

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7106980号

(P7106980)

(45)発行日 令和4年7月27日(2022.7.27)

(24)登録日 令和4年7月19日(2022.7.19)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 15/00 (2006.01)

C 0 8 L 15/00

C 0 8 K 3/36 (2006.01)

C 0 8 K 3/36

C 0 8 K 5/54 (2006.01)

C 0 8 K 5/54

C 0 8 K 5/00 (2006.01)

C 0 8 K 5/00

C 0 8 C 19/25 (2006.01)

C 0 8 C 19/25

請求項の数 11 (全49頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-94891(P2018-94891)

(22)出願日 平成30年5月16日(2018.5.16)

(65)公開番号 特開2019-199547(P2019-199547
A)

(43)公開日 令和1年11月21日(2019.11.21)

審査請求日 令和3年5月11日(2021.5.11)

(73)特許権者 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目3番11号

(74)代理人 100152984

弁理士 伊東 秀明

(74)代理人 100148080

弁理士 三橋 史生

(74)代理人 100181179

弁理士 町田 洋一郎

(74)代理人 100197295

弁理士 武藤 三千代

(72)発明者 飴矢 理起

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム

株式会社 平塚製造所内

(72)発明者 佐藤 正樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物および空気入りタイヤ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

特定共役ジエン系ゴムを30質量%以上含む共役ジエン系ゴムと、

シリカと、

シランカップリング剤と、

疎水部となる炭化水素基を少なくとも1個と、ヘテロ環とを有するヘテロ環化合物とを含有し、

前記疎水部となる前記炭化水素基の炭素数が、8～30であり、前記ヘテロ環が、ピペラジン環、モルホリン環またはチオモルホリン環であり、

前記シリカの含有量が、前記共役ジエン系ゴム100質量部に対して、30質量部以上であり、

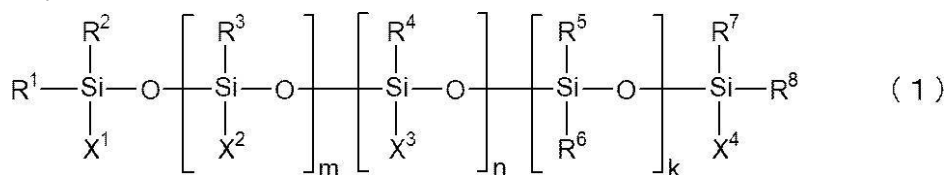
前記シランカップリング剤の含有量が、前記シリカの含有量に対して、3～30質量%であり、

前記ヘテロ環化合物の含有量が、前記シリカの含有量に対して、0.5～20質量%であり、

前記特定共役ジエン系ゴムが、不活性溶媒中で、重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を含む単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る第1工程と、前記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、下記一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンを、前記第1工程で使用した重合開始剤1モルに対して、前記ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造(-Si-O-)の繰返し単位数換算で1モル以上の割合に

て添加して反応させる第2工程と、前記第2工程で得られるポリオルガノシロキサンを反応させた共役ジエン系重合体鎖に、下記一般式(2)で表される化合物を反応させる第3工程とを備える共役ジエン系ゴムの製造方法により製造される共役ジエン系ゴムである、タイヤトレッド用ゴム組成物。

【化1】



10

一般式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数6～12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。

一般式(1)中、 X^1 および X^4 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～5のアルコキシ基、および、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基からなる群より選ばれるいずれかの基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。

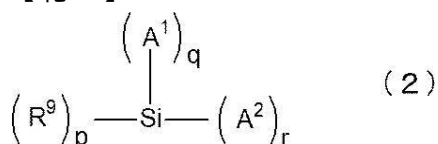
一般式(1)中、 X^2 は、炭素数1～5のアルコキシ基、またはエポキシ基を含有する炭素数4～12の基であり、複数ある X^2 は互いに同一であっても相違していてもよい。

一般式(1)中、 X^3 は、2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、 X^3 が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。

20

一般式(1)中、 m は3～200の整数、 n は0～200の整数、 k は0～200の整数であり、 $m + n + k$ は3以上である。

【化2】



一般式(2)中、 R^9 は、ヒドロカルビル基である。

一般式(2)中、 A^1 は、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサンとの反応により生成した反応残基と反応しうる基である。

30

一般式(2)中、 A^2 は、窒素原子を含有する基である。

一般式(2)中、 p は0～2の整数、 q は1～3の整数、 r は1～3の整数、 $p + q + r = 4$ である。

【請求項2】

前記ヘテロ環化合物が1分子当たり1個のヘテロ環を有する、請求項1に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項3】

前記疎水部となる前記炭化水素基が、1価の炭化水素基である、請求項1または2に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

40

【請求項4】

前記ヘテロ環が、前記疎水部となる前記炭化水素基と、直接または有機基を介して結合する、請求項1～3のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項5】

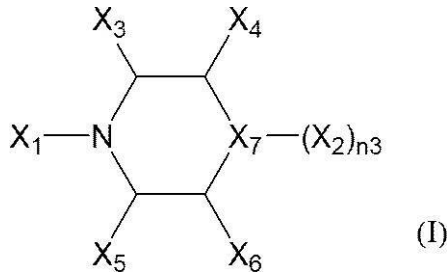
前記疎水部となる前記炭化水素基が、炭素原子および水素原子のみからなる、請求項1～4のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項6】

前記ヘテロ環化合物が、下記式(I)で表される化合物である、請求項1～5のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

50

【化 3】



式 (I) 中、 X_7 が、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を表し、
 X_3 、 X_4 、 X_5 および X_6 は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表す。
 X_7 が窒素原子である場合、 n_3 は1であり、 X_1 および X_2 のうちの一方または両方が、それぞれ独立に、式 (I - 1) : $-(A_1)_{n_1-1}-R_{1-1}$ を表し、
 X_1 および X_2 のうちの一方のみが式 (I - 1) を表す場合、残りの基が、水素原子、スルホン系保護基、カルバメート系保護基および式 (I - 3) : $-(R_2-O)_{n_2}-H$ からなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、
 式 (I - 3) 中、 R_2 は、それぞれ独立に、2価の炭化水素基を表し、
 n_2 は、1 ~ 10を表す。
 X_7 が酸素原子または硫黄原子である場合、 n_3 は0を表し、 X_1 が、式 (I - 1) : $-(A_1)_{n_1-1}-R_{1-1}$ を表す。
 式 (I - 1) 中、 A_1 は、カルボニル基および式 (I - 2) : $-R_{1-2}(OH)-O-$ のいずれかを表し、
 n_1-1 は、0または1を表し、
 R_{1-1} は、前記疎水部となる前記炭化水素基を表し、
 式 (I - 2) 中、 R_{1-2} は、3価の炭化水素基を表す。

【請求項 7】

前記ヘテロ環化合物が、前記式 (I) で表される化合物であり、 X_7 が窒素原子であり、
 n_3 が1であり、
 X_1 および X_2 の両方が、それぞれ独立に、前記式 (I - 1) を表す、請求項 6 に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 8】

前記ヘテロ環化合物が、前記式 (I) で表される化合物であり、 X_7 が窒素原子であり、
 n_3 が1であり、
 X_1 および X_2 のうちの一方のみが前記式 (I - 1) を表し、
 残りの基が、水素原子、スルホン系保護基、カルバメート系保護基および式 (I - 3) : $-(R_2-O)_{n_2}-H$ からなる群から選ばれる少なくとも1種を表す、請求項 6 に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。式 (I - 3) 中、 R_2 は、それぞれ独立に、2価の炭化水素基を表し、 n_2 は、1 ~ 10を表す。

【請求項 9】

前記ヘテロ環化合物が、前記式 (I) で表される化合物であり、 X_7 が酸素原子または硫黄原子であり、 n_3 が0であり、
 X_1 が、前記式 (I - 1) を表す、請求項 6 に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 10】

前記特定共役ジエン系ゴムが、
 イソプレン単量体単位 80 ~ 100 質量%および芳香族ビニル単量体単位 0 ~ 20 質量%を含む重合体ブロック (A) と、
 1, 3 - ブタジエン単量体単位 50 ~ 100 質量%および芳香族ビニル単量体単位 0 ~ 50 質量%を含む重合体ブロック (B) とが一続きにして形成された構造を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物を用いて製造されたタイヤトレッド部を備える、空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、タイヤトレッド用ゴム組成物および空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、車両走行時の安全性の面から、タイヤのウェット性能（ウェットグリップ性能）（ウェット路面での制動性能）の向上が求められている。また、車両走行時の低燃費性の面から、タイヤの転がり性能（低転がり抵抗性）の向上が求められている。これに対し、タイヤのトレッド部を構成するゴム成分に、シリカを配合して、ウェット性能および転がり性能を向上させる方法が知られている。

10

しかし、シリカはゴム成分との親和性が低く、また、シリカ同士の凝集性が高いため、ゴム成分に単にシリカを配合してもシリカが分散せず、ウェット性能および転がり性能を向上させる効果が十分に得られないという問題があった。

【0003】

このようななか、例えば、特許文献 1 の請求項 1 には、工程 A と B と C とをこの順に備える共役ジエン系ゴムの製造方法により製造される共役ジエン系ゴムを含有するタイヤトレッド用ゴム組成物が開示されている。特許文献 1 には、上記タイヤトレッドゴム組成物が、タイヤにしたときに優れたウェット性能および転がり性能を示す旨が記載されている。

20

【0004】

また、特許文献 2 には、ジエン系ゴムと、シリカと、特定の構造を有するヘテロ環化合物とを含有し、上記シリカおよび上記ヘテロ環化合物が特定の量であるゴム組成物が、加工性に優れること等が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開 2016 - 47887 号公報

特許 6299904 号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

昨今、求められる安全レベルの向上に伴い、タイヤのウェット性能のさらなる向上が望まれている。また、環境問題および資源問題などから、タイヤの転がり性能のさらなる向上も求められている。また、製造効率の観点から、タイヤトレッド部に用いられるタイヤトレッド用ゴム組成物の加工性のさらなる向上（粘度の低減）も求められている。

【0007】

このようななか、本発明者らが、特許文献 1、2 の実施例を参考にタイヤトレッド用ゴム組成物を調製し、タイヤにしたときのウェット性能、タイヤにしたときの転がり性能および加工性を評価したところ、今後さらに高まるであろう要求を考慮するとさらなる改善が望ましいことが明らかになった。

40

【0008】

そこで、本発明は、タイヤにしたときのウェット性能、タイヤにしたときの転がり性能および加工性に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物、並びに、上記タイヤトレッド用ゴム組成物を用いた空気入りタイヤを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、特定の共役ジエン系ゴムを用いることで、上記課題が解決できることを見出し、本発明に至った。

50

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

【 0 0 1 0 】

[1] 特定共役ジエン系ゴムを 3 0 質量 % 以上含む共役ジエン系ゴムと、シリカと、シランカップリング剤と、

疎水部となる炭化水素基を少なくとも 1 個と、ヘテロ環とを有するヘテロ環化合物とを含有し、

上記シリカの含有量が、上記共役ジエン系ゴム 1 0 0 質量部に対して、3 0 質量部以上であり、

上記シランカップリング剤の含有量が、上記シリカの含有量に対して、3 ~ 3 0 質量 % であり、

10

上記ヘテロ環化合物の含有量が、上記シリカの含有量に対して、0 . 5 ~ 2 0 質量 % であり、

上記特定共役ジエン系ゴムが、不活性溶媒中で、重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を含む単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る第 1 工程と、上記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、後述する一般式 (1) で表されるポリオルガノシロキサンを、上記第 1 工程で使用した重合開始剤 1 モルに対して、上記ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造 (- S i - O -) の繰り返し単位数換算で 1 モル以上の割合にて添加して反応させる第 2 工程と、上記第 2 工程で得られるポリオルガノシロキサンを反応させた共役ジエン系重合体鎖に、後述する一般式 (2) で表される化合物を反応させる第 3 工程とを備える共役ジエン系ゴムの製造方法により製造される共役ジエン系ゴムである、タイヤトレッド用ゴム組成物。

20

[2] 上記ヘテロ環化合物が 1 分子当たり 1 個のヘテロ環を有する、上記 [1] に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[3] 上記ヘテロ環が、少なくとも窒素原子および炭素原子によって構成される、上記 [1] または [2] に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[4] 上記ヘテロ環が、ピペラジン環、モルホリン環またはチオモルホリン環である、上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[5] 上記疎水部となる上記炭化水素基が、1 価の炭化水素基である、上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

30

[6] 上記疎水部となる上記炭化水素基の炭素数が、3 ~ 3 0 である、上記 [1] ~ [5] のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[7] 上記疎水部となる上記炭化水素基の炭素数が、8 ~ 3 0 である、上記 [1] ~ [6] のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[8] 上記ヘテロ環が、上記疎水部となる上記炭化水素基と、直接または有機基を介して結合する、上記 [1] ~ [7] のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[9] 上記疎水部となる上記炭化水素基が、炭素原子および水素原子のみからなる、上記 [1] ~ [8] のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[1 0] 上記ヘテロ環化合物が、後述する式 (I) で表される化合物である、上記 [1] ~ [9] のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

40

[1 1] 上記ヘテロ環化合物が、上記式 (I) で表される化合物であり、 X_7 が窒素原子であり、 n_3 が 1 であり、

X_1 および X_2 の両方が、それぞれ独立に、後述する式 (I - 1) を表す、上記 [1 0] に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[1 2] 上記ヘテロ環化合物が、上記式 (I) で表される化合物であり、 X_7 が窒素原子であり、 n_3 が 1 であり、

X_1 および X_2 のうちの一方のみが後述する式 (I - 1) を表し、

残りの基が、水素原子、スルホン系保護基、カルバメート系保護基および式 (I - 3) :
 $-(R_2-O)_{n_2}-H$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を表す、上記 [1 0] に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。式 (I - 3) 中、 R_2 は、それぞれ独立に、2 価の炭

50

化水素基を表し、 n_2 は、1 ~ 10 を表す。

[1 3] 上記ヘテロ環化合物が、上記式 (I) で表される化合物であり、 X_7 が酸素原子または硫黄原子であり、 n_3 が 0 であり、 X_1 が、後述する式 (I - 1) を表す、上記 [1 0] に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[1 4] 上記特定共役ジエン系ゴムが、

イソプレン単量体単位 80 ~ 100 質量% および芳香族ビニル単量体単位 0 ~ 20 質量% を含む重合体ブロック (A) と、

1, 3 - ブタジエン単量体単位 50 ~ 100 質量% および芳香族ビニル単量体単位 0 ~ 50 質量% を含む重合体ブロック (B) とが一続きにして形成された構造を有する、上記 [1] ~ [1 3] のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[1 5] 上記 [1] ~ [1 4] のいずれかに記載のタイヤトレッド用ゴム組成物を用いて製造されたタイヤトレッド部を備える、空気入りタイヤ。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

以下に示すように、本発明によれば、タイヤにしたときのウェット性能 (以下、単に「ウェット性能」とも言う)、タイヤにしたときの転がり性能 (以下、単に「転がり性能」とも言う) および加工性に優れるタイヤトレッド用ゴム組成物、並びに、上記タイヤトレッド用ゴム組成物を用いた空気入りタイヤを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】本発明の空気入りタイヤの実施態様の一例の部分断面概略図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

以下に、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物および上記タイヤトレッド用ゴム組成物を用いた空気入りタイヤについて説明する。

なお、本明細書において「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限值および上限値として含む範囲を意味する。

また、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物に含有される各成分は、1 種を単独でも用いても、2 種以上を併用してもよい。ここで、各成分について 2 種以上を併用する場合、その成分について含有量とは、特段の断りが無い限り、合計の含有量を指す。

また、本明細書において、「(メタ)アクリル」は、「アクリル」または「メタクリル」を表す表記であり、「(メタ)アクリロニトリル」は、「アクリロニトリル」または「メタクリロニトリル」を表す表記である。

また、本明細書において、ガラス転移温度を「 T_g 」と略記する場合がある。

【 0 0 1 4 】

[I] タイヤトレッド用ゴム組成物

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物 (以下、「本発明の組成物」とも言う) は、特定共役ジエン系ゴムを 30 質量% 以上含む共役ジエン系ゴムと、シリカと、シランカップリング剤と、疎水部となる炭化水素基を少なくとも 1 個と、ヘテロ環とを有するヘテロ環化合物とを含有する。

上記シリカの含有量は、上記共役ジエン系ゴム 100 質量部に対して、30 質量部以上である。

上記シランカップリング剤の含有量が、上記シリカの含有量に対して、3 ~ 30 質量% である。

上記ヘテロ環化合物の含有量は、上記シリカの含有量に対して、0.5 ~ 20 質量% である。

上記特定共役ジエン系ゴムが、不活性溶媒中で、重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を含む単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る第 1 工程と、上記活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、下記一般式 (1) で表されるポリオルガノシ

10

20

30

40

50

ロキサンを、上記第 1 工程で使用した重合開始剤 1 モルに対して、上記ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造 (- Si - O -) の繰り返し単位数換算で 1 モル以上の割合にて添加して反応させる第 2 工程と、上記第 2 工程で得られるポリオルガノシロキサンを反応させた共役ジエン系重合体鎖に、下記一般式 (2) で表される化合物を反応させる第 3 工程とを備える共役ジエン系ゴムの製造方法により製造される共役ジエン系ゴムである。

【 0 0 1 5 】

なお、本発明において、上記「疎水部となる炭化水素基」は、上記炭化水素基が疎水部であることと同じ意味である。

また、本発明において、上記「疎水部となる炭化水素基」は、上記「ヘテロ環」を含まない。

10

【 0 0 1 6 】

本発明の組成物はこのような構成をとるため、上述した効果が得られるものと考えられる。その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

