

(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2019-199525

(P2019-199525A)

(43) 公開日 令和1年11月21日(2019.11.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 15/00 (2006.01)	C08L 15/00	3D131
C08K 3/36 (2006.01)	C08K 3/36	4J002
C08K 5/548 (2006.01)	C08K 5/548	4J011
C08F 297/02 (2006.01)	C08F 297/02	4J026
C08C 19/42 (2006.01)	C08C 19/42	4J100
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 43 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-94484 (P2018-94484)
 (22) 出願日 平成30年5月16日 (2018. 5. 16)

(71) 出願人 000006714
 横浜ゴム株式会社
 東京都港区新橋5丁目36番11号
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望穂
 (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

最終頁に続く

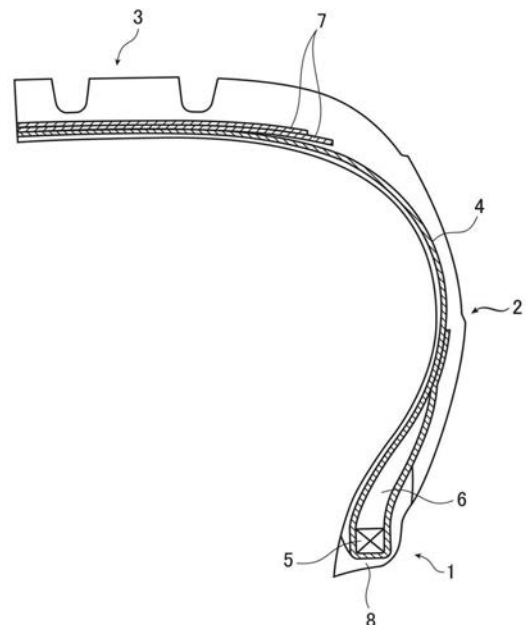
(54) 【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物および空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 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及び粘度の経時変化の抑制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の提供。

【解決手段】 特定の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、メルカプト基を有するシランカップリング剤とを含有し、シリカの含有量が共役ジエン系ゴム100質量部に対して30質量部以上であり、シランカップリング剤の含有量がシリカの含有量に対して3～40質量%である、タイヤトレッド用ゴム組成物。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

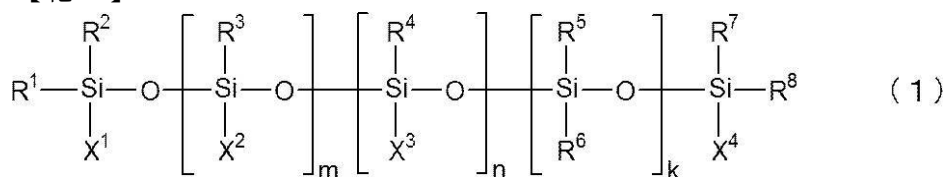
【請求項 1】

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、
メルカプト基を有するシランカップリング剤とを含有し、
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、3～40 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り、
タイヤトレッド用ゴム組成物。

【化 1】



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。

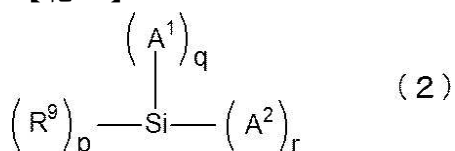
一般式 (1) 中、 X^1 および X^4 は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、および、エポキシ基を含有する炭素数 4～12 の基からなる群より選ばれるいずれかの基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。

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、そ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^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。

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。

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】

前記シランカップリング剤が下記式 (S1) の平均式で表されるポリシロキサンである

、請求項 1 に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

(A)_a (B)_b (C)_c (D)_d (R¹)_e SiO_(4 - 2a - b - c - d - e)
/ 2 (S 1)

式 (S 1) 中、A はスルフィド基を含有する 2 価の有機基を表す。B は炭素数 5 ～ 20 の 1 価の炭化水素基を表す。C は加水分解性基を表す。D はメルカプト基を含有する有機基を表す。R¹ は炭素数 1 ～ 4 の 1 価の炭化水素基を表す。a ～ e は、0 ≤ a < 1、0 < b < 1、0 < c < 3、0 < d < 1、0 ≤ e < 2、0 < 2a + b + c + d + e < 4 の関係式を満たす。

【請求項 3】

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 または 2 にタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 4】

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、ウェット性能及び転がり性能を向上させる方法が知られている。

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、ウェット性能及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及び転がり性能を示す旨が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2016-47887 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

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、環境問題及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。

さらには、シリカは極性が高いため、混合中に一度分散したシリカが未加硫ゴム保管中に再凝集して、未加硫ゴムの粘度が上がってしまうことがある。製造品質を安定化させる

10

20

30

40

50

ためには、このような粘度の経時変化は好ましくなく、改善が求められている。

【0006】

このようななか、本発明者らが、特許文献1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及び粘度の経時変化を評価したところ、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。

【0007】

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及び粘度の経時変化の抑制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を課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

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。

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。

【0009】

[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、

メルカプト基を有するシランカップリング剤とを含有し、

20

上記シリカの含有量が、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、3～40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、後述の一般式(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($-\text{Si}-\text{O}-$)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、後述の一般式(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り、タイヤトレッド用ゴム組成物。

30

[2]

上記シランカップリング剤が後述の式(S1)の平均式で表されるポリシロキサンである、[1]に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

[3]

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、

40

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、[1]または[2]にタイヤトレッド用ゴム組成物。

[4]

[1]～[3]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】

【0010】

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」

50

とも言う)、および、粘度の経時変化の抑制に優れるタイヤトレッド用ゴム組成物、ならびに、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】

【0011】

【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】

【0012】

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値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。

【0013】

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、メルカプト基を有するシランカップリング剤とを含有する。

ここで、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質量部以上であり、上記シランカップリング剤の含有量は上記シリカの含有量に対して3～40質量%である。

また、上記特定共役ジエン系ゴムは、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($-Si-O-$)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、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。

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。

【0014】

本発明の組成物はメルカプト基を有するシランカップリング剤を含有する。メルカプト基を有するシランカップリング剤がゴムとシリカを繋ぐことによって、シリカの分散性が向上し、かつ再凝集を抑制することに繋がるものと考えられる。

また、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。

上述した効果が相乗的に作用することで、シリカによる効果(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、粘度の経時変化も良好に抑制できるものと考えられる。

【0015】

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。

【0016】

[1] 共役ジエン系ゴム

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を30質量%以上含む。

まず、特定共役ジエン系ゴムについて説明する。

【0017】

[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

(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

【0018】

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。

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 A^1 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・非実際的事情」が存在する。

【0019】

以下、各工程について説明する。

【0020】

[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。

【0021】

<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

10

20

30

40

50

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。

【0022】

＜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。

10

【0023】

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。

【0024】

＜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。

20

30

【0025】

＜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、10～40質量%となる量がより好ましい。

40

【0026】

＜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

50

ー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－トリス（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。ランタン系列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列金属と、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列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。

