(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-241982
(P2010-241982A)
(43)公開日　平成22年10月28日(2010.10.28)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08L 15/00	(2006.01)	C08L	15/00		4J002
C08K 3/04	(2006.01)	C08K	3/04		4J100
C08K 3/36	(2006.01)	C08K	3/36		
B60C 1/00	(2006.01)	B60C	1/00	A	
C08F 8/42	(2006.01)	C08F	8/42		

審査請求 未請求　請求項の数 29　ＯＬ　（全 39 頁）

(21)出願番号　特願2009-93172(P2009-93172)
(22)出願日　平成21年4月7日(2009.4.7)

(71)出願人　000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋１丁目１０番１号
(74)代理人　100078732
弁理士　大谷　保
(72)発明者　飯田　きく乃
東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン技術センター内
(72)発明者　西崎　友康
東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン技術センター内

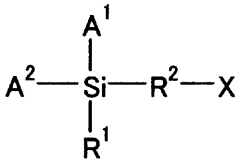
Ｆターム(参考)　4J002 AC021 AC022 DA036 DJ017 FD016 FD017 GN01
4J100 AS06P BA32H BA72H BA75H DA01 HA61 JA29

(54)【発明の名称】タイヤ

(57)【要約】
【課題】低発熱性、耐摩耗性及び耐亀裂成長性に優れたゴム組成物を用いてなるタイヤを提供すること。
【解決手段】　求核反応性を有する有機金属活性末端をもつ共役ジエン系重合体の該活性末端に、特定のシラン化合物及び／又はその部分縮合物から選択された変性剤を反応させる変性反応により得られた変性共役ジエン系共重合体（Ａ）と、分子鎖末端が特定の構造を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）及び変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）並びにシス－１，４結合含量が９０％以上及びビニル結合含量が１．２％以下で且つ第一アミノ基を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）から選ばれる少なくとも１種の変性共役ジエン系重合体（Ｂ）とを含むゴム成分、及びカーボンブラックを含む充填材を含有するゴム組成物をトレッドに用いることを特徴とするタイヤである。
【選択図】なし

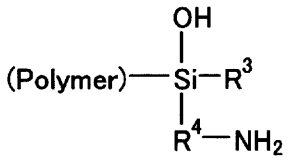
【特許請求の範囲】
【請求項１】
求核反応性を有する有機金属活性末端をもつ共役ジエン系重合体の該活性末端に、下記一般式（１）で表わされるシラン化合物及び／又はその部分縮合物から選択された変性剤を反応させる変性反応により得られる変性共役ジエン系共重合体（Ａ）と、
分子鎖末端が、下記一般式（２）で表される構造を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）、下記一般式（３）で表される構造を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）及びシス－１，４結合含量が９０％以上及びビニル結合含量が１．２％以下で且つ第一アミノ基を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）から選ばれる少なくとも１種の変性共役ジエン系重合体（Ｂ）とを含むゴム成分、及び
カーボンブラックを含む充填材を含有するゴム組成物をトレッドに用いることを特徴とするタイヤ。

【化１】



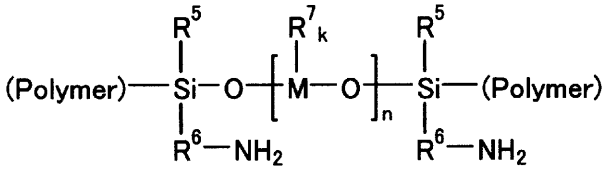
・・・・・(1)

［式中、A^1は炭素数１以上のヒドロカルビルオキシ基、A^2は加水分解性官能基、R^1は炭化水素基、R^2は二価の炭化水素基を示し、Ｘは飽和環状第三アミン化合物残基、不飽和環状第三アミン化合物残基、ケチミン残基、ニトリル基、（チオ）イソシアナート基、（チオ）エポキシ基及び脱離可能な官能基を有する第二アミノ基の中から選ばれる少なくとも一種の官能基を示す。A^1及びA^2は同一でも異なっていても良い。］
【化２】



・・・・・(2)

［式中、R^3は炭素数１～２０のヒドロカルビル基、R^4は炭素数１～１２のアルキレン基を示す。］
【化３】



・・・・・(3)

［式中、R^5は炭素数１～２０のヒドロカルビル基、R^6は炭素数１～１２のアルキレン基、R^7は炭素数１～２０のヒドロカルビル基、炭素数２～２０のヒドロカルビルカルボキシル基、－ＯＨ基又は炭素数５～２０の１，３－ジカルボニル含有基を示し、複数のR^7はたがいに同一でも異なっていても良い。ＭはＴｉ、Ｓｎ、Ａｌ、Ｓｉ又はＢｉを示し、ｋは｛（Ｍの価数）－２｝であり、ｎは０又は１である。］
【請求項２】

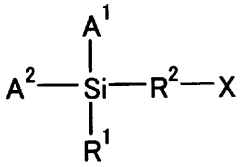
前記ゴム成分が、前記変性共役ジエン系共重合体（A）１０質量％以上及び前記変性共役ジエン系重合体（Ｂ）１０質量％以上を含む請求項１に記載のタイヤ。
【請求項３】
前記ゴム成分１００質量部に対して、充填材２０～１２０質量部を含む請求項１又は２に記載のタイヤ。
【請求項４】
前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積（N_2SA）が２０～１００m^2／ｇである請求項１～３のいずれかに記載のタイヤ。
【請求項５】
前記充填材が、更に無機充填材を含む請求項１～４のいずれかに記載のタイヤ。
【請求項６】
前記無機充填材が、シリカである請求項５に記載のタイヤ。
【請求項７】
前記充填材全量中のシリカ分率が、２０～９０質量％である請求項６に記載のタイヤ。
【請求項８】
前記一般式（１）で表される変性剤において、A^1は炭素数１～１８のヒドロカルビルオキシ基、A^2は炭素数１～１８のヒドロカルビルオキシ基又はハロゲン原子、R^1は炭素数１～１８の炭化水素基、R^2は炭素数１～２０の二価の炭化水素基である請求項１～７のいずれかに記載のタイヤ。
【請求項９】
前記一般式（１）で表される変性剤において、A^2が炭素数１～１８のヒドロカルビルオキシ基である請求項８に記載のタイヤ。
【請求項１０】
前記一般式（１）におけるR^2が、炭素数２～１０のアルカンジイル基である請求項８又は９に記載のタイヤ。
【請求項１１】
前記一般式（１）におけるA^1がエトキシ基である請求項８～１０のいずれかに記載のタイヤ。
【請求項１２】
前記一般式（１）におけるR^1がメチル基である請求項８～１１のいずれかに記載のタイヤ。
【請求項１３】
前記一般式（１）において、Ｘにおける不飽和環状第三アミン化合物残基が、イミダゾール残基、ジヒドロイミダゾール残基、オキサゾール残基又はピリジル基である請求項１～１２のいずれかに記載のタイヤ。
【請求項１４】
前記一般式（１）におけるＸが、ケチミン残基、飽和環状第三アミン化合物残基、イミダゾール残基、ジヒドロイミダゾール残基、ピリジル基、ニトリル基、イソシアネート基及び脱離可能な官能基を有する第二アミノ基の中から選ばれる少なくとも１種の含窒素官能基を有する一価の基である請求項１～１２のいずれかに記載のタイヤ。
【請求項１５】
前記含窒素官能基が、飽和環状第三アミン化合物残基、ケチミン残基、イミダゾール残基、ジヒドロイミダゾール残基及び脱離可能な官能基を有する第二アミノ基の中から選ばれる少なくとも１種である請求項１４に記載のタイヤ。
【請求項１６】
前記変性共役ジエン系共重合体（Ａ）が、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物をアニオン重合させて得られたものである請求項１～１５のいずれかに記載のタイヤ。
【請求項１７】
前記変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）が、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし

、共役ジエン化合物をアニオン重合させた後、２官能性ケイ素原子を有する化合物で変性して得られたものである請求項１～１６のいずれかに記載のタイヤ。
【請求項１８】
前記変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）が、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし、共役ジエン化合物をアニオン重合させた後、２官能性ケイ素原子を有する化合物で変性して得られたものである請求項１～１６のいずれかに記載のタイヤ。
【請求項１９】
前記変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）が、２官能性ケイ素原子を有する化合物で変性した後、チタン系、スズ系、アルミニウム系、ケイ素系、ジルコニウム系及びビスマス系の中から選ばれる少なくとも一種の縮合促進剤の存在下で縮合反応を行って得られたものである請求項１８に記載のタイヤ。
【請求項２０】
前記２官能性ケイ素原子を有する化合物が、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジエトキシシラン、１－トリメチルシリル－２－エトキシメチル－１－アザ－２－シラシクロペンタン及び３－（２，２，５，５－テトラメチル（１－アザ－２，５－ジシラシクロペンタン）－１－イル）プロピルメチルジエトキシシランの中から選ばれる少なくとも一種である請求項１７～１９のいずれかに記載のタイヤ。
【請求項２１】
前記縮合促進剤が、チタン、ジルコニウム、ビスマス、スズ及びアルミニウムから選ばれる金属のアルコキシド、カルボン酸塩及びアセチルアセトナート錯塩、又はこれらの混合塩の中から選ばれる少なくとも一種である請求項１９に記載のタイヤ。
【請求項２２】
前記変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）が、希土類金属を触媒とし、共役ジエン化合物単独を重合させて得られたものである請求項１～１６のいずれかに記載のタイヤ。
【請求項２３】
前記変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）が、希土類金属を触媒とし共役ジエン化合物単独を重合させて得られた重合体の活性末端に対して反応性を示す官能基Ｌと、少なくとも一つの反応性官能基Ｍとを有する化合物Ｘ（但し、官能基Ｌと官能基Ｍは同一であっても良い）を反応させて一次変性した後に、該反応性官能基Ｍに対して反応性を示す官能基Ｎと、少なくとも一つの第一アミノ基又は保護された第一アミノ基とを有する化合物Ｙ（但し、該官能基Ｎは第一アミノ基又は保護された第一アミノ基であっても良い）を反応させて二次変性して得られたものである請求項２２に記載のタイヤ。
【請求項２４】
更に二次変性して得られた重合体を加水分解し、前記化合物Ｙ由来の保護された第一アミノ基を脱保護して得られたものである請求項２３に記載のタイヤ。
【請求項２５】
前記化合物Ｘがポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートである請求項２３又は２４に記載のタイヤ。
【請求項２６】
前記化合物Ｙがヘキサメチレンジアミンである請求項２３～２５のいずれかに記載のタイヤ。
【請求項２７】
前記共役ジエン化合物が、１，３－ブタジエン、イソプレン及び２，３－ジメチル－１，３－ブタジエンの中から選ばれる少なくとも１種である請求項１６～２６のいずれかに記載のタイヤ。
【請求項２８】
前記芳香族ビニル化合物がスチレンである請求項１６～２７のいずれかに記載のタイヤ

。
【請求項２９】
前記ゴム成分が、変性共役ジエン系共重合体（Ａ）及び変性共役ジエン系重合体（Ｂ）に加えて、天然ゴム、合成イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン－ブタジエンゴム、エチレン－α－オレフィン共重合ゴム、エチレン－α－オレフィン－ジエン共重合ゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ハロゲン化ブチルゴム及びハロゲン化メチル基を持つスチレンとイソブチレンの共重合体の中から選ばれる少なくとも１種を含む請求項１～２８のいずれかに記載のタイヤ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、特定のゴム成分と、カーボンブラック単独又はカーボンブラックとシリカ等の無機充填材とからなる充填材との相互作用に優れ、これら充填材の分散性を改善することができ、低発熱性、耐摩耗性、破壊特性などに優れるゴム組成物をトレッドに用いたタイヤに関するものである。
【背景技術】
【０００２】
近年、省エネルギーの社会的な要請及び環境問題への関心の高まりに伴う世界的な二酸化炭素排出規制の動きに関連して、自動車の低燃費化に対する要求はより過酷なものとなりつつある。このような要求に対応するため、タイヤ性能についても転がり抵抗の減少が求められてきている。タイヤの転がり抵抗を下げる手法としては、タイヤ構造の最適化による手法についても検討されてきたものの、ゴム組成物としてより発熱性の低い材料を用いることが最も一般的な手法として行われている。
【０００３】
このような発熱性の低いゴム組成物を得るために、これまで、シリカやカーボンブラックを充填材とするゴム組成物用の変性ゴムの技術開発が多くなされてきた。その中でも特に、有機リチウムを用いたアニオン重合で得られる共役ジエン系重合体の重合活性末端を充填材と相互作用する官能基を含有するアルコキシシラン誘導体で変性する方法が有効なものとして提案されている。（例えば、特許文献１、２、３及び４参照）
【０００４】
これらのアルコキシシラン誘導体は、いずれも分子内に、ケイ素原子に直接結合するアルコキシ基を有すると共に、充填材と相互作用を有する含窒素官能基を含むケイ素化合物であって、これにより重合活性末端が変性されてなる変性共役ジエン系重合体は、タイヤの転がり抵抗を減少させると共に、耐摩耗性や耐亀裂成長性等の耐破壊特性を向上させる効果を奏する。
【０００５】
また、充填剤と相互作用する官能基を導入した変性ハイシスポリブタジエンゴム等のゴム組成物への適用も検討されている。（例えば、特許文献５参照）
このハイシスポリブタジエンゴムは、その重合体末端に対する変性剤の反応性が低いので、ゴム組成物の低ロス効果を向上させることが困難であり、ゴム組成物の低ロス効果を向上させることが可能な変性ハイシスポリブタジエンゴムが求められている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開２００１－１５８８３７号公報
【特許文献２】特開２００５－２３２３６４号公報
【特許文献３】特開２００５－２９０３５５号公報
【特許文献４】特開２００６－３０７０９５号公報
【特許文献１】国際公開第２００６／１１２４５０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】
【０００７】
本発明は、このような状況下で、特定の重合体の組み合わせからなるゴム成分とカーボンブラック及び／又はシリカとの相互作用に特に優れ、これら充填材の分散性をより改善することができ、低発熱性、耐摩耗性及び耐亀裂成長性に優れたゴム組成物をトレッドに用いたタイヤを提供することを課題とするものである。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明者らは、前記課題を解決するために、共役ジエン系重合体の活性末端の変性に用いる変性剤について鋭意研究を重ねた結果、下記の知見を得た。
変性剤の分子内のケイ素原子に直接結合する官能基を特定の官能基に限定することにより、共役ジエン活性末端への二分子停止を防ぎ、共役ジエン系重合体の一分子あたりに高効率に変性末端を導入することが可能である。
そして、前記構造を有する変性剤の同一構造内に存在する官能基が、特にケチミン残基、イミダゾール残基、ジヒドロイミダゾール残基などの含窒素官能基である場合、該ヒドロカルビルオキシシラン誘導体により導入される変性基は、カーボンブラックに対して優れた相互作用を示すと共に、ヒドロカルビルオキシシラン部位の充填材に対する反応性を向上させる効果も有することを見出した。
また、分子鎖末端にケイ素原子が導入され、該ケイ素原子に１個の水酸基が直接に結合すると共に、第一アミノ基がアルキレン基を介して該ケイ素原子に結合してなる末端構造を有する変性共役ジエン系重合体、あるいはこの変性共役ジエン系重合体の２分子が、それぞれの前記水酸基を介して縮合した末端構造を有する変性共役ジエン系重合体は、末端にカーボンブラックとの相互作用が極めて高い第一アミノ基を有しており、特に大粒径カーボンブラックの配合において、低発熱性（低燃費性）に優れるゴム組成物を与えることをも見出した。
更に、本発明者らが希土類金属を触媒とし共役ジエン化合物単独を重合させて得られる重合体末端に導入する官能基について検討したところ、カーボンブラックとの親和性が極めて高い活性水素を有するアミノ基を重合体末端に導入することにより、これまでにないレベルで、低ロス効果が向上できることが分かった。
また、更に検討したところ、第一アミノ基の重合体末端への導入が、第二アミノ基又は第三アミノ基の導入に比べて顕著な低ロス効果をもたらすことも分かった。
本発明は、以上の知見に基づいて完成したものである。
【０００９】
すなわち、本発明は、
［１］求核反応性を有する有機金属活性末端をもつ共役ジエン系重合体の該活性末端に、下記一般式（１）で表わされるシラン化合物及び／又はその部分縮合物から選択された変性剤を反応させる変性反応により得られた変性共役ジエン系共重合体（Ａ）と、
分子鎖末端が、下記一般式（２）で表される構造を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）、下記一般式（３）で表される構造を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）及びシス-１,４結合含量が９０％以上及びビニル結合含量が１．２％以下で且つ第一アミノ基を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）から選ばれる少なくとも１種の変性共役ジエン系重合体（Ｂ）とを含むゴム成分、及び
カーボンブラックを含む充填材を含有するゴム組成物をトレッドに用いることを特徴とするタイヤ、
【００１０】