上述のとおり、本発明の組成物はシリカを用いることでウェット性能と転がり性能が高いレベルで両立されることが期待されるが、ゴム組成物中においてシリカは凝集し易く、実際には上記効果が満足に発現されないという問題がある。さらにはシリカの凝集により加工性が悪化してしまうという問題もある。

【 0 0 1 7 】

一方で、本発明の組成物が含有する特定共役ジエン系ゴムはシリカと類似の構造を有するポリオルガノシロキサン構造を有するため、上記ポリオルガノシロキサン構造がシリカと親和し、シリカの凝集を防ぐものと考えられる。また、特定共役ジエン系ゴムはアミノシラン等の窒素原子含有シランに由来する構造も有するため、これがシランカップリング剤とシリカとのシラニゼーションを促進し、シリカの凝集をさらに抑制するものと考えられる。

20

【 0 0 1 8 】

また、本発明の組成物に含有されるヘテロ環化合物は、疎水部となる炭化水素基とヘテロ環とを有する。

上記ヘテロ環化合物において、上記疎水部となる上記炭化水素基は疎水性を有するので、上記特定共役ジエン系ゴムを含めて共役ジエン系ゴムと相互作用しやすく、一方、上記ヘテロ環は親水性を有するのでシリカと相互作用しやすいと考えられる。

30

このように、疎水部としての上記炭化水素基と親水部としての上記ヘテロ環とを有する上記ヘテロ環化合物は、上記特定共役ジエン系ゴムを含めた共役ジエン系ゴムとシリカとを含有するゴム組成物において、界面活性剤のように機能し、上記共役ジエン系ゴムにおけるシリカの分散性を高め、シリカの凝集の防止に寄与しうると本発明者らは推測する。

上記のように、本発明の組成物は、上記特定共役ジエン系ゴムおよび上記ヘテロ環化合物を含有し、その結果、これらとシリカとによる効果 (ウェット性能と転がり性能を高いレベルで両立) が十分に発揮されるとともに、加工性も良好になるものと考えられる。

以下、本発明の組成物に含有される各成分について詳述する。

【 0 0 1 9 】

[1] 共役ジエン系ゴム

40

本発明の組成物に含有される共役ジエン系ゴムは特定共役ジエン系ゴムの 3 0 質量 % 以上含む。

最初に特定共役ジエン系ゴムについて説明する。

【 0 0 2 0 】

[特定共役ジエン系ゴム]

本発明の組成物が含有する特定共役ジエン系ゴムは以下の第 1 ~ 3 工程を備える共役ジエン系ゴムの製造方法により製造される共役ジエン系ゴムである。

(1) 第 1 工程

不活性溶媒中で、重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を含む単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る第 1 工程

50

(2) 第 2 工程

活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、後述する一般式 (1) で表されるポリオルガノシロキサンを、上記第 1 工程で使用した重合開始剤 1 モルに対して、上記ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造 (- Si - O -) の繰り返し単位数換算で 1 モル以上の割合にて添加して反応させる第 2 工程

(3) 第 3 工程

上記第 2 工程で得られるポリオルガノシロキサンを反応させた共役ジエン系重合体鎖に、後述する一般式 (2) で表される化合物を反応させる第 3 工程

【 0 0 2 1 】

最初に、特定共役ジエン系ゴムを上述のとおり製造方法によって特定する理由について説明する。

10

上述のとおり、第 3 工程では、第 2 工程で得られるポリオルガノシロキサンを反応させた共役ジエン系重合体鎖に、後述する一般式 (2) で表される化合物を反応させる。ここで、一般式 (2) で表される化合物が有する A¹ が、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサンとの反応により生成した反応残基と反応して結合する。しかしながら、後述のとおり、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサンとの反応により生成した反応残基は様々な構造をとり得るため、反応残基に一般式 (2) で表される化合物が反応した後の構造は極めて複雑であり、その構造を解析することは技術的に不可能であるか、または、その構造を特定する作業を行うことに著しく過大な経済的支出や時間を要する。そのため、特定共役ジエン系ゴムを「第 1 ~ 3 工程を備える共役ジエン系ゴムの製造方法により製造される共役ジエン系ゴム」と記載することには、いわゆる「不可能・非実際の事情」が存在する。

20

【 0 0 2 2 】

以下、各工程について説明する。

【 0 0 2 3 】

〔 第 1 工程 〕

第 1 工程は、不活性溶媒中で、重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を含む単量体を重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る工程である。

まず、第 1 工程で用いられる各成分等について説明する。

【 0 0 2 4 】

< 共役ジエン化合物 >

第 1 工程において、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得るために、単量体として用いる共役ジエン化合物としては、特に限定されないが、1, 3 - ブタジエン、イソプレン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - フェニル - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ペンタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン、1, 3 - ヘキサジエン、4, 5 - ジエチル - 1, 3 - オクタジエン、3 - ブチル - 1, 3 - オクタジエンなどを挙げることができる。これらのなかでも、本発明の効果がより優れる理由から、1, 3 - ブタジエンおよびイソプレンが好ましい。これらの共役ジエン化合物は、1 種類を単独で使用しても 2 種類以上を組合せて用いてもよい。

30

【 0 0 2 5 】

< 芳香族ビニル化合物 >

また、第 1 工程において、重合に用いる単量体として、共役ジエン化合物とともに芳香族ビニル化合物を用いてもよい。単量体として用いる芳香族ビニル化合物としては、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、t - ブチルスチレン、α - メチルスチレン、α - メチル - p - メチルスチレン、クロルスチレン、プロモスチレン、メトキシスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン、ジメチルアミノエチルスチレン、ジエチルアミノメチルスチレン、ジエチルアミノエチルスチレン、シアノエチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられる。これらのなかでも、本発明の効果がより優れる理由から、スチレンが好ましい。

40

【 0 0 2 6 】

50

第1工程で得られる、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖は、本発明の効果がより優れる理由から、共役ジエン単量体単位50～100質量%を含むものが好ましく、52～95質量%を含むものがより好ましく、また、芳香族ビニル単量体単位0～50質量%を含むものが好ましく、5～48質量%を含むものがより好ましい。

【0027】

<その他の共重合可能な化合物>

さらに、第1工程においては、共役ジエン化合物とともに、芳香族ビニル化合物以外の、共役ジエン化合物と共重合可能な化合物（その他の共重合可能な化合物）を用いてもよい。このような共役ジエン化合物と共重合可能な化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの鎖状オレフィン化合物；シクロペンテン、2-ノルボルネンなどの環状オレフィン化合物；1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン化合物；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミドなどのその他の（メタ）アクリル酸誘導体；などが挙げられる。本発明の効果がより優れる理由から、これらの共役ジエン化合物と共重合可能な化合物は、第1工程で得られる、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖中に、単量体単位として、10質量%以下とするのが好ましく、5質量%以下とするのがより好ましい。

【0028】

<不活性溶媒>

重合に用いる不活性溶媒としては、溶液重合において通常使用されるものであり、重合反応を阻害しないものであれば特に限定されない。不活性溶媒の具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；などが挙げられる。これらの不活性溶媒は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。不活性溶媒の使用量は、特に限定されないが、単量体濃度が、たとえば1～50質量%となる量であり、本発明の効果がより優れる理由から、好ましくは10～40質量%となる量である。

【0029】

<重合開始剤>

重合に用いる重合開始剤としては、共役ジエン化合物を含む単量体を重合させて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を与えることができるものであれば、特に限定されない。その具体例としては、有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ土類金属化合物、およびランタン系金属化合物などを主触媒とする重合開始剤を挙げることができる。有機アルカリ金属化合物としては、たとえば、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウムなどの有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン、1,3,5-トリリチオ（リチオメチル）ベンゼンなどの有機多価リチウム化合物；ナトリウムナフタレンなどの有機ナトリウム化合物；カリウムナフタレンなどの有機カリウム化合物；などが挙げられる。また、有機アルカリ土類金属化合物としては、例えば、ジ-n-ブチルマグネシウム、ジ-n-ヘキシルマグネシウム、ジエトキシカルシウム、ジステアリン酸カルシウム、ジ-t-ブトキシストロンチウム、ジエトキシバリウム、ジイソプロポキシバリウム、ジエチルメルカプトバリウム、ジ-t-ブトキシバリウム、ジフェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ジステアリン酸バリウム、ジケチルバリウムなどが挙げられる。ランタン系金属化合物を主触媒とする重合開始剤としては、たとえば、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウムなどのランタン系金属と、カルボン酸、およびリン含有有機酸などからなるランタン系金属の塩を主触媒とし、これと、アルキルアルミニウム化合物、有機アルミニウムハイドライド化合物、有機アルミニウムハライド化合物などの助触媒とからなる重合開始剤などが挙げられる。これらの重合開始

剤の中でも、本発明の効果がより優れる理由から、有機モノリチウム化合物、および有機多価リチウム化合物が好ましく用いられ、有機モノリチウム化合物がより好ましく用いられ、*n*-ブチルリチウムが特に好ましく用いられる。

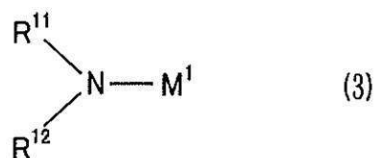
なお、有機アルカリ金属化合物は、予め、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、およびヘプタメチレンイミンなどの２級アミン化合物と反応させて、有機アルカリ金属アミド化合物として使用してもよい。これらの重合開始剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

【００３０】

有機アルカリ金属アミド化合物としては、たとえば、有機アルカリ金属化合物に、２級アミン化合物を反応させたものなどが挙げられ、なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、下記一般式（３）で表される化合物を好適に用いることができる。

【００３１】

【化１】



【００３２】

一般式（３）中、 M^1 はアルカリ金属原子を表し、 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基の保護基、または加水分解して水酸基を生じうる基を表し、 R^{11} および R^{12} は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成してもよく、該環構造を形成する場合には、これらが結合する窒素原子に加えて、これらが結合する窒素原子以外のヘテロ原子とともに環構造を形成していてもよい。

【００３３】

アルキル基としては、特に限定されないが、本発明の効果がより優れる理由から、炭素数１～２０のアルキル基が好ましく、炭素数１～１０のアルキル基がより好ましい。このようなアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基などが挙げられる。

【００３４】

シクロアルキル基としては、特に限定されないが、本発明の効果がより優れる理由から、炭素数３～２０のシクロアルキル基が好ましく、炭素数３～１２のシクロアルキル基がより好ましい。このようなシクロアルキル基としては、たとえば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基などが挙げられる。

【００３５】

アリール基としては、特に限定されないが、本発明の効果がより優れる理由から、炭素数６～１２のアリール基が好ましく、炭素数６～１０のアリール基がより好ましい。このようなアリール基としては、たとえば、フェニル基、１-ナフチル基、２-ナフチル基などが挙げられる。

【００３６】

アラルキル基としては、特に限定されないが、本発明の効果がより優れる理由から、炭素数７～１３のアラルキル基が好ましく、炭素数７～９のアラルキル基がより好ましい。このようなアラルキル基としては、たとえば、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

【００３７】

アミノ基の保護基としては、特に限定されず、アミノ基の保護基として作用する基であれ

10

20

30

40

50

ばよいが、たとえば、アルキルシリル基などが挙げられる。このようなアルキルシリル基としては、たとえば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、エチルメチルフェニルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基などが挙げられる。

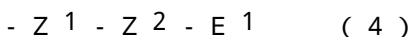
なお、 R^{11} 、および/または R^{12} がアミノ基の保護基である場合には、アミノ基の保護基が外れることにより、得られる共役ジエン系ゴムを形成する重合体鎖の一方の末端において、後述する一般式(5)における R^{13} 、および/または R^{14} が水素原子である構造を導入することができる。

【0038】

加水分解して水酸基を生じうる基としては、特に限定されず、たとえば、酸などの存在下で加水分解することで、水酸基を生成する基であればよいが、たとえば、アルコキシアルキル基、エポキシ基を含有する基などが挙げられる。

アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ブトキシエチル基、プロポキシエチル基などが挙げられる。

また、エポキシ基を含有する基としては、たとえば下記一般式(4)で表される基などが挙げられる。



一般式(4)中、 Z^1 は炭素数1~10のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、 Z^2 はメチレン基、硫黄原子または酸素原子であり、 E^1 はグリシジル基である。

【0039】

また、 R^{11} および R^{12} は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成していてもよく、この場合における、 R^{11} および R^{12} と、これと結合する窒素原子とで形成される構造の具体例としては、アゼチジン環(R^{11} および R^{12} が、プロピレン基)、ピロリジン環(R^{11} および R^{12} が、ブチレン基)、ピペリジン環(R^{11} および R^{12} が、ペンチレン基)、ヘキサメチレンイミン環(R^{11} および R^{12} が、ヘキシレン基)などが挙げられる。

R^{11} および R^{12} が互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成する場合、環構造は、4~8員環構造であることが好ましい。

【0040】

また、一般式(3)中、 M^1 はアルカリ金属原子であり、このようなアルカリ金属原子としては、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子などが挙げられるが、これらの中でも、重合活性の観点より、リチウム原子が好ましい。

【0041】

第1工程において、重合開始剤として、一般式(3)で表される化合物を用いた場合、有機アルカリ金属アミド化合物を形成するアミン構造が、重合体鎖の重合開始末端に結合した状態で残存することとなる。そのため、重合開始剤として、一般式(3)で表される化合物を用いると、得られる共役ジエン系ゴムを形成する重合体鎖の一方の末端に、下記一般式(5)で表される構造が導入される。

【0042】

【化2】



【0043】

一般式(5)中、 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基の保護基、または加水分解して水

酸基を生じうる基を表し、 R^{13} および R^{14} は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成してもよく、該環構造を形成する場合には、これらが結合する窒素原子に加えて、これらが結合する窒素原子以外のヘテロ原子とともに環構造を形成していてもよい。

【0044】

R^{13} 、 R^{14} となりうるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基の保護基、または加水分解して水酸基を生じうる基としては、一般式(3)における R^{11} 、 R^{12} と同じものを挙げることができ、また、 R^{13} および R^{14} は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成する場合にも、一般式(3)における R^{11} 、 R^{12} と同じものとすることができる。

10

なお、 R^{13} 、 R^{14} となりうる水素原子は、アミノ基の保護基が外れることにより、導入される。

【0045】

重合開始剤として、有機アルカリ金属アミド化合物を用いた場合、得られる特定共役ジエン系ゴムを、一方の末端にアミン構造を有し、かつ、他方の末端に変性剤に由来する特定の構造を有するものとすることができる。その結果、このようなアミン構造の効果により、本発明の効果はより優れたものとなる。

【0046】

重合開始剤としての有機アルカリ金属アミド化合物を重合系に添加する方法としては、特に限定されず、予め、有機アルカリ金属化合物に、2級アミン化合物を反応させて、有機アルカリ金属アミド化合物を得て、これを共役ジエン化合物を含む単量体と混合して、重合反応を進行させる方法を採用することができる。あるいは、有機アルカリ金属化合物と、2級アミン化合物とを別々に重合系に添加し、これらを共役ジエン化合物を含む単量体と混合することで、重合系において、有機アルカリ金属アミド化合物を生成させることで、重合反応を進行させる方法を採用してもよい。反応温度等の反応条件は、特に限定されるものではなく、たとえば、目的とする重合反応条件に従えばよい。

20

【0047】

2級アミン化合物の使用量は、目的とする重合開始剤の添加量に応じて決定すればよいが、有機アルカリ金属化合物1ミリモル当り、通常0.01~1.5ミリモル、好ましくは0.1~1.2ミリモル、より好ましくは0.5~1.0ミリモルの範囲である。

30

【0048】

重合開始剤の使用量は、目的とする共役ジエン系重合体鎖の分子量に応じて決定すればよいが、単量体1000g当り、通常1~50ミリモル、好ましくは1.5~20ミリモル、より好ましくは2~15ミリモルの範囲である。

【0049】

<重合温度等>

重合温度は、通常-80~+150、本発明の効果がより優れる理由から、好ましくは0~100、より好ましくは30~90の範囲である。重合様式としては、回分式、連続式などのいずれの様式をも採用できるが、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合させる場合は、共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位との結合のランダム性を制御しやすい点で、回分式が好ましい。

40

【0050】

<極性化合物>

共役ジエン化合物を含む単量体を重合するにあたり、得られる共役ジエン系重合体鎖における共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量を調節するために、不活性有機溶媒に極性化合物を添加することが好ましい。極性化合物としては、たとえば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2,2-ジ(テトラヒドロフリル)プロパンなどのエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミンなどの第三級アミン；アルカリ金属アルコキシド；ホスフィン化合物；などが挙げられる。これらのなかでも、本発明の効果がより優れる理由から、エーテル化合物、および第三級アミンが好ましく、第三級アミンがより好ましく、

50

テトラメチルエチレンジアミンが特に好ましい。これらの極性化合物は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。極性化合物の使用量は、目的とするビニル結合含有量に応じて決定すればよく、重合開始剤１モルに対して、好ましくは０．００１～１００モル、より好ましくは０．０１～１０モルである。極性化合物の使用量がこの範囲にあると、共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量の調節が容易であり、かつ重合開始剤の失活による不具合も発生し難い。

【００５１】

<ビニル結合含有量>

第１工程で得られる、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖における共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量は、本発明の効果がより優れる理由から、好ましくは１～９０質量％、より好ましくは３～８０質量％、特に好ましくは５～７０質量％である。

10

【００５２】

<分子量>

第１工程で得られる、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の重量平均分子量（ M_w ）は、特に限定されないが、本発明の効果がより優れる理由から、ポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定される値として、１００，０００～１，０００，０００が好ましく、１５０，０００～７００，０００がより好ましく、１５０，０００～５００，０００が特に好ましい。

【００５３】

また、第１工程で得られる、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）で表わされる分子量分布も、特に限定されないが、好ましくは１．０～３．０であり、より好ましくは１．０～２．５である。活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の分子量分布（ M_w/M_n ）が上記範囲内にあると、共役ジエン系ゴムの製造が容易となる。

