4で測定した。その結果を表1~表4に示す。

[0170] 試料溶液の調製：試料10 mg及び標準ポリスチレン5 mgを20 mLのTHFに溶解させて、試料溶液とした。

測定条件3：ポリスチレン系カラムを用いたGPC測定条件：

東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」を使用して、5 mmol/Lのトリエチルアミン入りTHFを溶離液として用い、試料溶液10 μLを装置に注入し、カラムオープン温度40℃、THF流量0.35 mL/分の条件で、RI検出器を用いてクロマトグラムを得た。

カラムは、東ソー社製の商品名「TSKgel SuperMultiporeHZ-H」を3本接続し、その前段にガードカラムとして東ソー社製

の商品名「TSK guardcolumn SuperMP (HZ) -H」を接続して使用した。

[0171] 測定条件4：ポリスチレン系カラムを用いたGPC測定条件：

東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」を使用して、5mmol/Lのトリエチルアミン入りTHFを溶離液として用い、試料溶液20μLを装置に注入して測定した。

カラムは、ガードカラム：東ソー社製の商品名「TSK guardcolumn SuperH-H」、カラム：東ソー社製の商品名「TSK gel SuperH5000」、「TSK gel SuperH6000」、「TSK gel SuperH7000」を使用した。カラムオープン温度40℃、THF流量0.6mL/分の条件で、RI検出器（東ソー社製 HLC8020）を用いて測定しクロマトグラムを得た。

[0172] シリカ系カラムを用いたGPC測定条件：

東ソー社製の商品名「HLC-8320GPC」を使用して、THFを溶離液として用い、試料溶液50μLを装置に注入し、カラムオープン温度40℃、THF流量0.5mL/分の条件で、RI検出器を用いてクロマトグラムを得た。カラムは、商品名「Zorbax PSM-1000S」、「PSM-300S」、「PSM-60S」を接続して使用し、その前段にガードカラムとして商品名「DIOL 4.6×12.5mm 5micron」を接続して使用した。

[0173] 変性率の計算方法：

ポリスチレン系カラムを用いたクロマトグラムのピーク面積の全体を100として、試料のピーク面積をP1、標準ポリスチレンのピーク面積をP2、シリカ系カラムを用いたクロマトグラムのピーク面積の全体を100として、試料のピーク面積をP3、標準ポリスチレンのピーク面積をP4として、下記式より変性率(%)を求めた。

$$\text{変性率 (\%)} = [1 - (P2 \times P3) / (P1 \times P4)] \times 100$$

(ただし、 $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$ )

[0174] (物性8) 分岐度 ( $B_n$ )

変性共役ジエン系重合体を試料として、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラムを3本連結したGPC測定装置 (M a l v e r n社製の商品名「GPCmax VE-2001」) を使用して、光散乱検出器、RI検出器、粘度検出器 (M a l v e r n社製の商品名「TDA305」) の順番に接続されている3つの検出器を用いて測定し、標準ポリスチレンに基づいて、光散乱検出器とRI検出器結果から絶対分子量を、RI検出器と粘度検出器の結果から固有粘度を求めた。

固有粘度と分子量との関係式 ( $[\eta] = KM^\alpha$  ( $[\eta]$ : 固有粘度、 $M$ : 分子量) における定数 ( $K$ 、 $\alpha$ ) を、 $\log K = -3.883$ 、 $\alpha = 0.771$  として、分子量  $M$  の範囲を  $1,000 \sim 2,000,000$  まで入力し、標準固有粘度  $[\eta]_0$  と分子量  $M$  との関係性を明らかにした。この標準固有粘度  $[\eta]_0$  に対して、3D-GPC測定で得られたサンプルの各分子量  $M$  での固有粘度  $[\eta]$  を標準固有粘度  $[\eta]_0$  に対する固有粘度  $[\eta]$  の関係として  $[\eta] / [\eta]_0$  を各分子量  $M$  で算出し、その平均値を収縮因子 ( $g'$ ) とした。

その後、得られた収縮因子 ( $g'$ ) を用いて  $g' = 6B_n / \{(B_n + 1)(B_n + 2)\}$  と定義される分岐度 ( $B_n$ ) を算出した。

溶離液は  $5\text{ mmol/L}$  のトリエチルアミン入り THF を使用した。

カラムは、東ソー社製の商品名「TSK gel G4000HXL」、 $\text{TSK gel G5000HXL}$ 、及び「TSK gel G6000HXL」を接続して使用した。

測定用の試料  $20\text{ mg}$  を  $10\text{ mL}$  の THF に溶解して測定溶液とし、測定溶液  $100\ \mu\text{L}$  を GPC 測定装置に注入して、オープン温度  $40^\circ\text{C}$ 、THF 流量  $1\text{ mL/分}$  の条件で測定した。

[0175] (物性9) 熱負荷を与えた前後の酸化開始温度の変化 ( $\Delta T$ )

耐熱安定性を、熱負荷を与えた前後の酸化開始温度の変化を測定することにより評価した。

ラボプラストミル 30C150 (東洋精機製作所) の本体温度を  $50^\circ\text{C}$  と

し、変性共役ジエン系重合体を50g投入し、120rpmで5分間混練し、5分停止を1サイクルとして、合計3サイクル混練を行った。

混練前後の変性共役ジエン系重合体の酸化開始温度を、熱重量示差熱分析装置（STA 7200RV、HITACHI）で測定した。

大気雰囲気下にて、10℃/minの条件で30℃から500℃まで昇温した際、吸熱ピークが確認された温度を酸化開始温度と定義し、熱負荷を与えた前後での変性共役ジエン系重合体の酸化開始温度の差を、 $\Delta T$ として耐熱安定性の指標とした。

[0176]（実施例1）変性共役ジエン系重合体（試料1）

内容積が10Lで、内部の高さ（L）と直径（D）との比（L/D）が4.0であり、底部に入口、頂部に出口を有し、攪拌機付槽型反応器である攪拌機及び温度制御用のジャケットを有する槽型圧力容器を重合反応器として2基連結した。