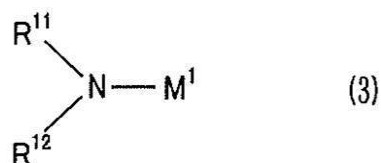
なお、有機アルカリ金属化合物は、予め、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、およびヘプタメチレンイミンなどの２級アミン化合物と反応させて、有機アルカリ金属アミド化合物として使用してもよい。これらの重合開始剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ

【００２７】

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。

【００２８】

【化１】



【００２９】

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。

【００３０】

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。

【００３１】

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。

【0032】

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。

【0033】

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。

10

【0034】

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。

20

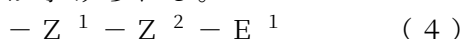
【0035】

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。

30



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。

【0036】

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。

40

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。

【0037】

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。

【0038】

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

50

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。

【００３９】

【化２】



10

【００４０】

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。

【００４１】

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。

20

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。

【００４２】

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。

30

【００４３】

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。

【００４４】

40

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ミリモルであり、０．１～１．２ミリモルが好ましく、０．５～１．０ミリモルがより好ましい。

【００４５】

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ミリモルであり、１．５～２０ミリモルが好ましく、２～１５ミリモルがより好ましい。

【００４６】

<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、０～１０

50

0℃が好ましく、30～90℃がより好ましい。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。

【0047】

<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、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、0.001～100モルが好ましく、0.01～10モルがより好ましい。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。

【0048】

<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、1～90質量%が好ましく、3～80質量%がより好ましく、5～70質量%が特に好ましい。

【0049】

<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。

【0050】

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、1.0～3.0が好ましく、1.0～2.5がより好ましい。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。

【0051】

<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、

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。

【0052】

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。

以下、このような態様について説明する。

10

【0053】

(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%を含むものがより好ましい。

【0054】

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て用いてもよい。

20

【0055】

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て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%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、6質量%以下が特に好ましい。

30

40

【0056】

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。

【0057】

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

50

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、1～80質量%となる量が好ましく、10～50質量%となる量がより好ましい。

【0058】

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。

【0059】

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、4～250ミリモルが好ましく、6～200ミリモルがより好ましい、10～70ミリモルの範囲が特に好ましい。

【0060】

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、-80～+150℃が好ましく、0～100℃がより好ましく、20～90℃の範囲が特に好ましい。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。

【0061】

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、0.01～30モルが好ましく、0.05～10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。

【0062】

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、5～90質量%が好ましく、5～80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。

【0063】

重合体ブロック（A）の重量平均分子量（Mw）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、500～15,000が好ましく、1000～12,000がより好ましく、1,500～10,000が特に好ましい。

【0064】

また、重合体ブロック（A）の重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）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、1.0～1.5が好ましく、1.0～1.3がより好ましい。重合体ブロック（A）の分子量分布の値（Mw/Mn）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。

【0065】

（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

10

20

30

40

50

ク（Ｂ）中、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５２～９５質量％および芳香族ビニル単量体単位５～４８質量％を含むものが好ましい。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。

【００６６】

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。

【００６７】

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％以下が好ましく、４０質量％以下がより好ましく、３５質量％以下がさらに好ましい。

【００６８】

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。

【００６９】

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。

【００７０】

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、０．１～５ミリモルが好ましく、０．１５～２ミリモルがより好ましく、０．２～１．５ミリモルの範囲が特に好ましい。

【００７１】

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。

【００７２】

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、－８０～＋１

10

20

30

40

50

50℃が好ましく、0～100℃がより好ましく、20～90℃の範囲が特に好ましい。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。

【0073】

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。

10

【0074】

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、0.01～100モルの範囲で調節するのが好ましく、0.1～30molの範囲で調節するのがより好ましい。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。

20

【0075】

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、1～90質量%が好ましく、3～80質量%がより好ましく、5～70質量%が特に好ましい。

30

【0076】

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)ー重合体ブロック(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)ー重合体ブロック(B)ー重合体ブロック(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モルが好ましく、15～70モルがより好ましく、20～35モルが特に好ましい。

40

【0077】

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、

50

(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 が好ましく、0.003 ~ 0.07 がより好ましく、0.005 ~ 0.05 が特に好ましい。

【0078】

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% 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% がより好ましい。

10

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。

【0079】

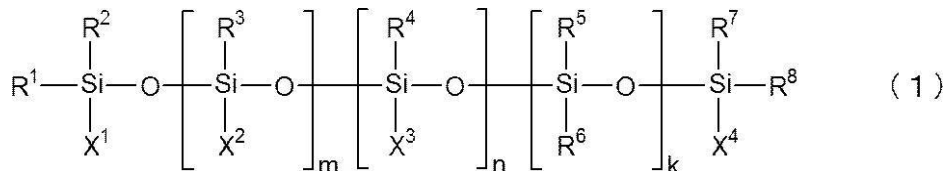
〔第2工程〕

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。

20

【0080】

【化3】



30

【0081】

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、それら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 のアルケ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。

40

【0082】

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。

【0083】

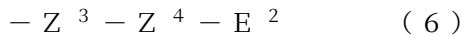
また、一般式 (1) で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^1 、 X^2 および X

50

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。

【0084】

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。



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。

【0085】

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、かつ、 E^2 がグリシジル基であるものが特に好ましい。

【0086】

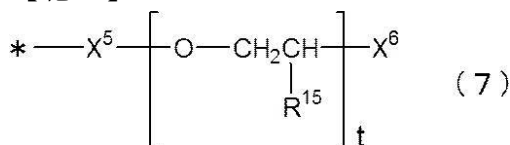
また、一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^1 および X^4 としては、上記の中でも、本発明の効果がより優れる理由から、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基、または、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。また、 X^2 としては、上記の中でも、本発明の効果がより優れる理由から、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基が好ましい。さらに、本発明の効果がより優れる理由から、 X^1 および X^4 が炭素数1～6のアルキル基であり、 X^2 がエポキシ基を含有する炭素数4～12の基であることがより好ましい。

【0087】

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^3 、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。

【0088】

【化4】



【0089】

一般式(7)中、 t は2～20の整数であり、 X^5 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、 R^{15} は水素原子またはメチル基であり、 X^6 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、 X^5 が炭素数3のアルキレン基であり、 R^{15} が水素原子であり、かつ、 X^6 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。

【0090】

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の整数であり、20～150の整数が好ましく、30～120の整数がより好ましい。 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。