20

【００５４】

<好適な態様>

第１工程は、本発明の効果がより優れる理由から、次のような工程とすることが好ましい。すなわち、不活性溶媒中で、イソプレン、またはイソプレンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体を、重合開始剤により重合し、イソプレン単量体単位８０～１００質量％および芳香族ビニル単量体単位０～２０質量％を含む活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）を形成させる工程Ａと、

30

上記活性末端を有する重合体ブロック（Ａ）と、１，３－ブタジエン、または１，３－ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体と、を混合して重合反応を継続させ、１，３－ブタジエン単量体単位５０～１００質量％および芳香族ビニル単量体単位０～５０質量％を含む活性末端を有する重合体ブロック（Ｂ）を、重合体ブロック（Ａ）と一続きにして形成させることにより、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得る工程Ｂと、を備えるものとするのが好ましい。

【００５５】

このような工程を採用することにより、第１工程により得られる活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を、イソプレン単量体単位８０～１００質量％および芳香族ビニル単量体単位０～２０質量％を含む重合体ブロック（Ａ）と、１，３－ブタジエン単量体単位５０～１００質量％および芳香族ビニル単量体単位０～５０質量％を含む重合体ブロック（Ｂ）とが一続きにして形成された構造（以下、「ＰＩブロック」とも言う）を含むものとすることができる。この場合、得られる特定共役ジエン系ゴムもＰＩブロックを有するものとなる。

40

以下、このような態様について説明する。

【００５６】

（工程Ａ）

工程Ａで形成される重合体ブロック（Ａ）は、重合体ブロック（Ａ）中、イソプレン単量体単位８０～１００質量％および芳香族ビニル単量体単位０～２０質量％を含むものであ

50

ればよいが、本発明の効果がより優れる理由から、イソプレン単量体単位 85 ~ 95 質量%および芳香族ビニル単量体単位 5 ~ 15 質量%を含むものであることが好ましく、イソプレン単量体単位 89 ~ 95 質量%および芳香族ビニル単量体単位 5 ~ 11 質量%を含むものであることがより好ましい。

【0057】

重合体ブロック(A)に含まれる芳香族ビニル単量体単位を構成するために用いられる芳香族ビニル化合物としては、上述した芳香族ビニル化合物と同じものを用いることができ、本発明の効果がより優れる理由から、これらの中でもスチレンが好ましい。なお、これらの芳香族ビニル化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0058】

重合体ブロック(A)は、本発明の効果がより優れる理由から、イソプレン単量体単位のみ、またはイソプレン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位からなるものであることが好ましいが、所望により、イソプレン単量体単位、またはイソプレン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位に加えて、その他の単量体単位を含んでもよい。その他の単量体単位を構成するために用いられるその他の化合物としては、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、および1,3-ヘキサジエンなどのイソプレン以外の共役ジエン化合物；アクリロニトリル、およびメタクリロニトリルなどの α , β -不飽和ニトリル；アクリル酸、メタクリル酸、および無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸または酸無水物；メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、およびアクリル酸ブチルなどの不飽和カルボン酸エステル；1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、および5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン；などが挙げられる。これらの中でも、本発明の効果がより優れる理由から、1,3-ブタジエンが好ましい。これらのその他の単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。重合体ブロック(A)中における、その他の単量体単位の含有割合は、本発明の効果がより優れる理由から、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、6質量%以下であることがさらに好ましい。

20

【0059】

本発明において、共役ジエン系重合体鎖中の重合体ブロック(A)は、不活性溶媒中、イソプレン、または、イソプレンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体を、重合開始剤により重合することにより形成される。形成された重合体ブロック(A)は、活性末端を有するものとなる。

30

【0060】

重合体ブロック(A)を形成するために、イソプレン、または、イソプレンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体の重合に用いられる不活性溶媒としては、上述した不活性溶媒と同じものを用いることができる。不活性溶媒の使用量は、本発明の効果がより優れる理由から、単量体濃度が、好ましくは1~80質量%となる量であり、より好ましくは10~50質量%となる量である。

【0061】

重合体ブロック(A)を形成するために用いられる重合開始剤としては、イソプレン、または、イソプレンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体を重合させて、活性末端を有する重合体鎖を与えることができるものであれば、特に限定されない。その具体例としては、上述した重合開始剤と同じものを用いることができる。

40

【0062】

重合開始剤の使用量は、目的とする分子量に応じて決定すればよいが、本発明の効果がより優れる理由から、イソプレン、または、イソプレンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体100g当り、好ましくは4~250ミリモル、より好ましくは6~200ミリモル、特に好ましくは10~70ミリモルの範囲である。

【0063】

50

イソプレン、または、イソプレンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体を重合する際における重合温度は、本発明の効果がより優れる理由から、好ましくは $-80 \sim +150$ 、より好ましくは $0 \sim 100$ 、さらに好ましくは $20 \sim 90$ の範囲である。重合様式としては、回分式、連続式など、いずれの様式をも採用できる。また、結合様式としては、たとえば、ブロック状、テーパー状、およびランダム状などの種々の結合様式とすることができる。

【0064】

また、本発明の効果がより優れる理由から、重合体ブロック(A)におけるイソプレン単量体単位中のビニル結合含有量を調節するために、重合に際し、不活性溶媒に極性化合物を添加することが好ましい。極性化合物としては、上述した極性化合物と同じものを用いることができる。極性化合物の使用量は、目的とするビニル結合含有量に応じて決定すればよく、重合開始剤1モルに対して、 $0.01 \sim 30$ モルが好ましく、 $0.05 \sim 10$ モルがより好ましい。極性化合物の使用量が上記範囲内にあると、イソプレン単量体単位中のビニル結合含有量の調節が容易であり、しかも、重合開始剤の失活による不具合も発生し難い。また、上記範囲内で極性化合物の使用量を増加させることで、イソプレン単量体単位中のビニル結合含有量を増加させることができる。

10

【0065】

重合体ブロック(A)におけるイソプレン単量体単位中のビニル結合含有量は、本発明の効果がより優れる理由から、 $5 \sim 90$ 質量%が好ましく、 $5 \sim 80$ 質量%がより好ましい。なお、本明細書中において、イソプレン単量体単位中のビニル結合含有量とは、イソプレン単量体単位中の、1, 2 - 構造を有するイソプレン単量体単位および3, 4 - 構造を有するイソプレン単量体単位の合計量の割合を指すものとする。

20

【0066】

重合体ブロック(A)の重量平均分子量(M_w)は、本発明の効果がより優れる理由から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによって測定されるポリスチレン換算の値として、 $500 \sim 15,000$ であることが好ましく、 $1000 \sim 12,000$ であることがより好ましく、 $1,500 \sim 10,000$ であることが特に好ましい。

【0067】

また、重合体ブロック(A)の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)で表わされる分子量分布は、本発明の効果がより優れる理由から、 $1.0 \sim 1.5$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 1.3$ であることがより好ましい。重合体ブロック(A)の分子量分布の値(M_w/M_n)が上記範囲内にあると、共役ジエン系ゴムの製造がより容易となる。

30

【0068】

(工程B)

工程Bで形成される共役ジエン系重合体鎖中の重合体ブロック(B)は、重合体ブロック(B)中、1, 3 - ブタジエン単量体単位 $50 \sim 100$ 質量%および芳香族ビニル単量体単位 $0 \sim 50$ 質量%を含むものであればよいが、本発明の効果がより優れる理由から、1, 3 - ブタジエン単量体単位 $52 \sim 95$ 質量%および芳香族ビニル単量体単位 $5 \sim 48$ 質量%を含むものであることが好ましい。1, 3 - ブタジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位との含有割合が上記範囲内にあると、共役ジエン系ゴムの製造がより容易となる。

40

【0069】

重合体ブロック(B)に含まれる芳香族ビニル単量体単位を構成するために用いられる芳香族ビニル化合物としては、上述した芳香族ビニル化合物と同じものを用いることができ、これらの中でも、本発明の効果がより優れる理由から、スチレンが好ましい。

【0070】

重合体ブロック(B)は、本発明の効果がより優れる理由から、1, 3 - ブタジエン単量体単位のみ、または1, 3 - ブタジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位からなるものであることが好ましいが、本発明における本質的な特性を損なわない範囲において、所望により、1, 3 - ブタジエン単量体単位、または1, 3 - ブタジエン単量体単位お

50

よび芳香族ビニル単量体単位に加えて、その他の単量体単位を含んでいてもよい。その他の単量体単位を構成するために用いられるその他の単量体としては、上述した重合体ブロック(A)において例示された化合物(ただし、1,3-ブタジエンを除く)と同じものを用いることができる。また、重合体ブロック(B)においては、その他の単量体としてイソプレンを用いることもできる。重合体ブロック(B)中における、その他の単量体単位の含有割合は、50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、35質量%以下であることがさらに好ましい。

【0071】

共役ジエン系重合体鎖中の重合体ブロック(B)は、上述した活性末端を有する重合体ブロック(A)と、1,3-ブタジエン、または1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体と、を混合して重合反応を継続させることにより、重合体ブロック(A)と一続きに形成される。形成された重合体ブロック(B)は、活性末端を有するものとなる。一方、重合体ブロック(A)からは、活性末端が消失する。

10

【0072】

重合体ブロック(B)を形成するために、重合体ブロック(A)と、1,3-ブタジエン、または1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体との重合に用いられる不活性溶媒としては、特に限定されず、上述した不活性溶媒と同じものを用いることができる。

【0073】

重合体ブロック(B)を形成する際における、活性末端を有する重合体ブロック(A)の使用量は、目的とする分子量に応じて決定すればよいが、本発明の効果がより優れる理由から、1,3-ブタジエン、または1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体100g当り、好ましくは0.1~5ミリモル、より好ましくは0.15~2ミリモル、さらに好ましくは0.2~1.5ミリモルの範囲である。

20

【0074】

重合体ブロック(A)と1,3-ブタジエン、または1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体との混合方法は、特に限定されず、1,3-ブタジエン、または1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体の溶液中に活性末端を有する重合体ブロック(A)を加えてもよいし、活性末端を有する重合体ブロック(A)の溶液中に1,3-ブタジエン、または1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体を加えてもよい。重合の制御の観点より、1,3-ブタジエン、または1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体の溶液中に活性末端を有する重合体ブロック(A)を加える方法が好ましい。

30

【0075】

1,3-ブタジエン、または1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物を含む単量体を重合する際における重合温度は、本発明の効果がより優れる理由から、好ましくは-80~+150、より好ましくは0~100、さらに好ましくは20~90の範囲である。重合様式としては、回分式、連続式など、いずれの様式をも採用できる。重合体ブロック(B)を共重合体鎖とする場合には、結合のランダム性を制御しやすい点で、回分式が好ましい。

40

【0076】

重合体ブロック(B)を共重合体鎖とする場合の各単量体の結合様式は、たとえば、ブロック状、テーパー状、およびランダム状などの種々の結合様式とすることができる。これらの中でも、本発明の効果がより優れる理由から、ランダム状が好ましい。なお、1,3-ブタジエンおよび芳香族ビニル化合物の結合様式をランダム状にする場合、本発明の効果がより優れる理由から、重合系内において、1,3-ブタジエンと芳香族ビニル化合物との合計量に対する芳香族ビニル化合物の比率が高くなりすぎないように、1,3-ブタジエンまたは1,3-ブタジエンと芳香族ビニル化合物とを、連続的または断続的に重合系内に供給して重合することが好ましい。

【0077】

50

また、本発明の効果がより優れる理由から、重合体ブロック（Ｂ）における１，３－ブタジエン単量体単位中のビニル結合含有量を調節するために、重合体ブロック（Ａ）におけるイソプレン単量体単位中のビニル結合含有量の調節時と同様に、重合に際し、不活性溶媒に極性化合物を添加することが好ましい。ただし、重合体ブロック（Ａ）の調製時に、不活性溶媒に、重合体ブロック（Ｂ）における１，３－ブタジエン単量体単位中のビニル結合含有量を調節するのに十分な量の極性化合物を添加している場合は、新たに極性化合物を添加しなくてもよい。ビニル結合含有量を調節するために用いられる極性化合物としては、上述した極性化合物と同じものを用いることができる。極性化合物の使用量は、目的とするビニル結合含有量に応じて決定すればよく、初めの重合反応（１つ目の重合体ブロック（Ａ）を形成するための重合反応）に使用した重合開始剤１モルに対して、好ましくは０．０１～１００モル、より好ましくは０．１～３０ｍｏｌの範囲で調節すればよい。極性化合物の使用量がこの範囲にあると、１，３－ブタジエン単量体単位中のビニル結合含有量の調節が容易であり、かつ、重合開始剤の失活による不具合も発生し難い。

10

【００７８】

重合体ブロック（Ｂ）における１，３－ブタジエン単量体単位中のビニル結合含有量は、本発明の効果がより優れる理由から、好ましくは１～９０質量％、より好ましくは３～８０質量％、特に好ましくは５～７０質量％である。

【００７９】

このようにして、重合体ブロック（Ａ）および重合体ブロック（Ｂ）を有する、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得ることができる。活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖は、生産性の観点より、重合体ブロック（Ａ）－重合体ブロック（Ｂ）で構成され、かつ、重合体ブロック（Ｂ）の末端が活性末端であることが好ましいが、重合体ブロック（Ａ）を複数有するものであってもよいし、その他の重合体ブロックを有するものであってもよい。たとえば、重合体ブロック（Ａ）－重合体ブロック（Ｂ）－重合体ブロック（Ａ）などの、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖が挙げられる。この場合には、重合体ブロック（Ｂ）に続いて形成された重合体ブロック（Ａ）の末端に、活性末端が形成されることとなる。共役ジエン系重合体鎖の活性末端側に重合体ブロック（Ａ）を形成させる場合、本発明の効果がより優れる理由から、イソプレンの使用量は、初めの重合反応（１つ目の重合体ブロック（Ａ）を形成するための重合反応）に使用した重合開始剤１モルに対して、１０～１００モルであることが好ましく、１５～７０モルであることがより好ましく、２０～３５モルであることが特に好ましい。

20

30

【００８０】

活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖における重合体ブロック（Ａ）と重合体ブロック（Ｂ）との質量比（重合体ブロック（Ａ）、重合体ブロック（Ｂ）が複数存在する場合は、それぞれの合計質量を基準とした質量比）は、本発明の効果がより優れる理由から、（重合体ブロック（Ａ）の質量）／（重合体ブロック（Ｂ）の質量）で、０．００１～０．１であることが好ましく、０．００３～０．０７であることがより好ましく、０．００５～０．０５であることが特に好ましい。

【００８１】

重合体ブロック（Ａ）および重合体ブロック（Ｂ）を有する、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖における、イソプレン単量体単位および１，３－ブタジエン単量体単位の合計単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位との含有割合は、本発明の効果がより優れる理由から、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖中、イソプレン単量体単位および１，３－ブタジエン単量体単位の合計単量体単位５０～１００質量％および芳香族ビニル単量体単位０～５０質量％であることが好ましく、イソプレン単量体単位および１，３－ブタジエン単量体単位の合計単量体単位５２～９５質量％、および芳香族ビニル単量体単位５～４８質量％であることがより好ましい。また、重合体ブロック（Ａ）および重合体ブロック（Ｂ）を有する、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖における、イソプレン単量体単位中および１，３－ブタジエン単量体単位中のビニル結合含有量は、本発明の効果がより優れる理由から、上述した重合体ブロック（Ｂ）における１，３－ブタジエン単量体単

40

50

位中のビニル結合含有量と同じ範囲にあることが好ましい。

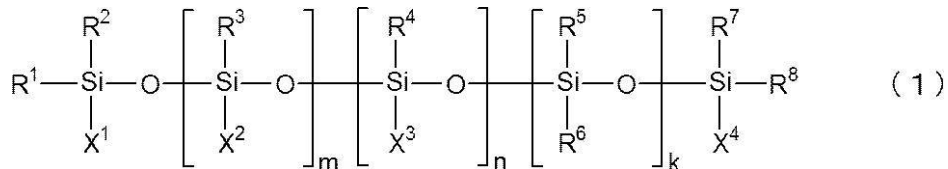
【 0 0 8 2 】

〔 第 2 工 程 〕

第 2 工程は、第 1 工程にて得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、下記一般式 (1) で表されるポリオルガノシロキサンを、第 1 工程で使用した重合開始剤 1 モルに対して、ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造 (- Si - O -) の繰り返し単位数換算で 1 モル以上の割合にて添加して反応させる工程である。

【 0 0 8 3 】

【 化 3 】



10

【 0 0 8 4 】

一般式 (1) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、または炭素数 6 ～ 12 のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^1 および X^4 は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、および、エポキシ基を含有する炭素数 4 ～ 12 の基からなる群より選ばれるいずれかの基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^2 は、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、またはエポキシ基を含有する炭素数 4 ～ 12 の基であり、複数ある X^2 は互いに同一であっても相違していてもよい。 X^3 は、2 ～ 20 のアルキレングリコールの繰り返し単位を含有する基であり、 X^3 が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。 m は 3 ～ 200 の整数、 n は 0 ～ 200 の整数、 k は 0 ～ 200 の整数であり、 $m + n + k$ は 3 以上である。

20

【 0 0 8 5 】

一般式 (1) で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、一般式 (1) 中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 、 X^1 および X^4 を構成し得る炭素数 1 ～ 6 のアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基およびシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数 6 ～ 12 のアリール基としては、たとえば、フェニル基およびメチルフェニル基などが挙げられる。これらの中でも、ポリオルガノシロキサン自体の製造の容易性の観点から、メチル基およびエチル基が好ましい。