予め水分除去した、1,3-ブタジエンを13.0g/分、スチレンを10.0g/分、n-ヘキサンを175.2g/分の条件で混合した。この混合溶液を反応基の入口に供給する配管の途中に設けたスタティックミキサーにおいて、残存不純物不活性処理用のn-ブチルリチウムを0.103mmol/分で添加、混合した後、反応基の底部に連続的に供給した。更に、極性物質として2,2-ビス（2-オキソラニル）プロパンを0.081mmol/分の速度で、重合開始剤としてn-ブチルリチウムを0.143mmol/分の速度で、攪拌機で激しく混合する1基目反応器の底部へ供給し、更に1基目反応器上部より分割1,3-ブタジエンを5.6g/分の条件で添加し、反応器内温を67℃に保持した。

1基目反応器頂部より重合体溶液を連続的に抜き出し、2基目反応器の底部に連続的に供給し70℃で反応を継続し、さらに2基目の頂部よりスタティックミキサーへ供給した。重合が十分に安定したところで、2基目の反応基の底部より、分岐化剤としてトリメトキシ（4-ビニルフェニル）シラン（表中、「BS-1」と略す。）を0.0190mmol/分の速度で添加し

、さらに重合反応と分岐化反応が安定したところで、変性剤添加前の共役ジエン系重合体溶液を少量抽出し、酸化防止剤（BHT）を重合体100gあたり0.2gとなるように添加した後に溶媒を除去し、110℃のムーニー粘度及び各種の分子量を測定した。その他の物性も併せて表1に示す。

[0177] 次に、反応器の出口より流出した重合体溶液に、変性剤として、2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン（表中、「A」と略す。）を0.0360mmol/分の速度で連続的に添加し、スタティックミキサーを用いて混合し、変性反応した。このとき、反応器の出口より流出した重合溶液に変性剤が添加されるまでの時間は4.8分、温度は68℃であり、重合工程における温度と、変性剤を添加するまでの温度との差は2℃であった。変性反応した重合体溶液に、酸化防止剤（BHT）を重合体100gあたり0.2gとなるように0.055g/分（n-ヘキサン溶液）で連続的に添加し、変性反応を終了した。酸化防止剤と同時に、重合体100gに対してオイル（JX日鉱日石エネルギー社製 JOMOプロセスNC140）が37.5gとなるように連続的に添加し、スタティックミキサーで混合した。スチームストリッピングにより溶媒を除去して、変性共役ジエン系重合体（試料1）を得た。試料1の物性を表1に示す。

[0178] （実施例2）変性共役ジエン系重合体（試料2）

変性剤を2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンからトリス（3-トリメトキシシリルプロピル）アミン（表中、「B」と略す。）に替え、その添加量を0.0250mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料2）を得た。試料2の物性を表1に示す。

[0179] （実施例3）変性共役ジエン系重合体（試料3）

変性剤を2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンからテトラキス（3-トリメトキシシリルプロピル）-1, 3-プロパンジアミン（表中、「C」と略す。）に替

え、その添加量を0.0190mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料3）を得た。試料3の物性を表1に示す。

[0180]（実施例4）変性共役ジエン系重合体（試料4）

変性剤を2,2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,3-プロパンジアミン（表中、「C」と略す。）に替え、その添加量を0.0160mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料4）を得た。試料4の物性を表1に示す。

[0181]（実施例5）変性共役ジエン系重合体（試料5）

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランからジメチルメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン（表中、「BS-2」と略す。）に替え、その添加量を0.0350mmol/分に替えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料5）を得た。試料5の物性を表1に示す。

[0182]（実施例6）変性共役ジエン系重合体（試料6）

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランからジメチルメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン（表中、「BS-2」と略す。）に替え、その添加量を0.0350mmol/分に替え、変性剤を2,2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンからトリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン（表中、「B」と略す。）に替え、その添加量を0.0250mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料6）を得た。試料6の物性を表1に示す。

[0183]（実施例7）変性共役ジエン系重合体（試料7）

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランからジメチルメトキシ(4-ビニルフェニル)シラン（表中、「BS-2」と略す。）に替え、そ

の添加量を0.0350 mmol/分に替え、変性剤を2, 2-ジメトキシー-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン(表中、「C」と略す。)に替え、その添加量を0.0160 mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料7)を得た。試料7の物性を表1に示す。

[0184] (実施例8) 変性共役ジエン系重合体(試料8)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランから1, 1-ビス(4-(ジメチルメトキシシリル)フェニル)エチレン(表中、「BS-3」と略す。)に替え、その添加量を0.0120 mmol/分に替えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料8)を得た。試料8の物性を表1に示す。

[0185] (実施例9) 変性共役ジエン系重合体(試料9)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランから1, 1-ビス(4-(ジメチルメトキシシリル)フェニル)エチレン(表中、「BS-3」と略す。)に替え、その添加量を0.0120 mmol/分に替え、変性剤を2, 2-ジメトキシー-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンからトリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン(表中、「B」と略す。)に替え、その添加量を0.0250 mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料9)を得た。試料9の物性を表1に示す。

[0186] (実施例10) 変性共役ジエン系重合体(試料10)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランから1, 1-ビス(4-(ジメチルメトキシシリル)フェニル)エチレン(表中、「BS-3」と略す。)に替え、その添加量を0.0120 mmol/分に替え、変性剤を2, 2-ジメトキシー-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1, 3-プロパンジアミン(表中、「C」と略す。)に替え、その

添加量を0.0160mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料10）を得た。試料10の物性を表1に示す。

[0187]（実施例11）変性共役ジエン系重合体（試料11）

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランから1,1-ビス(4-トリメトキシシリルフェニル)エチレン（表中、「BS-4」と略す。）に替え、その添加量を0.0210mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料11）を得た。試料11の物性を表2に示す。

[0188]（実施例12）変性共役ジエン系重合体（試料12）

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランから1,1-ビス(4-トリメトキシシリルフェニル)エチレン（表中、「BS-4」と略す。）に替え、その添加量を0.0210mmol/分に替え、変性剤を2,2-ジメトキシー-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンからトリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン（表中、「B」と略す。）に替え、その添加量を0.0250mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料12）を得た。試料12の物性を表2に示す。

