

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/147109 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 236/14 (2006.01) *C08L 47/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059427
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 22 日(22.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-079327 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤井 まな(FUJII, Mana); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸 5 番 1 号住友化学株式会社内 Chiba (JP). 藤井 徹(FUJII, Toru); 上海市徐▲ほうい▼区虹橋路 3 号港▲ほうい▼中心 2 座 4 6 楼 7 号住友化学(亜洲)有限公司内 Shanghai (CN).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CONJUGATED DIENE POLYMER, POLYMER COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING CONJUGATED DIENE POLYMER

(54) 発明の名称: 共役ジエン系重合体、重合体組成物、及び、共役ジエン系重合体の製造方法

(57) Abstract: A conjugated diene polymer useful for preparation of a polymer composition having excellent fuel efficiency characteristics, a polymer composition containing the conjugated diene polymer and a reinforcing material, and a method for producing the conjugated diene polymer are provided. This invention relates to a conjugated diene polymer having a monomer unit derived from a conjugated diene, a monomer unit derived from a silicon-containing vinyl monomer comprising a substituted amino group bonded to a silicon atom, and a monomer unit derived from a silicon-containing vinyl monomer comprising a substituted amino group bonded to a silicon atom via a hydrocarbylene group.

(57) 要約: 本発明は、省燃費性に優れる重合体組成物の調製に有用な共役ジエン系重合体、該共役ジエン系重合体と補強材とを含有する重合体組成物、及び、該共役ジエン系重合体の製造方法を提供する。本発明は、共役ジエンに由来する単量体単位と、置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位と、置換アミノ基がヒドロカルビレン基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位とを有する共役ジエン系重合体に関する。



WO 2013/147109 A1

明細書

共役ジエン系重合体、重合体組成物、及び、共役ジエン系重合体の製造方法
[技術分野]

[0001]

- 5 本発明は、共役ジエン系重合体、重合体組成物、及び、共役ジエン系重合体の製造方法に関するものである。

[背景技術]

[0002]

- 10 自動車タイヤ用の重合体組成物としては、ポリブタジエンやブタジエンスチレン共重合体等の共役ジエン系重合体と、補強材とを含有する重合体組成物が用いられている。

近年、環境問題への関心の高まりから、自動車に対して省燃費化の要求が強くなっており、自動車用タイヤに用いる重合体組成物に対しても、省燃費性に優れることが求められている。

- 15 [0003]

- 例えば、特開2010-77386号公報には、アルキルリチウムを重合開始剤としてブタジエンとスチレンとビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシランとをリビングアニオン重合して得られた共役ジエン系重合体、及び、該重合体と補強材とを含有する重合体組成物が記載されている。特開2011-208012
20 号公報には、アルキルリチウムを重合開始剤としてブタジエンとスチレンとジメチルー1-ピペリジニルメチルビニルシランとをリビングアニオン重合して得られた共役ジエン系重合体、及び、該重合体と補強材とを含有する重合体組成物が記載されている。

[発明の開示]

- 25 [0004]

しかしながら、上記従来の共役ジエン系重合体を用いた重合体組成物は、省燃費性において必ずしも十分に満足 of いくものではなかった。

[0005]

- 30 かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、省燃費性に優れる重合体組成物の調製に有用な共役ジエン系重合体、該共役ジエン系重合体と補強材と

を含有する重合体組成物、及び、該共役ジエン系重合体の製造方法を提供することにある。

[0006]

5 本発明の第1は、共役ジエンに由来する単量体単位と、置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位と、置換アミノ基がヒドロカルビレン基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位とを有する共役ジエン系重合体に係るものである。

[0007]

10 本発明の第2は、上記の共役ジエン系重合体と補強材とを含有し、補強材の含有量が、共役ジエン系重合体100重量部に対して、10重量部以上150重量部以下である重合体組成物に係るものである。

[0008]

15 本発明の第3は、炭化水素溶媒中で、アルカリ金属触媒により、共役ジエンと、置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体と、置換アミノ基がヒドロカルビレン基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体とを含む単量体成分を重合させる共役ジエン系重合体の製造方法である。

[発明を実施するための形態]

20 [0009]