30

【 0 0 8 6 】

また、一般式 (1) で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^1 、 X^2 および X^4 を構成し得る炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基としては、たとえば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基およびブトキシ基などが挙げられる。これらの中でも、ポリオルガノシロキサン自体の製造の容易性の観点から、メトキシ基およびエトキシ基が好ましい。

【 0 0 8 7 】

さらに、一般式 (1) で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^1 、 X^2 および X^4 を構成し得るエポキシ基を含有する炭素数 4 ～ 12 の基としては、たとえば、下記一般式 (6) で表される基が挙げられる。

40



一般式 (6) 中、 Z^3 は、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、またはアルキルアリーレン基であり、 Z^4 はメチレン基、硫黄原子、または酸素原子であり、 E^2 はエポキシ基を有する炭素数 2 ～ 10 の炭化水素基である。

【 0 0 8 8 】

一般式 (6) で表される基としては、本発明の効果がより優れる理由から、 Z^4 が酸素原子であるものが好ましく、 Z^4 が酸素原子であり、かつ、 E^2 がグリシジル基であるものがより好ましく、 Z^3 が炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基であり、 Z^4 が酸素原子であり、か

50

つ、E²がグリシジル基であるものが特に好ましい。

【0089】

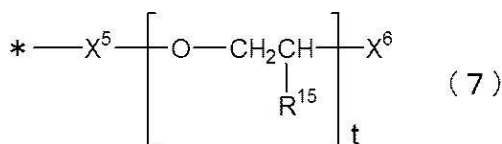
また、一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、X¹およびX⁴としては、上記の中でも、本発明の効果がより優れる理由から、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基、または、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。また、X²としては、上記の中でも、本発明の効果がより優れる理由から、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基が好ましい。さらに、本発明の効果がより優れる理由から、X¹およびX⁴が炭素数1～6のアルキル基であり、X²がエポキシ基を含有する炭素数4～12の基であることがより好ましい。

【0090】

また、一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、X³、すなわち2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基としては、本発明の効果がより優れる理由から、下記一般式(7)で表される基が好ましい。

【0091】

【化4】



【0092】

一般式(7)中、tは2～20の整数であり、X⁵は炭素数2～10のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、R¹⁵は水素原子またはメチル基であり、X⁶は炭素数1～10のアルコキシ基またはアリーロキシ基である。これらの中でも、tが2～8の整数であり、X⁵が炭素数3のアルキレン基であり、R¹⁵が水素原子であり、かつ、X⁶がメトキシ基であるものが好ましい。なお、一般式(7)中、*は結合位置である。

【0093】

一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、mは3～200の整数、好ましくは20～150の整数、より好ましくは30～120の整数である。mが3以上であると、得られる共役ジエン系ゴムのカップリング率が高くなり、その結果、本発明の効果がより優れる。また、mが200以下であると、一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサン自体の製造がより容易になると共に、その粘度が高くなりすぎず、取り扱いもより容易となる。

【0094】

また、一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、nは0～200の整数、好ましくは0～150の整数、より好ましくは0～120の整数である。kは0～200の整数、好ましくは0～150の整数、より好ましくは0～130の整数である。m、nおよびkの合計数は3以上であり、3～400であることが好ましく、20～300であることがより好ましく、30～250であることが特に好ましい。m、nおよびkの合計数が3以上であると、一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンと活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖との反応が進行し易く、さらに、m、nおよびkの合計数が400以下であると、一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサン自体の製造が容易になると共に、その粘度が高くなりすぎず、取り扱いも容易となる。

【0095】

第2工程における、ポリオルガノシロキサンの使用量は、上述した第1工程において重合に使用した重合開始剤1モルに対して、ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造(-Si-O-)の繰返し単位数に換算して、1モル以上であり、本発明の効果がより優れる理由から、好ましくは1～2.5モルであり、より好ましくは1.1～2モルである。

【0096】

ポリオルガノシロキサンの使用量を、重合開始剤1モルに対して、シロキサン構造(-S

10

20

30

40

50

i - O -) の繰り返し単位数換算で 1 モル以上とすることにより、第 1 工程により得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の活性末端のうち、実質的に全ての活性末端を、ポリオルガノシロキサンと反応させることができるため、好ましい。すなわち、第 1 工程により得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の、活性末端としてのアルキル金属基、すなわち、 $-R-M^+$ (R は、重合体鎖末端を形成する炭化水素基、M は、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、または、ランタン系列金属原子) で表される基が実質的に残存しないような状態とすることができる。

【0097】

そして、これにより、後述する第 3 工程において、一般式 (2) で表される化合物を反応させた際に、一般式 (2) で表される化合物が、第 1 工程により得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の活性末端と直接反応してしまうことを実質的に抑制することができる。その結果、一般式 (2) で表される化合物を、共役ジエン系重合体鎖と、一般式 (1) で表されるポリオルガノシロキサンとが反応することにより生じた反応残基に対して、適切に反応させることができる。そして、これにより、共役ジエン系重合体鎖に、一般式 (1) で表されるポリオルガノシロキサンに由来する構造を介した、一般式 (2) で表される化合物による変性構造を適切に導入することができ、このような変性構造を導入することによる効果、すなわち、優れたウェット性能および転がり性能を実現できるものである。また、加工性も良好になるものと考えられる。

【0098】

ポリオルガノシロキサンと活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖とを反応させる方法は、特に限定されないが、これらを、それぞれが溶解可能な溶媒中で、混合する方法などが挙げられる。この際に用いる溶媒としては、上述した第 1 工程において用いる不活性溶媒として例示したものなどを用いることができる。また、この際においては、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を得るための重合に用いた重合溶液に、ポリオルガノシロキサンを添加する方法が簡便であり好ましい。また、この際においては、ポリオルガノシロキサンは、不活性溶媒に溶解して重合系内に添加することが好ましく、その溶液濃度は、1 ~ 50 質量% の範囲とすることが好ましい。反応温度は、特に限定されないが、通常 0 ~ 120 であり、反応時間も特に限定されないが、通常 1 分 ~ 1 時間である。

【0099】

活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液に、ポリオルガノシロキサンを添加する時期は特に限定されないが、重合反応が完結しておらず、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液が単量体をも含有している状態、より具体的には、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液が、100 ppm 以上、より好ましくは 300 ~ 50,000 ppm の単量体含有している状態で、この溶液にポリオルガノシロキサンを添加することが望ましい。ポリオルガノシロキサンの添加をこのように行うことにより、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖と重合系中に含まれる不純物などとの副反応を抑制して、反応を良好に制御することが可能となる。

【0100】

第 2 工程においては、上述した第 1 工程にて得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の活性末端に、変性剤としてのポリオルガノシロキサンを反応させるものであるが、共役ジエン系重合体鎖の活性末端は、シロキサン構造中のケイ素原子と反応することとなる。あるいは、共役ジエン系重合体鎖の活性末端のうち一部は、ポリオルガノシロキサンの側鎖のアルコキシ基またはエポキシ基 (一般式 (1) 中、必須として含まれる X^2 を形成するアルコキシ基またはエポキシ基等) と反応することとなる。そして、第 2 工程によれば、このような反応により、共役ジエン系重合体鎖に、シロキサンによる変性構造を導入するものである。

【0101】

具体的には、共役ジエン系重合体鎖の活性末端が、シロキサン構造中のケイ素原子と反応することで、共役ジエン系重合体鎖は、シロキサン構造中のケイ素原子と共役ジエン系重合体鎖の活性末端との間に新たな結合を形成し、共役ジエン系重合体鎖の末端に、シロキ

10

20

30

40

50

サンによる変性構造が導入されるとともに、シロキサン構造中の酸素原子と、共役ジエン系重合体鎖の活性末端を形成していた金属原子との間で、これらの反応残基として、 $-O-M^+$ （ M は、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、または、ランタン系列金属原子）で表される基が形成されることが考えられる。

【0102】

あるいは、共役ジエン系重合体鎖の活性末端が、ポリオルガノシロキサンの側鎖のエポキシ基と反応することで、エポキシ基が開環し、エポキシ基が開環した部分の炭素原子と共役ジエン系重合体鎖の活性末端との間に新たな結合を形成し、共役ジエン系重合体鎖の末端に、シロキサン構造が導入されるとともに、エポキシ基中の酸素原子と、共役ジエン系重合体鎖の活性末端を形成していた金属原子との間で、これらの反応残基として、 $-O-M^+$ で表される基が形成されることが考えられる。または、共役ジエン系重合体鎖の活性末端が、ポリオルガノシロキサンの側鎖のアルコキシ基と反応することで、アルコキシ基が脱離し、共役ジエン系重合体鎖は、シロキサン構造中のケイ素原子と共役ジエン系重合体鎖の活性末端との間に新たな結合を形成し、共役ジエン系重合体鎖の末端に、シロキサン構造が導入される。

【0103】

特に、第2工程においては、ポリオルガノシロキサンの使用量を、重合開始剤1モルに対して、シロキサン構造（ $-Si-O-$ ）の繰り返し単位数換算で1モル以上とするものであるため、第1工程により得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖のうち、ほぼ全ての共役ジエン系重合体鎖に、シロキサンによる変性構造が導入することができる。そのため、第1工程により得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の活性末端としてのアルキル金属基、すなわち、 $-R-M^+$ のうち、ほぼ全てを残存しないような状態とすることができ、これに代えて、反応残基としての $-O-M^+$ で表される基が形成されることとなる。ただし、本発明においては、ごく少量（たとえば、5質量%以下）であれば、シロキサンによる変性がされていない未変性の活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を含むものであってもよく（すなわち、ごく少量であれば、第1工程により得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の活性末端としてのアルキル金属基、すなわち、 $-R-M^+$ が残存したものが含まれていてもよく）、このような場合を排除するものではない。

【0104】

なお、第2工程において、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖に、一般式（1）で表されるポリオルガノシロキサンを反応させる前の状態のときに、本発明の効果を阻害しない範囲で、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の活性末端の一部を、従来から通常使用されているカップリング剤や変性剤などを重合系内に添加して、カップリングや変性を行ってもよい。

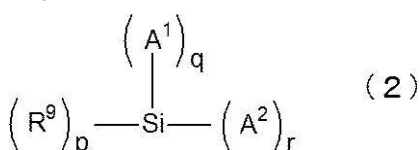
【0105】

〔第3工程〕

第3工程は、第2工程で得られるポリオルガノシロキサンを反応させた共役ジエン系重合体鎖に、下記一般式（2）で表される化合物を反応させる工程である。

【0106】

【化5】



【0107】

一般式（2）中、 R^9 は、ヒドロカルビル基であり、 A^1 は、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサンとの反応により生成した反応残基と反応しうる基であり、 A^2 は、窒素原子を含有する基であり、 p は0～2の整数、 q は1～3の整数、 r は1～3の整数、 $p+q+r=4$ である。

【 0 1 0 8 】

本発明によれば、上述の第 2 工程において、第 1 工程により得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の活性末端としてのアルキル金属基、すなわち、 $-R-M^+$ のうち、ほぼ全てを残存しないような状態とし、これに代えて、一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンとの反応による、反応残基としての $-O-M^+$ で表される基を有するものとしているため、本発明の第 3 工程によれば、一般式(2)で表される化合物は、このような反応残基としての $-O-M^+$ で表される基($-O-M^+$ で表される基が加水分解され、水酸基に変換されたものを含む)と適切に反応させることができるものである。

【 0 1 0 9 】

すなわち、本発明によれば、一般式(2)で表される化合物が、 $-R-M^+$ で表される基と反応してしまうことにより、共役ジエン系重合体鎖に、直接、一般式(2)で表される化合物による変性構造が導入されてしまうことを適切に抑制することができ、これにより、共役ジエン系重合体鎖に、一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンに由来する構造を介した、一般式(2)で表される化合物による変性構造を、適切に導入することができるものである。そして、その結果として、優れたウェット性能および転がり性能を実現できるものである。また、加工性も良好になるものと考えられる。

10

【 0 1 1 0 】

ただし、第 3 工程において用いる、ポリオルガノシロキサンを反応させた共役ジエン系重合体鎖としては、上述した第 2 工程を経たものであればよく、シロキサンによる変性構造が導入された共役ジエン系重合体鎖に加えて、ごく少量(たとえば、5 質量%以下)であれば、シロキサン変性構造が導入されていない未変性の活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖が残存したものであってもよく(すなわち、ごく少量であれば、第 1 工程により得られた活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の活性末端としてのアルキル金属基、すなわち、 $-R-M^+$ が残存したものが含まれていてもよく)、さらには、シロキサンによる変性構造が導入された結果形成された、反応残基としての $-O-M^+$ の一部が加水分解され、水酸基に変換されたものを含むものであってもよい。

20

【 0 1 1 1 】

一般式(2)で表される化合物において、一般式(2)中の R^9 は、ヒドロカルビル基であり、たとえば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられるが、本発明の効果がより優れる理由から、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であることが好ましい。炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、これらのなかでも、本発明の効果がより優れる理由から、メチル基、エチル基がより好ましい。

30

【 0 1 1 2 】

一般式(2)で表される化合物において、一般式(2)中の A^1 は、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサンとの反応により生成した反応残基(典型的には、 $-O-M^+$ で表される基)と反応しうる基であり、 $-OR^{10}$ (R^{10} は水素原子またはヒドロカルビル基)で表される基であることが好ましい。 R^{10} を構成し得るヒドロカルビル基としては、たとえば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられるが、上記反応残基との反応性の観点より、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であることが好ましい。炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、これらのなかでも、本発明の効果がより優れる理由から、メチル基、エチル基がより好ましい。

40

【 0 1 1 3 】

一般式(2)で表される化合物において、一般式(2)中の A^2 は、窒素原子を含有する基であり、窒素原子を含有する基であれば特に限定されないが、窒素原子を有する有機基であることが好ましく、たとえば、3-アミノプロピル基、4-アミノブチル基、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピル基、2-ジメチルアミノエチル基、3-ジメチルアミ

50

ノプロピル基、3 - ジエチルアミノプロピル基、3 - ジブロピルアミノプロピル基、3 - ジブチルアミノプロピル基、3 - フェニルメチルアミノプロピル基、3 - (4 - メチルピペラジニル)プロピル基、N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル基、N, N - ビス(トリエチルシリル)アミノプロピル基、N, N', N' - トリス(トリメチルシリル) - N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピル基などが挙げられる。これらの中でも、本発明の効果がより優れる理由から、3 - アミノプロピル基、4 - アミノブチル基、3 - (2 - アミノエチルアミノ)プロピル基などの、活性水素原子を有する1級アミノ基および/または活性水素原子を有する2級アミノ基を含有する基であることが好ましい。なお、「活性水素原子」とは、炭素原子以外の原子に結合した水素原子をいい、ポリメチレン鎖の炭素 - 水素結合よりも結合エネルギーが低いことが好ましい。

10

【0114】

一般式(2)で表される化合物において、pは0～2の整数、qは1～3の整数、rは1～3の整数、 $p + q + r = 4$ である。活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサンとの反応により生成した反応残基との反応性の観点より、好ましくは、pは0～1の整数、qは2～3の整数であり、rは1～2の整数であり、より好ましくは、 $p = 0$ 、 $q = 3$ 、 $r = 1$ である。なお、pが2である場合において、一般式(2)で表される化合物1分子中に2個含まれる R^9 で表される基は、同一のものであってもよいし、互いに異なるものであってもよい。同様に、qが2または3である場合において、一般式(2)で表される化合物1分子中に複数含まれる A^1 で表される基は、同一のものであってもよいし、互いに異なるものであってもよく、rが2または3である場合において、一般式(2)で表される化合物1分子中に複数含まれる A^2 で表される基は、同一のものであってもよいし、互いに異なるものであってもよい。

20

【0115】

一般式(2)で表される化合物の具体例としては、特に限定されないが、たとえば、一般式(2)中の A^2 が、活性水素原子を有する1級アミノ基および/または活性水素原子を有する2級アミノ基を含有する基である化合物として、3 - アミノプロピルジメチルメトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシランなどの A^2 として、3 - アミノプロピル基を有する化合物；4 - アミノブチルジメチルメトキシシラン、4 - アミノブチルメチルジメトキシシラン、4 - アミノブチルトリメトキシシラン、4 - アミノブチルジメチルエトキシシラン、4 - アミノブチルメチルジエトキシシラン、4 - アミノブチルトリエトキシシランなどの A^2 として4 - アミノブチル基を有する化合物；3 - (2 - アミノエチルアミノ)プロピルジメチルメトキシシラン、3 - (2 - アミノエチルアミノ)プロピルメチルジメトキシシラン、3 - (2 - アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3 - (2 - アミノエチルアミノ)プロピルジメチルエトキシシラン、3 - (2 - アミノエチルアミノ)プロピルメチルジエトキシシラン、3 - (2 - アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシランなどの A^2 として、3 - (2 - アミノエチルアミノ)プロピル基を有する化合物；などが挙げられる。

30

【0116】

また、一般式(2)中の A^2 が、活性水素原子を有する1級アミノ基および/または活性水素原子を有する2級アミノ基を含有する基以外の基である化合物として、3 - ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3 - ジメチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ジメチルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、3 - ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3 - ジメチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - ジメチルアミノプロピルジメチルエトキシシランなどの A^2 として、3 - ジメチルアミノプロピル基を有する化合物；3 - ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3 - ジエチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ジエチルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、3 - ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3 - ジエチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - ジエチルアミノプロピルジメチルエトキシシランなどの A^2