[0189]（実施例13）変性共役ジエン系重合体（試料13）

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランから1,1-ビス(4-トリメトキシシリルフェニル)エチレン（表中、「BS-4」と略す。）に替え、その添加量を0.0210mmol/分に替え、変性剤を2,2-ジメトキシー-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,3-プロパンジアミン（表中、「C」と略す。）に替え、その添加量を0.0160mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料13）を得た。試料13の物性を表2に示す。

[0190]（実施例14）変性共役ジエン系重合体（試料14）

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランからトリクロロ(4-ビニルフェニル)シラン(表中、「BS-5」と略す。)に替えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料14)を得た。試料14の物性を表2に示す。

[0191] (実施例15) 変性共役ジエン系重合体(試料15)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランからトリクロロ(4-ビニルフェニル)シラン(表中、「BS-5」と略す。)に替え、変性剤を2,2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンからトリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン(表中、「B」と略す。)に替え、その添加量を0.0250mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料15)を得た。試料15の物性を表2に示す。

[0192] (実施例16) 変性共役ジエン系重合体(試料16)

分岐化剤をトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランからトリメトキシ(4-ビニルフェニル)シランからトリクロロ(4-ビニルフェニル)シラン(表中、「BS-5」と略す。)に替え、変性剤を2,2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンからテトラキス(3-トリメトキシシリルプロピル)-1,3-プロパンジアミン(表中、「C」と略す。)に替え、その添加量を0.0160mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料16)を得た。試料16の物性を表2に示す。

[0193] (実施例17) 変性共役ジエン系重合体(試料17)

ブタジエンの供給量を12.0g/分に変え、分割ブタジエンの供給量を6.6g/分に変えた以外は実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体(試料17)を得た。試料17の物性を表2に示す。

[0194] (実施例18) 変性共役ジエン系重合体(試料18)

ブタジエンの供給量を10.0g/分に変え、分割ブタジエンの供給量を8.6g/分に変えた以外は実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合

体（試料 18）を得た。試料 18 の物性を表 2 に示す。

[0195] （実施例 19）変性共役ジエン系重合体（試料 19）

ブタジエンの供給量を 8.0 g/分に変え、分割ブタジエンの供給量を 10.6 g/分に変えた以外は実施例 1 と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料 19）を得た。試料 19 の物性を表 2 に示す。

[0196] （実施例 20）変性共役ジエン系重合体（試料 20）

ブタジエンの供給量を 15.0 g/分に変え、分割ブタジエンの供給量を 3.6 g/分に変えた以外は実施例 1 と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料 20）を得た。試料 20 の物性を表 2 に示す。

[0197] （実施例 21）変性共役系重合体（試料 21）

変性剤を 2,2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンからテトラエトキシシラン（表中「D」と略す。）に変え、その添加量を 0.0160 mmol/分に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料 21）を得た。試料 21 の物性を表 2 に示す。

[0198] （比較例 1）変性共役ジエン系重合体（試料 22）

ブタジエンの供給量を 15.0 g/分に変え、分割ブタジエンの供給量を 3.6 g/分に変えた以外は実施例 1 と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料 22）を得た。試料 22 の物性を表 3 に示す。

[0199] （比較例 2）変性共役ジエン系重合体（試料 23）

ブタジエンの供給量を 17.2 g/分に変え、分割ブタジエンの供給量を 1.4 g/分に変えた以外は実施例 1 と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料 23）を得た。試料 23 の物性を表 3 に示す。

[0200] （比較例 3）変性共役ジエン系重合体（試料 24）

ブタジエンの供給量を 18.6 g/分に変え、分割ブタジエンの供給量を 0 g/分に変えた以外は実施例 1 と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料 24）を得た。試料 24 の物性を表 3 に示す。

[0201] （比較例 4）変性共役ジエン系重合体（試料 25）

分岐化剤添加しない以外は実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料25）を得た。試料25の物性を表3に示す。

[0202]（比較例5）変性共役ジエン系重合体（試料26）

分岐化剤を添加せず、変性剤を2，2-ジメトキシ-1-（3-トリメトキシシリルプロピル）-1-アザ-2-シラシクロペンタンからトリス（3-トリメトキシシリルプロピル）アミン（表中、「B」と略す。）に替え、その添加量を0.0250mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料26）を得た。試料26の物性を表3に示す。

[0203]（比較例6）変性共役ジエン系重合体（試料27）

分岐化剤を添加せず、変性剤を2，2-ジメトキシ-1-（3-トリメトキシシリルプロピル）-1-アザ-2-シラシクロペンタンからテトラキス（3-トリメトキシシリルプロピル）-1，3-プロパンジアミン（表中、「C」と略す。）に替え、その添加量を0.0160mmol/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料27）を得た。試料27の物性を表3に示す。

[0204]（実施例22）変性共役ジエン系重合体（試料28）

ブタジエンの供給量を17.6g/分に変え、分割ブタジエンの供給量を7.5g/分に変え、スチレンの供給量を3.5g/分に変えた以外は、実施例3と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料28）を得た。試料28の物性を表4に示す。

[0205]（実施例23）変性共役ジエン系重合体（試料29）

ブタジエンの供給量を19.7g/分に変え、分割ブタジエンの供給量を8.4g/分に変え、スチレンの供給量を0.5g/分に変えた以外は、実施例3と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料29）を得た。試料29の物性を表4に示す。

[0206]（実施例24）変性共役ジエン系重合体（試料30）

重合開始剤としてのn-ブチルリチウムの供給量を0.188mmol/

分に変え、変性剤の供給量を0.0230mmolに変えた以外は、実施例3と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料30）を得た。試料30の物性を表4に示す。

[0207]（実施例25）変性共役ジエン系重合体（試料31）

ブタジエンの供給量を17.6g/分に変え、分割ブタジエンの供給量を7.5g/分に変え、スチレンの供給量を3.5g/分に変えた以外は、実施例1と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料31）を得た。試料31の物性を表4に示す。

[0208]（実施例26）変性共役ジエン系重合体（試料32）

ブタジエンの供給量を21.5g/分に変え、分割ブタジエンの供給量を3.6g/分に変え、スチレンの供給量を3.5g/分に変えた以外は、実施例3と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料32）を得た。試料32の物性を表4に示す。