【0091】

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

10

20

30

40

50

数であり、 $0 \sim 150$ の整数が好ましく、 $0 \sim 120$ の整数がより好ましく。 k は $0 \sim 200$ の整数であり、 $0 \sim 150$ の整数が好ましく、 $0 \sim 130$ の整数がより好ましい。 m 、 n および k の合計数は3以上であり、 $3 \sim 400$ が好ましく、 $20 \sim 300$ がより好ましく、 $30 \sim 250$ 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。

【0092】

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($-Si-O-$)の繰り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、 $1 \sim 2.5$ モルが好ましく、 $1.1 \sim 2$ モルがより好ましい。

【0093】

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。

【0094】

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、転がり性能および粘度の経時変化の抑制を実現できるものである。

【0095】

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、 $1 \sim 50$ 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 $0 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、反応時間も特に限定されないが、通常1分 $\sim$ 1時間である。

【0096】

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 $300 \sim 50,000 \text{ ppm}$ の単量体を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な

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。

【0097】

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。

10

【0098】

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、ランタン系金属原子）で表される基が形成されることが考えられる。

【0099】

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。

20

30

【0100】

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がとなる。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。

40

【0101】

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。

50

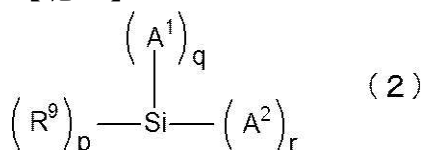
【0102】

〔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。

【0103】

【化5】



10

【0104】

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。

【0105】

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。

20

【0106】

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、転がり性能および粘度の経時変化の抑制を実現できるものである。

30

【0107】

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。

40

【0108】

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。

【0109】

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

50

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。

【0110】

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-ジメチルアミノプロピル基、3-ジエチルアミノプロピル基、3-ジプ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。

【0111】

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、 p は0～1の整数、 q は2～3の整数であり、 r は1～2の整数であるのが好ましく、 $p=0$ 、 $q=3$ 、 $r=1$ であるのがより好ましい。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。

【0112】

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

ー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A²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。

【0113】

また、一般式(2)中のA²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A²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A²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；

【0114】

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 A^2 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。

【0115】

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、０．１～５モルが好ましく、０．２～２モルがより好ましく、０．４～１．５モルが特に好ましい。

【0116】

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。

【0117】

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。

【0118】

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、５～１００質量部が好ましく、１０～６０質量部がより好ましく、２０～５０質量部が特に好ましい。

【0119】

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。

【０１２０】

〔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。

10

【０１２１】

〔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、１～９０質量％が好ましく、３～８０質量％がより好ましく、５～７０質量％が特に好ましい。

【０１２２】

〔カップリング率〕

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、１０質量％以上が好ましく、２０質量％以上がより好ましく、４０質量％以上が特に好ましく、また、８０質量％以下が好ましく、７５質量％以下がより好ましく、７０質量％以下が特に好ましい。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。

20

【０１２３】

〔分子量〕

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、１００，０００～３，０００，０００が好ましく、１５０，０００～２，０００，０００がより好ましく、２００，０００～１，５００，０００が特に好ましい。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、ゴム組成物の粘度の経時変化がより抑制され、さらには、本発明の効果がより優れるものとなる。

30

【０１２４】

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が好ましく、１．２～２．５がより好ましく、１．２～２．２が特に好ましい。

40

【０１２５】

〔粘度〕

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、２０～１００が好ましく、３０～９０がより好ましく、３５～８０が特に好ましい。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。

【０１２６】

〔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。

50

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、50～90質量%である。

【0127】

[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、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）、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、ブタジエンゴム（BR）であることが好ましい。

10

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%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。

【0128】

[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。

【0129】

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質量部以上が好ましく、50質量部以上がより好ましい。

20

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、250質量部以下が好ましく、200質量部以下がより好ましく、150質量部以下がさらに好ましい。

【0130】

[3] メルカプト基を有するシランカップリング剤

本発明の組成物に含有されるメルカプト基を有するシランカップリング剤（以下、「メルカプト系シランカップリング剤」とも言う。）は、メルカプト基（-SH）および加水分解性基を有するシラン化合物であれば特に制限されない。上記メルカプト基は、本発明の効果がより優れる理由から、保護化されていないメルカプト基であることが好ましい。

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、カルボキシル基、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、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。

【0131】

上記メルカプト系シランカップリング剤は、メルカプト基以外の有機官能基を有していてもよい。

40

そのような有機官能基としては特に制限されないが、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、アミノ基などが挙げられる。

【0132】

メルカプト系シランカップリング剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0133】

上記メルカプト系シランカップリング剤の具体例としては、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などが挙げられる。

【0134】

50

〔好適な態様〕

上記メルカプト系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、ポリエーテル鎖を有するメルカプト系シランカップリング剤、および／または、ポリシロキサン構造（ $-\text{Si}-\text{O}-$ ）を有するメルカプト系シランカップリング剤であることが好ましい。

ここで、ポリエーテル鎖とは、エーテル結合を2以上有する側鎖であり、その具体例としては、例えば、構造単位 $-\text{R}^{\text{a}}-\text{O}-\text{R}^{\text{b}}-$ を合計して2個以上有する側鎖が挙げられる。ここで、上記構造単位中、 R^{a} および R^{b} は、それぞれ独立して、直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニレン基、直鎖状もしくは分岐状のアルキニレン基、または、置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。なかでも、直鎖状のアルキレン基であることが好ましい。

10

【0135】

上記ポリエーテル鎖を有するメルカプト系シランカップリング剤の好適な態様としては、例えば、後述する式（A1）で表される化合物が挙げられる。

また、上記ポリシロキサン構造を有するメルカプト系シランカップリング剤の好適な態様としては、例えば、後述する式（A3）で表される繰り返し単位および後述する式（A4）で表される繰り返し単位を有する共重合物、及び、下記式（S1）の平均式で表されるポリシロキサンが挙げられる。

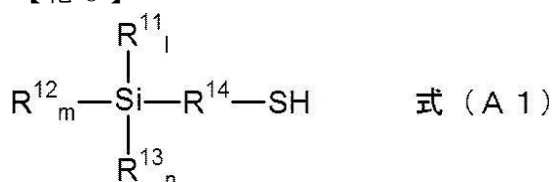
【0136】

〔式（A1）で表される化合物〕

20

【0137】

〔化6〕



【0138】

上記式（A1）中、 R^{11} は、炭素数1～8のアルコキシ基を表し、なかでも、炭素数1～3のアルコキシ基が好ましい。炭素数1～3のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。なお、1が2である場合の複数ある R^{11} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