40

50

として、3 - ジエチルアミノプロピル基を有する化合物；3 - ジプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、3 - ジプロピルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ジプロピルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、3 - ジプロピルアミノプロピルトリエトキシシラン、3 - ジプロピルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - ジプロピルアミノプロピルジメチルエトキシシランなどのA²として、3 - ジプロピルアミノプロピル基を有する化合物；3 - ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3 - ジブチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ジブチルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、3 - ジブチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3 - ジブチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - ジブチルアミノプロピルジメチルエトキシシランなどのA²として、3 - ジブチルアミノプロピル基を有する化合物；3 - フェニルメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3 - フェニルメチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - フェニルメチルアミノプロピルジメチルメトキシシラン、3 - フェニルメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3 - フェニルメチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - フェニルメチルアミノプロピルジメチルエトキシシランなどのA²として、3 - フェニルメチルアミノプロピル基を有する化合物；3 - (4 - メチルピペラジニル)プロピルトリメトキシシラン、3 - (4 - メチルピペラジニル)プロピルメチルジメトキシシラン、3 - (4 - メチルピペラジニル)プロピルジメチルメトキシシラン、3 - (4 - メチルピペラジニル)プロピルトリエトキシシラン、3 - (4 - メチルピペラジニル)プロピルメチルジエトキシシラン、3 - (4 - メチルピペラジニル)プロピルジメチルエトキシシランなどのA²として、3 - (4 - メチルピペラジニル)プロピル基を有する化合物；

10

【0117】

N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシランなどのA²として、N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル基を有する化合物；N, N - ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N - ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N, N - ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N - ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシランなどのA²として、N, N - ビス(トリエチルシリル)アミノプロピル基を有する化合物；N, N', N' - トリス(トリメチルシリル) - N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N', N' - トリス(トリメチルシリル) - N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N, N', N' - トリス(トリメチルシリル) - N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N', N' - トリス(トリメチルシリル) - N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジエトキシシランなどのA²として、N, N', N' - トリス(トリメチルシリル) - N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピル基を有する化合物；などが挙げられる。

20

30

なかでも、一般式(2)で表される化合物は、本発明の効果(特に低転がり抵抗性)により優れるという観点から、A²として活性水素原子を有する2級アミノ基を含有する基を有する化合物であることが好ましく、A²として活性水素原子を有する1級アミノ基および活性水素原子を有する2級アミノ基を含有する基を有する化合物であることがより好ましく、3 - (2 - アミノエチルアミノ)プロピル基を有する化合物がさらに好ましい。

40

【0118】

一般式(2)で表される化合物の使用量は、特に限定されないが、本発明の効果がより優れる理由から、第1工程で使用した重合開始剤1モルに対して、好ましくは0.1~5モルであり、より好ましくは0.2~2モル、さらに好ましくは0.4~1.5モルである。

【0119】

共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液に、一般式(2)で表される化合物を添加する時期は、上述した第2工程において一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンを添加した後であれば、特に限定されない。たとえば、上述した第2工程と同様に、重合反応が完

50

結しておらず、共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液が単量体をも含有している状態、より具体的には、共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液が、100ppm以上、より好ましくは300~50,000ppmの単量体を含有している状態で、この溶液に一般式(2)で表される化合物を添加することができる。一般式(2)で表される化合物の添加をこのように行なうことにより、共役ジエン系重合体鎖と重合系中に含まれる不純物などとの副反応を抑制して、反応を良好に制御することが可能となる。あるいは、共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液に、一般式(2)で表される化合物を添加する前、あるいは添加した後に、この溶液に、水やメタノールなどのアルコールを添加することで、一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンとの反応により形成された、反応残基としての $-O-M^+$ で表される基を加水分解し、水酸基に変換した状態にて、変性反応を行ってもよい。

一般式(2)で表される化合物を共役ジエン系重合体鎖を含有する溶液に添加する際、一般式(2)で表される化合物は不活性溶媒に溶解してから添加してもよいし、不活性溶媒に溶解せずに直接添加してもよい。反応温度、反応時間は、第1工程と同様である。

10

【0120】

そして、一般式(2)で表される化合物を反応させた後、必要に応じて、公知の重合停止剤などを添加して、反応系を失活させた後、所望により、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤などの老化防止剤、クラム化剤、およびスケール防止剤などを反応溶液に添加し、その後、直接乾燥またはスチームストリッピングなどにより反応溶液から重合溶媒を分離して、共役ジエン系ゴムを回収する。なお、反応溶液から重合溶媒を分離する前に、重合溶液に伸展油を混合し、共役ジエン系ゴムを油展ゴムとして回収してもよい。

20

【0121】

共役ジエン系ゴムを油展ゴムとして回収する場合に用いる伸展油としては、たとえば、パラフィン系、芳香族系およびナフテン系の石油系軟化剤、植物系軟化剤、ならびに脂肪酸などが挙げられる。石油系軟化剤を用いる場合には、IP346の方法(英国のTHE INSTITUTE OF PETROLEUMの検査方法)により抽出される多環芳香族の含有量が3%未満であることが好ましい。伸展油を使用する場合、その使用量は、共役ジエン系ゴム100質量部に対して、好ましくは5~100質量部、より好ましくは10~60質量部、さらに好ましくは20~50質量部である。

【0122】

上述のとおり、特定共役ジエン系ゴムは、上述した第2工程において、変性剤としての、一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンを、第1工程で使用した重合開始剤1モルに対して、ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造($-Si-O-$)の繰り返し単位数換算で1モル以上の割合にて添加して反応を行い、次いで、上述した第3工程において、変性剤として、一般式(2)で表される化合物を用いて反応を行うことにより、得られるものである。そのため、特定共役ジエン系ゴムは、重合体鎖末端に、シロキサンによる変性構造および一般式(2)で表される化合物による変性構造が導入されたものを含むものであるが、このようなもの以外にも、重合体鎖末端に、シロキサンによる変性構造のみが導入されたものを含むものであってもよい。さらには、本発明の効果を阻害しない範囲で、たとえば、重合体鎖末端に、一般式(2)で表される化合物による変性構造のみが導入されたものや、いずれの変性構造も導入されていないものなどを含有するものであってもよい。特に、本発明においては、本発明の効果をより適切に実現するという観点より、重合体鎖末端に、シロキサンによる変性構造および一般式(2)で表される化合物による変性構造が導入されたものの割合が、10質量%以上であるものが好ましく、20質量%以上であるものがより好ましい。なお、上限は、特に限定されない。

30

40

【0123】

<単量体単位含有量>

特定共役ジエン系ゴムは、本発明の効果がより優れる理由から、共役ジエン単量体単位50~100質量%を含むものが好ましく、52~95質量%を含むものがより好ましく、また、芳香族ビニル単量体単位0~50質量%を含むものが好ましい。

50

【 0 1 2 4 】

< ビニル結合含有量 >

特定共役ジエン系ゴムにおける共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量は、本発明の効果がより優れる理由から、好ましくは 1 ~ 90 質量%、より好ましくは 3 ~ 80 質量%、特に好ましくは 5 ~ 70 質量%である。

【 0 1 2 5 】

〔カップリング率〕

また、特定共役ジエン系ゴムのカップリング率は、特に限定されないが、本発明の効果がより優れる理由から、好ましくは 10 質量%以上、より好ましくは 20 質量%以上、特に好ましくは 40 質量%以上であり、また、好ましくは 80 質量%以下、より好ましくは 75 質量%以下、特に好ましくは 70 質量%以下である。なお、カップリング率は、一般式 (1) で表されるポリオルガノシロキサンおよび一般式 (2) で表される化合物、ならびに、必要に応じて用いられるカップリング剤やその他の変性剤と反応させる前の活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖のピークトップ分子量の 1.8 倍以上の分子量を有する重合体分子の、最終的に得られた共役ジエン系ゴムの全量に対する質量分率であり、このときの分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによりポリスチレン換算分子量として求めるものとする。

10

【 0 1 2 6 】

〔分子量〕

また、特定共役ジエン系ゴムの重量平均分子量 (M_w) は、ポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定される値で、好ましくは 100,000 ~ 3,000,000、より好ましくは 150,000 ~ 2,000,000、特に好ましくは 200,000 ~ 1,500,000 である。共役ジエン系ゴムの重量平均分子量を上記範囲内とすることにより、共役ジエン系ゴムへのシリカの配合が容易となり、ゴム組成物の加工性をより高めることができ、さらには、本発明の効果がより優れるものとなる。

20

【 0 1 2 7 】

特定共役ジエン系ゴムの重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) で表わされる分子量分布は、本発明の効果がより優れる理由から、1.1 ~ 3.0 であることが好ましく、1.2 ~ 2.5 であることがより好ましく、1.2 ~ 2.2 であることが特に好ましい。

30

【 0 1 2 8 】

〔粘度〕

また、特定共役ジエン系ゴムのムーニー粘度 ($ML_{1+4}, 100$) は、本発明の効果がより優れる理由から、好ましくは 20 ~ 100、より好ましくは 30 ~ 90、特に好ましくは 35 ~ 80 である。なお、共役ジエン系ゴムを油展ゴムとする場合は、その油展ゴムのムーニー粘度を上記の範囲とすることが好ましい。

【 0 1 2 9 】

〔含有量〕

上述のとおり、共役ジエン系ゴム中の特定共役ジエン系ゴムの含有量は 30 質量%以上である。

40

共役ジエン系ゴム中の特定共役ジエン系ゴムの含有量の上限は特に制限されず、100 質量%である。共役ジエン系ゴム中の特定共役ジエン系ゴムの含有量は、本発明の効果がより優れる理由から、50 質量%以上であることが好ましく、60 ~ 100 質量%であることがより好ましい。

【 0 1 3 0 】

〔その他のゴム成分〕

上記ジエン系ゴムは特定共役ジエン系ゴム以外のゴム成分 (その他のゴム成分) を含有していてもよい。

そのようなその他のゴム成分としては、上記特定共役ジエン系ゴム以外の共役ジエン系ゴム (y) が挙げられる。

50

上記共役ジエン系ゴム（ y ）としては、例えば、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）のような芳香族ビニルと共役ジエンとの共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（Br-IIR、Cl-IIR）、クロロプレンゴム（CR）などが挙げられる。なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、芳香族ビニルと共役ジエンとの共重合体、ブタジエンゴム（BR）であることが好ましい。共役ジエン系ゴム中のその他のゴム成分の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、0～50質量%であることが好ましく、10～40質量%であることがより好ましい。

【0131】

10

[2] シリカ

本発明の組成物に含有されるシリカは、特に制限されず、従来公知の任意のシリカを用いることができる。上記シリカの具体例としては、湿式シリカ、乾式シリカ、ヒュームドシリカ、珪藻土などが挙げられる。

【0132】

上記シリカのCTAB吸着比表面積は、本発明の効果がより優れる理由から、100～250 m^2/g であることが好ましく、120～200 m^2/g であることがより好ましい。ここで、CTAB吸着比表面積は、シリカ表面へのCTAB吸着量をJIS K6217-3：2001「第3部：比表面積の求め方-CTAB吸着法」にしたがって測定した値である。

20

【0133】

本発明の組成物において、シリカの含有量は、上述した共役ジエン系ゴム100質量部に対して、30質量部以上である。なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、40質量部以上であることが好ましく、50質量部以上であることがより好ましい。

シリカの含有量の上限は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、上述した共役ジエン系ゴム100質量部に対して、200質量部以下であることが好ましく、150質量部以下であることがより好ましい。

【0134】

[3] シランカップリング剤

本発明の組成物に含有されるシランカップリング剤は、加水分解性基および有機官能基を有するシラン化合物であれば特に制限されない。

30

上記加水分解性基は特に制限されないが、例えば、アルコキシ基、フェノキシ基、カルボキシ基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、アルコキシ基であることが好ましい。加水分解性基がアルコキシ基である場合、アルコキシ基の炭素数は、本発明の効果がより優れる理由から、1～16であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。炭素数1～4のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。

【0135】

上記有機官能基は特に制限されないが、有機化合物と化学結合を形成し得る基であることが好ましく、例えば、エポキシ基、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アミノ基、スルフィド基、メルカプト基、ブロックメルカプト基（保護メルカプト基）（例えば、オクタノイルチオ基）などが挙げられ、なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、スルフィド基（特に、ジスルフィド基、テトラスルフィド基）、メルカプト基、ブロックメルカプト基が好ましい。

40

【0136】

上記シランカップリング剤の具体例としては、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイル-テトラスルフィド、トリメトキシシリルプロピル-メルカプトベンゾチアゾールテトラスルフィド、トリエトキシシリルプロピル-メタクリレ

50

ート・モノスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピル・N，N・ジメチルチオカルバモイル・テトラスルフィドのようなスルフィド基を有するシランカップリング剤；メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシランのようなメルカプトシラン；

3 - オクタノイルチオ - 1 - プロピルトリエトキシシランのような下記一般式 (S) で表される化合物等が挙げられる。

$(C_n H_{2n+1} O)_3 - Si - C_m H_{2m} - S - CO - C_k H_{2k+1}$ 一般式 (S)
一般式 (S) 中、n は 1 ~ 3 の整数を表し、m は 1 ~ 5 の整数 (好ましくは、2 ~ 4 の整数) を表し、k は 1 ~ 15 の整数 (好ましくは、5 ~ 10 の整数) を表す。

シランカップリング剤は、これらのうち 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

10

【 0 1 3 7 】

上記シランカップリング剤は、本発明の効果がより優れる理由から、スルフィド基を有するシランカップリング剤、または、上記一般式 (S) で表される化合物であることが好ましい。

【 0 1 3 8 】

本発明の組成物において、シランカップリング剤の含有量は、上述したシリカの含有量に対して、3 ~ 30 質量 % である。なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、5 ~ 20 質量 % であることが好ましい。

【 0 1 3 9 】

また、本発明の組成物において、シランカップリング剤の含有量は、本発明の効果がより優れる理由から、上述した共役ジエン系ゴム 100 質量部に対して、1 ~ 30 質量部であることが好ましく、2 ~ 20 質量部であることがより好ましく、4 ~ 10 質量部であることがさらに好ましい。

20

【 0 1 4 0 】

[4] ヘテロ環化合物

本発明の組成物に含有されるヘテロ環化合物は、上記疎水部となる炭化水素基を少なくとも 1 個とヘテロ環とを有する化合物である。

本発明において、上記ヘテロ環化合物の含有量は、上記シリカの含有量に対して、0.5 ~ 20 質量 % である。

30

【 0 1 4 1 】

上記ヘテロ環化合物において、上記炭化水素は、疎水部として機能することができる。

一方、上記ヘテロ環は、親水部として機能することができる。

本発明において、「疎水部となる炭化水素基」とは、上記炭化水素基が疎水性であることを指す。一方、上記ヘテロ環は、上記疎水部となる炭化水素基よりも、親水性であることができる。

【 0 1 4 2 】

< 疎水部となる炭化水素基 >

上記ヘテロ環化合物が有する上記疎水部となる上記炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基 (直鎖状、分岐状および環状を含む。)、芳香族炭化水素基、並びに、これらの組合せが挙げられる。

40

なかでも、本発明の効果 (特に加工性) により優れるという観点から、脂肪族炭化水素基が好ましく、飽和の脂肪族炭化水素基がより好ましい。

【 0 1 4 3 】

上記疎水部となる上記炭化水素基は、本発明の効果 (特に低転がり抵抗性) により優れるという観点から、1 価の炭化水素基が好ましい。

【 0 1 4 4 】

上記疎水部となる上記炭化水素基 (例えば 1 価の炭化水素基) の炭素数は、本発明の効果 (特に加工性) により優れるという観点から、3 ~ 30 であることが好ましく、8 ~ 30 であることがより好ましく、10 ~ 30 が更に好ましい。

50

【 0 1 4 5 】

上記疎水部となる上記炭化水素基（例えば 1 価の炭化水素基）は、炭素原子および水素原子のみからなる（炭素原子および水素原子のみで構成される）ことが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。

【 0 1 4 6 】

本発明において、上記ヘテロ環化合物は、上記疎水部となる上記炭化水素基（例えば、1 価の炭化水素基）を、1 分子当たり、少なくとも 1 個有する。

上記ヘテロ環化合物は、上記疎水部となる上記炭化水素基を、1 個または 2 個有することが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。

【 0 1 4 7 】

<ヘテロ環>

本発明において、ヘテロ環化合物は、ヘテロ環を有する。

上記ヘテロ環は特に制限されない。例えば、炭素原子と、酸素原子、硫黄原子および窒素原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のヘテロ原子とによって構成される環状の構造が挙げられる。

【 0 1 4 8 】

上記ヘテロ環は、本発明の効果（特に低転がり抵抗性）により優れるという観点から、少なくとも窒素原子および炭素原子によって構成されることが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。

少なくとも窒素原子および炭素原子によって構成されるヘテロ環は、上記窒素原子をヘテロ環 1 個あたり 2 個以上有してもよい。

また、少なくとも窒素原子および炭素原子によって構成されるヘテロ環は、上記ヘテロ環を構成する原子として、更に、酸素原子または硫黄原子を有してもよい。

【 0 1 4 9 】

上記ヘテロ環としては、例えば、5 員環、6 員環、7 員環が挙げられる。

具体的には、例えば、ピペラジン環、モルホリン環またはチオモルホリン環のような 6 員環が挙げられる。

【 0 1 5 0 】

上記ヘテロ環は、本発明の効果（特に低転がり抵抗性）により優れるという観点から、ピペラジン環、モルホリン環またはチオモルホリン環が好ましく、ピペラジン環、モルホリン環がより好ましく、ピペラジン環が更に好ましい。

【 0 1 5 1 】

上記ヘテロ環化合物が 1 分子当たり 1 個のヘテロ環をすることが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。

上記 1 個のヘテロ環は、本発明の効果（特に低転がり抵抗性）により優れるという観点から、ピペラジン環、モルホリン環またはチオモルホリン環であることが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。

【 0 1 5 2 】

（ピペラジン環）

ピペラジン環は、ピペラジンの骨格を意味する。ヘテロ環としてピペラジン環を有するヘテロ環化合物を以下「ピペラジン化合物」と称することがある。本発明において、ピペラジン環は、トリエチレンジアミン骨格を含まない。