[0209]（実施例27）変性共役ジエン系重合体（試料33）

ブタジエンの供給量を11.6g/分に変え、分割ブタジエンの供給量を5.0g/分に変え、スチレンの供給量を12.0g/分に変えた以外は、実施例3と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料33）を得た。試料33の物性を表4に示す。

[0210]（比較例7）変性共役ジエン系重合体（試料34）

スチレンを供給せず、ブタジエンの供給量を20.0g/分に変え、分割ブタジエンの供給量を8.6g/分に変えた以外は、実施例3と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料34）を得た。試料34の物性を表4に示す。

[0211]（比較例8）変性共役ジエン系重合体（試料35）

分岐化剤を供給せず、分割ブタジエンを供給せず、ブタジエンの供給量を18.6g/分に変え、スチレンの供給量を10.0g/分に変えた以外は、実施例3と同様にして、変性共役ジエン系重合体（試料35）を得た。試料35の物性を表4に示す。

[0212] (比較例9) 変性共役ジエン系重合体 (試料36)

ブタジエンの供給量を24.7g/分に変え、分割ブタジエンの供給量を4.4g/分に変え、スチレンの供給量を0.5g/分に変えた以外は、実施例3と同様にして、変性共役ジエン系重合体 (試料36) を得た。試料36の物性を表4に示す。

[0213]

[表1]

	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
	変性共役ジエン系重合体(試料No.)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
重合条件	1,3-ブタジエン 分割1,3-ブタジエン スチレン n-ヘキサン 重合温度 残存不純物不活性処理用n-ブチルリチウム 重合開始剤n-ブチルリチウム 極性物質添加量									
分岐化剤	種類 添加量 種類 添加量									
変性剤	種類 添加量									
共役ジエン系重合体	(物性3) 重量平均分子量 (物性3) 数平均分子量 (物性5) 重合体M <sub>n</sub> - $\eta$ 粘度(110°C) (物性3) Mw/Mn (物性1) 結合スチレン量 (物性2) ビニル結合量(1,2-ビニル結合量) (物性3) 重量平均分子量 (物性3) 数平均分子量 (物性3) Mw/Mn									
変性共役ジエン系重合体	(物性4) 収縮因子(g') (物性5) 重合体M <sub>n</sub> - $\eta$ 粘度(100°C) (物性6) ガラス転移温度 (物性7) 変性率 (物性8) 分岐度 Bn (物性9) 熱負荷を与えた前後の酸化開始温度の変化( $\Delta T$ )									
	(g/分)	(g/分)	(g/分)	(g/分)	(°C)	(mmol/分)	(mmol/分)	(mmol/分)	(mmol/分)	(mmol/分)
	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-2	BS-2	BS-2	BS-3	BS-3	BS-3
	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0350	0.0350	0.0350	0.0120	0.0120	0.0120
	A	B	C	C	A	B	C	A	B	C
	0.0360	0.0250	0.0190	0.0160	0.0360	0.0250	0.0160	0.0360	0.0250	0.0160
	63.9	63.9	63.9	63.9	60.3	60.3	60.3	74.5	74.5	74.5
	33.1	33.1	33.1	33.1	32.2	32.2	32.2	37.8	37.8	37.8
	92.1	92.1	92.1	92.1	88.2	88.2	88.2	99.1	99.1	99.1
	1.93	1.93	1.93	1.93	1.87	1.87	1.87	1.97	1.97	1.97
	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	92.0	96.0	105.3	106.0	86.8	90.6	99.4	115.0	121.0	135.0
	46.7	48.7	53.4	54.8	43.8	46.5	51.5	57.2	62.4	69.6
	1.97	1.97	1.97	1.94	1.98	1.95	1.93	2.01	1.94	1.94
	0.52	0.40	0.32	0.26	0.53	0.45	0.37	0.28	0.21	0.18
	83	83	83	82	79	84	82	81	84	82
	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23	-23
	88	86	86	82	85	84	81	82	84	85
	8.7	12.0	15.8	20.0	8.0	10.0	13.0	18.0	26.0	30.0
	9.2	8.8	9.3	9.5	8.9	8.7	9.1	9.3	8.7	9.0

[0214]

[表2]



[0215]

[表3]



[0216]

[表4]

変性共役ジエン系重合体(試料No.)		実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	比較例7	比較例8	比較例9
重合条件	1,3-ブタジエン	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	分割1,3-ブタジエン	17.6	19.7	13.0	17.6	21.5	11.6	20.0	18.6	24.7
	スチレン	7.5	8.4	5.6	7.5	3.6	5.0	8.6	0.0	4.4
	n-ヘキサン	3.5	0.5	10.0	3.5	3.5	12.0	0.0	10.0	0.5
	重合温度	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2	175.2
	残存不純物不活性処理用n-ブチルリチウム	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	重合開始剤n-ブチルリチウム	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
	種性物質添加量	0.143	0.143	0.188	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143	0.143
	種類	0.081	0.081	0.105	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
	添加量	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1	BS-1
変性剤	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	
物性値	共役ジエン系重合体	0.0190	0.0190	0.0230	0.0360	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190
	(物性3) 重量平均分子量	68.5	65.3	18.9	67.2	69.5	69.2	62.5	64.5	65.3
	(物性3) 数平均分子量	35.1	33.2	9.6	34.3	35.3	35.7	32.8	31.5	33.2
	(物性5) 重合体ムニ-粘度(110℃)	102.2	104.1	25	106.3	102.5	90.4	106.3	91.8	104.1
	(物性3) Mw/Mn	1.95	1.97	1.97	1.96	1.97	1.94	1.91	2.05	1.97
	(物性1) 結合スチレン量	12	2	35	12	12	41	0	35	2
	(物性2) ビニル結合量(1,2-ビニル結合量)	40	41	40	40	40	40	40	40	41
	(物性3) 重量平均分子量	104.2	103.0	27.2	105.3	105.3	95.3	100.2	110.3	103.0
	(物性3) 数平均分子量	55.2	56.2	13.5	53.4	56.2	50.2	52.3	54.5	56.2
	(物性3) Mw/Mn	1.89	1.83	2.01	1.97	1.87	1.90	1.92	2.02	1.83
	(物性4) 収縮因子(g')	0.33	0.35	0.52	0.51	0.34	0.37	0.35	0.57	0.35
	(物性5) 重合体ムニ-粘度(100℃)	90	92	53	94	91	87	95	85	92
	(物性6) ガラス転移温度	-55	-67	-23	-55	-55	-17	-70	-23	-67
	(物性7) 変性率	83	80	86	81	82	80	81	88	80
	(物性8) 分岐度 Bn	14.8	14.2	8.4	8.4	14.5	13.2	13.8	7.2	14.2
(物性9) 熱負荷を与えた前後の酸化開始温度の変化(ΔT)	9.5	11.3	9.0	11.2	11.5	5.5	15.2	15.0	13.5	