30

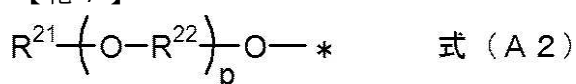
上記式（A1）中、 R^{12} は、炭素数4～30の直鎖状のポリエーテル基を表す。ポリエーテル基とは、エーテル結合を2以上有する基であり、その具体例としては、例えば、構造単位 $-\text{R}^{\text{a}}-\text{O}-\text{R}^{\text{b}}-$ を合計して2個以上有する基が挙げられる。ここで、 R^{a} および R^{b} は、それぞれ独立して、直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニレン基、直鎖状もしくは分岐状のアルキニレン基、または、置換もしくは無置換のアリーレン基を表す。なかでも、直鎖状のアルキレン基であることが好ましい。なお、mが2である場合の複数ある R^{12} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

40

炭素数4～30の直鎖状のポリエーテル基の好適な態様としては、例えば、下記式（A2）で表される基が挙げられる。

【0139】

〔化7〕



【0140】

上記式（A2）中、 R^{21} は、直鎖状のアルキル基、直鎖状のアルケニル基、または、直鎖状のアルキニル基を表し、なかでも直鎖状のアルキル基が好ましい。上記直鎖状のアルキル基としては、炭素数1～20の直鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数8～15の

50

直鎖状のアルキル基がより好ましい。炭素数 8～15 の直鎖状のアルキル基の具体例としては、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基などが挙げられ、なかでもトリデシル基が好ましい。

上記式 (A 2) 中、 R^{22} は、直鎖状のアルキレン基、直鎖状のアルケニレン基、または、直鎖状のアルキニレン基を表し、なかでも直鎖状のアルキレン基が好ましい。上記直鎖状のアルキレン基としては、炭素数 1～2 の直鎖状のアルキレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

上記式 (A 2) 中、 p は、1～10 の整数を表し、3～7 であることが好ましい。

上記式 (A 2) 中、 $*$ は、結合位置を示す。

【0141】

上記式 (A 1) 中、 R^{13} は、水素原子または炭素数 1～8 のアルキル基を表す。

上記式 (A 1) 中、 R^{14} は炭素数 1～30 のアルキレン基を表し、なかでも炭素数 1～12 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1～5 のアルキレン基がより好ましい。炭素数 1～5 のアルキレン基の具体例としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基などが挙げられる。

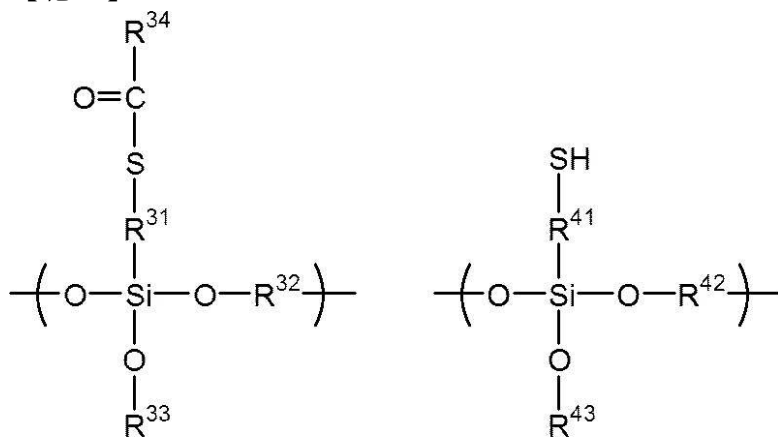
上記式 (A 1) 中、 l は 1～2 の整数を表し、1 であることが好ましい。上記式 (A 1) 中、 m は 1～2 の整数を表し、2 であることが好ましい。 n は 0～1 の整数を表し、0 であることが好ましい。 l 、 m および n は $l+m+n=3$ の関係式を満たす。

【0142】

〔式 (A 3) で表される繰り返し単位および式 (A 4) で表される繰り返し単位を有する共重合物〕

【0143】

【化 8】



式(A3)

式(A4)

【0144】

上記式 (A 3) および (A 4) 中、 R^{31} および R^{41} は、それぞれ独立に、炭素数 1～5 のアルキレン基を表し、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基などが挙げられる。なかでも、プロピレン基が好ましい。複数ある R^{31} および R^{41} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

上記式 (A 3) および (A 4) 中、 R^{32} および R^{42} は、それぞれ独立に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 1～30 のアルキレン基、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 2～30 のアルケニレン基、または、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 2～30 のアルキニレン基を表し、なかでも、炭素数 3～20 のものが好ましい。 R^{32} が末端である場合、 R^{32} は、水素原子、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 1～30 のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 2～30 のアルケニル基、または、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 2～30 のアルキニル基を表し、なかでも、炭素数 3～20 のものが好ましい。 R^{42} が末端である場合、 R^{42} の定義、具体例および好適な態様は、上記 R^{32} と同じである。複数ある R

^{3 2} および $R^{4 2}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

上記式 (A 3) および (A 4) 中、 $R^{3 3}$ および $R^{4 3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 1～30 のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 2～30 のアルケニル基、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 2～30 のアルキニル基、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 1～30 のアルキル基であって末端に水酸基もしくはカルボキシル基を有するもの、または、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 2～30 のアルケニル基であって末端に水酸基もしくはカルボキシル基を有するものを表す。 $R^{4 3}$ は、末端に水酸基を有する基であることが好ましい。 $R^{3 2}$ および $R^{3 3}$ は、 $R^{3 2}$ と $R^{3 3}$ とで環を形成していてもよい。 $R^{4 2}$ および $R^{4 3}$ は、 $R^{4 2}$ と $R^{4 3}$ とで環を形成していてもよい。複数ある $R^{3 3}$ および $R^{4 3}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

10

$R^{3 4}$ は、炭素数 1～13 のアルキル基を表し、なかでも、炭素数 3～10 のアルキル基が好ましい。炭素数 3～10 のアルキル基の具体例としては、たとえばヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられる。複数ある $R^{3 4}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

【0145】

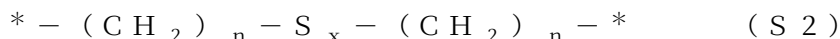
〔式 (S 1) の平均式で表されるポリシロキサン〕

$$(A)_a (B)_b (C)_c (D)_d (R^1)_e \text{SiO} (4 - 2a - b - c - d - e) / 2 \quad (S 1)$$

【0146】

20

上記式 (S 1) 中、A はスルフィド基を含有する 2 価の有機基を表す。なかでも、下記式 (S 2) で表される基であることが好ましい。



上記式 (S 2) 中、n は 1～10 の整数を表し、なかでも、2～4 の整数であることが好ましい。

上記式 (S 2) 中、x は 1～6 の整数を表し、なかでも、2～4 の整数であることが好ましい。

上記式 (S 2) 中、* は、結合位置を示す。

上記式 (S 2) で表される基の具体例としては、例えば、 $* - CH_2 - S_2 - CH_2 - *$ 、 $* - C_2H_4 - S_2 - C_2H_4 - *$ 、 $* - C_3H_6 - S_2 - C_3H_6 - *$ 、 $* - C_4H_8 - S_2 - C_4H_8 - *$ 、 $* - CH_2 - S_4 - CH_2 - *$ 、 $* - C_2H_4 - S_4 - C_2H_4 - *$ 、 $* - C_3H_6 - S_4 - C_3H_6 - *$ 、 $* - C_4H_8 - S_4 - C_4H_8 - *$ などが挙げられる。