（モルホリン環）

モルホリン環は、モルホリンの骨格を意味する。ヘテロ環としてモルホリン環を有するヘテロ環化合物を以下「モルホリン化合物」と称することがある。

（チオモルホリン環）

チオモルホリン環は、チオモルホリンの骨格を意味する。ヘテロ環としてチオモルホリン環を有するヘテロ環化合物を以下「チオモルホリン化合物」と称することがある。

【 0 1 5 3 】

（疎水部となる炭化水素基とヘテロ環との結合）

10

20

30

40

50

上記ヘテロ環化合物において、上記疎水部となる上記炭化水素基（例えば、1 価の炭化水素基）は、上記ヘテロ環と、直接または有機基を介して結合することができる。

【0154】

・有機基

上記疎水部となる上記炭化水素基と上記ヘテロ環とを介し得る上記有機基（連結基）は、2 価以上であればよく、2 価とできる。

上記有機基は親水性であることが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。

上記有機基（有機基全体）としては、例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子のようなヘテロ原子を有してもよい炭化水素基が挙げられる。

本発明において、上記有機基が親水性であるとは、有機基が（有機基が全体として）例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子のようなヘテロ原子を有する炭化水素基であることを意味する。

10

【0155】

上記ヘテロ原子が酸素原子である場合、上記酸素原子は、上記有機基（有機基としての全体）において、例えば、エーテル結合、ヒドロキシ基またはカルボニル基を形成してもよい。

上記有機基が末端に酸素原子を有する炭化水素基である場合、上記酸素原子が上記疎水部となる上記炭化水素基（例えば 1 価の炭化水素基）と結合してエーテル結合を形成してもよい。

【0156】

20

上記有機基を（部分的に）構成しうる複数価の炭化水素基としては、例えば、2 価、または、3 価の炭化水素基が挙げられる。

上記複数価の炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基（直鎖状、分岐状および環状を含む。）、芳香族炭化水素基、並びに、これらの組合せが挙げられる。

【0157】

上記複数価の炭化水素基に、例えば、エーテル結合、ヒドロキシ基およびカルボニル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が結合して上記有機基（連結基）を形成することができる。

【0158】

上記疎水部となる上記炭化水素基が上記ヘテロ環に結合する位置は特に制限されない。例えば、上記疎水部となる上記炭化水素基は上記ヘテロ環を構成する原子に結合することができる。

30

上記ヘテロ環が、少なくとも窒素原子および炭素原子によって構成される場合（例えば、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環）、上記疎水部となる上記炭化水素基（例えば、1 価の炭化水素基）は、上記ヘテロ環の窒素原子または炭素原子に、直接または有機基を介して結合することが好ましく、上記ヘテロ環の窒素原子に、直接または有機基を介して結合することがより好ましい。

【0159】

・置換基

上記ヘテロ環化合物は、上記疎水部となる上記炭化水素基および上記ヘテロ環以外の置換基を、さらに、有することができる。上記置換基としては、例えば、スルホン系保護基、カルバメート系保護基および式（I - 3）： $-(R_2-O)_n_2-H$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられる。

40

上記ヘテロ環化合物がさらに上記置換基を有する場合、上記ヘテロ環化合物はピペラジン化合物であることが好ましく、

上記置換基が、ピペラジン化合物が有するピペラジン環の窒素原子に結合することがより好ましく、

ピペラジン化合物において、1 個の上記疎水部となる上記炭化水素基（例えば 1 価の炭化水素基）が、ピペラジン環の 2 つの窒素原子うちの 1 つに結合し、ピペラジン環の残りの窒素原子に、上記置換基が結合することが更に好ましい。

50

【 0 1 6 0 】

(スルホン系保護基)

スルホン系保護基としては、例えば、メタンスルホニル基、トシル基およびノシル基が挙げられる。

【 0 1 6 1 】

(カルバメート系保護基)

カルバメート系保護基としては、例えば、*tert*-ブトキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基および9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基が挙げられる。

【 0 1 6 2 】

(式(I-3))

式(I-3)： $-(R_2-O)_n-H$ において、 R_2 は、それぞれ独立に、2価の炭化水素基を表す。

式(I-3)において、2価の炭化水素基の炭素数は、2～3が好ましい。

2価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基が好ましい。脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状、または、これらの組合せの何れであってもよい。

n は、1～10を表し、1～5が好ましい。

【 0 1 6 3 】

ヘテロ環化合物は、本発明の効果(特に低転がり抵抗性)により優れるという観点から、下記式(I)で表される化合物が好ましい。

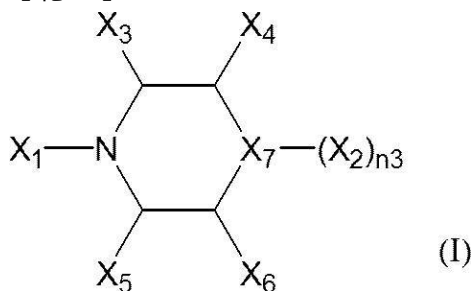
なお、下記式(I)において表される環構造(N(窒素原子)と4つの炭素原子と X_7 とで構成されるヘテロ環)は6員環である。上記環構造の数は、式(I)で表される化合物1分子あたり、1個である。

式(I)の X_7 が窒素原子である場合、式(I)において表されるヘテロ環は、ピペラジン環に該当する。

式(I)の X_7 が酸素原子である場合、式(I)において表されるヘテロ環は、モルホリン環に該当する。

式(I)の X_7 が硫黄原子である場合、式(I)において表されるヘテロ環は、チオモルホリン環に該当する。

【化6】



式(I)中、 X_7 が、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を表し、

X_3 、 X_4 、 X_5 および X_6 は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表す。

X_7 が窒素原子である場合、 n は1であり、 X_1 および X_2 のうち的一方または両方が、それぞれ独立に、式(I-1)： $-(A_1)_{n1-1}-R_{1-1}$ を表し、

X_1 および X_2 のうち的一方のみが式(I-1)を表す場合、残りの基が、水素原子、スルホン系保護基、カルバメート系保護基および式(I-3)： $-(R_2-O)_n-H$ からなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、

式(I-3)中、 R_2 は、それぞれ独立に、2価の炭化水素基を表し、

n は、1～10を表す。

X_7 が酸素原子または硫黄原子である場合、 n は0を表し、 X_1 が、式(I-1)： $-(A_1)_{n1-1}-R_{1-1}$ を表す。

式(I-1)中、 A_1 は、カルボニル基および/または式(I-2)： $-R_{1-2}(OH)-$

O - を表し、

n_{1-1} は、0 または 1 を表し、

R_{1-1} は、上記疎水部となる上記炭化水素基を表し、

式 (I - 2) 中、 R_{1-2} は、3 価の炭化水素基を表す。

【0164】

式 (I) 中、 X_1 および X_2 のうちの一方または両方が、それぞれ独立に、式 (I - 1) :

- (A_1) n_{1-1} - R_{1-1} を表す。

【0165】

(式 (I - 1))

式 (I - 1) : - (A_1) n_{1-1} - R_{1-1} において、 A_1 は、カルボニル基および / または式 (I - 2) : - R_{1-2} (OH) - O - を表す。

10

n_{1-1} は、0 または 1 を表す。

R_{1-1} は、上記疎水部となる上記炭化水素基を表す。 R_{1-1} としての上記疎水部となる上記炭化水素基は上記ヘテロ環化合物が有する上記疎水部となる上記炭化水素基と同様である。

【0166】

(式 (I - 2))

式 (I - 2) : - R_{1-2} (OH) - O - において、 R_{1-2} は、3 価の炭化水素基を表す。

3 価の炭化水素基の炭素数は、3 ~ 30 が好ましい。

3 価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基が好ましい。脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状、または、これらの組合せの何れであってもよい。

20

【0167】

式 (I - 2) において、上記ヒドロキシ基および上記酸素原子 (- O -) は R_{1-2} を構成するいずれの炭素原子に結合してもよい。

なお、式 (I - 1) において、 n_{1-1} が 1 であり、 A_1 が式 (I - 2) である場合、式 (I - 2) の R_{1-2} がヘテロ環と結合し、式 (I - 2) の上記酸素原子 (- O -) が R_{1-1} と結合することが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。

【0168】

(X_3 、 X_4 、 X_5 および X_6)

式 (I) において、 X_3 、 X_4 、 X_5 および X_6 は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表す。

30

上記炭化水素基は特に制限されない。 X_3 、 X_4 、 X_5 または X_6 としての炭化水素基は上記ヘテロ環化合物が有する上記疎水部となる上記炭化水素基と同様であってもよいし、それ以外の炭化水素基であってもよい。

X_3 、 X_4 、 X_5 および X_6 は、水素原子であることが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。

【0169】

式 (I) において、 X_7 が窒素原子であり、 n_3 は 1 であり、 X_1 および X_2 のうちの一方のみが上記式 (I - 1) を表す場合、残りの基が、水素原子、スルホン系保護基、カルバメート系保護基および式 (I - 3) : - (R_2 - O) n_2 - H からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を表すことができる。

40

すなわち、 X_1 が上記式 (I - 1) を表す場合、 X_2 が、水素原子、スルホン系保護基、カルバメート系保護基および式 (I - 3) : - (R_2 - O) n_2 - H からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を表すことができる。

また、 X_2 が上記式 (I - 1) を表す場合、 X_1 が、水素原子、スルホン系保護基、カルバメート系保護基および式 (I - 3) : - (R_2 - O) n_2 - H からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を表すことができる。スルホン系保護基、カルバメート系保護基および式 (I - 3) は、それぞれ、上記と同様である。

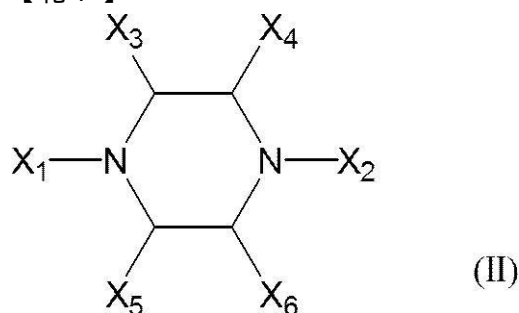
【0170】

(ヘテロ環化合物が式 (I) で表される化合物であり、 X_7 が窒素原子であり、 n_3 が 1 である場合)

50

式 (I) で表され、 X_7 が窒素原子であり、 n_3 が 1 であるヘテロ環化合物は、下記式 (II) で表される。

【化 7】



10

【0171】

式 (II) 中、 X_1 および X_2 のうち的一方または両方が、それぞれ独立に、式 (I-1) : $-(A_1)_{n1-1}-R_{1-1}$ を表す。

【0172】

(式 (I-1))

式 (I-1) : $-(A_1)_{n1-1}-R_{1-1}$ において、 A_1 は、カルボニル基および / または式 (I-2) : $-R_{1-2}(OH)-O-$ を表す。

$n1-1$ は、0 または 1 を表す。

20

R_{1-1} は、上記疎水部となる上記炭化水素基を表す。 R_{1-1} としての上記疎水部となる上記炭化水素基は上記ヘテロ環化合物が有する上記疎水部となる上記炭化水素基と同様である。

【0173】

(式 (I-2))

式 (I-2) : $-R_{1-2}(OH)-O-$ において、 R_{1-2} は、3 価の炭化水素基を表す。3 価の炭化水素基の炭素数は、3 ~ 30 が好ましい。

3 価の炭化水素基は、脂肪族炭化水素基が好ましい。脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状、または、これらの組合せの何れであってもよい。

【0174】

式 (I-2) において、上記ヒドロキシ基および上記酸素原子 ($-O-$) は R_{1-2} を構成するいずれの炭素原子に結合してもよい。

30

なお、式 (I-1) において、 $n1-1$ が 1 であり、 A_1 が式 (I-2) である場合、式 (I-2) の R_{1-2} がピペラジン環と結合し、式 (I-2) の上記酸素原子 ($-O-$) が R_{1-1} と結合することが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。

【0175】

(X_3 、 X_4 、 X_5 および X_6)

式 (II) において、 X_3 、 X_4 、 X_5 および X_6 は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表す。

上記炭化水素基は特に制限されない。 X_3 、 X_4 、 X_5 または X_6 としての炭化水素基は上記ヘテロ環化合物が有する上記疎水部となる上記炭化水素基と同様であってもよいし、それ以外の炭化水素基であってもよい。

40

X_3 、 X_4 、 X_5 および X_6 は、水素原子であることが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。

【0176】

式 (II) において、 X_1 および X_2 のうち的一方のみが上記式 (I-1) を表す場合、残りの基が、水素原子、スルホン系保護基、カルバメート系保護基および式 (I-3) : $-(R_2-O)_{n2}-H$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を表すことができる。

すなわち、 X_1 が上記式 (I-1) を表す場合、 X_2 が、水素原子、スルホン系保護基、カルバメート系保護基および式 (I-3) : $-(R_2-O)_{n2}-H$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を表すことができる。

50

また、 X_2 が上記式(Ⅰ-1)を表す場合、 X_1 が、水素原子、スルホン系保護基、カルバメート系保護基および式(Ⅰ-3)： $-(R_2-O)_{n2}-H$ からなる群から選ばれる少なくとも1種を表すことができる。スルホン系保護基、カルバメート系保護基および式(Ⅰ-3)は、それぞれ、上記と同様である。

【0177】

ピペラジン化合物の具体的態様としては、例えば、下記態様1または2が挙げられる。

(ピペラジン化合物の態様1)

ピペラジン化合物の態様1は、式(ⅠⅠ)で表され、

X_1 および X_2 の両方がそれぞれ独立に上記式(Ⅰ-1)を表す化合物である。

上記態様1において、 X_3 、 X_4 、 X_5 および X_6 は、水素原子が好ましい。

10

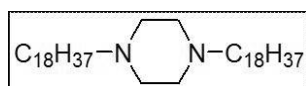
【0178】

上記態様1の具体例としては例えば、下記式で表されるピペラジン化合物3、5および8が挙げられる。

【0179】

ピペラジン化合物3

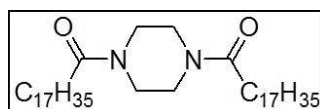
【化8】



【0180】

ピペラジン化合物5

【化9】

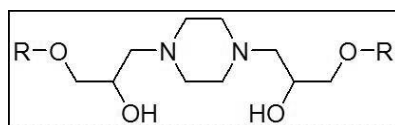


20

【0181】

ピペラジン化合物8 (Rはそれぞれ独立に $-C_{12}H_{25}$ 、または、 $-C_{13}H_{27}$ を表す。)

【化10】



30

【0182】

(ピペラジン化合物の態様2)

ピペラジン化合物の態様2は、式(ⅠⅠ)で表され、

X_1 および X_2 のうちの一方のみが式(Ⅰ-1)を表し、

残りの基が、水素原子、スルホン系保護基、カルバメート系保護基および上記式(Ⅰ-3)： $-(R_2-O)_{n2}-H$ からなる群から選ばれる少なくとも1種を表す化合物である。

上記態様2において、 X_3 、 X_4 、 X_5 および X_6 は、水素原子が好ましい。

40

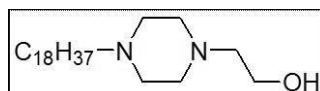
【0183】

上記態様2の具体例としては例えば、下記式で表されるピペラジン化合物1、2、4、6および7が挙げられる。

【0184】

ピペラジン化合物1

【化11】

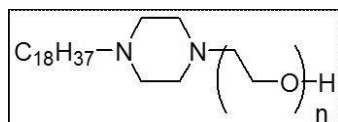


【0185】

50

ピペラジン化合物 2 (下記構造式中、 n は 1 ~ 10 であり、1 ~ 5 が好ましい。)

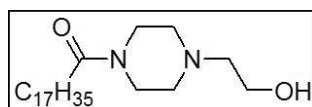
【化 1 2】



【0186】

ピペラジン化合物 4

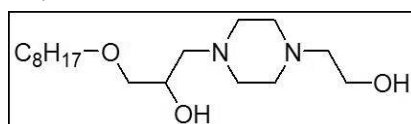
【化 1 3】



【0187】

ピペラジン化合物 6

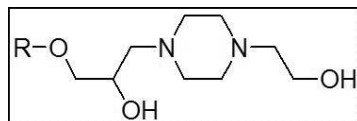
【化 1 4】



【0188】

ピペラジン化合物 7 (R は -C₁₂H₂₅、または、-C₁₃H₂₇を表す。ピペラジン化合物 7 は、R が -C₁₂H₂₅であるピペラジン化合物と R が -C₁₃H₂₇であるピペラジン化合物との混合物であってもよい。)

【化 1 5】

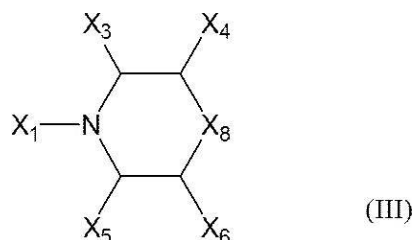


【0189】

(ヘテロ環化合物が式 (I) で表される化合物であり、X₇ が酸素原子または硫黄原子であり、 n_3 が 0 である場合)

式 (I) で表され、X₇ が酸素原子または硫黄原子であり、 n_3 が 0 であるヘテロ環化合物は、下記式 (III) で表される。

【化 1 6】



式 (III) において、X₁ は上記式 (I) の式 (I-1) : -(A₁)_{n₁-1} - R₁₋₁ と同じであり、X₃、X₄、X₅ および X₆ は上記式 (I) の X₃、X₄、X₅ および X₆ とそれぞれ同じであり、X₈ は酸素原子または硫黄原子である。

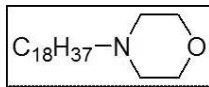
【0190】

式 (III) で表される化合物としては、例えば、下記式で表されるモルホリン化合物 1 ~ 4 が挙げられる。

【0191】

(モルホリン化合物 1)