[0217] (実施例28～54、比較例10～18)

表1～表4に示す試料1～36を原料ゴムとして、以下に示す配合に従い、それぞれの原料ゴムを含有するゴム組成物を得た。

変性共役ジエン系重合体(試料1～36) : 100質量部(オイル抜き)

シリカ1(エボニック デグサ社製の商品名「Ultrasil 700 0GR」窒素吸着比表面積170m<sup>2</sup>/g) : 50.0質量部

シリカ2(ローディア社製の商品名「Zeosil Premium 200MP」窒素吸着比表面積220m<sup>2</sup>/g) : 25.0質量部

カーボンブラック(東海カーボン社製の商品名「シーストKH(N339)」) : 5.0質量部

シランカップリング剤(エボニック デグサ社製の商品名「Si75」、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド) : 6.0質量部

S-RAEオイル(JX日鉱日石エネルギー社製の商品名「プロセスNC140」) : 37.5質量部

亜鉛華 : 2.5質量部

ステアリン酸 : 1.0質量部

老化防止剤(N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン) : 2.0質量部

硫黄 : 2.2質量部

加硫促進剤1(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフィンアミド) : 1.7質量部

加硫促進剤2(ジフェニルグアニジン) : 2.0質量部

合計 : 239.4質量部

[0218] 上記した材料を次の方法により混練してゴム組成物を得た。温度制御装置を備える密閉混練機(内容量0.3L)を使用し、第一段の混練として、充填率65%、ローター回転数30～50rpmの条件で、原料ゴム(試料1～27)、充填剤(シリカ1、シリカ2、カーボンブラック)、シランカップリング剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸を混練した。このとき

、密閉混合機の温度を制御し、排出温度は155～160℃で各ゴム組成物（配合物）を得た。

[0219] 次に、第二段の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、老化防止剤を加え、シリカの分散を向上させるため再度混練した。この場合も、混合機の温度制御により、配合物の排出温度を155～160℃に調整した。冷却後、第三段の混練として、70℃に設定したオープンロールにて、硫黄、加硫促進剤1、2を加えて混練した。その後、成型し、160℃で20分間、加硫プレスにて加硫した。加硫前のゴム組成物、及び加硫後のゴム組成物を評価した。具体的には、下記の方法により評価した。その結果を、表5～表8に示す。

[0220] （評価1）配合物ムーニー粘度

上記で得た第二段の混練後、かつ、第三段の混練前の配合物を試料として、ムーニー粘度計を使用し、JIS K6300-1に準拠して、130℃、1分間の予熱を行った後に、ローターを毎分2回転で4分間回転させた後の粘度を測定した。比較例10の結果を100として指数化した。指数が小さいほど加工性が良好であることを示す。

[0221] （評価2）スコーチ

上記で得た第二段の混練後、かつ第三段の混練前の配合物を試料として、JIS K6300-1に準拠して、試験温度130℃の条件でスコーチタイムを測定した。比較例10の結果100として指数化した。指数が大きいほど、スコーチタイムが長く、耐熱安定性に優れることを示す。

[0222] （評価3）粘弾性パラメータ

レオメトリックス・サイエンティフィック社製の粘弾性試験機「ARES」を使用し、ねじりモードで粘弾性パラメータを測定した。各々の測定値は、比較例10のゴム組成物に対する結果を100として指数化した。0℃において周波数10Hz、ひずみ1%で測定した $\tan \delta$ をウェットグリップ性の指標とした。指数が大きいほどウェットスキッド抵抗性が良好であることを示す。また、50℃において周波数10Hz、ひずみ3%で測定した $t$

$\alpha n \delta$  を低ヒステリシスロス性の指標とした。指数が小さいほど低ヒステリシスロス性が良好であることを示す。

[0223] (評価4) 耐摩耗性

アクロン摩耗試験機(安田精機製作所社製)を使用し、JIS K6264-2に準拠して、荷重44.4N、1000回転の摩耗量を測定し、比較例10の結果を100として指数化した。指数が大きいほど耐摩耗性が良好であることを示す。

[0224]

[表5]

	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37
変性ジエン系重合体(試料No.)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(評価1)配合物ムーニー粘度(130°C) 指数	83	85	80	78	84	85	78	78	78	78
(評価2)スコーチ 指数	105	105	105	105	105	105	105	105	105	105
(評価3)50°C tan δ (歪み3%) 指数	80	75	70	73	82	83	73	73	75	77
(評価3)0°C tan δ (歪み1%) 指数	120	125	130	128	115	120	128	124	120	121
(評価4)耐摩耗性 指数	125	130	140	150	123	130	145	160	162	165

[0225]

[表6]

		実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48
変性ジエン系重合体(試料No.)	(評価1) 配合物ムニニ粘度(130°C)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
	(評価2) スコア	89	87	82	86	85	80	82	72	68	75	88
	(評価3) 50°C tanδ (歪み3%)	105	105	105	105	105	105	110	112	115	120	104
	(評価3) 0°C tanδ (歪み1%)	85	80	90	80	75	70	70	83	85	80	105
	(評価4) 耐摩耗性	115	120	103	120	125	130	130	130	115	110	120
		124	130	140	125	130	140	130	155	160	140	110

[0226]

[表7]

	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
変性ジエン系重合体(試料No.)	22	23	24	25	26	27
(評価1)配合物ムーニー粘度(130°C)	100	98	94	112	108	103
(評価2)スコー子	100	95	90	108	108	108
(評価3)50°C tan δ (歪み3%)	100	90	85	70	70	70
(評価3)0°C tan δ (歪み1%)	100	103	109	109	109	109
(評価4)耐摩耗性	100	110	115	102	100	101