30

【0147】

上記式 (S 1) 中、B は炭素数 5～20 の 1 価の炭化水素基を表し、その具体例としては、例えば、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などが挙げられる。B は炭素数 5～10 の 1 価の炭化水素基であることが好ましい。

【0148】

上記式 (S 1) 中、C は加水分解性基を表し、その具体例としては、例えば、アルコキシ基、フェノキシ基、カルボキシル基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。なかでも、下記式 (S 3) で表される基であることが好ましい。

40



上記式 (S 3) 中、 R^2 は炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリアル基、炭素数 6～10 のアラルキル基 (アリアルアルキル基) または炭素数 2～10 のアルケニル基を表し、なかでも、炭素数 1～5 のアルキル基であることが好ましい。上記炭素数 1～20 のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、オクタデシル基などが挙げられる。上記炭素数 6～10 のアリアル基の具体例としては、例えば、フェニル基、トリル基などが挙げられる。上記炭素数 6～10 のアラルキル基の具体例としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられる。上記炭素数 2～10 のアルケニル基の具体例としては

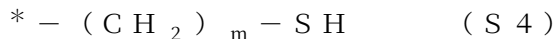
50

、例えば、ビニル基、プロペニル基、ペンテニル基などが挙げられる。

上記式 (S 3) 中、* は、結合位置を示す。

【0149】

上記式 (S 1) 中、D はメルカプト基を含有する有機基を表す。なかでも、下記式 (S 4) で表される基であることが好ましい。



上記式 (S 4) 中、m は 1 ~ 10 の整数を表し、なかでも、1 ~ 5 の整数であることが好ましい。

上記式 (S 4) 中、* は、結合位置を示す。

上記式 (S 4) で表される基の具体例としては、* - CH₂SH、* - C₂H₄SH、* - C₃H₆SH、* - C₄H₈SH、* - C₅H₁₀SH、* - C₆H₁₂SH、* - C₇H₁₄SH、* - C₈H₁₆SH、* - C₉H₁₈SH、* - C₁₀H₂₀SH が挙げられる。

【0150】

上記式 (S 1) 中、R¹ は炭素数 1 ~ 4 の 1 価の炭化水素基を表す。

【0151】

上記式 (S 1) 中、a ~ e は、0 ≤ a < 1、0 < b < 1、0 < c < 3、0 < d < 1、0 ≤ e < 2、0 < 2a + b + c + d + e < 4 の関係式を満たす。

【0152】

上記式 (S 1) の平均式で表されるポリシロキサンは、本発明の効果がより優れる理由から、上記式 (S 1) 中、A が上記式 (S 2) で表される基であり、上記式 (S 1) 中の C が上記式 (S 3) で表される基であり、上記式 (S 1) 中の D が上記式 (S 4) で表される基であるポリシロキサンであることが好ましい。

【0153】

上記式 (S 1) 中、a は、本発明の効果がより優れる理由から、0 < a < 1 であることが好ましく、0 < a ≤ 0.50 であることがより好ましい。

上記式 (S 1) 中、b は、本発明の効果がより優れる理由から、0 < b であることが好ましく、0.10 ≤ b ≤ 0.89 であることがより好ましい。

上記式 (S 1) 中、c は、本発明の効果がより優れる理由から、1.2 ≤ c ≤ 2.0 であることが好ましい。

上記式 (S 1) 中、d は、本発明の効果がより優れる理由から、0.1 ≤ d ≤ 0.8 であることが好ましい。

【0154】

上記ポリシロキサンの重量平均分子量は、本発明の効果がより優れる理由から、500 ~ 2300 であるのが好ましく、600 ~ 1500 であるのがより好ましい。本願における上記ポリシロキサンの分子量は、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算で求めたものである。

上記ポリシロキサンの酢酸／ヨウ化カリウム／ヨウ素酸カリウム添加ーチオ硫酸ナトリウム溶液滴定法によるメルカプト当量は、加硫反応性に優れるという観点から、550 ~ 700 g/mol であるのが好ましく、600 ~ 650 g/mol であるのがより好ましい。

【0155】

上記ポリシロキサンは、本発明の効果がより優れる理由から、シロキサン単位 (-Si-O-) を 2 ~ 50 個有するものであることが好ましい。

【0156】

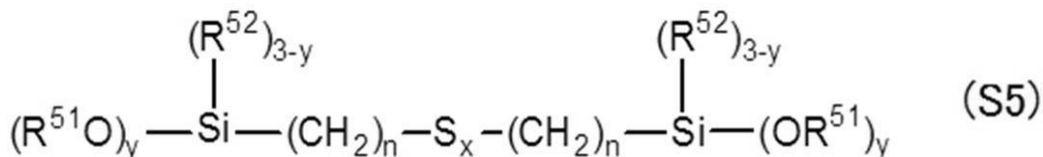
上記ポリシロキサンを製造する方法は特に限定されないが、第 1 の好適な態様としては、下記式 (S 5) で表される有機ケイ素化合物と、下記式 (S 6) で表される有機ケイ素化合物とを加水分解縮合する方法が挙げられる。また、第 2 の好適な態様としては、下記式 (S 5) で表される有機ケイ素化合物と、下記式 (S 6) で表される有機ケイ素化合物と、下記式 (S 7) で表される有機ケイ素化合物とを加水分解縮合する方法が挙げられる。

。また、第 3 の好適な態様としては、下記式 (S 5) で表される有機ケイ素化合物と、下記式 (S 6) で表される有機ケイ素化合物と、下記式 (S 7) で表される有機ケイ素化合物と、下記式 (S 8) で表される有機ケイ素化合物とを加水分解縮合する方法が挙げられる。

なかでも、本発明の効果がより優れる理由から、上記第 2 の好適な態様であることが好ましい。

【0157】

【化 9】



10

【0158】

上記式 (S 5) 中、 R^{51} は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基または炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基を表し、なかでも、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であることが好ましい。上記炭素数 1 ~ 20 のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、オクタデシル基などが挙げられる。上記炭素数 6 ~ 10 のアリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられる。炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基の具体例としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、ペンテニル基などが挙げられる。

20

上記式 (S 5) 中、 R^{52} は炭素数 1 ~ 20 (好ましくは、1 ~ 10) のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 (好ましくは、6 ~ 10) のアリール基を表す。上記炭素数 1 ~ 20 のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などが挙げられる。上記炭素数 6 ~ 20 のアリール基の具体例は上記 R^{51} と同じである。