【化１】

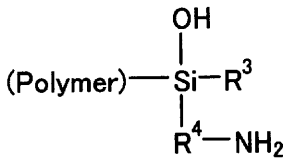


・・・・・(1)

［式中、A^1は炭素数１以上のヒドロカルビルオキシ基、A^2は加水分解性官能基、R^1は炭化水素基、R^2は二価の炭化水素基を示し、Ｘは飽和環状第三アミン化合物残基、不飽和環状第三アミン化合物残基、ケチミン残基、ニトリル基、（チオ）イソシアナート基、（チオ）エポキシ基及び脱離可能な官能基を有する第二アミノ基の中から選ばれる少なくとも一種の官能基を示す。A^1及びA^2は同一でも異なっていても良い。］

【００１１】

【化２】

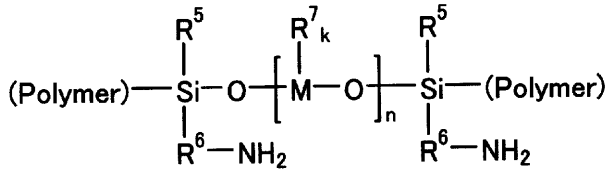


・・・・・(2)

［式中、R^3は炭素数１～２０のヒドロカルビル基、R^4は炭素数１～１２のアルキレン基を示す。］

【００１２】

【化３】



・・・・・(3)

［式中、R^5は炭素数１～２０のヒドロカルビル基、R^6は炭素数１～１２のアルキレン基、R^7は炭素数１～２０のヒドロカルビル基、炭素数２～２０のヒドロカルビルカルボキシル基、－ＯＨ基又は炭素数５～２０の１，３－ジカルボニル含有基を示し、複数のR^7はたがいに同一でも異なっていても良い。ＭはＴｉ、Ｓｎ、Ａｌ、Ｓｉ又はＢｉを示し、ｋは｛（Ｍの価数）－２｝であり、ｎは０又は１である。］

【００１３】

［２］前記ゴム成分が、前記変性共役ジエン系共重合体（Ａ）１０質量％以上及び前記変性共役ジエン系重合体（Ｂ）１０質量％以上を含む上記［１］のタイヤ、

［３］前記ゴム成分１００質量部に対して、充填材２０～１２０質量部を含む上記［１］又は［２］のタイヤ、

［４］前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積（N_2SA）が２０～１００m^2／ｇである上記［１］～［３］のいずれかのタイヤ、

［５］前記充填材が、更に無機充填材を含む上記［１］～［４］のいずれかのタイヤ、

［６］前記無機充填材が、シリカである上記［５］のタイヤ、

［７］前記充填材全量中のシリカ分率が、２０～９０質量％である上記［６］のタイヤ、

【００１４】

［８］一般式（１）で表される変性剤において、A^1は炭素数１～１８のヒドロカルビルオキシ基、A^2は炭素数１～１８のヒドロカルビルオキシ基又はハロゲン原子、R^1は炭素数１～１８の炭化水素基、R^2は炭素数１～２０の二価の炭化水素基である上記［１］～［７］のいずれかのタイヤトレッド用ゴム組成物、

［９］一般式（１）で表される変性剤において、A^2が炭素数１～１８のヒドロカルビルオキシ基である上記［８］のタイヤ、
［１０］一般式（１）におけるR^2が、炭素数２～１０のアルカンジイル基である上記［８］又は［９］のタイヤ、
［１１］一般式（１）におけるA^1がエトキシ基である上記［８］～［１０］のいずれかのタイヤ、
［１２］一般式（１）におけるR^1がメチル基である上記［８］～［１１］のいずれかのタイヤ、
［１３］一般式（１）において、Ｘにおける不飽和環状第三アミン化合物残基が、イミダゾール残基、ジヒドロイミダゾール残基、オキサゾール残基又はピリジル基である上記［１］～［１２］のいずれかのタイヤ、
［１４］一般式（１）におけるＸが、ケチミン残基、飽和環状第三アミン化合物残基、イミダゾール残基、ジヒドロイミダゾール残基、ピリジル基、ニトリル基、イソシアネート基及び脱離可能な官能基を有する第二アミノ基の中から選ばれる少なくとも１種の含窒素官能基を有する一価の基である上記［１］～［１２］のいずれかのタイヤ、
［１５］前記含窒素官能基が、飽和環状第三アミン化合物残基、ケチミン残基、イミダゾール残基、ジヒドロイミダゾール残基及び脱離可能な官能基を有する第二アミノ基の中から選ばれる少なくとも１種である上記［１４］のタイヤ、
［１６］前記変性共役ジエン系共重合体（Ａ）が、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物をアニオン重合させて得られたものである上記［１］～［１５］のいずれかのタイヤ、
［１７］前記変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）が、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし、共役ジエン化合物をアニオン重合させた後、２官能性ケイ素原子を有する化合物で変性して得られたものである上記［１］～［１６］のいずれかのタイヤ、
［１８］前記変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）が、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし、共役ジエン化合物をアニオン重合させた後、２官能性ケイ素原子を有する化合物で変性して得られたものである上記［１］～［１６］のいずれかのタイヤ、
［１９］前記変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）が、２官能性ケイ素原子を有する化合物で変性した後、チタン系、スズ系、アルミニウム系、ケイ素系、ジルコニウム系及びビスマス系の中から選ばれる少なくとも一種の縮合促進剤の存在下で縮合反応を行って得られたものである上記［１８］のタイヤ、
［２０］前記２官能性ケイ素原子を有する化合物が、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジエトキシシラン、１－トリメチルシリル－２－エトキシメチル－１－アザ－２－シラシクロペンタン及び３－（２，２，５，５－テトラメチル（１－アザ－２，５－ジシラシクロペンタン）－１－イル）プロピルメチルジエトキシシランの中から選ばれる少なくとも一種である上記［１７］～［１９］のいずれかのタイヤ、
［２１］前記縮合促進剤が、チタン、ジルコニウム、ビスマス、スズ及びアルミニウムから選ばれる金属のアルコキシド、カルボン酸塩及びアセチルアセトナート錯塩、又はこれらの混合塩の中から選ばれる少なくとも一種である上記［１９］のタイヤ、
［２２］前記変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）が、希土類金属を触媒とし、共役ジエン化合物単独を重合させて得られたものである上記［１］～［１６］のいずれかのタイヤ、
［２３］前記変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）が、希土類金属を触媒とし共役ジエン化合物単独を重合させて得られた重合体の活性末端に対して反応性を示す官能基Ｌと、少なくとも一つの反応性官能基Ｍとを有する化合物Ｘ（但し、官能基Ｌと官能基Ｍは同一であっても良い）を反応させて一次変性した後に、該反応性官能基Ｍに対して反応性を示す官能基Ｎと、少なくとも一つの第一アミノ基又は保護された第一アミノ基とを有する化合物Ｙ（但し、該官能基Ｎは第一アミノ基又は保護された第一アミノ基であっても良い）を反

応させて二次変性して得られたものである上記［２２］のタイヤ、
［２４］更に二次変性して得られた重合体を加水分解し、前記化合物Ｙ由来の保護された第一アミノ基を脱保護して得られたものである上記［２３］のタイヤ、
［２５］前記化合物Ｘがポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートである上記［２３］又は［２４］のタイヤ、
［２６］前記化合物Ｙがヘキサメチレンジアミンである上記［２３］～［２５］のいずれかのタイヤ、
［２７］前記共役ジエン化合物が、１，３－ブタジエン、イソプレン及び２，３－ジメチル－１，３－ブタジエンの中から選ばれる少なくとも１種である上記［１６］～［２６］のいずれかのタイヤ、
［２８］前記芳香族ビニル化合物がスチレンである上記［１６］～［２７］のいずれかのタイヤ、及び
［２９］前記ゴム成分が、変性共役ジエン系共重合体（Ａ）及び変性共役ジエン系重合体（Ｂ）に加えて、天然ゴム、合成イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン－ブタジエンゴム、エチレン－α－オレフィン共重合ゴム、エチレン－α－オレフィン－ジエン共重合ゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ハロゲン化ブチルゴム及びハロゲン化メチル基を持つスチレンとイソブチレンの共重合体の中から選ばれる少なくとも１種を含む上記［１］～［２８］のいずれかのタイヤを提供するものである。

【発明の効果】

【００１５】

本発明に係る変性共役ジエン系重合体（Ａ）をゴム組成物に用いることにより、以下に示す（１）～（４）の効果を奏する。
（１）変性共役ジエン系重合体（Ａ）において、変性剤として、ケイ素原子に直接結合するヒドロカルビルオキシ基を２つ有し、かつ同一分子内に特定の官能基を有する二官能ヒドロカルビルオキシシラン誘導体を用いることにより、シリカやカーボンブラックに対して優れた相互作用を示し、低発熱性、破壊特性、耐摩耗性などに優れたゴム組成物を提供することができる。
（２）前記ヒドロカルビルオキシ基がエトキシ基以上の炭素数の多い基、特にエトキシ基である場合、反応性が良いにもかかわらず、ヒドロカルビルオキシ基同士の縮合を抑え、前記（１）の効果をより良く発揮することができる。
（３）変性剤として、前記官能基が、炭素数２～１０のアルカンジイル基のスペーサを介してケイ素原子に結合した二官能ヒドロカルビルオキシシラン誘導体を用いることにより、カーボンブラックに対する相互作用がより優れたものとなり、前記（１）の効果がより良好に発揮される。
（４）前記官能基が、含窒素官能基、特にケチミン残基、イミダゾール残基又はジヒドロイミダゾール残基である場合、前記（３）の効果がより一層良好に発揮される。
本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）及び／又は（ｂ－２）をゴム組成物に用いることにより、以下に示す（５）の効果を奏する。
（５）アルキレン基を介して第一アミノ基が結合し、かつ加水分解性ヒドロカルビルオキシ基が結合していないケイ素原子が、分子鎖末端に導入された特定の末端構造を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）及び／又は（ｂ－２）は、カーボンブラック、特に大粒径のカーボンブラックの配合において、低発熱性（低燃費性）に優れるゴム組成物及び該ゴム組成物を用いたタイヤを提供することができる。
本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）をゴム組成物に用いることにより、以下に示す（６）の効果を奏する。
（６）低発熱性及び破壊特性（特に、耐亀裂成長性）に優れるゴム組成物及びタイヤを提供することができる。
本発明に係る変性共役ジエン系共重合体（Ａ）と変性共役ジエン系重合体（Ｂ）とを含むゴム成分にカーボンブラック単独又はカーボンブラック及び無機充填材（特に、シリカ）からなる充填材を配合することにより、以下に示す（７）の効果を奏する。

（７）重合体（Ａ）及び（Ｂ）と充填材との相乗的効果により、低発熱性、耐摩耗性及び耐亀裂成長性に優れるタイヤを提供することができる。

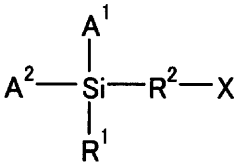
【発明を実施するための形態】

【００１６】

本発明のタイヤは、求核反応性を有する有機金属活性末端をもつ共役ジエン系重合体の該活性末端に、下記一般式（１）で表わされるシラン化合物及び／又はその部分縮合物から選択された変性剤を反応させる変性反応により得られた変性共役ジエン系共重合体（Ａ）と、分子鎖末端が、下記一般式（２）で表される構造を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）、下記一般式（３）で表される構造を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）及びシス-１,４結合含量が９０％以上及びビニル結合含量が１．２％以下で且つ第一アミノ基を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）から選ばれる少なくとも１種の変性共役ジエン系重合体（Ｂ）とを含むゴム成分、及びカーボンブラックを含む充填材を含有するゴム組成物をトレッドに用いることを特徴とする。

【００１７】

【化４】

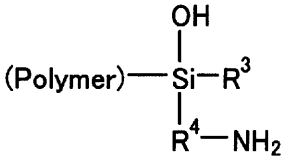


・・・・・(1)

式中、A^1は炭素数１以上のヒドロカルビルオキシ基、A^2は加水分解性官能基、R^1は炭化水素基、R^2は二価の炭化水素基を示し、Ｘは飽和環状第三アミン化合物残基、不飽和環状第三アミン化合物残基、ケチミン残基、ニトリル基、（チオ）イソシアナート基、（チオ）エポキシ基及び脱離可能な官能基を有する第二アミノ基の中から選ばれる少なくとも一種の官能基を示す。A^1及びA^2は同一でも異なっていても良い。

【００１８】

【化５】

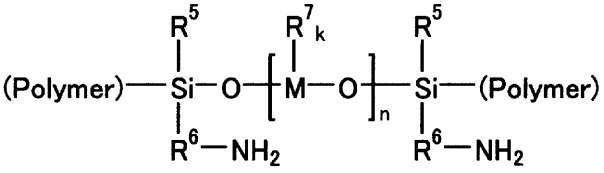


・・・・・(2)

式中、R^3は炭素数１～２０のヒドロカルビル基、R^4は炭素数１～１２のアルキレン基を示す。

【００１９】

【化６】



・・・・・(3)

式中、R^5は炭素数１～２０のヒドロカルビル基、R^6は炭素数１～１２のアルキレン基、R^7は炭素数１～２０のヒドロカルビル基、炭素数２～２０のヒドロカルビルカルボキシル基、－ＯＨ基又は炭素数５～２０の１，３－ジカルボニル含有基を示し、複数のR^7はたがいに同一でも異なっていても良い。ＭはＴｉ、Ｓｎ、Ａｌ、Ｓｉ又はＢｉを示し、ｋは｛（Ｍの価数）－２｝であり、ｎは０又は１である。

【００２０】

本発明のタイヤに用いられるトレッド用ゴム組成物のゴム成分は、変性共役ジエン系共重合体（A）１０質量％以上及び変性共役ジエン系重合体（Ｂ）１０質量％以上を含むことが転がり抵抗を低減するために好ましい。

【００２１】

［変性共役ジエン系共重合体（Ａ）］

本発明に係る変性共役ジエン系共重合体（Ａ）は、求核反応性を有する有機金属活性末端をもつ共役ジエン系共重合体の該活性末端に、変性剤として、前記一般式（１）で表されるシラン化合物及び／又はその部分縮合物を反応させて変性反応を行うことにより得られる。