[0227]

[表8]



[0228] 表5～表8に示す通り、実施例28～54は、比較例10～18と比較して、加硫物としたときにおけるウェットスキッド抵抗性と低ヒステリシスロス性のバランスに優れ、耐摩耗性にも優れることが確認された。

また良好な耐熱安定性を示すことも確認された。

さらに、加硫物とする際の配合物ムーニー粘度が低く、良好な加工性を示すことも確認された。

[0229] 本出願は、2019年8月6日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2019-144669）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

### **産業上の利用可能性**

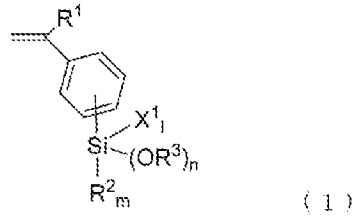
[0230] 本発明の共役ジエン系重合体は、タイヤトレッド、自動車の内装・外装品、防振ゴム、ベルト、履物、発泡体、各種工業用品用途の材料等として、産業上の利用可能性がある。

## 請求の範囲

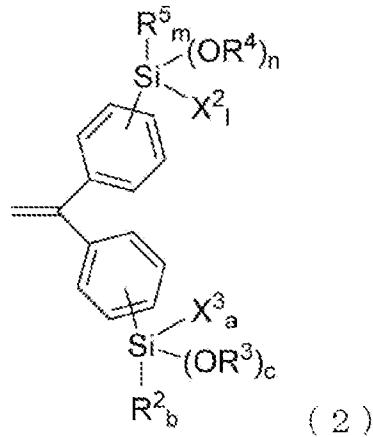
- [請求項1] 粘度検出器付きGPC-光散乱法測定法による分岐度（ $B_n$ ）が8以上であり、  
熱負荷を与える前後の酸化開始温度の変化（ $\Delta T$ ）が $11.9^\circ\text{C}$ 以下であり、  
芳香族ビニル化合物単量体単位を含む、  
共役ジエン系重合体。
- [請求項2] 前記熱負荷を与える前後の酸化開始温度の変化（ $\Delta T$ ）が $10^\circ\text{C}$ 以下である、請求項1に記載の共役ジエン系重合体。
- [請求項3] 変性率が60質量%以上である、請求項1又は2に記載の共役ジエン系重合体。
- [請求項4] 芳香族ビニル化合物単量体単位の含有量が10質量%以上である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。
- [請求項5] 3分岐以上の星形高分子構造を有する共役ジエン系重合体であって、少なくとも一つの星形高分子構造の分岐鎖に、  
アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分を有し、当該アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分において、更なる主鎖分岐構造を有する、  
請求項1乃至4のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。
- [請求項6] 前記アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体に由来する部分が、  
下記式（1）又は（2）で表される化合物に基づく単量体単位であって、  
下記式（1）又は（2）で表される化合物に基づく単量体単位による高分子鎖の分岐点を有し、  
共役ジエン系重合体の少なくとも一端が、窒素原子含有基で変性されている、

請求項5に記載の共役ジエン系重合体。

[化1]



[化2]



(式(1)中、 $R^1$ は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有しているもよい。

$R^2 \sim R^3$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有しているもよい。

複数存在する場合の $R^1 \sim R^3$ は、各々独立している。

$X^1$ は、独立したハロゲン原子を表す。

$m$ は、0～2の整数を示し、 $n$ は、0～3の整数を示し、 $l$ は、0～3の整数を示す。(  $m+n+l$  ) は、3を示す。)

(式(2)中、 $R^2 \sim R^5$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有しているもよい。複数存在する場合の $R^2 \sim R^5$ は、各々独立している。

$X^2 \sim X^3$ は、独立したハロゲン原子を表す。

$m$ は、 $0 \sim 2$ の整数を示し、 $n$ は、 $0 \sim 3$ の整数を示し、 $l$ は、 $0 \sim 3$ の整数を示す。 $(m+n+l)$ は、 $3$ を示す。

$a$ は、 $0 \sim 2$ の整数を示し、 $b$ は、 $0 \sim 3$ の整数を示し、 $c$ は、 $0 \sim 3$ の整数を示す。 $(m+n+l)$ は、 $3$ を示す。）

[請求項7] 前記式(1)中、 $R^1$ が水素原子であり、 $m=0$ である、前記式(1)で表される化合物に基づく単量体単位を有する、請求項6に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項8] 前記式(2)中、 $m=0$ であり、かつ $b=0$ である、前記式(2)で表される化合物に基づく単量体単位を有する、請求項6に記載の共役ジエン系重合体。

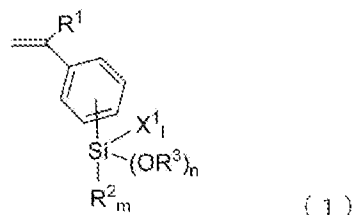
[請求項9] 前記式(1)中、 $R^1$ が水素原子であり、 $m=0$ であり、 $l=0$ である、前記式(1)で表される化合物に基づく単量体単位を有する、請求項6に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項10] 前記式(2)中、 $m=0$ 、 $l=0$ 、 $a=0$ 、 $b=0$ である、前記式(2)で表される化合物に基づく単量体単位を有する、請求項6に記載の共役ジエン系重合体。

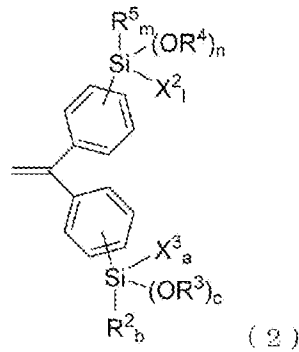
[請求項11] 前記式(1)中、 $R^1$ は水素原子であり、 $l=0$ であり、 $n=3$ である、前記式(1)で表される化合物に基づく単量体単位を有する、請求項6に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項12] 請求項6に記載の共役ジエン系重合体の分岐化剤であって、下記式(1)又は(2)で表される化合物である分岐化剤。

[化3]



[化4]



(式(1)中、 $R^1$ は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

$R^2 \sim R^3$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。

複数存在する場合の $R^1 \sim R^3$ は、各々独立している。

$X^1$ は、独立したハロゲン原子を表す。

$m$ は、0～2の整数を示し、 $n$ は、0～3の整数を示し、 $l$ は、0～3の整数を示す。(  $m+n+l$  ) は、3を示す。)