上記式 (S 5) 中、 n の定義および好適な態様は、上記式 (S 2) 中の n と同じである。

上記式 (S 5) 中、 x の定義および好適な態様は、上記式 (S 2) 中の x と同じである。

30

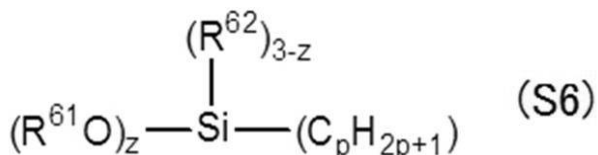
上記式 (S 5) 中、 y は 1 ~ 3 の整数を表す。

【0159】

上記式 (S 5) で表される有機ケイ素化合物の具体例としては、例えば、ビス (トリメトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス (トリメトキシシリルプロピル) ジスルフィド、ビス (トリエトキシシリルプロピル) ジスルフィドなどが挙げられる。

【0160】

【化 10】



40

【0161】

上記式 (S 6) 中、 R^{61} の定義、具体例および好適な態様は、上記 R^{51} と同じである。

上記式 (S 6) 中、 R^{62} の定義、具体例および好適な態様は、上記 R^{52} と同じである。

上記式 (S 6) 中、 z の定義は、上記 y と同じである。

上記式 (S 6) 中、 p は 5 ~ 10 の整数を表す。

50

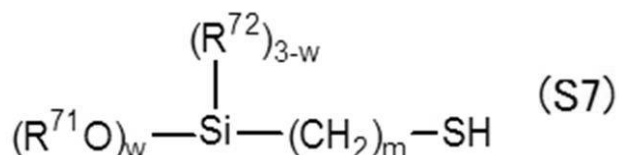
【0162】

上記式（S6）で表される有機ケイ素化合物の具体例としては、例えば、ペンチルトリメトキシシラン、ペンチルメチルジメトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ペンチルメチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルメチルジメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルメチルジエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルメチルジメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルメチルジエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルメチルジメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、デシルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

【0163】

【化11】

10



【0164】

上記式（S7）中、 R^{71} の定義、具体例および好適な態様は、上記 R^{51} と同じである。

上記式（S7）中、 R^{72} の定義、具体例および好適な態様は、上記 R^{52} と同じである。

20

上記式（S7）中、 m の定義および好適な態様は、上記式（S4）中の m と同じである。

上記式（S7）中、 w の定義は、上記 y と同じである。

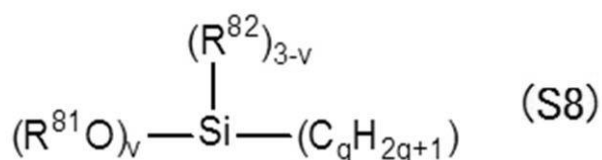
【0165】

上記式（S7）で表される有機ケイ素化合物の具体例としては、例えば、 α -メルカプトメチルトリメトキシシラン、 α -メルカプトメチルメチルジメトキシシラン、 α -メルカプトメチルトリエトキシシラン、 α -メルカプトメチルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

30

【0166】

【化12】



【0167】

上記式（S8）中、 R^{81} の定義、具体例および好適な態様は、上記 R^{51} と同じである。

40

上記式（S8）中、 R^{82} の定義、具体例および好適な態様は、上記 R^{52} と同じである。

上記式（S8）中、 v の定義は、上記 y と同じである。

上記式（S8）中、 q は1～4の整数を表す。

【0168】

上記式（S8）で表される有機ケイ素化合物の具体例としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルメチルジメトキシシラン、プロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

【0169】

50

上記ポリシロキサンを製造する際には必要に応じて溶媒を用いてもよい。溶媒としては特に限定されないが、具体的にはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール系溶媒などが挙げられる。

また、上記ポリシロキサンを製造する際には必要に応じて触媒を用いてもよい。触媒としては特に限定されないが、具体的には塩酸、酢酸などの酸性触媒、アンモニウムフルオリドなどのルイス酸触媒、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カルシウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどのアミン化合物などが挙げられる。

【0170】

上記ポリシロキサンを製造する際に使用される有機ケイ素化合物として、メルカプト基を有するシランカップリング剤〔例えば、式(S7)で表される有機ケイ素化合物〕及びスルフィド基又はメルカプト基を有するシランカップリング剤以外のシランカップリング剤〔例えば、式(S6)や式(S8)で表される有機ケイ素化合物〕を併用する際、メルカプト基を有するシランカップリング剤とスルフィド基又はメルカプト基を有するシランカップリング剤以外のシランカップリング剤との混合比(モル比)(メルカプト基を有するシランカップリング剤/スルフィド基又はメルカプト基を有するシランカップリング剤以外の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、1.1/8.9~6.7/3.3であるのが好ましく、1.4/8.6~5.0/5.0であるのがより好ましい。

【0171】

上記ポリシロキサンを製造する際に使用される有機ケイ素化合物として、メルカプト基を有するシランカップリング剤〔例えば、式(S7)で表される有機ケイ素化合物〕及びスルフィド基を有するシランカップリング剤〔例えば、式(S5)で表される有機ケイ素化合物〕を併用する際、メルカプト基を有するシランカップリング剤とスルフィド基を有するシランカップリング剤との混合比(モル比)(メルカプト基を有するシランカップリング剤/スルフィド基を有する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、2.0/8.0~8.9/1.1であるのが好ましく、2.5/7.5~8.0/2.0であるのがより好ましい。

【0172】

上記ポリシロキサンを製造する際に使用される有機ケイ素化合物として、メルカプト基を有するシランカップリング剤〔例えば、式(S7)で表される有機ケイ素化合物〕、スルフィド基を有するシランカップリング剤〔例えば、式(S5)および/またはで表される有機ケイ素化合物〕、及びスルフィド基又はメルカプト基を有するシランカップリング剤以外のシランカップリング剤〔例えば、式(S6)や式(S8)で表される有機ケイ素化合物〕を併用する際、メルカプト基を有するシランカップリング剤の量は、前3者の合計量(モル)中の10.0~73.0%であるのが好ましい。スルフィド基を有するシランカップリング剤の量は、前3者の合計量中の5.0~67.0%であるのが好ましい。スルフィド基又はメルカプト基を有するシランカップリング剤以外のシランカップリング剤の量は、前3者の合計量中の16.0~85.0%であるのが好ましい。

【0173】

本発明の組成物において、メルカプト系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、3~40質量%であり、本発明の効果がより発揮される理由から、5~30質量%が好ましい。

【0174】

本発明の組成物において、メルカプト系シランカップリング剤の含有量は、本発明の効

10

20

30

40

50

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、1～50質量部が好ましく、2～45質量部がより好ましく、4～40質量部がさらに好ましい。