【００２２】

（活性末端を有する共役ジエン系共重合体）

本発明に係る変性共役ジエン系共重合体（Ａ）の製造方法において用いられる求核反応性を有する有機金属活性末端をもつ共役ジエン系共重合体は、ジエン系単量体と他の単量体とを共重合して得られるものであり、その製造方法については特に制限はなく、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれも用いることができるが、特に溶液重合法が好ましい。また、重合形式は、回分式及び連続式のいずれであっても良い。

また、共役ジエン系共重合体の分子中に存在する活性部位の金属はアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる１種であることが好ましく、アルカリ金属が好ましく、特にリチウム金属が好ましい。

【００２３】

前記溶液重合法においては、例えば有機アルカリ金属化合物、特に有機リチウム化合物を重合開始剤とし、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物をアニオン重合させることにより、目的の重合体を製造することができる。

更には、ハロゲン含有単量体を混在させ、ポリマー中のハロゲン原子を有機金属化合物によって活性化することも有効である。例えば、イソブチレン単位、パラメチルスチレン単位及びパラブロモメチルスチレン単位を含む共重合体の臭素部分をリチオ化して活性部位とすることも有効である。

【００２４】

前記共役ジエン化合物としては、例えば１，３－ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、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－ヘキサジエンなどが挙げられる。これらは単独で用いても良く、２種以上組み合わせて用いても良いが、これらの中で、１，３－ブタジエン、イソプレン及び２，３－ジメチル－１，３－ブタジエンが特に好ましい。

【００２５】

また、これらの共役ジエン化合物との共重合に用いられる芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、α－メチルスチレン、１－ビニルナフタレン、３－ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、４－シクロヘキシルスチレン、２，４，６－トリメチルスチレンなどが挙げられる。これらは単独で用いても良く、２種以上を組み合わせて用いても良いが、これらの中で、スチレンが特に好ましい。

【００２６】

更に、単量体として共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を用いて共重合を行う場合、それぞれ１，３－ブタジエン及びスチレンの使用が、単量体の入手の容易さなどの実用性面、及びアニオン重合特性がリビング性などの点で優れることなどから、特に好適である。

また、溶液重合法を用いた場合には、溶媒中の単量体濃度は、好ましくは５～５０質量％、より好ましくは１０～３０質量％である。尚、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を用いて共重合を行う場合、仕込み単量体混合物中の芳香族ビニル化合物の含量は０～５５質量％の範囲が好ましい。

【００２７】

重合開始剤の有機リチウム化合物としては、特に制限はないが、ヒドロカルビルリチウ

ム及びリチウムアミド化合物が好ましく用いられ、前者のヒドロカルビルリチウムを用いる場合には、重合開始末端にヒドロカルビル基を有し、かつ他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系共重合体が得られる。また、後者のリチウムアミド化合物を用いる場合には、重合開始末端に窒素含有基を有し、他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系共重合体が得られる。

【００２８】

前記ヒドロカルビルリチウムとしては、炭素数２～２０のヒドロカルビル基を有するものが好ましく、例えばエチルリチウム、ｎ－プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－オクチルリチウム、ｎ－デシルリチウム、フェニルリチウム、２－ナフチルリチウム、２－ブチル－フェニルリチウム、４－フェニル－ブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、シクロペンチルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物などが挙げられるが、これらの中で、特にｎ－ブチルリチウムが好適である。

【００２９】

一方、リチウムアミド化合物としては、例えばリチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ－２－エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム－Ｎ－メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミドなどが挙げられる。これらの中で、カーボンブラックに対する相互作用効果及び重合開始能の点から、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミドなどの環状リチウムアミドが好ましく、特にリチウムヘキサメチレンイミド及びリチウムピロリジドが好適である。

【００３０】

これらのリチウムアミド化合物は、一般に、第二アミンと有機リチウム化合物とから、予め調製したものを重合に使用することができるが、重合系中（ｉｎ－ｓｉｔｕ）で調製することもできる。また、この重合開始剤の使用量は、好ましくは単量体１００g当たり、０．２～２０ミリモルの範囲で選定される。

【００３１】

前記有機リチウム化合物を重合開始剤として用い、アニオン重合によって共役ジエン系重合体を製造する方法としては、特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。

具体的には、反応に不活性な有機溶剤、例えば脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物などの炭化水素系溶剤中において、２種以上の共役ジエン化合物又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物を、前記有機リチウム化合物を重合開始剤として、所望により、用いられるランダマイザーの存在下にアニオン重合させることにより、目的の共役ジエン系共重合体が得られる。

【００３２】

前記炭化水素系溶剤としては、炭素数３～８のものが好ましく、例えばプロパン、ｎ－ブタン、イソブタン、ｎ－ペンタン、イソペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、１－ブテン、イソブテン、トランス－２－ブテン、シス－２－ブテン、１－ペンテン、２－ペンテン、１－ヘキセン、２－ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどを挙げることができる。これらは単独で用いても良く、２種以上を混合して用いても良い。

【００３３】

また、所望により用いられるランダマイザーとは共役ジエン系共重合体のミクロ構造の制御、例えばブタジエン－スチレン共重合体におけるブタジエン部分の１，２結合、イソ

プレン重合体における３，４結合の増加など、あるいは共役ジエン化合物－芳香族ビニル化合物共重合体における単量体単位の組成分布の制御、例えばブタジエンースチレン共重合体におけるブタジエン単位、スチレン単位のランダム化などの作用を有する化合物のことである。このランダマイザーとしては、特に制限はなく、従来ランダマイサーとして一般に使用されている公知の化合物の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。具体的には、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、２，２－ビス（２－テトラヒドロフリル）－プロパン、トリエチルアミン、ピリジン、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、１，２－ジピペリジノエタンなどのエーテル類及び第三アミン類などを挙げることができる。また、カリウム－ｔｅｒｔ－アミレート、カリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシドなどのカリウム塩類、ナトリウム－ｔｅｒｔ－アミレートなどのナトリウム塩類も用いることができる。

【００３４】

これらのランダマイザーは、１種を単独で用いても良く、２種以上を組み合わせて用いても良い。また、その使用量は、有機リチウム化合物１モル当たり、好ましくは０．０１～１０００モル当量の範囲で選択される。

【００３５】

この重合反応における温度は、好ましくは０～１５０℃、より好ましくは２０～１３０℃の範囲で選定される。重合反応は、発生圧力下で行うことができるが、通常は単量体を実質的に液相に保つに十分な圧力で操作することが望ましい。すなわち、圧力は重合される個々の物質や、用いる重合媒体及び重合温度にもよるが、所望ならばより高い圧力を用いることができ、このような圧力は重合反応に関して不活性なガスで反応器を加圧する等の適当な方法で得られる。

【００３６】

この重合においては、重合開始剤、溶媒、単量体など、重合に関与する全ての原材料は、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物などの反応阻害物質を除去したものを用いることが望ましい。

得られる共役ジエン系重合体の示差熱分析法により求めたガラス転移温度（Ｔｇ）は－９５℃～－１５℃であることが好ましい。ガラス転移温度を前記範囲にすることによって、粘度が高くなるのを抑え、取り扱いが容易な共役ジエン系共重合体を得ることができる。

【００３７】

（変性剤）

本発明に係る変性共役ジエン系共重合体（Ａ）は、前記のようにして得られた求核反応性を有する有機金属活性末端をもつ共役ジエン系共重合体の該活性末端に、前記一般式（１）で表わされるシラン化合物及び／又はその部分縮合物から選択された変性剤を反応させることにより得られる。

前記一般式（１）において、具体的には、A^1としては炭素数１～１８のヒドロカルビルオキシ基（ヒドロカルビロキシ基ともいう。）が好適に挙げられ、炭素数２～１８のヒドロカルビルオキシ基がより好ましい。

A^2としては炭素数１～１８のヒドロカルビルオキシ基又はハロゲン原子などが好適に挙げられるが、炭素数１～１８のヒドロカルビルオキシ基がより好ましく、炭素数２～１８のヒドロカルビルオキシ基が更に好ましい。

R^1としては、炭素数１～１８の炭化水素基が、R^2としては、炭素数１～２０の二価の炭化水素基が好適に挙げられる。

【００３８】

前記A^1及び／又はA^2で好適に挙げられる炭素数１～１８のヒドロカルビルオキシ基としては、炭素数１～１８のアルコキシ基若しくはアルケニロキシ基、炭素数６～１８のアリーロキシ基、炭素数７～１８のアラルキロキシ基等が挙げられるが、これらの中で、良好な反応性を有する観点から、炭素数２～１０のアルコキシ基が好ましい。このアルコキ

シ基を構成するアルキル基は、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであっても良い。このようなアルコキシ基としては、例えばエトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、各種ペントキシ基、各種ヘキソキシ基、各種ヘプトキシ基、各種オクトキシ基、各種デシロキシ基、シクロペチロキシ基、シクロヘキシロキシ基などを挙げることができ、これらの中で、反応性の観点から、炭素数２～６のアルコキシ基が好ましく、特にエトキシ基が好ましい。

このＡ[1]及び／又はＡ[2]がメトキシ基である場合、特にＡ[1]及びＡ[2]の双方がメトキシ基である場合、変性部位同士の縮合が生じやすく、その結果、導入された変性基が、充填材に対する相互作用を充分に発揮できず、本発明の目的が達せられにくい場合がある。

なお、Ａ[1]及びＡ[2]はたがいに同一であっても異なっていても良い。

【００３９】

前記Ｒ[1]で表される炭素数１～１８の炭化水素基としては、炭素数１～１８のアルキル基、炭素数２～１８のアルケニル基、炭素数６～１８のアリール基、炭素数７～１８のアラルキル基などが挙げられるが、これらの中で、変性剤の反応性や性能の観点から、炭素数１～１８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。このアルキル基は、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであっても良く、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。これらの中で、変性剤の反応性や性能の観点から、炭素数１～６のアルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

Ｒ[2]で表される炭素数１～２０の二価の炭化水素基としては、変性剤の性能の観点から、炭素数１～２０のアルカンジイル基が好ましく、炭素数２～１０のアルカンジイル基がより好ましく、炭素数２～６のアルカンジイル基が更に好ましい。

炭素数２～６のアルカンジイル基は、直鎖状、枝分かれ状のいずれであっても良く、例えばエチレン基、１，３－プロパンジイル基、１，２－プロパンジイル基、各種ブタンジイル基、各種ペンタンジイル基、各種ヘキサンジイル基などを挙げることができるが、これらの中で直鎖状のもの、例えばエチレン基、１，３－プロパンジイル基、１，４－ブタンジイル基、１，５－ペンタンジイル基、１，６－ヘキサンジイル基などが挙げられ、特に１，３－プロパンジイル基が好ましい。

【００４０】

前記Ｘのうちの飽和環状第三アミン化合物残基としては、例えばヘキサメチレンイミノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、ヘプタメチレンイミノ基、ドデカメチレンイミノ基などを挙げることができ、不飽和環状第三アミン化合物残基としては、例えばイミダゾール残基、ジヒドロイミダゾール残基、オキサゾール残基、ピリジル基などを挙げることができる。

前記Ｘとしては、性能の観点から、ケチミン残基、飽和環状第三アミン化合物残基、イミダゾール残基、ジヒドロイミダゾール残基、ピリジル基、ニトリル基、イソシアネート基及び脱離可能な官能基を有する第二アミノ基の中から選ばれる少なくとも１種の含窒素官能基を有する一価の基であることが好ましく、飽和環状第三アミン化合物残基、ケチミン残基、イミダゾール残基、ジヒドロイミダゾール残基及び脱離可能な官能基を有する第二アミノ基の中から選ばれる少なくとも１種を有する一価の基であることが、より好ましい。

前記Ｘで表される一価の基における官能基の中で、脱保護可能な保護された第二アミノ基としては、Ｎ－（トリメチルシリル）アミノ基などを挙げることができる。（チオ）イソシアネート基は、－ＮＣＯ基、－ＮＣＳ基である。

（チオ）エポキシ基を含む一価の基としては、例えばグリシドキシ基、３，４－エポキシシクロヘキシル基、及びこれらの基におけるエポキシ環をチオエポキシ環に置き換えたものなどが挙げられる。

【００４１】
本発明で用いられる変性剤は、前記したように二官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物及び／又はその部分縮合物である。ここで、部分縮合物とは、ヒドロカルビルオキシシラン化合物のＳｉＯＲ基の一部（全部ではない）が縮合によりＳｉＯＳｉ結合したものをいう。
また、本発明で用いられる変性剤が、ケイ素原子に直接結合したヒドロカルビルオキシ基が１つである一官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物である場合、変性反応によってヒドロカルビルオキシ基が消費され、シリカなどの無機充填材に相互作用する変性基が導入されないため、本発明の課題を解決し得ない。
一方、ケイ素原子に直接結合するヒドロカルビルオキシ基が３つある三官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物である場合、変性剤１分子に複数の活性末端を有する共役ジエン系重合体が反応することにより、ジエン系重合体１分子当たりの高効率な変性末端の導入が達成できない。
本発明における変性反応においては、用いる活性末端を有する共役ジエン系重合体は、少なくとも１０％のポリマー鎖がリビング性を有するものが好ましい。
【００４２】
前記一般式（１）で表される二官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えばＸがケチミン残基を有する場合、具体例として、Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－１－プロパンアミン、Ｎ－(１－メチルエチリデン)－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－１－プロパンアミン、Ｎ－エチリデン－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－１－プロパンアミン、Ｎ－［１－メチルプロピリデン)－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－１－プロパンアミン、Ｎ－(４－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノベンジリデン)－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－１－プロパンアミン、Ｎ－(シクロヘキシリデン)－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－１－プロパンアミン及びこれらのジエトキシ（メチル）シリル化合物に対応するジエトキシ（エチル）シリル化合物，ジプロポキシ（メチル）シリル化合物，ジプロポキシ（エチル）シリル化合物等を挙げることができるが、これらの中でも、Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）－［ジエトキシ（メチル）シリル］－１－プロパンアミン及びＮ－（１，３－ジメチルブチリデン）－［ジプロポキシ（メチル）シリル］－１－プロパンアミンが好適である。
【００４３】
前記一般式（１）で表される二官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えばＸがイミダゾール残基又はジヒドロイミダゾール残基を有する場合、具体例として、１－［３－［ジエトキシ（メチル）シリル］プロピル］－イミダゾール、１－［３－［ジエトキシ（エチル）シリル］プロピル］－イミダゾール、１－［３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］プロピル］－イミダゾール、１－［３－［ジプロポキシ（エチル）シリル］プロピル］－イミダゾール、１－［３－［ジエトキシ（メチル）シリル］プロピル］－４，５－ジヒドロイミダゾール、１－［３－［ジエトキシ（エチル）シリル］プロピル］－４，５－ジヒドロイミダゾール、１－［３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］プロピル］－４，５－ジヒドロイミダゾール、１－［３－［ジプロポキシ（エチル）シリル］プロピル］－４，５－ジヒドロイミダゾールなどを挙げることができるが、これらの中で１－［３－［ジエトキシ（メチル）シリル］プロピル］－イミダゾール、１－［３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］プロピル］－イミダゾール、１－［３－［ジエトキシ（メチル）シリル］プロピル］－４，５－ジヒドロイミダゾール及び１－［３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］プロピル］－４，５－ジヒドロイミダゾールが好適である。
【００４４】
前記一般式（１）で表される二官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えばＸがピリジル基、又はニトリル基を有する場合、具体例として、２－［２－［ジエトキシ（メチル）シリル］エチル］－ピリジン、２－［２－［ジプロポキシ（メチル）シリル］エチル］－ピリジン、２－［３－［ジエトキシ（メチル）シリル］プロピル］－ピリジン、２－［３－［ジエトキシ（エチル）シリル］プロピル］－ピリジン、２－［３－［ジ