(式(2)中、 $R^2 \sim R^5$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、その一部分に分岐構造を有していてもよい。複数存在する場合の $R^2 \sim R^5$ は、各々独立している。

$X^2 \sim X^3$ は、独立したハロゲン原子を表す。

$m$ は、0～2の整数を示し、 $n$ は、0～3の整数を示し、 $l$ は、0～3の整数を示す。(  $m+n+l$  ) は、3を示す。

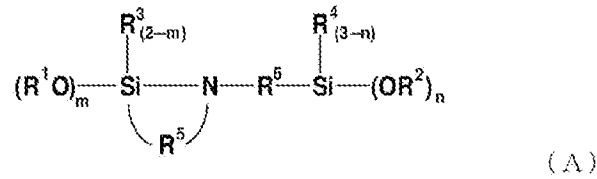
$a$ は、0～2の整数を示し、 $b$ は、0～3の整数を示し、 $c$ は、0～3の整数を示す。(  $m+n+l$  ) は、3を示す。)

[請求項13]

前記式(1)中、 $R^1$ が水素原子であり、 $m=0$ の化合物である、請求項12に記載の分岐化剤。

- [請求項14] 前記式(2)中、 $m=0$ であり、かつ $b=0$ の化合物である、請求項12に記載の分岐化剤。
- [請求項15] 前記式(1)中、 $R^1$ が水素原子であり、 $m=0$ であり、 $l=0$ である化合物である、請求項12に記載の分岐化剤。
- [請求項16] 前記式(2)中、 $m=0$ 、 $l=0$ 、 $a=0$ 、 $b=0$ である化合物である、請求項12に記載の分岐化剤。
- [請求項17] 前記式(1)中、 $R^1$ が水素原子であり、 $l=0$ であり、 $n=3$ の化合物である、請求項12に記載の分岐化剤。
- [請求項18] 請求項1乃至11のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体の製造方法であって、  
有機リチウム系化合物の存在下、少なくとも共役ジエン化合物を重合し、請求項12乃至17のいずれか一項に記載の分岐化剤を用いて主鎖分岐構造を有する共役ジエン系重合体を得る重合・分岐工程を、有する、共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項19] 有機リチウム系化合物の存在下、共役ジエン化合物及び芳香族ビニル化合物を重合し、共重合体を得る工程と、  
共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物の共重合体に、アルコキシシリル基又はハロシリル基を含むビニル系単量体を反応させ、主鎖分岐構造を形成する工程と、  
主鎖分岐構造を有する重合体鎖に、少なくとも共役ジエン化合物を重合させる工程と、  
を、有する、  
共役ジエン系重合体の製造方法。
- [請求項20] 前記共役ジエン系重合体を、窒素原子含有基を有する変性剤により変性させる変性工程をさらに有し、  
前記変性剤が、下記一般式(A)～(C)のいずれかで表される変性剤を含む、  
請求項18又は19に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

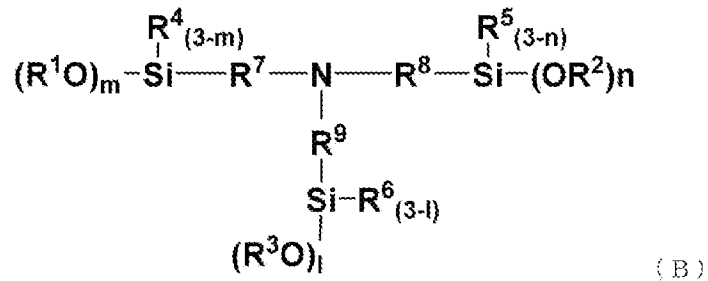
[化5]



(式(A)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基を示し、 $\text{R}^5$ は、炭素数1～10のアルキレン基を示し、 $\text{R}^6$ は、炭素数1～20のアルキレン基を示す。

$m$ は、1又は2の整数を示し、 $n$ は、2又は3の整数を示し、 $(m+n)$ は、4以上の整数を示す。複数存在する場合の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立している。)

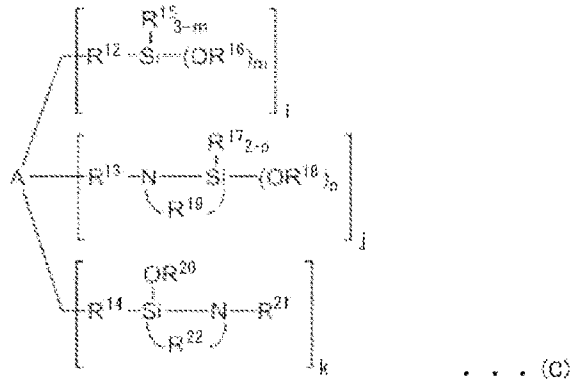
[化6]



(式(B)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキレン基を示す。

$m$ 、 $n$ 、及び $l$ は、各々独立して、1～3の整数を示し、 $(m+n+l)$ は、4以上の整数を示す。複数存在する場合の $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、各々独立している。)

[化7]



(式 (C) 中、 $R^{12} \sim R^{14}$ は、各々独立に、単結合又は炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基を示し、 $R^{15} \sim R^{18}$ 、及び $R^{20}$ は、各々独立に、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を示し、 $R^{19}$ 及び $R^{22}$ は、各々独立に、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基を示し、 $R^{21}$ は、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又はトリアルキルシリル基を示す。

$m$ は、1 ～ 3 の整数を示し、 $p$ は、1 又は 2 を示す。

それぞれ複数存在する場合の $R^{12} \sim R^{22}$ 、 $m$ 、及び $p$ は、各々独立しており、同じであっても異なってもよい。

$i$ は、0 ～ 6 の整数を示し、 $j$ は、0 ～ 6 の整数を示し、 $k$ は、0 ～ 6 の整数を示し、 $(i + j + k)$ は、4 ～ 10 の整数である。

Aは、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、又は、酸素原子、窒素原子、珪素原子、硫黄原子、及びリン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の原子を有し、活性水素を有しない有機基を表す。)