【0175】

なお、メルカプト系シランカップリング剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0176】

[4] 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。

【0177】

[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、SAF-HS、SAF、ISAF-HS、ISAF、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF-HS、HAF、HAF-LS、FEF、GPF、SRF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（ $N_2 SA$ ）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、 $50 \sim 200 m^2/g$ が好ましく、 $70 \sim 150 m^2/g$ がより好ましい。

ここで、窒素吸着比表面積（ $N_2 SA$ ）は、カーボンブラック表面への窒素吸着量をJIS K 6217-2：2001「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。

【0178】

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質量部が好ましく、2～10質量部がより好ましい。

【0179】

[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 $100 \sim 160^\circ C$ ）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。

【0180】

[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。

【0181】

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。

10

20

30

40

50

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。

【0182】

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その他、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】

【0183】

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。

【0184】

〔特定共役ジエン系ゴム及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 1～4 及び比較共役ジエン系ゴムの製造した。

ここで、特定共役ジエン系ゴム 1～4 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 P I ブロックを有する。

一方、比較共役ジエン系ゴムは上述した第 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。

【0185】

＜特定共役ジエン系ゴム 1＞

窒素置換された 800 ml アンプル瓶に、シクロヘキサン 74.3 g、およびテトラメチルエチレンジアミン 0.48 mmol を添加し、さらに、*n*-ブチルリチウム 4.76 mmol（*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、イソプレン 17.3 g、及びスチレン 1.3 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）の重量平均分子量（*M_w*）は 6,500、分子量分布（*M_w*/*M_n*）は 1.12、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%、およびビニル結合含有量は 7.5 質量%であった。

【0186】

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）添加し、30 分間反応させた。次いで、3-（2-アミノエチルア

10

20

30

40

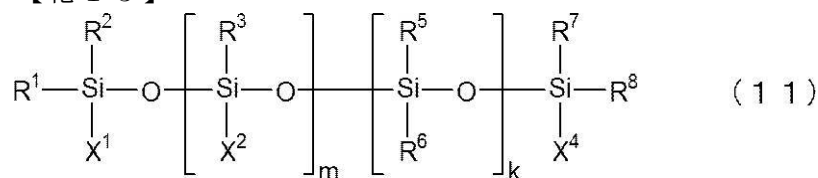
50

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。

10

【0187】

【化13】



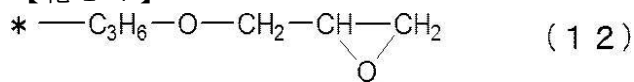
【0188】

上記式 (11) 中、 X^1 、 X^4 、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ および $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ 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、 X^2 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)。

20

【0189】

【化14】



【0190】

< 特定共役ジエン系ゴム 2 >

窒素置換された 100 ml アンプル瓶に、シクロヘキサン 50.0 g、およびテトラメチルエチレンジアミン 0.66 mmol を添加し、さらに、*n*-ブチルリチウム 6.6 mmol を添加した。次いで、イソプレン 11.61 g、およびスチレン 0.87 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 3,500、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。

30

【0191】

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 4000 g、テトラメチルエチレンジアミン 11.1 mmol、1,3-ブタジエン 393.0 g、およびスチレン 207.0 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、40℃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 337.0 g、およびスチレン 63.0 g を 40 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 60℃であった。連続添加終了後、さらに 20 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、2.13 g (ポリオルガノシロキサン中のシロキサン構造 ($-\text{Si}-\text{O}-$) 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 6.6 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

40

50

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 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 488,000、カップリング率は 60.2%、スチレン単量体単位含有量は 26.6 質量%、ビニル結合含有量は 60.4 質量%であった。

【0192】

<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 800 g、1,3-ブタジエン 120 g を仕込んだ後、n-ブチルリチウム 1.00 mmol 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 0.32 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 1.00 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 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。

【0193】

<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 800 g、テトラメチルエチレンジアミン 1.42 mmol、1,3-ブタジエン 87.6 g、およびスチレン 32.4 g を仕込んだ後、n-ブチルリチウム 0.79 mmol を加え、60℃で重合を開始した。60 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、0.26 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 0.79 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 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 467,000、カップリング率は 54.4%、スチレン単量体単位含有量は 26.9 質量%、ビニル結合含有量は 58.5 質量%であった。

【0194】

<比較共役ジエン系ゴム>

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℃のアンブル瓶内で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%、イソプレン単位含有量は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(1)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とする。

比較共役ジエン系ゴムの重量平均分子量、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_{L1+4}, 100℃)は58であった。

【0195】

〔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及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及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。

【0196】

〔評価〕

得られたタイヤトレッド用ゴム組成物について下記のとおり評価を行った。

【0197】

＜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(15cm×15cm×0.2cm)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。

【0198】

＜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20Hz、温度0℃の条件でtanδ(0℃)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、105以上であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0199】

＜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 $\tan \delta$ （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。

【0200】

＜粘度の経時変化＞

得られたタイヤトレッド用ゴム組成物（調製直後）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。また、調製直後のタイヤトレッド用ゴム組成物を30℃、湿度80%の条件下で3日間保管後、再度上記条件にてムーニー粘度を測定した。調製直後の粘度から3日保管後の粘度への変化率を求めた。

結果を表1に示す。結果は比較例1の変化率を100とする指数で表した。数値が小さいほど粘度変化が小さく、経時変化が小さいことを示す。実用上、98以下であることが好ましい。

【0201】

【表1】

表1	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
特定共役ジエン系ゴム1		70	70				70
特定共役ジエン系ゴム2				70	70		
特定共役ジエン系ゴム3					30		
特定共役ジエン系ゴム4						70	
比較共役ジエン系ゴム	70						
BR1220	30	30	30	30		30	30
9100GR	80	80	80	80	80	80	80
N339	5	5	5	5	5	5	5
シランカップリング剤1	6.4		6.4	6.4	6.4	6.4	
シランカップリング剤2							6.4
比較シランカップリング剤		6.4					
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
プロセスオイル	5	5	5	5	5	5	5
硫黄	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
加硫促進剤(DPG)	2	2	2	2	2	2	2
ウェット性能	100	97	110	107	110	105	112
転がり性能	100	105	90	86	82	90	88
粘度の経時変化	100	100	95	94	92	98	90

【0202】

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：上述のとおり製造した特定共役ジエン系ゴム1
- ・特定共役ジエン系ゴム2：上述のとおり製造した特定共役ジエン系ゴム2
- ・特定共役ジエン系ゴム3：上述のとおり製造した特定共役ジエン系ゴム3
- ・特定共役ジエン系ゴム4：上述のとおり製造した特定共役ジエン系ゴム4
- ・比較共役ジエン系ゴム：上述のとおり製造した比較共役ジエン系ゴム
- ・BR1220：Nipol BR1220（ブタジエンゴム、ガラス転移温度：-10