プロポキシ（メチル）シリル］プロピル］－ピリジン、２－［３－［ジプロポキシ（エチル）シリル］プロピル］－ピリジン、４－［２－［ジエトキシ（メチル）シリル］エチル］－ピリジン、４－［２－［ジプロポキシ（メチル）シリル］エチル］－ピリジン、４－［３－［ジエトキシ（メチル）シリル］プロピル］－ピリジン、４－［３－［ジエトキシ（エチル）シリル］プロピル］－ピリジン、４－［３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］プロピル］－ピリジン、４－［３－［ジプロポキシ（エチル）シリル］プロピル］－ピリジンなどのピリジン化合物、１－シアノ－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－プロパン、１－シアノ－３－［ジエトキシ（エチル）シリル］－プロパン、１－シアノ－３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］－プロパン、１－シアノ－３－［ジプロポキシ（エチル）シリル］－プロパンなどのシアノ化合物を挙げることができる。これらの中で、２－［３－［ジエトキシ（メチル）シリル］プロピル］－ピリジン、２－［３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］プロピル］－ピリジン、４－［３－［ジエトキシ（メチル）シリル］プロピル］－ピリジン、４－［３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］プロピル］－ピリジン、１－シアノ－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－プロパン及び１－シアノ－３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］－プロパンが好適である。

【００４５】

前記一般式（１）で表される二官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えばＸが（チオ）イソシアナート基又はオキサゾール残基を有する場合、具体例として、１－イソシアナト－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－プロパン、１－イソシアナト－３－［ジエトキシ（エチル）シリル］－プロパン、１－イソシアナト－３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］－プロパン、１－イソシアナト－３－［ジプロポキシ（エチル）シリル］－プロパンなどのイソシアナート化合物、前記イソシアナート化合物におけるイソシアナトをチオイソシアナトに置き換えたチオイソシアナート化合物、４－［３－［ジエトキシ（メチル）シリル］プロピル］－オキサゾール、４－［３－［ジエトキシ（エチル）シリル］プロピル］－オキサゾール、４－［３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］プロピル］－オキサゾール、４－［３－［ジプロポキシ（エチル）シリル］プロピル］－オキサゾールなどのオキサゾール化合物などを挙げることができる。これらの中で、１－イソシアナト－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－プロパン、１－イソシアナト－３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］－プロパン、４－［３－［ジエトキシ（メチル）シリル］プロピル］－オキサゾール及び４－［３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］プロピル］－オキサゾールが好適である。

なお、本発明においては、オキサゾール残基はイソオキサゾール残基をも包含する。

【００４６】

前記一般式（１）で表される二官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、例えばＸが（チオ）エポキシ基を有する場合、具体例として、１－グリシドキシ－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－プロパン、１－グリシドキシ－３－［ジエトキシ（エチル）シリル］－プロパン、１－グリシドキシ－３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］－プロパン、１－グリシドキシ－３－［ジプロポキシ（エチル）シリル］－プロパン、１－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－プロパン、１－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－３－［ジエトキシ（エチル）シリル］－プロパン、１－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］－プロパン、１－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－３－［ジプロポキシ（エチル）シリル］－プロパンなどのエポキシ化合物、及び前記エポキシ化合物におけるエポキシ基をチオエポキシ基に置き換えたチオエポキシ化合物などを挙げることができる。これらの中で、１－グリシドキシ－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－プロパン、１－グリシドキシ－３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］－プロパン、１－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－プロパン及び１－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－３－［ジプロポキシ（メチル）シリル］－プロパンが好適である。

【００４７】

本発明において、求核反応性を有する有機金属活性末端をもつ共役ジエン系共重合体の該活性末端に反応させる、前記一般式（１）で表される二官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物及び／又はその部分縮合物からなる変性剤は、１種を単独で用いても良く、２種以上を組み合わせて用いても良い。

この変性剤による変性反応は、溶液反応で行うのが好ましく、該溶液中には、重合時に使用した単量体が含まれていても良い。また、変性反応の反応形式は特に制限されず、バッチ式でも連続式でも良い。更に、変性反応の反応温度は、反応が進行する限り特に限定されず、重合反応の反応温度をそのまま採用しても良い。なお、変性剤の使用量は、共役ジエン系共重合体の製造に使用した重合開始剤１ｍｏｌに対し、０．２５～３．０ｍｏｌの範囲が好ましく、０．５～１．５ｍｏｌの範囲が更に好ましい。

なお、前記変性剤の添加方法は、特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、あるいは、連続的に添加する方法等が挙げられるが、一括して添加する方法が好ましい。

【００４８】

（縮合促進剤）

本発明においては、前述の変性剤として用いる二官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物が関与する縮合反応を促進するために、変性反応を行ったのち、必要に応じて縮合促進剤の存在下で縮合反応を行っても良い。

この縮合促進剤としては、周期表の４族、１３族、１４族及び１５族の少なくとも一つに属する元素の化合物が用いられる。

当該縮合促進剤としては、チタンの化合物、スズの化合物、ジルコニウムの化合物、ビスマスの化合物及びアルミニウムの化合物の中から選ばれる少なくとも１種が好ましく用いられ、より好ましくは、前記各元素のアルコキシド、カルボン酸塩及びアセチルアセトナート錯塩であり、更に好ましくは、チタンのアルコキシド、チタンのカルボン酸塩、チタンのアセチルアセトナート錯塩、スズのカルボン酸塩、ビスマスのカルボン酸塩、ジルコニウムのアルコキシド、ジルコニウムのカルボン酸塩、ジルコニウムのアセチルアセトナート錯塩、アルミニウムのアルコキシド、アルミニウムのカルボン酸塩及びアルミニウムのアセチルアセトナート錯塩である。これらの内、チタン系が特に好適であり、チタン（Ｔｉ）のアルコキシド、カルボン酸塩及びアセチルアセトナート錯塩が好ましく用いられる。

【００４９】

チタン化合物からなる縮合促進剤としては、テトラキス（２－エチル－１，３－ヘキサンジオラト）チタン、テトラキス（２－メチル－１，３－ヘキサンジオラト）チタン、テトラキス（２－プロピル－１，３－ヘキサンジオラト）チタン、テトラキス（２－ブチル－１，３－ヘキサンジオラト）チタン、テトラキス（１，３－ヘキサンジオラト）チタン、テトラキス（１，３－ペンタンジオラト）チタン、テトラキス（２－メチル－１，３－ペンタンジオラト）チタン、テトラキス（２－エチル－１，３－ペンタンジオラト）チタン、テトラキス（２－プロピル－１，３－ペンタンジオラト）チタン、テトラキス（２－ブチル－１，３－ペンタンジオラト）チタン、テトラキス（１，３－ヘプタンジオラト）チタン、テトラキス（２－メチル－１，３－ヘプタンジオラト）チタン、テトラキス（２－エチル－１，３－ヘプタンジオラト）チタン、テトラキス（２－プロピル－１，３－ヘプタンジオラト）チタン、テトラキス（２－ブチル－１，３－ヘプタンジオラト）チタン、テトラキス（２－エチルヘキソキシ）チタン、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ－ｎ－プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ－ｎ－ブトキシチタン、テトラ－ｎ－ブトキシチタンオリゴマー、テトライソブトキシチタン、テトラ－ｓｅｃ－ブトキシチタン、テトラ－ｔｅｒｔ－ブトキシチタン、ビス（オレエート）ビス（２－エチルヘキサノエート）チタン、チタンジプロポキシビス（トリエタノールアミネート）、チタンジブトキシビス（トリエタノールアミネート）、チタントリブトキシステアレート、チタントリプロポキシステアレート、チタントリプロポキシアセチルアセトネート、チタンジプロポキシビス（アセチルアセトネート）、チタントリプロポキシ

（エチルアセトアセテート）、チタンプロポキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、チタントリブトキシアセチルアセトネート、チタンジブトキシビス（アセチルアセトネート）、チタントリブトキシエチルアセトアセテート、チタンブトキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、チタンテトラキス（アセチルアセトネート）、チタンジアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、ビス（２－エチルヘキサノエート）チタンオキサイド、ビス（ラウレート）チタンオキサイド、ビス（ナフテネート）チタンオキサイド、ビス（ステアレート）チタンオキサイド、ビス（オレエート）チタンオキサイド、ビス（リノレート）チタンオキサイド、テトラキス（２－エチルヘキサノエート）チタン、テトラキス（ラウレート）チタン、テトラキス（ナフテネート）チタン、テトラキス（ステアレート）チタン、テトラキス（オレエート）チタン、テトラキス（リノレート）チタン、チタンジ－ｎ－ブトキサイド（ビス－２，４－ペンタンジオネート）、チタンオキサイドビス（テトラメチルヘプタンジオネート）、チタンオキサイドビス（ペンタンジオネート）、チタンテトラ（ラクテート）などが挙げられる。中でも、テトラキス（２－エチル－１，３－ヘキサンジオラト）チタン、テトラキス（２－エチルヘキソキシ）チタン、チタンジ－ｎ－ブトキサイド（ビス－２，４－ペンタンジオネート）が好ましい。

【００５０】

スズ化合物からなる縮合促進剤としては、例えば二価のスズのカルボン酸塩や、四価のジヒドロカルビルスズのジカルボン酸塩を好ましく挙げることができる。具体的には、ビス(ｎ－オクタノエート)スズ、ビス(２－エチルヘキサノエート)スズ、ビス(ラウレート)スズ、ビス(ナフトエネート)スズ、ビス(ステアレート)スズ、ビス(オレエート)スズ、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジｎ－オクタノエート、ジブチルスズジ２－エチルヘキサノエート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズビス(ベンジルマレエート)、ジブチルスズビス(２－エチルヘキシルマレエート)、ジｎ－オクチルスズジアセテート、ジｎ－オクチルスズジｎ-オクタノエート、ジｎ－オクチルスズジ２-エチルヘキサノエート、ジｎ－オクチルスズジラウレート、ジｎ－オクチルスズマレエート、ジｎ－オクチルスズビス(ベンジルマレエート)、ジｎ－オクチルスズビス(２－エチルヘキシルマレエート)等を挙げることができる。これらの内、特にビス(２－エチルヘキサノエート)スズ｛[$CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2]_2Sn$（二価）｝が好適である。

ビスマス化合物からなる縮合促進剤としては、例えば、トリス（２－エチルヘキサノエート）ビスマス、トリス（ラウレート）ビスマス、トリス（ナフテネート）ビスマス、トリス（ステアレート）ビスマス、トリス（オレエート）ビスマス、トリス（リノレート）ビスマスなどが挙げられる。これらの中で、トリス（２－エチルヘキサノエート）が好適である。

【００５１】

ジルコニウム化合物からなる縮合促進剤としては、例えばテトラエトキシジルコニウム、テトラｎ－プロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラｎ－ブトキシジルコニウム、テトラｓｅｃ－ブトキシジルコニウム、テトラｔｅｒｔ－ブトキシジルコニウム、テトラ（２－エチルヘキソキシ）ジルコニウム、ジルコニウムトリブトキシステアレート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムトリブトキシエチルアセトアセテート、ジルコニウムブトキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムジアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、ビス（２－エチルヘキサノエート）ジルコニウムオキサイド、ビス（ラウレート）ジルコニウムオキサイド、ビス（ナフテネート）ジルコニウムオキサイド、ビス（ステアレート）ジルコニウムオキサイド、ビス（オレエート）ジルコニウムオキサイド、ビス（リノレート）ジルコニウムオキサイド、テトラキス（２－エチルヘキサノエート）ジルコニウム、テトラキス（ラウレート）ジルコニウム、テトラキス（ナフテネート）ジルコニウム、テトラキス（ステアレート）ジルコニウム、テトラキス

（オレエート）ジルコニウム、テトラキス（リノレート）ジルコニウムなどが挙げられる。これらの中で、テトラｎ－プロポキシジルコニウム、ビス（２－エチルヘキサノエート）ジルコニウムオキサイド、ビス（オレエート）ジルコニウムオキサイド、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）が好適である。

【００５２】

アルミニウム化合物からなる縮合促進剤としては、例えばトリエトキシアルミニウム、トリｎ－プロポキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリｎ－ブトキシアルミニウム、トリｓｅｃ－ブトキシアルミニウム、トリｔｅｒｔ－ブトキシアルミニウム、トリ（２－エチルヘキソキシ）アルミニウム、アルミニウムジブトキシステアレート、アルミニウムジブトキシアセチルアセトネート、アルミニウムブトキシビス（アセチルアセトネート）、アルミニウムジブトキシエチルアセトアセテート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、トリス（２－エチルヘキサノエート）アルミニウム、トリス（ラウレート）アルミニウム、トリス（ナフテネート）アルミニウム、トリス（ステアレート）アルミニウム、トリス（オレエート）アルミニウム、トリス（リノレート）アルミニウムなどを挙げられる。

これらの中でトリイソプロポキシアルミニウム、トリｓｅｃ－ブトキシアルミニウム、トリス（２－エチルヘキサノエート）アルミニウム、トリス（ステアレート）アルミニウム、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）が好適である。

【００５３】

当該縮合促進剤の使用量としては、前記化合物のモル数が、反応系内に存在するケイ素原子に結合したヒドロカルビロキシ基総量に対するモル比として、０．１～１０となることが好ましく、０．５～５が特に好ましい。縮合促進剤の使用量を前記範囲にすることによって縮合反応が効率良く進行する。

縮合促進剤の添加時期としては、通常、変性反応開始５分～５時間後、好ましくは変性反応開始１５分～１時間後である。

【００５４】

本発明における縮合反応は、水の存在下で行うことが好ましく、縮合反応時の温度は３０～１８０℃が好ましく、８５～１８０℃がより好ましく、更に好ましくは１００～１７０℃、特に好ましくは１１０～１５０℃である。

縮合反応時の温度を前記範囲にすることによって、縮合反応を効率良く進行完結することができ、得られる変性共役ジエン系共重合体（Ａ）の経時変化によるポリマーの老化反応などによる品質の低下などを抑えることができる。

【００５５】

前記縮合促進剤と水は、反応系に別々に投入しても、使用直前に混合して混合物として投入しても良いが、混合物の長期保存は金属化合物の分解を招くので好ましくない。

尚、水の反応系中への投入は、アルコール等の水と相溶性のある有機溶媒の溶液としても良いし、種々の化学工学的手法を用いて水を直接炭化水素溶液中に注入・分散させても良い。また、水は縮合反応終了後に、スチームストリッピング等により加えても良い。

【００５６】

縮合反応時間は、通常、５分～１０時間、好ましくは１５分～５時間程度である。縮合反応時間を前記範囲にすることによって縮合反応を円滑に完結することができる。

縮合反応時の反応系の圧力は、通常、０．０１～２０ＭＰａ、好ましくは０．０５～１０ＭＰａである。

縮合反応の形式については特に制限はなく、バッチ式反応器を用いても、多段連続式反応器などの装置を用いて連続式で行っても良い。また、この縮合反応と脱溶媒を同時に行っても良い。

なお、変性剤として、保護された第二アミノ基を有する二官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物を用いた場合には、該保護アミノ基におけるシリル保護基を加水分解することによって保護基が遊離したアミノ基に変換することができる。これを脱溶媒処理することにより、第二アミノ基を有する乾燥したポリマーが得られる。なお、前記縮合処理を含む