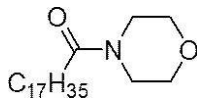
【化 1 7】



【 0 1 9 2】

(モルホリン化合物 2)

【化 1 8】

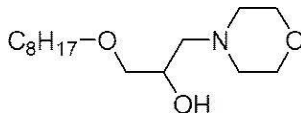


10

【 0 1 9 3】

(モルホリン化合物 3)

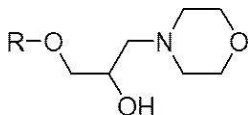
【化 1 9】



【 0 1 9 4】

(モルホリン化合物 4)

【化 2 0】



20

モルホリン化合物 4 は、R が - C₁₂H₂₅であるモルホリン化合物と R が - C₁₃H₂₇であるモルホリン化合物との混合物である。

【 0 1 9 5】

ヘテロ環化合物はその製造方法について特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

具体的には例えば、置換基を有してもよいピペラジン、モルホリンおよびチオモルホリンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種と、ハロゲン原子（塩素、臭素、ヨウ素等）、酸ハロゲン基（酸塩化物基、酸臭化物基、酸ヨウ化物基等）およびグルシジルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種と疎水部となる炭化水素基（例えば、1 価の炭化水素基）とを有する炭化水素化合物とを、必要に応じて溶媒中で、反応させることによって得ることができる。置換基は上記と同様である。上記炭化水素化合物が有する疎水部となる炭化水素基（例えば、1 価の炭化水素基）は上記と同様である。

30

また、上記ピペラジン化合物 2 のように、さらに上記式（I - 3）： -（R₂ - O）_{n2} - H を有する場合のピペラジン化合物の製造方法としては、例えば、ピペラジン化合物 1 のようにヒドロキシ基を有するピペラジン化合物と、アルキレンオキシサイドとを、金属アルコキシドの存在下で反応させる方法が挙げられる。

40

【 0 1 9 6】

なお、本発明において、上記ヘテロ環化合物は、ケイ素原子を有さないものとできる。

また、上記ヘテロ環化合物は、エナミン構造（N - C = C）を有さないものとできる。

【 0 1 9 7】

<ヘテロ環化合物の含有量>

本発明において、上記ヘテロ環化合物の含有量は、上記シリカの含有量に対して、0.5 ~ 20 質量%である。

上記ヘテロ環化合物の含有量は、本発明の効果（特に低転がり抵抗性）により優れるという観点から、上記シリカの含有量に対して、0.5 ~ 15 質量%が好ましく、1 ~ 10 質量%がより好ましい。

50

【 0 1 9 8 】

[5] 任意成分

本発明の組成物は、必要に応じて、上述した成分以外の成分（任意成分）を含有することができる。

そのような成分としては、例えば、シリカ以外の充填剤（例えば、カーボンブラック）、テルペン樹脂（好ましくは、芳香族変性テルペン樹脂）、熱膨張性マイクロカプセル、酸化亜鉛（亜鉛華）、ステアリン酸、老化防止剤、ワックス、加工助剤、プロセスオイル、液状ポリマー、熱硬化性樹脂、加硫剤（例えば、硫黄）、加硫促進剤などのゴム組成物に一般的に使用される各種添加剤などが挙げられる。

【 0 1 9 9 】

[カーボンブラック]

本発明の組成物は、本発明の効果がより優れる理由から、カーボンブラックを含有するのが好ましい。

上記カーボンブラックは特に限定されず、例えば、S A F - H S、S A F、I S A F - H S、I S A F、I S A F - L S、I I S A F - H S、H A F - H S、H A F、H A F - L S、F E F、G P F、S R F等の各種グレードのものを使用することができる。

上記カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ $N_2 S A$ ）は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、 $50 \sim 200 m^2 / g$ であることが好ましく、 $70 \sim 150 m^2 / g$ であることがより好ましい。

ここで、窒素吸着比表面積（ $N_2 S A$ ）は、カーボンブラック表面への窒素吸着量をJ I S K 6 2 1 7 - 2 : 2 0 0 1「第2部：比表面積の求め方 - 窒素吸着法 - 単点法」にしたがって測定した値である。

【 0 2 0 0 】

本発明の組成物において、カーボンブラックの含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、上述したジエン系ゴム100質量部に対して、1～100質量部であることが好ましく、2～10質量部であることがより好ましい。

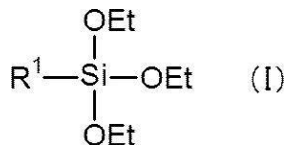
【 0 2 0 1 】

[特定アルキルトリエトキシシラン]

本発明の組成物は、本発明の効果がより優れる理由から、下記一般式（I）で表されるアルキルトリエトキシシラン（以下、「特定アルキルトリエトキシシラン」とも言う）を含有するのが好ましい。

【 0 2 0 2 】

【 化 2 1 】



【 0 2 0 3 】

上記一般式（I）中、 R^1 は炭素数7～20のアルキル基を表す。Etはエチル基を表す。上記炭素数7～20のアルキル基としては、具体的には、例えば、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、オクチル基、ノニル基が好ましい。

【 0 2 0 4 】

本発明の組成物において、特定アルキルトリエトキシシランの含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、上述したシリカの含有量に対して、2.0～10.0質量%であることが好ましい。

【 0 2 0 5 】

[タイヤトレッド用ゴム組成物の調製方法]

本発明の組成物の製造方法は特に限定されず、その具体例としては、例えば、上述した各

10

20

30

40

50

成分を、公知の方法、装置（例えば、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなど）を用いて、混練する方法などが挙げられる。本発明の組成物が硫黄または加硫促進剤を含有する場合は、硫黄および加硫促進剤以外の成分を先に高温（好ましくは100～160）で混合し、冷却してから、硫黄または加硫促進剤を混合するのが好ましい。また、本発明の組成物は、従来公知の加硫または架橋条件で加硫または架橋することができる。

【0206】

〔II〕空気入りタイヤ

本発明の空気入りタイヤは、上述した本発明の組成物を用いて製造（作製）された、空気入りタイヤである。なかでも、本発明の組成物をタイヤトレッド（キャップトレッド）に用いた（配置した）空気入りタイヤであることが好ましい。

図1に、本発明の空気入りタイヤの実施態様の一例を表す空気入りタイヤの部分断面概略図を示すが、本発明の空気入りタイヤは図1に示す態様に限定されるものではない。

【0207】

図1において、符号1はビード部を表し、符号2はサイドウォール部を表し、符号3はタイヤトレッド部を表す。

また、左右一対のビード部1間においては、繊維コードが埋設されたカーカス層4が装架されており、このカーカス層4の端部はビードコア5およびビードフィラー6の廻りにタイヤ内側から外側に折り返されて巻き上げられている。

また、タイヤトレッド部3においては、カーカス層4の外側に、ベルト層7がタイヤ1周に亘って配置されている。

また、ビード部1においては、リムに接する部分にリムクッション8が配置されている。

なお、タイヤトレッド部3は上述した本発明の組成物により形成されている。

【0208】

本発明の空気入りタイヤは、例えば、従来公知の方法に従って製造することができる。また、空気入りタイヤに充填する気体としては、通常のまたは酸素分圧を調整した空気の他、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスを用いることができる。

【実施例】

【0209】

以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0210】

〔特定共役ジエン系ゴムおよび比較共役ジエン系ゴムの製造〕

以下のとおり、特定共役ジエン系ゴム1～5および比較共役ジエン系ゴム1を製造した。ここで、特定共役ジエン系ゴム1～5は上述した第1～3工程を備える共役ジエン系ゴムの製造方法により製造される共役ジエン系ゴムであり、上述した特定共役ジエン系ゴムに該当する。さらに、特定共役ジエン系ゴム1～2は第1工程が上述した工程Aと工程Bとを備えるものであり、特定共役ジエン系ゴムがPIブロックを有する。

一方、比較共役ジエン系ゴム1は上述した第1～2工程を備える（上述した第3工程を備えない）共役ジエン系ゴムの製造方法により製造される共役ジエン系ゴムであり、上述した特定共役ジエン系ゴムに該当しない。

【0211】

<特定共役ジエン系ゴム1>

窒素置換された800mlアンプル瓶に、シクロヘキサン74.3g、およびテトラメチルエチレンジアミン0.48mmolを添加し、さらに、n-ブチルリチウム4.76mmol（n-ブチルリチウム1モルに対する、極性化合物としてのテトラメチルエチレンジアミンの量が0.10モルとなる量）を添加した。次いで、イソブレン17.3g、およびスチレン1.3gをゆっくりと添加し、50のアンプル瓶内で120分反応させることにより、活性末端を有する重合体ブロック（A）を得た。この重合体ブロック（A）の重量平均分子量（Mw）は6,500、分子量分布（Mw/Mn）は1.12、スチレ

10

20

30

40

50

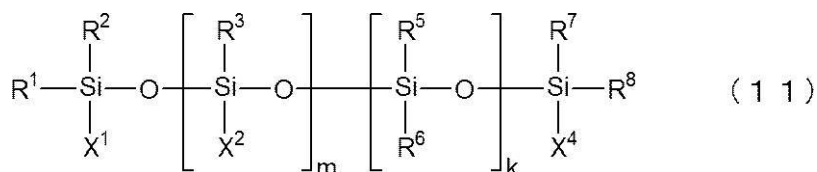
ン単量体単位含有量は 7.0 質量%、イソプレン単量体単位含有量は 93.0 質量%、およびビニル結合含有量は 7.5 質量%であった。

【0212】

攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 4000 g、テトラメチルエチレンジアミン 3.57 mmol、1,3-ブタジエン 252 g、およびスチレン 348 g を仕込んだ後、上記にて得られた活性末端を有する重合体ブロック (A) を全量加え、50 で重合を開始した (使用した n-ブチルリチウム 1 モルに対する、反応系中に存在する極性化合物としてのテトラメチルエチレンジアミンの量は 0.85 モル)。重合を開始してから 15 分経過後、1,3-ブタジエン 338 g、およびスチレン 62 g を 60 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 70 であった。連続添加終了後、さらに 15 分間重合反応を継続し、重合転化率が 95% から 100% の範囲になったことを確認してから、下記式 (11) で表されるポリオルガノシロキサンを、40 質量%濃度のキシレン溶液の状態にて、1.51 g (ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造 (-Si-O-) の繰り返し単位数に換算して、使用した n-ブチルリチウムの 1.1 倍モルに相当する量) を添加し、30 分間反応させた。次いで、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン 4.76 mmol (使用した n-ブチルリチウムの 1.0 倍モルに相当する量) を添加し、10 分間反応させた。その後、重合停止剤として、使用した n-ブチルリチウムの 2 倍モルに相当する量のメタノールを添加して、共役ジエン系ゴムを含有する溶液を得た。この溶液に、老化防止剤として、イルガノックス 1520 L (BASF 社製) を、共役ジエン系ゴム 100 部に対して 0.15 部添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、60 で 24 時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴムを得た。得られた共役ジエン系ゴムを特定共役ジエン系ゴム 1 とする。特定共役ジエン系ゴム 1 の重量平均分子量 (Mw) は 570,000、カップリング率は 45.0%、スチレン単量体単位含有量は 41.1 質量%、ビニル結合含有量は 33.5 質量%であった。特定共役ジエン系ゴム 1 のガラス転移温度は -26 であり、分子量分布 (Mw/Mn) は 1.5 であった。

【0213】

【化22】

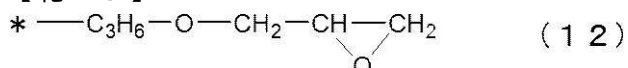


【0214】

上記式 (11) 中、X¹、X⁴、R¹ ~ R³ および R⁵ ~ R⁸ はメチル基である。上記式 (11) 中、m は 80、k は 120 である。上記式 (11) 中、X² は下記式 (12) で表される基である (ここで、* は結合位置を表す)。

【0215】

【化23】



【0216】

< 特定共役ジエン系ゴム 2 >

窒素置換された 800 mL アンプル瓶に、シクロヘキサン 70.0 g、およびテトラメチルエチレンジアミン 0.77 mmol を添加し、さらに、n-ブチルリチウム 7.69 mmol を添加した。次いで、イソプレン 27.9 g、およびスチレン 2.1 g をゆっくりと添加し、50 のアンプル瓶内で 120 分間反応させることにより、活性末端を有する重合体ブロック (A) を得た。この重合体ブロック (A) の重量平均分子量 (Mw) は 6,500、分子量分布 (Mw/Mn) は 1.10、スチレン単量体単位含有量は 7.0 質

量%、イソプレン単量体単位含有量は93.0質量%、ビニル結合含有量は7.7質量%であった。

【0217】

次に、攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン4000g、テトラメチルエチレンジアミン2.69mmol、1,3-ブタジエン474g、およびスチレン126gを仕込んだ後、上記にて得られた活性末端を有する重合体ブロック(A)を全量加え、50℃で重合を開始した。重合を開始してから10分間経過後、1,3-ブタジエン376g、およびスチレン24gを60分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は75℃であった。連続添加終了後、さらに10分間重合反応を継続し、重合転化率が95%から100%の範囲になったことを確認してから、上記式(11)で表されるポリオルガノシロキサンを、40質量%濃度のキシレン溶液の状態にて、2.44g(ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造(-Si-O-)の繰り返し単位数に換算して、使用したn-ブチルリチウムの1.1倍モルに相当する量)添加し、30分間反応させた。次いで、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン7.69mmol(使用したn-ブチルリチウムの1.0倍モルに相当する量)を添加し、10分間攪拌させた。その後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して、共役ジエン系ゴムを含有する溶液を得た。この溶液に、老化防止剤として、イルガノックス1520L(チバスペシャリティーケミカルズ社製)を、共役ジエン系ゴム100部に対して0.15部添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し60℃で24時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴムを得た。得られた共役ジエン系ゴムを特定共役ジエン系ゴム2とする。特定共役ジエン系ゴム2の重量平均分子量(Mw)は460,000、カップリング率は58.0%、スチレン単量体単位含有量は15.0質量%、ビニル結合含有量は30.5質量%であった。特定共役ジエン系ゴム2のガラス転移温度は-63℃であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.6であった。

10

20

【0218】

<特定共役ジエン系ゴム3>

攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン800g、1,3-ブタジエン120gを仕込んだ後、n-ブチルリチウム1.00mmolを加え、80℃で重合を開始した。90分間重合反応を継続し、重合転化率が95%から100%の範囲になったことを確認してから、上記式(11)で表されるポリオルガノシロキサン0.32g(ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造(-Si-O-)の繰り返し単位数に換算して、使用したn-ブチルリチウムの1.1倍モルに相当する量)を添加し、30分間反応させた。次いで、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン1.00mmol(使用したn-ブチルリチウムの1.0倍モルに相当する量)を添加し、10分間反応させた。その後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して、共役ジエン系ゴムを含有する溶液を得た。この溶液に、老化防止剤として、イルガノックス1520L(BASF社製)を、共役ジエン系ゴム100部に対して0.15部添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、60℃で24時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴムを得た。得られた共役ジエン系ゴムを特定共役ジエン系ゴム3とする。特定共役ジエン系ゴム3の重量平均分子量(Mw)は485,000、カップリング率は55.5%、ビニル結合含有量は9.8質量%であった。特定共役ジエン系ゴム3のガラス転移温度は-93℃であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.6であった。

30

40

【0219】

<特定共役ジエン系ゴム4>

攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン4000g、テトラメチルエチレンジアミン3.57mmol、1,3-ブタジエン252g、およびスチレン348gを仕込んだ後、n-ブチルリチウムを加え、50℃で重合を開始した(使用したn-ブチルリチウム1モルに対する、反応系中に存在する極性化合物としてのテトラメチルエ

50

チレンジアミンの量は 0.85 モル)。重合を開始してから 15 分経過後、1,3-ブタジエン 338 g、およびスチレン 62 g を 60 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 70 であつた。連続添加終了後、さらに 15 分間重合反応を継続し、重合転化率が 95% から 100% の範囲になったことを確認してから、上記式 (11) で表されるポリオルガノシロキサンを、40 質量%濃度のキシレン溶液の状態にて、1.51 g (ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造 (-Si-O-) の繰り返し単位数に換算して、使用した n-ブチルリチウムの 1.1 倍モルに相当する量) 添加し、30 分間反応させた。次いで、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン 4.76 mmol (使用した n-ブチルリチウムの 1.0 倍モルに相当する量) を添加し、10 分間反応させた。その後、重合停止剤として、使用した n-ブチルリチウムの 2 倍モルに相当する量のメタノールを添加して、共役ジエン系ゴムを含有する溶液を得た。この溶液に、老化防止剤として、イルガノックス 1520 L (BASF 社製) を、共役ジエン系ゴム 100 部に対して 0.15 部添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、60 で 24 時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴムを得た。得られた共役ジエン系ゴムを特定共役ジエン系ゴム 4 とする。特定共役ジエン系ゴム 4 の重量平均分子量 (Mw) は 570,000、カップリング率は 45.0%、芳香族ビニル単量体 (スチレン単量体) 単位含有量は 41.1 質量%、ビニル結合含有量は 33.5 質量%、ガラス転移温度 (Tg) は -26、分子量分布 (Mw/Mn) は 1.5 であつた。