6℃、日本ゼオン社製)

・9100GR:ULTRASIL 9100GR (シリカ、CTAB吸着比表面積: 200m²/g、Evonik社製)

・N339:ショウブラックN339 (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1:VP Si363 (シランカップリング剤、エボニックデグッサ社製) (上述した式(A1)で表される化合物。ここで、R¹¹: -OC₂H₅、R¹²: -O(C₂H₄O)₅-C₁₃H₂₇、R¹⁴: -(CH₂)₃-, l=1、m=2、n=0。)

・シランカップリング剤2: 下記のとおり合成されたポリシロキサン (上述した式(S1)の平均式で表されるポリシロキサン)

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた2Lセパラブルフラスコにビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド (信越化学工業製 KBE-846) 107.8g (0.2mol)、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン (信越化学工業製 KBE-803) 95.4g (0.4mol)、オクチルトリエトキシシラン (信越化学工業製 KBE-3083) 442.4g (1.6mol)、エタノール162.0gを納めた後、室温にて0.5N塩酸32.4g (1.8mol)とエタノール75.6gの混合溶液を滴下した。その後、80℃にて2時間攪拌した。その後、濾過、5% KOH/EtOH溶液14.6gを滴下し80℃で2時間攪拌した。その後、減圧濃縮、濾過することで褐色透明液体のポリシロキサン425.4gを得た。GPCにより測定した結果、平均分子量は860であり、下記平均組成式で示される。

$(-C_3H_6-S_4-C_3H_6-)_0.083 (-C_8H_{17})_0.667 (-OC_2H_5)_1.50 (-C_3H_6SH)_0.167 SiO_{0.75}$

・比較シランカップリング剤: Si69 (ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、エボニックデグッサ社製)

・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6C (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)

・硫黄: 金華印油入微粉硫黄 (硫黄の含有量95.24質量%、鶴見化学工業社製)

・加硫促進剤(CZ): 大内新興化学工業社製ノクセラーCZ-G

・加硫促進剤(DPG): 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)

【0203】

表1から分かるように、特定共役ジエン系ゴムおよびメルカプト基を有するシランカップリング剤を含有する実施例1~5は、優れたウェット性能、転がり性能及び粘度の経時変化の抑制を示した。なかでも、特定共役ジエン系ゴムがPIブロックを含む実施例1~3および5は、より優れたウェット性能、転がり性能及び粘度の経時変化の抑制を示した。

また、実施例1と2の対比から、特定共役ジエン系ゴムのビニル結合含有量が40質量%以上である実施例2は、より優れた転がり性能および粘度の経時変化の抑制を示した。

また、実施例2と3の対比から、特定共役ジエン系ゴムとして、さらに、第1工程で1,3-ブタジエンを重合した特定共役ジエン系ゴム3を含有する実施例3は、より優れたウェット性能、転がり性能及び粘度の経時変化の抑制を示した。

また、実施例1と5との対比から、メルカプト基を有するシランカップリング剤として上述した式(S1)の平均式で表されるポリシロキサンを含有する実施例5は、より優れたウェット性能、転がり性能および粘度の経時変化の抑制を示した。

【0204】

一方、特定共役ジエン系ゴムを含有しない比較例1、および、メルカプト基を有するシランカップリング剤を含有しない比較例2は、ウェット性能、転がり性能及び粘度の経時変化の抑制の少なくとも1つが不十分であった。

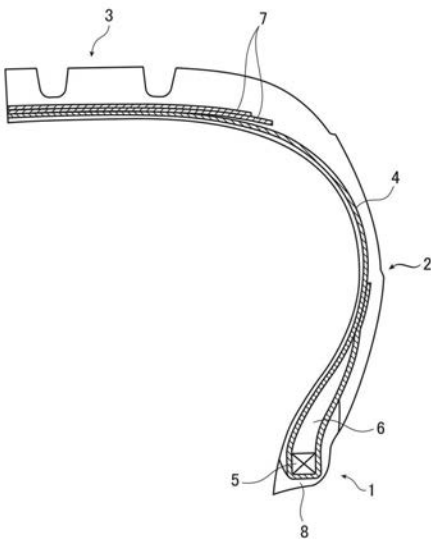
【符号の説明】

【0205】

- 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

【図1】



【手続補正書】

【提出日】令和1年9月30日(2019.9.30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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、

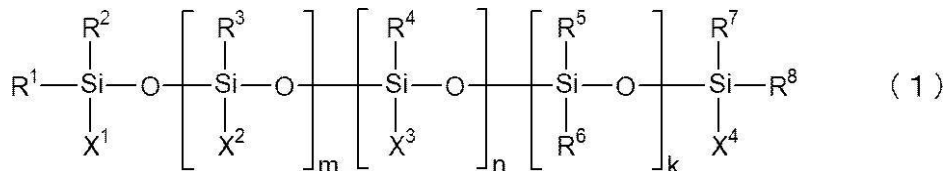
メルカプト基を有するシランカップリング剤とを含有し、

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、3～40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り、タイヤトレッド用ゴム組成物。

【化1】



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。

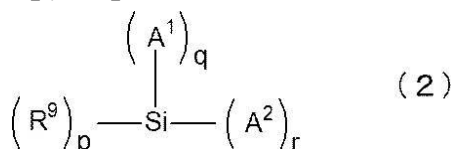
一般式(1)中、 X^1 および X^4 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～5のアルコキシ基、および、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基からなる群より選ばれるいずれかの基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。

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、そ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^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。

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。

一般式(2)中、 A^2 は、窒素原子を含有する基である(ただし、酸素原子を含有する基を除く)。

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。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 8 F 236/04	(2006.01)	C 0 8 F 236/04		
B 6 0 C 1/00	(2006.01)	B 6 0 C 1/00	A	
C 0 8 F 2/14	(2006.01)	C 0 8 F 2/14		

(72)発明者 佐藤 正樹
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 飮矢 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

(72)発明者 芦浦 誠
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

F ターム (参考) 3D131 AA02 BA05 BA18 BC02 BC19

4J002 AC111 BP011 DJ016 EX087 FD010 FD016 FD317 GN01

4J011 AA05 BA04 HA03 HB13 HB14

4J026 HA06 HA15 HA16 HA20 HA26 HA32 HA39 HA42 HB05 HB15

HB16 HB19 HB26 HB32 HB39 HB47 HB48 HB50 HC19 HC26

HC32 HC39 HC45 HC50 HE01 HE02

4J100 AB02Q AS02P AS03P BA75H BA81H CA05 CA16 CA31 DA01 DA04

DA25 FA03 FA19 FA35 HA35 HC77 HC78 HD08 HE14 JA29