段階から、脱溶媒して乾燥ポリマーまでのいずれかの段階において必要に応じて変性剤由来の保護第二アミノ基の脱保護処理を行うことができる。

【００５７】

本発明に係る変性共役ジエン系共重合体（Ａ）は、１０℃以下のガラス転移点（Ｔｇ）を有することが好ましい。Ｔｇが１０℃以下であれば、転がり抵抗をより低減でき、低温時のゴム組成物の柔軟性を高めることができるからである。

本発明に係る変性共役ジエン系共重合体（Ａ）のムーニー粘度（$ＭＬ_{1+4}$、１００℃）は、好ましくは１０～１５０、より好ましくは１５～１００である。ムーニー粘度の値を前記範囲にすることによって、混練り作業性及び加硫後の機械的特性のすぐれたゴム組成物を得ることができる。

なお、ムーニー粘度（$ＭＬ_{1+4}$）は、ＪＩＳ Ｋ６３００－１：２００１に従い、Ｌローターを使用して、予熱1分、ローター作動時間4分、温度１００℃の条件で測定した。

【００５８】

本発明のタイヤに用いられるトレッド用ゴム組成物において、変性共役ジエン系重合体（Ｂ）として用いられる変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）は、分子鎖末端が、前記一般式（２）で表される構造を有している。

前記$Ｒ^3$で表される炭素数１～２０のヒドロカルビル基は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基等を挙げることができるが、これらの中で、炭素数１～２０のアルキル基が好ましい。炭素数１～２０のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであっても良く、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基、各種イコシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基、シクロペンチルメチル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等を挙げることができる。これらの中で、原料の入手容易さ等の観点から、メチル基及びエチル基が好適である。

【００５９】

一方、$Ｒ^4$は、炭素数１～１２のアルキレン基であり、このアルキレン基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであっても良く、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロパン－１，３－ジイル基、ブタン－１，３－ジイル基、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，３－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，３－ジイル基、ヘキサン－１，６－ジイル基、ヘプタン－１，３－ジイル基、ヘプタン－１，７－ジイル基、オクタン－１，８－ジイル基、ノナン－１，９－ジイル基、デカン－１，１０－ジイル基、シクロペンタン－１，３－ジイル基、シクロヘキサン－１，４－ジイル基等が挙げられる。これらの中で、原料の入手容易さ及び性能等の観点から、エチレン基及びプロパン－１，３－ジイル基が好適である。

なお、－（ｐｏｌｙｍｅｒ）は共役ジエン系重合体のポリマー鎖である。

【００６０】

（変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）の製造）

前述した、分子鎖末端が前記一般式（２）で表される構造を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）は、活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端に、１個のヒドロカルビルオキシ基と１個の反応性基とが直接にケイ素原子に結合し、かつ１個の保護された第一アミノ基がアルキレン基を介して該ケイ素原子に結合してなる２官能性ケイ素原子を有する化合物を反応させて変性した後、加水分解反応及び脱保護反応を行うことにより、前記一般式（２）で表される末端構造を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）を得ることができる。

【００６１】

＜活性末端を有する共役ジエン系重合体＞

本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）に用いられる活性末端を有する共役ジ

エン系重合体は、ジエン系単量体を単独で重合して得られるものであり、その製造方法については特に制限はなく、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれも用いることができるが、特に溶液重合法が好ましい。また、重合形式は、回分式及び連続式のいずれであっても良い。

また、共役ジエン系重合体の分子中に存在する活性部位の金属はアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる１種であることが好ましく、アルカリ金属が好ましく、特にリチウム金属が好ましい。

【００６２】

前記溶液重合法においては、例えば有機アルカリ金属化合物、特に有機リチウム化合物を重合開始剤とし、共役ジエン化合物単独をアニオン重合させることにより、目的の重合体を製造することができる。

用いられる共役ジエン化合物は、前記変性共役ジエン系共重合体（Ａ）に用いられる共役ジエン化合物と同様である。

また、重合開始剤の有機リチウム化合物としては、前記変性共役ジエン系共重合体（Ａ）に用いられるヒドロカルビルリチウム及びリチウムアミド化合物が好ましく用いられる。

【００６３】

具体的には、反応に不活性な有機溶剤、例えば脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物等の炭化水素系溶剤中において、共役ジエン化合物を、前記有機リチウム化合物を重合開始剤として、アニオン重合させることにより、目的の共役ジエン系重合体が得られる。

ビニル結合含量を所望の値に調節する等の目的により、必要に応じてランダマイザー（前記変性共役ジエン系共重合体（Ａ）に用いられるものと同様の種類、当量範囲）の存在下にアニオン重合しても良い。

炭化水素系溶剤としては、前記変性共役ジエン系共重合体（Ａ）に用いられる炭化水素系溶剤と同様である。

重合温度、重合圧力等の重合反応条件も前記変性共役ジエン系共重合体（Ａ）において説明した範囲で行われる。

【００６４】

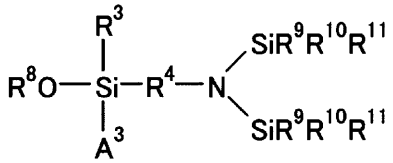
＜２官能性ケイ素原子を有する化合物＞

本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）は、前記のようにして得られた共役ジエン系重合体の活性末端に、１個のヒドロカルビルオキシ基と、１個の反応性基とが直接にケイ素原子に結合し、かつ１個の保護された第一アミノ基がアルキレン基を介して該ケイ素原子に結合してなる２官能性ケイ素原子を有する化合物（以下、「ｂ－１変性剤」と称することがある。）を反応させて変性反応を行う。

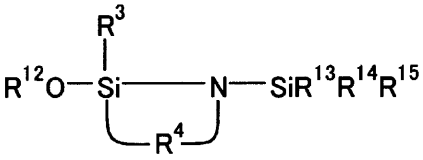
当該ｂ－１変性剤としては、例えば一般式（４）、一般式（５）及び一般式（６）で表されるケイ素化合物を挙げることができる。

【００６５】

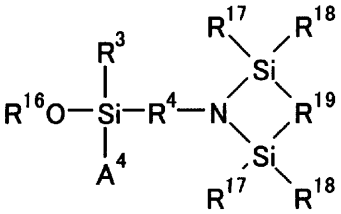
【化７】



・・・・・(4)



・・・・・(5)



・・・・・(6)

【００６６】

式中、R^8～R^{18}は、それぞれ独立に炭素数１～２０のヒドロカルビル基、R^{19}は炭素数１～１２のアルキレン基、A^3及びA^4は、それぞれ独立に反応性基であって、ハロゲン原子又は炭素数１～２０のヒドロカルビルオキシ基を示し、R^3及びR^4は前記と同じである。

【００６７】

前記炭素数１～２０のヒドロカルビル基については、前記一般式（２）におけるR^3で説明したとおりである。また、R^{19}で示される炭素数１～１２のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン－１，３－ジイル基、ブタン－１，３－ジイル基、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，３－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，３－ジイル基、ヘキサン－１，６－ジイル基、ヘプタン－１，３－ジイル基、ヘプタン－１，７－ジイル基、オクタン－１，８－ジイル基、ノナン－１，９－ジイル基、デカン－１，１０－ジイル基、シクロペンタン－１，３－ジイル基、シクロヘキサン－１，４－ジイル基等が挙げられる。

【００６８】

当該ｂ－１変性剤における前記反応性基A^3、A^4がヒドロカルビルオキシ基である場合、当該変性剤としては、例えばＮ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジエトキシシラン、１－トリメチルシリル－２－エトキシ－２－メチル－１－アザ－２－シラシクロペンタン及び３－（２，２，５，５－テトラメチル（１－アザ－２，５－ジシラシクロペンタン）－１－イル）プロピルメチルジエトキシシラン等を挙げることができる。

【００６９】

また、前記反応性基A^3、A^4がハロゲン原子である場合、当該ｂ－１変性剤としては、例えばＮ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルメトキシクロロシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルエトキシクロロシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルメトキシクロロシラン、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルエトキシクロロシラン等が挙げられる。

【００７０】

これらのｂ－１変性剤は、１種単独で用いても良く、２種以上組み合わせて用いても良い。またこのｂ－１変性剤は部分縮合物であっても良い。

ここで、部分縮合物とは、変性剤のＳｉ－ＯＲの一部（全部ではない）が縮合によりＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合したものをいう。

前記の変性反応においては、使用する共役ジエン系重合体は、少なくとも１０％のポリマー鎖がリビング性を有するものが好ましい。

変性反応における、反応形式、ｂ－１変性剤の使用量及び添加方法は、変性共役ジエン系共重合体（Ａ）の変性反応と同様である。

【００７１】

本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）は、変性反応を施したのち、加水分解反応及び脱保護反応を行い、Ｓｉ原子に結合しているヒドロカルビルオキシ基又はハロゲン原子等の加水分解性官能基を水酸基に変換すると共に、保護されている第一アミノ基の脱保護を行って、保護基を遊離した第一アミンに変換する。

前記加水分解反応は、塩基性化合物と水とを加えて行うことが好ましい。塩基性化合物と水とを同時に加えても良いが、先に塩基性化合物又は塩基性化合物水溶液を重合反応系に加え、ｐＨが９～１３程度、好ましくは１０～１１になったことを確認してから、開始剤のＬｉモル量より過剰なモル量の水、例えば、２～４倍のモル量の水を加え、加水分解が終了するまで、例えば、１０分～数時間重合反応系を撹拌するのが良い。

前記塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属がコスト面から好ましく、水酸化ナトリウムが特に好ましい。

このようにして、加水分解反応及び脱保護反応を終了後、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール（ＢＨＴ）のイソプロパノール溶液等を重合反応系に加えて、重合反応を停止する。

その後、水蒸気を吹き込んで溶剤の分圧を下げるスチームストリッピング等の脱溶媒処理や真空乾燥処理を施すことにより、分子鎖末端が、前記一般式（２）で表される構造を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）が得られる。

【００７２】

（変性共役ジエン系重合体（ｂ－２））

本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）は、分子鎖末端が前記一般式（３）で表される構造を有している。

前記R^5で表される炭素数１～２０のヒドロカルビル基及びR^7のうちの炭素数１～２０のヒドロカルビル基は、前記一般式（２）のR^3で説明したとおりである。また、R^6で表される炭素数１～１２のアルキレン基は、前記一般式（２）のR^4で説明したとおりである。

なお、－（ｐｏｌｙｍｅｒ）は共役ジエン系重合体のポリマー鎖である。

【００７３】

本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）は、（ａ）活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端に、１個のヒドロカルビルオキシ基と１個の反応性基とが直接にケイ素原子に結合し、かつ１個の保護された第一アミノ基がアルキレン基を介して該ケイ素原子に結合してなるｂ－１変性剤（２官能性ケイ素原子を有する化合物）を反応させて、変性を行う工程、（ｂ）チタン系、スズ（錫）系、アルミニウム系、ケイ素系、ジルコニウム系及びビスマス系の中から選ばれる少なくとも一種の縮合促進剤の存在下、前記の２官能性ケイ素原子を有する化合物が関与する縮合反応を行う工程、及び（ｃ）加水分解反応と脱保護反応とを行う工程を施すことにより得られる。

この変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）の製造方法において、（ａ）工程の変性反応工程までは、前述の変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）の製造方法における変性反応と同様であるが、当該製造方法においては、（ａ）工程の変性反応工程後、（ｂ）工程として、縮合促進剤の存在下、（ａ）工程で使用した２官能性ケイ素原子を有する化合物が関与する縮合反応を行う工程を施す。

縮合促進剤の種類及び縮合反応の形式、反応温度、反応圧力、反応時間等の反応条件は、変性共役ジエン系共重合体（Ａ）における縮合促進剤の種類及び反応条件と同様である。

【００７４】
このようにして縮合反応を行ったのち、（ｃ）工程として、加水分解反応と脱保護反応を行う。この加水分解反応と脱保護反応は、前述した変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）の製造における説明と同様にして実施することができる。
（ｃ）工程の加水分解反応と脱保護反応を終了後前述の変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）の場合と同様に、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール（ＢＨＴ）のイソプロパノール溶液等を重合反応系に加えて、重合反応を停止する。その後、スチームストリッピング等の脱溶媒処理や、熱ロール乾燥、真空乾燥等の乾燥処理を施すことにより分子鎖末端が、前記一般式（３）で表される構造を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）が得られる。
【００７５】
本発明に係るゴム組成物に用いる変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）及び（ｂ－２）は、重量平均分子量（Ｍｗ）が５０×１０^3～１，０００×１０^{3}であることが好ましく、１００×１０^3～６００×１０^{3}であることが更に好ましい。また、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が５以下であることが好ましく、３以下であることがより好ましい。変性共役ジエン系重合体の重量平均分子量を前記範囲内にすることによって加硫物の弾性率の低下、ヒステリシスロスの上昇を抑えて優れた耐破壊特性を得るとともに、変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物の優れた混練作業性が得られる。また、変性共役ジエン系重合体の分子量分布を前記範囲内にすることで変性共役ジエン系重合体をゴム組成物に配合しても、ゴム組成物の作業性を低下させることがなく、混練りが容易で、ゴム組成物の物性を十分に向上させることができる。
ここで、重量平均分子量（Ｍｗ）及び分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（商品名「ＨＬＣ－８１２０ＧＰＣ」，東ソー社製）を使用し、検知器として、示差屈折計を用いて、以下の条件で測定し、標準ポリスチレン換算値として算出した。
カラム：商品名「ＧＭＨＨＸＬ」（東ソー社製）　２本
カラム温度：４０℃
移動相：テトラヒドロフラン
流速：１．０ｍｌ／ｍｉｎ
サンプル濃度：１０ｍｇ／２０ｍｌ
【００７６】
次に、本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）の製造方法について詳細に説明する。本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）は、（１）シス－１，４結合含量が９０％以上及びビニル結合含量が１．２％以下で且つ活性末端を有する共役ジエン系重合体に、該活性末端に対して反応性を示す官能基Ｌと、少なくとも一つの反応性官能基Ｍとを有する化合物Ｘ（但し、官能基Ｌと官能基Ｍは同一であっても良い）を反応させて一次変性共役ジエン系重合体を得る工程（一次変性反応）と、（２）前記一次変性共役ジエン系重合体に、前記反応性官能基Ｍに対して反応性を示す官能基Ｎと、少なくとも一つの第一アミノ基又は保護された第一アミノ基とを有する化合物Ｙ（但し、官能基Ｎは第一アミノ基又は保護された第一アミノ基であっても良い）を反応させて二次変性共役ジエン系重合体を得る工程（二次変性反応）とを含むことを特徴とし、更に必要に応じて（３）前記二次変性共役ジエン系重合体を加水分解し、化合物Ｙ由来の保護された第一アミノ基を脱保護する工程（脱保護反応）を含む製造方法により得ることができる。
【００７７】
前記工程（１）及び工程（２）により得られる変性共役ジエン系重合体又は前記工程（１）、工程（２）及び工程（３）により得られる変性共役ジエン系重合体は、シス－１，４結合含量が９０％以上及びビニル結合含量が１．２％以下で且つ第一アミノ基を有しているため、前記したゴム組成物の変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）として用いることができ、その結果、ゴム組成物の破壊特性及び低発熱性を大幅に向上させる。なお、前記共役ジエン系重合体の活性末端と反応性を有し且つ第一アミノ基を有する化合物が現在市販されておらず、該共役ジエン系重合体に第一アミノ基を一段階で導入することが困難であ

るため、変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）を得るために２回の変性反応（一次変性反応及び二次変性反応）を行うことが好ましい。