【0220】

< 特定共役ジエン系ゴム 5 >

攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 4000 g、テトラメチルエチレンジアミン 2.69 mmol、1,3-ブタジエン 474 g、およびスチレン 126 g を仕込んだ後、n-ブチルリチウムを加え、50 で重合を開始した。重合を開始してから 10 分間経過後、1,3-ブタジエン 376 g、およびスチレン 24 g を 60 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 75 であつた。連続添加終了後、さらに 10 分間重合反応を継続し、重合転化率が 95% から 100% の範囲になったことを確認してから、上記式 (11) で表されるポリオルガノシロキサンを、40 質量%濃度のキシレン溶液の状態にて、2.44 g (ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造 (-Si-O-) の繰り返し単位数に換算して、使用した n-ブチルリチウムの 1.1 倍モルに相当する量) 添加し、30 分間反応させた。次いで、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン 7.69 mmol (使用した n-ブチルリチウムの 1.0 倍モルに相当する量) を添加し、10 分間攪拌させた。その後、重合停止剤として、使用した n-ブチルリチウムの 2 倍モルに相当する量のメタノールを添加して、共役ジエン系ゴムを含有する溶液を得た。この溶液に、老化防止剤として、イルガノックス 1520 L (チバスペシャリティーケミカルズ社製) を、共役ジエン系ゴム 100 部に対して 0.15 部添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し 60 で 24 時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴムを得た。得られた共役ジエン系ゴムを特定共役ジエン系ゴム 5 とする。特定共役ジエン系ゴム 5 の重量平均分子量 (Mw) は 460,000、カップリング率は 58.0%、スチレン単量体単位含有量は 15.0 質量%、ビニル結合含有量は 30.5 質量%、ガラス転移温度 (Tg) は -63、分子量分布 (Mw/Mn) は 1.6 であつた。

【0221】

< 比較共役ジエン系ゴム 1 >

窒素置換された 100 mL アンプル瓶に、シクロヘキサン (35 g)、およびテトラメチルエチレンジアミン (1.4 mmol) を添加し、さらに、n-ブチルリチウム (4.3 mmol) を添加した。次いで、イソプレン (21.6 g)、およびスチレン (3.1 g) をゆっくりと添加し、50 のアンプル瓶内で 120 分反応させることにより、活性末端を有する重合体ブロック A を得た。この重合体ブロック A について、重量平均分子量、分子量分布、芳香族ビニル単量体単位含有量、イソプレン単量体単位含有量、および 1,4-結合含有量を測定したところ、重量平均分子量は 8,700、分子量分布は 1.10

、芳香族ビニル単位含有量は 12.6 質量%、イソブレン単位含有量は 87.4 質量%、1,4-結合含有量は 58.0 質量%であった。

次に、攪拌機付きオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン(4000g)、1,3-ブタジエン(474.0g)、およびスチレン(126.0g)を仕込んだ後、上記にて得られた活性末端を有する重合体ブロックAを全量加え、50 で重合を開始した。重合転化率が95%から100%の範囲になったことを確認してから、次いで、上記式(11)で表されるポリオルガノシロキサンを、エポキシ基の含有量が1.42mmol(使用したn-ブチルリチウムの0.33倍モルに相当)となるように、20質量%濃度のキシレン溶液の状態で添加し、30分間反応させた。その後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して、共役ジエン系ゴムを含有する溶液を得た。この溶液に、老化防止剤(イルガノックス1520、BASF社製)を少量添加し、伸展油としてフッコールエラミック30(新日本石油(株)製)を特定共役ジエン系ゴム100質量部に対して25質量部添加した後、スチームストリッピング法により固形状のゴムを回収した。得られた固形状のゴムをロールにより脱水し、乾燥機中で乾燥を行い、固形状の共役ジエン系ゴムを得た。得られた共役ジエン系ゴムを比較共役ジエン系ゴム1とする。

10

比較共役ジエン系ゴム1の重量平均分子量、分子量分布、3分岐以上のカップリング率、芳香族ビニル単位含有量、ビニル結合含有量、および、ムーニー粘度を測定したところ、重量平均分子量は640,000、分子量分布は1.65、カップリング率は12.5質量%、芳香族ビニル単量体単位含有量は42.6質量%、ビニル結合含有量は29.5質量%、ムーニー粘度(M L 1 + 4, 100)は58であった。比較共役ジエン系ゴム1のガラス転移温度は-27、分子量分布(Mw/Mn)は1.7であった。

20

【0222】

〔ヘテロ環化合物の製造〕

ヘテロ環化合物として、後述するピペラジン化合物7-1、上記ピペラジン化合物1、上記モルホリン化合物3、1を以下のとおり製造した。

上記ピペラジン化合物7-1、1、上記モルホリン化合物3、1は、本発明の組成物に含有される所定のヘテロ環化合物に該当する。

【0223】

<ピペラジン化合物7-1の合成>

30

C12~13混合アルコールグリシジルエーテル(四日市合成(株)製エポゴーサー(登録商標)EN。C12アルコールグリシジルエーテルとC13アルコールグリシジルエーテルとの混合物。)28.4gと、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン(日本乳化剤(株)製ヒドロキシエチルピペラジン)13.0gとを、60 の条件下で4時間反応させることで、下記式で表されるピペラジン化合物7-1を得た。下記式中、Rは-C12H25、または、-C13H27を表す。

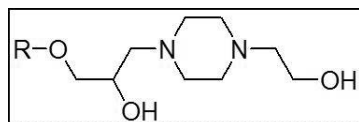
上記のとおり製造されたピペラジン化合物7-1は、Rが-C12H25であるピペラジン化合物とRが-C13H27であるピペラジン化合物との混合物である。

上記のとおり製造されたピペラジン化合物7-1は、疎水部となる炭化水素基として-C12H25または-C13H27を1分子当たり1個有し、ヘテロ環としてピペラジン環を有する。

40

(ピペラジン化合物7-1)

【化24】



【0224】

<ピペラジン化合物1の合成>

1-ブロモオクタデカン(東京化成工業(株)製)33.3gと、1-(2-ヒドロキシ

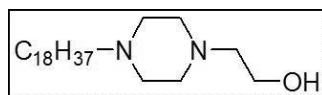
50

エチル) ピペラジン (日本乳化剤 (株) 製ヒドロキシエチルピペラジン) 13.0 g とを、テトラヒドロフラン及びジクロロメタン中で室温の条件下で1時間反応させた。反応溶液を炭酸カリウム水溶液で水洗、ジクロロメタンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで脱水した。無水硫酸マグネシウムをろ別し、濃縮することで、下記式で表されるピペラジン化合物1を得た。

ピペラジン化合物1は、疎水部となる炭化水素基として -C₁₈H₃₇を1分子当たり1個有し、ヘテロ環としてピペラジン環を有する。

(ピペラジン化合物1)

【化25】



10

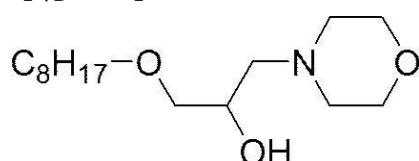
【0225】

<モルホリン化合物3の合成>

2-エチルヘキシルグリシジルエーテル(四日市合成(株)製エポゴーセー登録商標2EH) 18.5 g と、モルホリン(東京化成工業(株)製) 8.7 g とを、60 の条件下で、4時間反応させることでモルホリン化合物3(下記構造)を得た。

(モルホリン化合物3)

【化26】



20

【0226】

<モルホリン化合物1の合成>

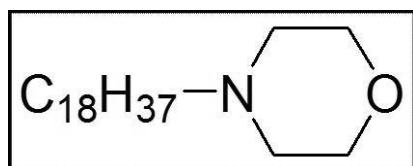
1-ブロモオクタデカン(東京化成工業(株)製) 33.3 g と、モルホリン(東京化成工業(株)製) 8.7 g とを、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン中で室温1時間反応させた。

反応溶液を炭酸カリウム水溶液で水洗、ジクロロメタンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで脱水した。無水硫酸マグネシウムをろ別し、濃縮することでモルホリン化合物1(下記構造)を得た。

30

(モルホリン化合物1)

【化27】



【0227】

〔タイヤトレッド用ゴム組成物の調製〕

下記表1に示す成分を、同表に示す割合(質量部)で配合した。

具体的には、まず、下記表1に示す成分のうち硫黄および加硫促進剤を除く成分を、1.7リットルの密閉式バンバリーミキサーを用いて140 付近に温度を上げてから、5分間混合した後に放出し、室温まで冷却してマスターバッチを得た。さらに、上記バンバリーミキサーを用いて、得られたマスターバッチに硫黄および加硫促進剤を混合し、タイヤトレッド用ゴム組成物を得た。

なお、ゴム成分が油展品である場合、質量部はゴムの正味の量(オイルを除いた量)を表す。

【0228】

40

50

〔評価〕

得られたタイヤトレッド用ゴム組成物を用いて下記のとおり評価を行った。

【0229】

＜加硫ゴムシートの作製＞

得られたタイヤトレッド用ゴム組成物（未加硫）を金型（15 cm × 15 cm × 0.2 cm）中で、160 で40分間プレス加硫して加硫ゴムシートを作製した。

【0230】

＜ウェット性能＞

得られた加硫ゴムシートについて、JIS K 6394 : 2007に準じ、粘弾性スペクトロメーター（東洋精機製作所社製）を用いて、伸張変形歪率10% ± 2%、振動数20 Hz、温度0 の条件でtan δ（0 ）を測定した。

10

結果を表1に示す。結果は比較例1を100とする指数で表した。指数が大きい方がウェット性能（ウェットグリップ性能）に優れる。実用上、103以上であることが好ましい。

【0231】

＜転がり性能＞

得られた加硫ゴムシートについて、JIS K 6394 : 2007に準じ、粘弾性スペクトロメーター（東洋精機製作所社製）を用いて、伸張変形歪率10% ± 2%、振動数20 Hz、温度60 の条件でtan δ（60 ）を測定した。

結果を表1に示す。結果は比較例1を100とする指数で表した。指数が小さい方が転がり性能（低転がり抵抗性）に優れる。実用上、97以下であることが好ましい。

20

【0232】

＜粘度＞

得られたタイヤトレッド用ゴム組成物について、JIS K 6300 - 1 : 2013に準じ、L形ロータを使用し、予熱時間1分、ロータの回転時間4分、試験温度100 の条件で、ムーニー粘度を測定した。

結果を表1に示す。結果は比較例1を100とする指数で表した。指数が小さいほど粘度が小さく、加工性に優れる。実用上、97以下であることが好ましい。

【0233】

30

40

50

【表 1】

表1	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	比較例3	実施例3	比較例4	実施例4	比較例5	実施例5	比較例6	実施例6	比較例7	実施例7	比較例8	実施例8	比較例9	実施例9	比較例10	実施例10	比較例11	実施例11
特定共役ジエン系ゴム1																						
比較共役ジエン系ゴム1	70	70																				
特定共役ジエン系ゴム2																						
比較共役ジエン系ゴム2																						
特定共役ジエン系ゴム3																						
比較共役ジエン系ゴム3																						
特定共役ジエン系ゴム4																						
比較共役ジエン系ゴム4																						
特定共役ジエン系ゴム5																						
比較共役ジエン系ゴム5																						
シリカ	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
カーボンブラック	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
シランカップリング剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
酸化亜鉛	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	
ステアリン酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
プロセソイル	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ビペラジン化合物7-1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
ビペラジン化合物1	5	0.2	5	0.5	0.2	5	0.5	0.2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
モルホリン化合物3																						
モルホリン化合物1																						
比較ヘテロ環化合物																						
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
加硫促進剤(CZ)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	
加硫促進剤(DPG)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
シリカの含有量に対するシランカップリング剤の含有量(質量%)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	
シリカの含有量に対するヘテロ環化合物の含有量(質量%)	7.1	0.3	7.1	0.7	0.3	7.1	0.7	0.3	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	
ウエット性能	100	95	112	107	101	106	103	99	108	106	104	104	104	104	110	104	104	105	105	100	100	
転がり性能	100	105	88	95	99	92	96	99	90	94	95	95	95	95	90	96	96	95	95	99	99	
粘度	100	106	88	95	99	92	97	103	90	94	95	95	95	95	87	96	96	95	95	99	99	

【0234】

上記表1中の各成分の詳細は以下のとおりである。

- ・特定共役ジエン系ゴム1～5：上述のとおり製造した特定共役ジエン系ゴム1～5
- ・比較共役ジエン系ゴム1：上述のとおり製造した比較共役ジエン系ゴム1
- ・比較共役ジエン系ゴム2：ブタジエンゴム（未変性）（日本ゼオン社製Nipol B R 1220、ガラス転移温度：-106℃、）

【0235】

- ・シリカ：7000GR：ULTRASIL 7000GR（シリカ、CTAB吸着比表面積：160m²/g、Evonik社製）

10

20

30

40

50

・カーボンブラック：ショウブラック N 3 3 9（カーボンブラック、キャボットジャパン社製）

・シランカップリング剤：S i 6 9（シランカップリング剤、ビス（3 - トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド）（エポニックデグサ社製）

【0 2 3 6】

・酸化亜鉛：酸化亜鉛 3 種（正同化学工業社製）

・ステアリン酸：ビーズステアリン酸（日油社製）

・老化防止剤：オゾノン 6 C（精工化学社製）

・プロセスオイル：エキストラクト 4 号 S（昭和シェル石油社製）

【0 2 3 7】

・ピペラジン化合物 7 - 1：上述のとおり製造したピペラジン化合物 7 - 1

・ピペラジン化合物 1：上述のとおり製造したピペラジン化合物 1

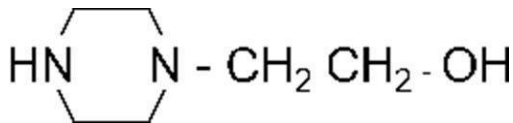
・モルホリン化合物 3：上述のとおり製造したモルホリン化合物 3

・モルホリン化合物 1：上述のとおり製造したモルホリン化合物 1

【0 2 3 8】

・比較ヘテロ環化合物：N - （2 - ヒドロキシエチル）ピペラジン（日本乳化剤社製ヒドロキシエチルピペラジン）（下記構造。）上記比較ヘテロ環化合物は疎水部となる炭化水素基を有さない。

【化 2 8】



【0 2 3 9】

・硫黄：金華印油入微粉硫黄（硫黄の含有量 9 5 . 2 4 質量%、鶴見化学工業社製）

・加硫促進剤（C Z）：大内新興化学工業社製ノクセラー C Z - G

・加硫促進剤（D P G）：1 , 3 - ジフェニルグアニジン（ソクシノール D - G、住友化学工業社製）

【0 2 4 0】

表 1 から分かるように、特定共役ジエン系ゴムを含有する実施例 1 ~ 1 0 は、優れたウェット性能、転がり性能および加工性を示した。

実施例 1 と実施例 6 との対比から、特定共役ジエン系ゴムが P I ブロックを有する場合は、より優れたウェット性能、転がり性能、加工性を示した。実施例 5 と実施例 7 との対比でも上記と同様の結果が得られた。

実施例 1 と実施例 2 との対比から、ヘテロ環化合物の含有量が多いほうが、より優れたウェット性能、転がり性能、加工性を示した。実施例 3 と実施例 4 との対比でも上記と同様の結果が得られた。

実施例 1、8 と実施例 9、1 0 との対比から、ヘテロ環化合物がピペラジン化合物である場合、より優れたウェット性能、転がり性能、加工性を示した。

実施例 1、8、1 0 と実施例 9 との対比から、実施例 1、8、1 0 は、より優れたウェット性能、転がり性能、加工性を示した。

【0 2 4 1】

一方、特定共役ジエン系ゴムを含有しない比較例 1 は、ウェット性能、転がり性能および加工性が不十分であった。

特定共役ジエン系ゴムを含有せず、ヘテロ環化合物の含有量が所定の範囲より少ない比較例 2 は、比較例 1 よりも、ウェット性能、転がり性能および加工性が更に劣った。

ヘテロ環化合物の含有量が所定の範囲より少ない比較例 3、4 は、ウェット性能、転がり性能および加工性が不十分であった。

所定のヘテロ環化合物を含有せず、代わりに、疎水部となる炭化水素基を有さない比較ヘテロ環化合物を含有する比較例 5 は、ウェット性能、転がり性能および加工性が不十分で

10

20

30

40

50

あった。

【符号の説明】

【 0 2 4 2 】

- 1 ビード部
- 2 サイドウォール部
- 3 タイヤトレッド部
- 4 カーカス層
- 5 ビードコア
- 6 ビードフィラー
- 7 ベルト層
- 8 リムクッション

10

20

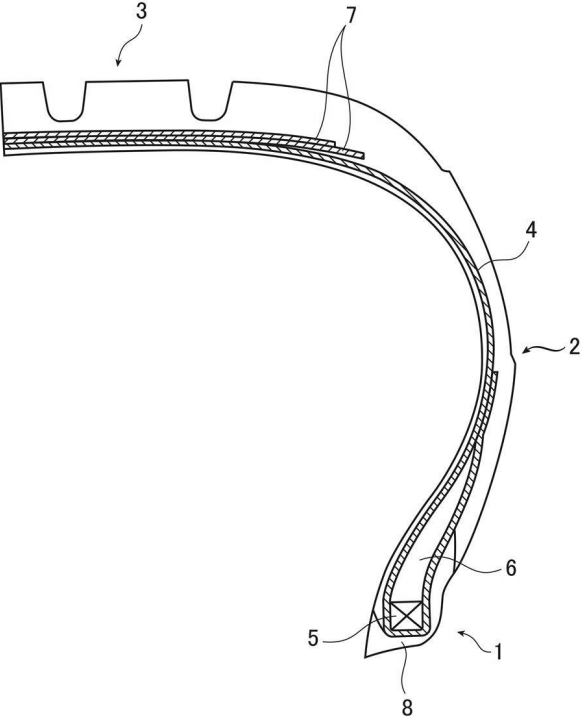
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
B 6 0 C 1/00 (2006.01) B 6 0 C 1/00 A

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内

(72)発明者 佐和 秀彬
神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内

審査官 中落 臣諭

(56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 1 1 0 2 3 0 (J P , A)
特許第 6 2 9 9 9 0 4 (J P , B 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8