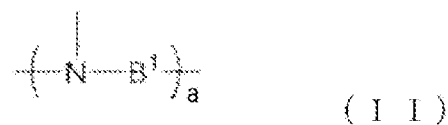
[請求項21]

前記式 (C) において、

Aが、下記一般式 (I I) ～ (V) のいずれかで表される、

請求項 20 に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

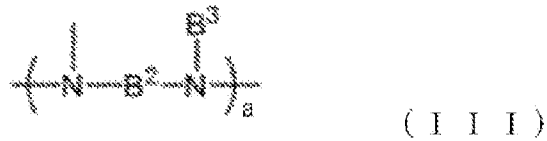
[化8]



(式 (I I) 中、 $B^1$ は、単結合又は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を

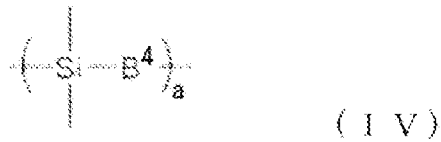
示し、 $a$ は、1～10の整数を示す。複数存在する場合の $B^1$ は、各々独立している。)

[化9]



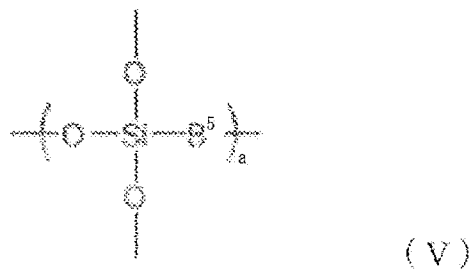
(式(III)中、 $B^2$ は、単結合又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $B^3$ は、炭素数1～20のアルキル基を示し、 $a$ は、1～10の整数を示す。それぞれ複数存在する場合の $B^2$ 及び $B^3$ は、各々独立している。)

[化10]



(式(IV)中、 $B^4$ は、単結合又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $a$ は、1～10の整数を示す。複数存在する場合の $B^4$ は、各々独立している。)

[化11]



(式(V)中、 $B^5$ は、単結合又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $a$ は、1～10の整数を示す。複数存在する場合の $B^5$ は、各々独立している。)

[請求項22] 請求項1乃至11のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体100質量部と、  
 伸展油1～60質量部と、

を、含有する、  
油展共役ジエン系重合体。

[請求項23]

ゴム成分と、  
当該ゴム成分100質量部に対して5.0質量部以上150質量部の  
充填剤と、を含む、ゴム組成物であって、  
前記ゴム成分は、当該ゴム成分の総量に対して、請求項1乃至11  
のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体、又は請求項22に記載  
の油展共役ジエン系重合体を、10質量%以上含む、ゴム組成物。

[請求項24]

請求項23に記載のゴム組成物を含有する、タイヤ。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/028486

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B60C 1/00 (2006.01) i; C08C 19/25 (2006.01) i; C08L 15/00 (2006.01) i  
 FI: C08C19/25; C08L15/00; B60C1/00 A

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)

B60C1/00; C08C19/25; C08L15/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CPlus/REGISTRY (STN)

**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 2011-89086 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 06.05.2011 (2011-05-06) claim 1, examples	19 20-21
X Y	US 2006/0142500 A1 (LEE, Kwan-Young et al.) 29.06.2006 (2006-06-29) claims, examples, fig. 1	19 20-21
Y	WO 2016/133154 A1 (ASAHI KASEI CORPORATION) 25.08.2016 (2016-08-25) claims 10-13, paragraphs [0031]-[0036]	20-21
A	CN 105837751 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 10.08.2016 (2016-08-10)	1-24
P, X	WO 2020/070961 A1 (ASAHI KASEI CORPORATION) 09.04.2020 (2020-04-09) claims 10-15, paragraphs [0072]-[0073], [0096]-[0125], examples	19-21

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  
01 October 2020 (01.10.2020)

Date of mailing of the international search report  
20 October 2020 (20.10.2020)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/028486

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2011-89086 A	06 May 2011	(Family: none)	
US 2006/0142500 A1	29 Jun. 2006	US 2005/0182191 A1 KR 10-2005-0081936 A	
WO 2016/133154 A1	25 Aug. 2016	US 2018/0066076 A1 claims 10-13, paragraphs [0092]- [0099] EP 3260471 A1 KR 10-2017-0102321 A CN 107250166 A SG 11201706702Q A BR 112017017631 A KR 10-2019-0039622 A TW 201638121 A	
CN 105837751 A	10 Aug. 2016	(Family: none)	
WO 2020/070961 A1	09 Apr. 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B60C 1/00(2006.01)i; C08C 19/25(2006.01)i; C08L 15/00(2006.01)i FI: C08C19/25; C08L15/00; B60C1/00 A		
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）） B60C1/00; C08C19/25; C08L15/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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	JP 2011-89086 A (住友ゴム工業株式会社) 06.05.2011 (2011-05-06)	19
Y	請求項1、実施例	20-21
X	US 2006/0142500 A1 (LEE, Kwan-Young et al.) 29.06.2006 (2006-06-29)	19
Y	クレーム、実施例、図1	20-21
Y	WO 2016/133154 A1 (旭化成株式会社) 25.08.2016 (2016-08-25)	20-21
	請求項10~13、段落0031~0036	
A	CN 105837751 A (大連理工大学) 10.08.2016 (2016-08-10)	1-24
P, X	WO 2020/070961 A1 (旭化成株式会社) 09.04.2020 (2020-04-09)	19-21
	請求項10~15、段落0072~0073、0096~0125、実施例	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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	
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
01.10.2020	20.10.2020	
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）	
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	土橋 敬介 4J 3839 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2020/028486

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-89086 A	06.05.2011	(ファミリーなし)	
US 2006/0142500 A1	29.06.2006	US 2005/0182191 A1 KR 10-2005-0081936 A	
WO 2016/133154 A1	25.08.2016	US 2018/0066076 A1 クレーム 10～13、段落 0092～0099 EP 3260471 A1 KR 10-2017-0102321 A CN 107250166 A SG 112017067020 A BR 112017017631 A KR 10-2019-0039622 A TW 201638121 A	
CN 105837751 A	10.08.2016	(ファミリーなし)	
WO 2020/070961 A1	09.04.2020	(ファミリーなし)	