【００７８】

本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）は、シス－１，４結合含量が９０％以上であることを要するが、該シス－１，４結合含量が９０％未満では、ゴム組成物中における低ロス効果を十分に得ることができない。また、本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）は、ビニル結合含量が１．２％以下であることを要し、０．８％以下であることが好ましい。これは、該ビニル結合含量が１．２％を超えると、重合体の結晶性が低下するためである。

【００７９】

また、本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）は、分子内に第一アミノ基又は保護された第一アミノ基を有する。よって、本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）が分子内に第一アミノ基を有する場合は、該重合体を直接ゴム成分として用い、また、本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）が分子内に保護されたアミノ基を有する場合は、前記工程（３）を経て脱保護された重合体をゴム成分として用いることで、得られるゴム組成物の低発熱性を大幅に向上させることができる。

【００８０】

更に、本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）の数平均分子量（Mn）は、特に限定されず、下記に説明する製造過程において低分子量化の問題が起きることもない。また更に、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比で表される分子量分布（Mw／Mn）は、３．５以下が好ましく、３．０以下が更に好ましく、２．５以下が一層好ましい。ここで、平均分子量及び分子量分布は、前述の測定方法により求めることができる。

【００８１】

更にまた、本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）のムーニー粘度［ML_{1+4}(１００℃)］は、１０～１００が好ましく、２０～８０が更に好ましい。ムーニー粘度［ML_{1+4}(１００℃)］が１０未満では、破壊特性を始めとするゴム物性が低下する傾向にあり、一方、１００を超えると、作業性が悪くなり、配合剤と共に混練りすることが困難な場合がある。

【００８２】

以下、本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）において、第一に前記工程（１）によって一次変性共役ジエン系重合体を得る方法を説明する。

前記工程（１）に用いる共役ジエン系重合体は、シス－１，４結合含量が９０％以上及びビニル結合含量が１．２％以下で、活性末端を有する。このような共役ジエン系重合体の製造方法については特に制限はなく、従来公知の重合反応を用いた製造方法を用いることができるが、配位重合を用いた製造方法が好ましい。また、重合反応に溶媒を用いる場合、用いられる溶媒は重合反応において不活性であれば良く、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、１－ブテン、２－ブテン、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、１，２－ジクロロエタン、クロロベンゼン、ブロムベンゼン、クロロトルエン等が挙げられる。更に、重合反応の温度は、－３０℃～２００℃の範囲が好ましく、０℃～１５０℃の範囲が更に好ましい。また更に、共役ジエン系重合体を製造し、該共役ジエン系重合体の活性末端を失活させないためにも、重合系内に酸素、水又は炭酸ガス等の失活作用のある化合物の混入を極力なくすような配慮を行うことが好ましい。なお、重合形式は特に限定されず、回分式でも連続式でも良い。

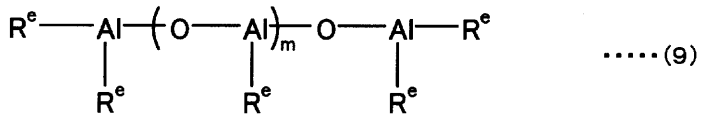
前記工程（１）に用いる共役ジエン系重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体が好ましい。ここで、共役ジエン化合物は、前述の変性共役ジエン系共重合体（Ａ）並びに変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）及び（ｂ－２）で用いられる共役ジエン化合物と同様であり、１，３－ブタジエン、イソプレン及び２，３－ジメチル－１，３－ブタジエンが好ましく、１，３－ブタジエンが特に好ましい。

【００８３】
前記工程（１）に用いる共役ジエン系重合体は、希土類金属を触媒として重合されることが好ましく、例えば、下記（ａ）～（ｃ）成分を主成分として含む重合触媒組成物の存在下、前記共役ジエン化合物を重合して得られる。
（ａ）成分：ランタノイド元素（周期律表の原子番号５７～７１にあたる希土類元素）の少なくともいずれかを含有するランタノイド元素含有化合物、又は前記ランタノイド元素含有化合物とルイス塩基との反応により得られる反応生成物
（ｂ）成分：アルモキサン、及び／又は一般式（７）：ＡｌＲ^{a}Ｒ^{b}Ｒ^{c}で表される有機アルミニウム化合物（但し、一般式（７）中、Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、同一でも異なっていても良く、炭素数１～１０の炭化水素基又は水素原子であり、Ｒ^{c}は、Ｒ^{a}及びＲ^{b}と同一でも異なっていても良く、炭素数１～１０の炭化水素基である）
（ｃ）成分：その分子構造中に少なくとも一つのハロゲン元素を含有するハロゲン含有化合物
【００８４】
このような触媒（触媒組成物）を用いて重合して共役ジエン系重合体を製造することにより、分子量分布が狭く、シス－１，４結合含量の高い共役ジエン系重合体を得ることができる。また、この触媒（触媒組成物）は、従来用いられているメタロセン触媒に比して安価であるとともに、極低温で重合反応を行う必要がない。このため、操作が簡便であり、工業的生産工程として有用である。
【００８５】
前記重合触媒組成物に用いる（ａ）成分は、ランタノイド元素（周期律表の原子番号５７～７１にあたる希土類元素）の少なくともいずれかを含有するランタノイド元素含有化合物、又はこのランタノイド元素含有化合物とルイス塩基との反応により得られる反応生成物である。ランタノイド元素の具体例としては、ネオジム、プラセオジウム、セリウム、ランタン、ガドリニウム、サマリウム等を挙げることができる。これらのうち、ネオジムが好ましい。なお、これらのランタノイド元素は、一種単独で用いても良く、二種以上を組み合わせて用いても良い。ランタノイド元素含有化合物の具体例としては、前記ランタノイド元素のカルボン酸塩、アルコキサイド、β－ジケトン錯体、リン酸塩、亜リン酸塩等を挙げることができる。このうち、カルボン酸塩、又はリン酸塩が好ましく、カルボン酸塩が更に好ましい。
【００８６】
前記ランタノイド元素のカルボン酸塩としては、２－ヘキシルヘキサン、ナフテン酸、バーサチック酸［商品名，シェル化学社製，カルボキシル基が三級の炭素原子に結合しているカルボン酸］等の塩が好適に挙げられる。前記ランタノイド元素のアルコキサイドの具体例としては、一般式（８）：$(R^{d}O)_{3}M$で表される化合物を挙げることができる（但し、一般式（８）中、Ｍは、ランタノイド元素であり、Ｒ^{d}は、炭素数１～２０の炭化水素基である）。一般式（８）において、「Ｒ^{d}Ｏ」で表されるアルコキシ基としては、２－エチル－ヘキシルアルコキシ基、ベンジルアルコキシ基等が好適に挙げられる。前記ランタノイド元素のβ－ジケトン錯体としては、アセチルアセトン錯体、エチルアセチルアセトン錯体等が好適に挙げられる。前記ランタノイド元素のリン酸塩又は亜リン酸塩としては、リン酸ビス(２－エチルヘキシル)、リン酸ビス(１－メチルヘプチル)、２－エチルヘキシルホスホン酸モノ－２－エチルヘキシル、ビス(２－エチルヘキシル)ホスフィン酸等の塩が好適に挙げられる。
これまで例示したもののうち、ランタノイド元素含有化合物としては、ネオジムのリン酸塩、又はネオジムのカルボン酸塩が更に好ましく、ネオジムの２－エチルヘキサン酸塩、ネオジムのバーサチック酸塩等のカルボン酸塩が特に好ましい。
【００８７】
前記重合触媒組成物に用いる（ｂ）成分は、アルモキサン、及び／又は前記一般式（７）で表される有機アルミニウム化合物である。アルモキサン（アルミノオキサンともいう）は、その構造が、下記一般式（９）又は（１０）で表される化合物である。なお、ファ

インケミカル，２３，（９），５（１９９４）、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１１５，４９７１（１９９３）及びＪ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１１７，６４６５（１９９５）において開示された、アルモキサンの会合体であっても良い。

【００８８】

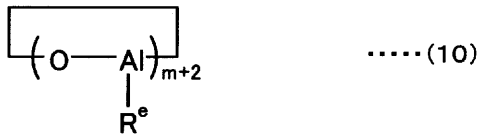
【化８】



……(9)

【００８９】

【化９】



……(10)

【００９０】

前記一般式（９）及び（１０）中、R^eは、炭素数１～２０の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基等が挙げられ、これらの中でも、メチル基が特に好ましい。複数のR^eは、同一でも良いし異なっていても良い。ｍは、２以上の整数であり、４～１００の整数であることが好ましい。

【００９１】

アルモキサンの具体例としては、メチルアルモキサン（ＭＡＯ）、エチルアルモキサン、ｎ－プロピルアルモキサン、ｎ－ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、ｔ－ブチルアルモキサン、ヘキシルアルモキサン、イソヘキシルアルモキサン等を挙げることができる。アルモキサンは、公知の方法によって製造することができる。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の有機溶媒中に、トリアルキルアルミニウム、又はジアルキルアルミニウムモノクロライドを加え、更に水、水蒸気、水蒸気含有窒素ガス、又は硫酸銅５水塩や硫酸アルミニウム１６水塩等の、結晶水を有する塩を加えて反応させることにより製造することができる。なお、アルモキサンは、一種単独で用いても良く、二種以上を組み合わせて用いても良い。

【００９２】

一方、前記一般式（８）で表される有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム等を挙げることができる。なお、有機アルミニウム化合物は、一種単独で用いても良く、二種以上を組み合わせて用いても良い。

【００９３】

前記重合触媒組成物に用いる（ｃ）成分は、その分子構造中に少なくとも一個のハロゲン原子を含有するハロゲン含有化合物であり、例えば、金属ハロゲン化物とルイス塩基との反応物や、ジエチルアルミニウムクロリド、四塩化ケイ素、トリメチルクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、四塩化スズ、三塩化スズ、三塩化リン、ベンゾイルクロリド、ｔ－ブチルクロリド、トリメチルシリルアイオダイド、トリエチルシリルアイオダイド、ジメチルシリルジヨード、ジエチルアルミニウムアイオダイド、メチルアイオダイド、ブチルアイオダイド、ヘキシルアイオダイド、オクチルアイオダイド、ヨードホルム、ジヨードメタン、ヨウ素、ベンジリデンアイオダイド等を好

適に挙げることができる。

【００９４】

前記金属ハロゲン化物とルイス塩基との反応物に用いることができる金属ハロゲン化物としては、塩化マグネシウム、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化マンガン、ヨウ化亜鉛、ヨウ化銅等が好適に挙げられる。一方、ルイス塩基としては、リン化合物、カルボニル化合物、窒素化合物、エーテル化合物、アルコール等を好適に用いることができ、具体的には、リン酸トリ－２－エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、アセチルアセトン、２－エチルヘキサン酸、バーサチック酸、２－エチルヘキシルアルコール、１－デカノール、ラウリルアルコール等が好適に挙げられる。前記ルイス塩基は、前記金属ハロゲン化物１モル（ｍｏｌ）あたり、０．０１ｍｏｌ～３０ｍｏｌの割合で反応させることが好ましく、０．５ｍｏｌ～１０ｍｏｌの割合で反応させることが更に好ましい。このルイス塩基との反応物を使用すると、重合体中に残存する金属を低減することができる。

【００９５】

なお、このような触媒の主成分となる前記各成分（（ａ）～（ｃ）成分）の配合割合は、必要に応じて適宜設定することができる。（ａ）成分の使用量は、単量体１００ｇに対して、０．００００１ｍｍｏｌ～１．０ｍｍｏｌが好ましく、０．０００１ｍｍｏｌ～０．５ｍｍｏｌが更に好ましい。

【００９６】

（ｂ）成分がアルモキサンである場合、触媒に含有されるアルモキサンの好ましい量は、（ａ）成分と、アルモキサンに含まれるアルミニウム（Ａｌ）とのモル比で表すことができる。即ち、「（ａ）成分」：「アルモキサンに含まれるアルミニウム（Ａｌ）」（モル比）＝１：１～１：５００であることが好ましく、１：３～１：２５０であることが更に好ましく、１：５～１：２００であることが特に好ましい。一方、（ｂ）成分が有機アルミニウム化合物である場合、触媒に含有される有機アルミニウム化合物の好ましい量は、（ａ）成分と、有機アルミニウム化合物とのモル比で表すことができる。即ち、「（ａ）成分」：「有機アルミニウム化合物」（モル比）＝１：１～１：７００であることが好ましく、１：３～１：５００であることが更に好ましい。

【００９７】

また、触媒組成物に含有される（ｃ）成分の好ましい量は、（ｃ）成分に含有されるハロゲン原子と、（ａ）成分とのモル比で表すことができる。即ち、（ハロゲン原子）／（（ａ）成分）（モル比）＝２０～０．１であることが好ましく、１５～０．２であることが更に好ましく、８～０．５であることが特に好ましい。

前記した触媒には、前記の（ａ）～（ｃ）成分以外に、必要に応じて、重合用単量体と同じ共役ジエン化合物及び／又は非共役ジエン化合物を用いて予備的に調製しても良い。

【００９８】

前記触媒組成物は、例えば、溶媒に溶解した（ａ）～（ｃ）成分、更に必要に応じて添加される共役ジエン化合物及び／又は非共役ジエン化合物を反応させることにより、調製することができる。なお、各成分の添加順序は任意で良い。但し、各成分を予め混合及び反応させるとともに、熟成させておくことが、重合活性の向上、及び重合開始誘導期間の短縮の点から好ましい。熟成温度は0℃～１００℃とすることが好ましく、２０℃～８０℃とすることが更に好ましい。なお、熟成時間には、特に制限はない。重合反応槽に添加する前に、各成分同士をライン中で接触させても良い。熟成時間は、０．５分以上であれば十分である。また、調製した触媒組成物は、数日間は安定である。

【００９９】

このような触媒（触媒組成物）を用いることにより、シス－１，４結合含量が９０％以上及びビニル結合含量が１．２％以下で、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。なお、シス－１，４結合含量及びビニル結合含量は、重合温度を制御することで、容易に調整することができる。

【０１００】

前記工程（１）においては、前記活性部位を有する共役ジエン系重合体に、化合物Ｘを反応させることにより、共役ジエン系化合物の活性末端に化合物Ｘを導入した一次変性共役ジエン系重合体が得られる。

この化合物Ｘは、共役ジエン系重合体の活性末端に対して反応性を示す官能基Ｌと、少なくとも一つの反応性官能基Ｍとを有する化合物である。ここで、官能基Ｌ及び官能基Ｍは、同一でも異なっていても良く、例えば、ケテン基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、カルボジイミド基等が挙げられる。

【０１０１】

前記化合物Ｘとしては、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンビス(４－シクロヘキシルイソシアネート)、キシリレンジイソシアネート、３，３’－ジメチル－４，４’－ビフェニルジイソシアネート、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ビフェニルジイソシアネート、３，３’－ジメチル－４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、ビス(２－イソシアネートエチル)フマラート、２，４－トリレンジチオイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジチオイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジチオイソシアネート等が好適に挙げられる。本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）の製造方法においては、化合物Ｘとして、二つ以上のイソシアネート基を有するヘテロクムレン化合物を用いることが好ましく、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを用いることが特に好ましい。なお、化合物Ｘは、一種単独で用いても良く、二種以上を組み合わせて用いても良い。

【０１０２】

化合物Ｘの使用量は、単量体１００ｇに対して、０．０２ｍｍｏｌ～２０ｍｍｏｌであることが好ましく、０．１ｍｍｏｌ～１０ｍｍｏｌであることが更に好ましく、０．２ｍｍｏｌ～５ｍｍｏｌであることが特に好ましい。化合物Ｘの使用量が０．０２ｍｍｏｌ未満では、一次変性反応の進行が十分ではなく、二次変性に用いる化合物Ｙと反応する官能基が共役ジエン系重合体に十分に導入されないことがあり、一方、２０ｍｍｏｌを超えると、共役ジエン系重合体中の該化合物Ｙと反応する官能基数は飽和しており、経済上好ましくない。

【０１０３】

この一次変性反応は、溶液反応で行うことが好ましい。この溶液反応は、例えば、共役ジエン系重合体を重合する際に使用した未反応単量体を含んだ溶液でも良い。また、一次変性反応の形式については特に制限はなく、バッチ式反応器を用いて行っても良く、多段連続式反応器やインラインミキサ等の装置を用いて連続式で行っても良い。また、この一次変性反応は、重合反応終了後、脱溶媒処理、水処理、熱処理、重合体単離に必要な諸操作などを行う前に実施することが肝要である。

【０１０４】

一次変性反応の温度は、共役ジエン系重合体の重合温度をそのまま用いることができる。具体的には、０℃～１２０℃が好ましく、１０℃～１００℃が更に好ましい。この温度が低くなると、得られる重合体（一次変性共役ジエン系重合体）の粘度が上昇する傾向があり、一方、温度が高くなると、重合活性末端が失活し易くなるので好ましくない。また、一次変性反応に要する時間は、例えば、５分～５時間が好ましく、１５分～１時間が更に好ましい。

【０１０５】

一次変性反応は、共役ジエン系重合体の活性末端と化合物Ｘの官能基Ｌを反応させて一次変性共役ジエン系重合体を得るものであるが、後述する二次変性反応（工程（２））において、化合物Ｙと更に反応させるため、化合物Ｘの官能基Ｍの少なくとも一つは、未反応の状態で残存させておく必要がある。

【０１０６】

次いで、本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）を製造するには、前記工程（２）により二次変性共役ジエン系重合体を得ることを要する。前記工程（２）においては、前記工程（１）によって得られる一次変性共役ジエン系重合体に、化合物Ｙを反応させて、化合物Ｘ由来の反応性官能基Ｍに化合物Ｙを導入した二次変性共役ジエン系重合体を得ることができる。

【０１０７】

前記工程（２）に用いる化合物Ｙは、化合物Ｘ由来の反応性官能基Ｍに対して反応性を示す官能基Ｎと、少なくとも一つの第一アミノ基又は保護された第一アミノ基とを有する化合物である。ここで、官能基Ｎとしては、アミノ基、イミノ基、メルカプト基、水酸基等が挙げられる。なお、官能基Ｎは、第一アミノ基でも良いし、保護された第一アミノ基であっても良い。

【０１０８】

前記化合物Ｙとしては、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、１，５－ナフタレンジアミン、１，８－ナフタレンジアミン、１，３－ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、１，４－ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等が好適に挙げられる。

【０１０９】

また、前記化合物Ｙが保護された第一アミノ基を有する場合において、前記化合物Ｙとしては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、Ｎ－クロロヘキサメチルジシラザン、Ｎ－ブロモヘキサメチルジシラザン、１－(３－ブロモプロピル)－２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラシクロペンタン、１－(３－クロロプロピル)－２，２，５，５－テトラメチル－１－アザ－２，５－ジシラシクロペンタン等が好適に挙げられる。

【０１１０】

この二次変性反応は、前記した一次変性反応と連続して行うことができ、一次変性反応と同様に溶液反応で行うことが好ましい。この溶液反応は、例えば、共役ジエン系重合体を重合する際に使用した未反応単量体を含んだ溶液でも良い。また、二次変性反応の形式についても特に制限はなく、一次変性反応と同様に、バッチ式反応器を用いて行っても良く、多段連続式反応器やインラインミキサ等の装置を用いて連続式で行っても良い。また、この二次変性反応は、重合反応終了後、脱溶媒処理、水処理、熱処理、重合体単離に必要な諸操作などを行う前に実施することが肝要である。

【０１１１】

化合物Ｙの使用量は、単量体１００ｇに対して、０．０２ｍｍｏｌ～２０ｍｍｏｌであることが好ましく、０．１ｍｍｏｌ～１０ｍｍｏｌであることが更に好ましく、０．２ｍｍｏｌ～５ｍｍｏｌであることが特に好ましい。なお、化合物Ｙの使用量が０．０２ｍｍｏｌ未満では、二次変性反応の進行が十分ではなく、また、充填材との分散性が充分に発現されないうえ、破壊特性の改良効果が発現されないことがあり、一方、２０ｍｍｏｌを超えると、充填材の分散性や物性の改良効果は飽和しており、経済上好ましくない。

【０１１２】

二次変性反応の温度は、一次変性反応の温度をそのまま用いることができる。具体的には、０℃～１２０℃が好ましく、１０℃～１００℃が更に好ましい。この温度が低くなると、得られる重合体（二次変性共役ジエン系重合体）の粘度が上昇する傾向があり、一方、温度が高くなると、重合活性末端が失活し易くなるので好ましくない。また、二次変性反応に要する時間は、例えば、５分～５時間が好ましく、１５分～１時間が更に好ましい。

【０１１３】

また、前記工程（２）において、一次変性共役ジエン系重合体の化合物Ｘ由来の官能基Ｍと、化合物Ｙの官能基Ｎとの反応を促進させる触媒（付加反応触媒）を用いることが好ましい。具体的には、工程（１）における化合物Ｘを添加した後、又は工程（２）におけ

る化合物Ｙを添加した後に、一次変性共役ジエン系重合体の化合物Ｘ由来の官能基Ｍと化合物Ｙの官能基Ｎとの反応を促進させる触媒（付加反応触媒）を添加することが好ましい。このような付加反応触媒としては、第三アミノ基を含有する化合物、又は周期律表の４族、１３族、１４族及び１５族の内のいずれかに属する元素を一つ以上含有する化合物を用いることができ、更に好ましくは、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ビスマス（Ｂｉ）、アルミニウム（Ａｌ）、又はスズ（Ｓｎ）の内の元素を一つ以上含有する化合物であり、この触媒を構成する化合物が、アルコキシド、カルボン酸塩、又はアセチルアセトナート錯塩であることが更に好ましい。付加反応触媒の具体例及び使用量としては、変性共役ジエン系共重合体（Ａ）及び／又は変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）の製造工程で用いられる縮合促進剤の具体例及び使用量が同様に用いられる。

【０１１４】

本発明に係る変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）は、前記工程（１）及び工程（２）が終了した後、必要に応じて、重合停止剤や重合安定剤を反応系に加え、変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）の製造における従来公知の脱溶媒、乾燥操作を行うことによって回収することができる。また、前記化合物Ｙが保護された第一アミノ基を有する場合においては、前記工程（１）及び工程（２）が終了した後、更に（３）二次変性共役ジエン系重合体を加水分解し、化合物Ｙ由来の保護された第一アミノ基を脱保護する工程を行うことが好ましい。これにより、第一アミノ基を有する変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）が得られ、前記したゴム組成物の変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）として用いることができる。なお、加水分解には、通常の方法、例えば、前述の変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）の加水分解反応の方法を用いることができる。

【０１１５】

［充填材］

本発明のタイヤに用いられるトレッド用ゴム組成物は、ゴム成分１００質量部に対して、充填材２０～１２０質量部を含むことが好ましい。充填材が２０質量部以上であればゴム組成物の補強性を好適に得ることができ、充填材が１２０質量部以下であればゴム組成物製造の作業性が良化するので好ましい。

本発明において充填材として用いられるカーボンブラックの窒素吸着比表面積（N_2SA）は、２０～１００m^2／ｇであることが好ましい。２０m^2／ｇ以上であればゴム組成物の補強性を好適に確保でき、１００m^2／ｇ以下であれば転がり抵抗の低減効果をより好適に奏するからである。

具体的には、ＳＲＦ、ＧＰＦ、ＦＥＦ、ＨＡＦ、Ｎ３２６、Ｎ３３９、Ｎ３４７、Ｎ３５１、ＩＩＳＡＦ等が挙げられる。

カーボンブラックは、１種用いても良く２種以上を組み合わせて用いても良い。

【０１１６】

また、本発明における充填材は、カーボンブラックに加えて更に無機充填材を含むことが好ましい。

この無機充填材としては、転がり抵抗の低減という観点からシリカが好ましい。

本発明に係るゴム組成物は、充填材としてシリカ及びカーボンブラックを含有することが好ましく、充填材全量中のシリカ分率が、２０～９０質量％であることが好ましい。２０質量％以上であれば転がり抵抗の低減効果を更に享受することができ、９０質量％以下であれば第一アミノ基を有する変性共役ジエン系共重合体（Ａ）及び変性共役ジエン系重合体（Ｂ）を用いた場合の転がり抵抗の低減効果をも好適に享受することができるからである。

【０１１７】

前記シリカとしては特に制限はなく、従来ゴムの補強用充填材として慣用されているものの中から任意に選択して用いることができる。

このシリカとしては、例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムなどが挙げられるが、中でも破壊特性の改良効果並びにウェットグリップ性の両立効果が最も顕著である湿式シリカが好ましい。

シリカは、１種用いても良く２種以上を組み合わせて用いても良い。

【０１１８】

（シランカップリング剤）

本発明に係るゴム組成物においては、無機充填材としてシリカを用いる場合、その補強性及び低発熱性を更に向上させる目的で、シランカップリッグ剤を配合することができる。

このシランカップリング剤としては、例えばビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（２－トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（３－トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（２－トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、２－メルカプトエチルトリメトキシシラン、２－メルカプトエチルトリエトキシシラン、３－トリメトキシシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、２－トリエトキシシリルエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、３－トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、３－トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス（３－ジエトキシメチルシリルプロピル）テトラスルフィド、３－メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル－Ｎ，Ｎ－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィドなどが挙げられるが、これらの中で補強性改善効果などの点から、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィド及び３－トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィドが好適である。

これらのシランカップリング剤は、１種を単独で用いても良く、２種以上組み合わせて用いても良い。

【０１１９】

本発明に係るゴム組成物においては、ゴム成分として、分子活性部位にシリカとの親和性の高い官能基が導入された変性重合体が用いられているため、シランカップリング剤の配合量は、通常の場合より低減することができる。好ましいシランカップリング剤の配合量は、シランカップリング剤の種類などにより異なるが、シリカに対して、このましくは１～２０質量％の範囲で選定される。この量が１質量％未満ではカップリング剤としての効果が充分に発揮されにくく、また、２０質量％を超えるとゴム成分のゲル化を引き起こすおそれがある。カップリング剤としての効果及びゲル化防止などの点から、このシランカップリング剤の好ましい配合量は、５～１５質量％の範囲である。

【０１２０】

［ゴム成分］

本発明のタイヤに用いられるトレッド用ゴム組成物は、ゴム成分として、前記変性共役ジエン系共重合体（Ａ）と変性共役ジエン系重合体（Ｂ）以外に、本発明の課題に反しない範囲で、他のゴム成分として、天然ゴム、合成イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン－ブタジエンゴム、エチレン－α－オレフィン共重合ゴム、エチレン－α－オレフィン－ジエン共重合ゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ハロゲン化ブチルゴム及びハロゲン化メチル基をもつスチレンとイソブチレンとの共重合体の中から選ばれる少なくとも１種８０～０質量％を含むことが好ましく、７０～０質量％を含むことがより好ましく、６０～０質量％を含むことが特に好ましい。

【０１２１】

（ゴム組成物の調製、用途）

本発明に係るゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常、ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止

剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを含有させることができる。
また、本発明に係るゴム組成物は、ロールなどの開放式混練機、バンバリーミキサーなどの密閉式混練機などの混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後に加硫を行ない、各種ゴム製品に適用可能である。例えば、タイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、サイド補強ゴム、ビード部（特にビードフィラー）などのタイヤ用途を始め、防振ゴム、防舷材，ベルト、ホースその他の工業品などの用途に用いることができるが、特に、低発熱性、耐摩耗性、破壊強度のバランスに優れた、低燃費用タイヤ、大型タイヤ、高性能タイヤのトレッド用ゴムとして好適に使用され、本発明のタイヤが得られる。

【０１２２】

［タイヤ］

本発明のタイヤは、転がり抵抗が低く低燃費性に優れると共に、破壊特性及び耐摩耗性が優れる。なお、本発明のタイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を変えた空気、又は窒素等の不活性ガスが挙げられる。本発明に係るトレッド用ゴム組成物は、例えばトレッド用部材に押出し加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、本発明のタイヤが得られる。

【実施例】

【０１２３】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。
なお、タイヤトレッドのゴム組成物の低発熱性、耐摩耗性、耐亀裂成長性並びに変性スチレン－ブタジエンゴム（変性ＳＢＲ）及び変性ブタジエンゴム（変性ＢＲ）のミクロ構造（シス－１，４結合含量、ビニル結合含量、結合スチレン含量）を下記の方法により評価した。
（１）低発熱性（ｔａｎδ）
米国レオメトリックス社製の動的スペクトロメーターを使用し、引張動歪１％、周波数１０Ｈｚ、５０℃の条件で測定し、コントロール（比較例１）のｔａｎδの逆数を１００として指数表示した。指数の値が大きいほど、タイヤの低発熱性が優れていることを示す。
（２）耐摩耗性
ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率が２５％の摩耗量を測定し、コントロールの摩耗量の逆数を１００として指数表示した。指数の大きいほど、タイヤの耐摩耗性が優れていることを示す。
（３））耐亀裂成長性
ＪＩＳ ３号試験片中心部に0.5㎜の亀裂を入れ、室温で50～100％の歪みで繰り返し疲労を与え、サンプルが切断するまでの回数を測定した。各歪みでの値を求め、その平均値を用いた。コントロール（比較例１）の平均値を１００として指数表示した。指数の値が大きいほど、タイヤの耐亀裂成長性が優れていることを示す。
（４）変性ＳＢＲ及び変性ＢＲの共役ジエン部分のシス－１，４結合含量及びビニル結合含量（ジエン部分全体に対する％）
フーリエ変換赤外分光光度計（商品名「ＦＴ／ＩＲ－４１００」，日本分光社製）を使用し、特開２００５－０１５５９０号公報に記載されたフーリエ変換赤外分光法によって求めた。
（５）変性ＳＢＲ中の結合スチレン含量（ポリマー中の質量％）
２７０ＭＨｚ ^{1}Ｈ－ＮＭＲによって求めた。

【０１２４】

合成例１　　変性剤「Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－１－プロパンアミン」の合成
乾燥し、窒素置換された３００ミリリットルの耐圧ガラス容器に、Ｎ－（１，３－ジメ

チルブチリデン）－３－（トリエトキシシリル）－１－プロパンアミン１モル／リットルシクロヘキサン溶液を調製し、これと等モルとなるように、メチルリチウムの１モル／リットルジエチルエーテル溶液を滴下し、良く攪拌することにより、Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－１－プロパンアミンの変性剤溶液を調製した。

【０１２５】

合成例２　変性剤「Ｎ,Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン」の合成

窒素雰囲気下、攪拌機を備えたガラスフラスコ中のジクロロメタン溶媒４００ｍｌ中にアミノシラン部位として３６ｇの３－アミノプロピルメチルジエトキシシラン（Gelest社製）を加えた後、更に保護部位として塩化トリメチルシラン（Aldrich社製）４８ｍｌ、トリエチルアミン５３ｍｌを溶液中に加え、１７時間室温下で攪拌し、その後反応溶液をエバポレーターにかけることにより溶媒を取り除き、反応混合物を得、更に得られた反応混合物を６６５Ｐａ（５ｍｍ／Ｈｇ）条件下で減圧蒸留することにより、１３０～１３５℃留分としてＮ,Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシランを４０ｇ得た。

【０１２６】

製造例１　変性ＳＢＲ［変性共役ジエン系共重合体（Ａ）］の製造

＜活性末端を有するＳＢＲの製造＞

乾燥し、窒素置換した８００ｍＬの耐圧ガラス容器に、１，３－ブタジエンのシクロヘキサン溶液及びスチレンのシクロヘキサン溶液を、１，３－ブタジエン６０ｇ及びスチレン１５ｇとなるように加え、２，２－ジテトラヒドロフリルプロパン０．７０ｍｍｏｌを加え、更にｎ－ブチルリチウム（ＢｕＬｉ）０．７０ｍｍｏｌを加えた後、５０℃の温水浴中で１．５時間重合反応を行なった。この際の重合転化率は、ほぼ１００％であった。

＜変性反応工程＞

次に、重合反応系にＮ－（１，３－ジメチルブチリデン）－３－［ジエトキシ（メチル）シリル］－１－プロパンアミンをリチウム（Ｌｉ）対比等モルとなる量を加えて、更に５０℃で３０分間変性反応を行った。

＜重合後処理＞

次に、重合反応系に、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール（ＢＨＴ）のイソプロパノール溶液を加えて重合反応を停止させた。その後、水蒸気を吹き込んで溶剤の分圧を下げて（スチームストリッピング）脱溶媒した後、真空乾燥して変性ＳＢＲを得た。得られた変性ＳＢＲの結合スチレン含量は、２０質量％、ブタジエン部分のビニル結合含量は５６％であった。

【０１２７】

製造例２　無変性ＳＢＲの製造

製造実施例１において、活性末端を有するＳＢＲを重合した後、変性反応をすることなく直ちに重合反応系に、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール（ＢＨＴ）のイソプロパノール溶液を加えて重合反応を停止させた。その後、水蒸気を吹き込んで溶剤の分圧を下げて（スチームストリッピング）脱溶媒した後、真空乾燥して無変性ＳＢＲを得た。得られた無変性ＳＢＲの結合スチレン含量は、２０質量％、ブタジエン部分のビニル結合含量は５６％であった。

【０１２８】

製造例３　変性ＢＲ－１［変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）］の製造

窒素置換された５Ｌオートクレーブに、窒素下、シクロヘキサン１．４ｋｇ、１，３－ブタジエン２５０ｇ、２，２－ジテトラヒドロフリルプロパン０．０２８５ｍｍｏｌをシクロヘキサン溶液として注入し、これに２．８５ｍｍｏｌのｎ－ブチルリチウム（ＢｕＬｉ）を加えた後、撹拌装置を備えた５０℃温水浴中で４．５時間重合を行った。１，３－ブタジエンの反応転化率は、ほぼ１００％であった。次に、この重合体溶液を温度６０℃に保ち、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシランを２

．８５ｍｍｏｌ添加し、１５分間反応させた後、重合体溶液を温度６０℃に保ったままテトラキス（２－エチル－１，３－ヘキサンジオラト）チタン２．８５ｍｍｏｌ加え更に１５分間撹拌し反応させた。その後、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール１．３ｇを含むメタノール溶液を加えて重合停止させた後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、１１０℃のロールで乾燥して、変性ＢＲ－１を得た。変性前の重量平均分子量は、１．８１×10^5であった。

【０１２９】

製造例４　変性ＢＲ－２［変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）］の製造

窒素置換された５Ｌオートクレーブに、窒素下、シクロヘキサン１．４ｋｇ、１，３－ブタジエン２５０ｇ、２，２－ジテトラヒドロフリルプロパン０．０２８５ｍｍｏｌをシクロヘキサン溶液として注入し、これに２．８５ｍｍｏｌのｎ－ブチルリチウム（ＢｕＬｉ）を加えた後、撹拌装置を備えた５０℃温水浴中で４．５時間重合を行った。１，３－ブタジエンの反応転化率は、ほぼ１００％であった。次に、この重合体溶液を温度６０℃に保ち、Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシランを２．８５ｍｍｏｌ添加し、３０分間反応させた後、重合反応系に、１モル／Ｌの水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）水溶液を少しずつ加え、ｐＨ１０．５になった段階で、水をリチウム（Ｌｉ）対比３倍のモル量加え、３０分間撹拌した。その後、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール１．３ｇを含むメタノール溶液を加えて重合停止させた後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、１１０℃のロールで乾燥して、変性ＢＲ－２を得た。変性前の重量平均分子量は、１．８０×10^5であった。

【０１３０】

製造例５　無変性ＢＲ－１の製造

窒素置換された５Ｌオートクレーブに、窒素下、シクロヘキサン１．４ｋｇ、１，３－ブタジエン２５０ｇ、２，２－ジテトラヒドロフリルプロパン０．０２８５ｍｍｏｌをシクロヘキサン溶液として注入し、これに２．８５ｍｍｏｌのｎ－ブチルリチウム（ＢｕＬｉ）を加えた後、撹拌装置を備えた５０℃温水浴中で４．５時間重合を行った。１，３－ブタジエンの反応転化率は、ほぼ１００％であった。次に、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール１．３ｇを含むメタノール溶液を加えて重合停止させた後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、１１０℃のロールで乾燥して、無変性ＢＲ－１を得た。無変性ＢＲ－１の重量平均分子量は、１．８１×10^5であった。

【０１３１】

製造例６　変性ＢＲ－３［変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）］の製造

窒素置換された５Ｌオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン２．４ｋｇ、１，３－ブタジエン３００ｇを仕込んだ。該オートクレーブに、触媒成分としてのバーサチック酸ネオジム（０．０９ｍｍｏｌ）のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン（以下「ＭＡＯ」ともいう）（３．６ｍｍｏｌ）のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム（以下「ＤＩＢＡＨ」ともいう）（５．５ｍｍｏｌ）及びジエチルアルミニウムクロリド（０．１８ｍｍｏｌ）のトルエン溶液と、１，３－ブタジエン（４．５ｍｍｏｌ）とを４０℃で３０分間反応熟成させて、予備調製した触媒組成物を仕込み、６０℃で６０分間重合を行った。１，３－ブタジエンの反応転化率は、ほぼ１００％であった。

更に重合体溶液を温度６０℃に保ち、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（商品名「ＰＡＰＩ＊１３５」，ダウ・ケミカル日本社製）（以下「ｃＭＤＩ」ともいう）（イソシアネート基（ＮＣＯ）換算で４．１６ｍｍｏｌ）のトルエン溶液を添加し、１５分間反応（一次変性反応）させた。続いて、ヘキサメチレンジアミン（以下「ＨＭＤＡ」ともいう）（２．０８ｍｍｏｌ）のトルエン溶液を添加し、１５分間反応（二次変性反応）させた。その後、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール１．３ｇを含むメタノール溶液を加えて重合停止させた後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、１１０℃のロールで乾燥して、変性ＢＲ－３（変性共役ジエン系重合体（ｂ－３））を得た。このようにして得た変性ＢＲ－３のムーニー粘度［ML_{1+4}（１００℃）］は３５であり、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は２．３であり、シス－１，４結合含量は９６．２％であり、ビ

ニル結合含量は０．５９％であった。

【０１３２】

製造例７　無変性ＢＲ－２の製造

窒素置換された５Ｌオートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン２．４ｋｇ、１，３－ブタジエン３００ｇを仕込んだ。該オートクレーブに、触媒成分としてのバーサチック酸ネオジム（０．０９ｍｍｏｌ）のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン（以下「ＭＡＯ」ともいう）（３．６ｍｍｏｌ）のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム（以下「ＤＩＢＡＨ」ともいう）（５．５ｍｍｏｌ）及びジエチルアルミニウムクロリド（０．１８ｍｍｏｌ）のトルエン溶液と、１，３－ブタジエン（４．５ｍｍｏｌ）とを４０℃で３０分間反応熟成させて、予備調製した触媒組成物を仕込み、６０℃で６０分間重合を行った。１，３－ブタジエンの反応転化率は、ほぼ１００％であった。この重合体溶液２００ｇを、２,４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール０．２ｇを含むメタノール溶液を加えて重合停止させた後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、１１０℃のロールで乾燥して、無変性ＢＲ－２を得た。このようにして得た無変性ＢＲ－２のムーニー粘度［ML_{1+4}(１００℃)］は１８であり、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は２．２であり、シス－１，４結合含量は９６．３％であり、ビニル結合含量は０．６４％であった。

【０１３３】

実施例１～４及比較例１～５

製造例１～５で得られた変性ＳＢＲ、無変性ＳＢＲ、変性ＢＲ及び無変性ＢＲを用い、第１表に示す配合処方に従い、実施例１～４及比較例１～５に係る各ゴム組成物を調製した。

これらの未加硫ゴム組成物をトレッドに用いた実施例１～４及比較例１～５のタイヤサイズ２２５／４５ＺＲ１７の乗用車用空気入りラジアルタイヤを常法により製造した。これら実施例１～４及比較例１～５のタイヤのトレッドから加硫ゴム組成物のサンプルを切り出し、低発熱性、耐摩耗性及び耐亀裂成長性を評価した。結果を第１表に示す。

【０１３４】

【表１】

第1表

		実施例				比較例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
配合処方内容	天然ゴムRSS＃3	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	変性SBR*1	60	60	60	60	－	60	－	－	60
	無変性SBR*2	－	－	－	－	60	－	60	60	－
	変性BR－1*3	20	－	20	20	－	－	20	－	20
	変性BR－2*4	－	20	－	－	－	－	－	20	－
	無変性BR－1*5	－	－	－	－	20	20	－	－	－
	カーボンブラック－1*6	30	30	60	－	30	30	30	30	－
	カーボンブラック－2*7	－	－	－	30	－	－	－	－	－
	シリカ*8	30	30	－	30	30	30	30	30	60
	シランカップリング剤*9	2.5	2.5	5.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5.0
	アロマティクオイル	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	老化防止剤6C*10	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	亜鉛華	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	加硫促進剤DPG*11	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	加硫促進剤CZ*12	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤DM*13	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	硫黄	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
タイヤ性能	低発熱性（指数）	110	110	112	107	100	103	101	101	107
	耐摩耗性（指数）	123	126	128	139	100	112	107	108	116
	耐亀裂成長性（指数）	102	102	102	103	100	100	101	101	101

［注］

＊１：製造例１で得られた変性ＳＢＲ［変性共役ジエン系共重合体（Ａ）］

＊２：製造例２で得られた無変性ＳＢＲ

＊３：製造例３で得られた変性ＢＲ－１［変性共役ジエン系重合体（ｂ－１）］

＊４：製造例４で得られた変性ＢＲ－２［変性共役ジエン系重合体（ｂ－２）］

＊５：製造例５で得られた無変性ＢＲ－１

＊６：カーボンブラックＦＥＦ［東海カーボン（株）製、商品名「シーストＳＯ」、窒素吸着比表面積（N_2SA）：４２m^2／ｇ］

＊７：カーボンブラックＩＳＡＦ［東海カーボン（株）製、商品名「シースト６」、窒素吸着比表面積（N_2SA）：１１８m^2／ｇ］

＊８：東ソー・シリカ（株）製、商品名「ニプシルＡＱ」

＊９：ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、［デグサ社製、商品名「Ｓｉ６９」］

＊１０：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、［大内新興化学工業（株）製、商品名「ノクラック６Ｃ」］

＊１１：ジフェニルグアニジン、［大内新興化学工業（株）製、商品名「ノクセラーＤ」］

＊１２：Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアジルスルフェンアミド、［大内新興化学工業（株）製、商品名「ノクセラーＣＺ」］

＊１３：ジベンゾチアジルジスルフィド、［大内新興化学工業（株）製、商品名「ノクセラーＤＭ」］

【０１３５】

実施例５～７及び比較例６～１２

製造例１、２、６及び７で得られた変性ＳＢＲ、無変性ＳＢＲ、変性ＢＲ及び無変性ＢＲを用い、第２表に示す配合処方に従い、実施例５～７及び比較例６～１２に係る各ゴム組成物を調製した。

これらの未加硫ゴム組成物をトレッドに用いた実施例５～７及び比較例６～１２のタイヤサイズ２２５／４５ＺＲ１７の乗用車用空気入りラジアルタイヤを常法により製造した。これら実施例５～７及び比較例６～１２のタイヤのトレッドから加硫ゴム組成物のサンプルを切り出し、低発熱性、耐摩耗性及び耐亀裂成長性を評価した。結果を第２表に示す。

【０１３６】

【表２】

第2表

		実施例			比較例						
		5	6	7	6	7	8	9	10	11	12
配合処方内容	天然ゴムRSS＃3	－	－	－	50	－	50	－	－	－	－
	変性SBR*1	50	80	20	－	－	－	－	－	100	－
	無変性SBR*2	－	－	－	－	50	50	100	－	－	－
	変性BR－3*3	50	20	80	－	－	－	－	－	－	100
	無変性BR－2*4	－	－	－	50	50	－	－	100	－	－
	カーボンブラック*5	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	アロマティクオイル	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	老化防止剤6C*6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	パラフィンワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	亜鉛華	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	加硫促進剤DPG*7	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	加硫促進剤DM*8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	加硫促進剤NS*9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	硫黄	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
タイヤ性能	低発熱性（指数）	120	123	117	100	95	90	95	115	125	115
	耐摩耗性（指数）	103	106	100	100	87	90	77	72	108	98
	耐亀裂成長性（指数）	106	100	112	100	87	90	87	82	98	118

［注］

＊１：製造例１で得られた変性ＳＢＲ［変性共役ジエン系共重合体（Ａ）］

＊２：製造例２で得られた無変性ＳＢＲ

＊３：製造例６で得られた変性ＢＲ－３［変性共役ジエン系重合体（ｂ－３）］

＊４：製造例７で得られた無変性ＢＲ－２

＊５：カーボンブラックＦＥＦ［東海カーボン（株）製、商品名「シーストＳＯ」、窒素吸着比表面積（N_2SA）：４２m^2／ｇ］

＊６：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、［大内新興化学工業（株）製、商品名「ノクラック６Ｃ」］

＊７：ジフェニルグアニジン、［大内新興化学工業（株）製、商品名「ノクセラーＤ」］

＊８：ジベンゾチアジルジスルフィド、［大内新興化学工業（株）製、商品名「ノクセラーＤＭ」］

＊９：Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ベンゾチアジルスルフェンアミド、［大内新興化学工業（株）製、商品名「ノクセラーＮＳ」］

【０１３７】
以上、第１表及び第２表から明らかなように、本発明のタイヤは、比較例のタイヤに比べて、低発熱性、耐摩耗性及び耐亀裂成長性に優れていることが分かる。
【産業上の利用可能性】
【０１３８】
本発明に係る変性共役ジエン系共重合体（Ａ）と変性共役ジエン系重合体（Ｂ）とを含むゴム組成物は、ゴム成分とカーボンブラックを含む充填材、特にカーボンブラック及びシリカとの相互作用に優れ、カーボンブラックを含む充填材の分散性を改善することができ、低発熱性、耐摩耗性及び耐亀裂成長性に優れる各種タイヤを与えることができる。このゴム組成物をトレッドに用いた本発明のタイヤは、乗用車、軽自動車、軽トラック、小型トラック、特に乗用車の低燃費化に有効に活用することができる。