本明細書では、ヒドロカルビル基は炭化水素から1個の水素原子を除いた1価の基を表す。ヒドロカルビレン基は、炭化水素から2個の水素原子を除いた2価の基を表す。ヒドロカルビルオキシ基は、ヒドロキシ基の水素原子がヒドロカルビル基で置き換えられた構造を有する1価の基を表す。置換基を有するアミノ基
25 (以下、置換アミノ基と記すこともある。)は、アミノ基の少なくとも1個の水素原子が、水素原子以外の1価の原子又は1価基に置き換えられた構造を有する基、又はアミノ基の2個の水素原子が2価基で置き換えられた構造を有する基を表す。置換基を有するヒドロカルビル基(以下、置換ヒドロカルビル基と記すこともある。)は、ヒドロカルビル基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置き
30 換えられた構造を有する1価の基を表す。ヘテロ原子として酸素原子を有する置

換ヒドロカルビレン基とは、ヒドロカルビレン基の水素原子が除かれている炭素原子以外の少なくとも1つの炭素原子及び／又は水素原子が、酸素原子を有する基で置き換えられた構造を有する2価の基を表す。

[0010]

5 [共役ジエン系重合体]

本発明の共役ジエン系重合体は、共役ジエンに由来する単量体単位と、置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位と、置換アミノ基がヒドロカルビレン基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位とを有する共役ジエン系重合体である。

[0011]

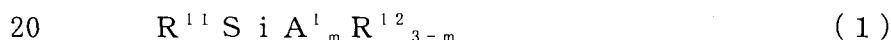
<共役ジエン>

共役ジエンとしては、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、1,3-ヘキサジエンを挙げることができ、好ましくは1,3-ブタジエン又はイソプレンである。

[0012]

<置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体>

置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体としては、下記式(1)で表される化合物を挙げることができる。



(式中、 R^{11} は重合性炭素-炭素二重結合を有するヒドロカルビル基を表し、 A^1 は置換アミノ基を表し、 A^1 が複数ある場合は、複数ある A^1 はそれぞれ同じであっても異なってもよく、 R^{12} はヒドロカルビル基を表し、 R^{12} が複数ある場合は、複数ある R^{12} はそれぞれ同じであっても異なってもよく、 m は1~3の整数を表す。)

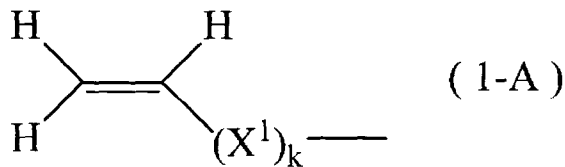
[0013]

式(1)において、 m は1~3の整数であり、好ましくは、1又は2であり、さらに好ましくは2である。

[0014]

30 式(1)において、 R^{11} の重合性炭素-炭素二重結合を有するヒドロカルビル

基としては、下式（1-A）で表される基をあげることができる。



（式中、kは0又は1であり、X¹はヒドロカルビレン基を表す。）

[0015]

- 5 式（1-A）において、X¹のヒドロカルビレン基としては、アリーレン基、アルケンジイル基をあげることができる。アリーレン基としては、フェニレン基をあげることができる。アルケンジイル基としてはビニレン基及びビニリデン基をあげることができる。

[0016]

- 10 式（1-A）で表される基のうち、好ましい基としては、kが0であるビニル基、kが1でありX¹がフェニレン基である4-ビニルフェニル基、kが1でありX¹がビニリデン基である1-メチレン-2-プロペニル基があげられる。

[0017]

式（1-A）で表される基として、さらに好ましくはビニル基である。

- 15 [0018]

式（1）において、A¹の置換アミノ基としては、下記式（1-B）で表される置換アミノ基をあげることができる。



- 20 （式中、X²及びX³は、それぞれ、ヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、X²はX³に結合しており、X²がX³に結合した基が酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基を表す。）

[0019]

- 25 式（1-B）において、X²及びX³のヒドロカルビル基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及びアラルキル基を挙げることができる。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、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基及び*tert*-ブチル基を挙げることができる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基及びイソプロペニル基を挙げることができる。アルキニル基としては、エチニル基を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基を挙げることができる。ア

5 ラルキル基としては、ベンジル基を挙げることができる。

[0020]

X^2 及び X^3 のヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1～10であり、より好ましくは1～4である。

[0021]

10 X^2 及び X^3 のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、直鎖アルキル基である。

[0022]

X^2 及び X^3 のトリヒドロカルビルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基を挙げることができる。

[0023]

X^2 及び X^3 のトリヒドロカルビルシリル基としては、好ましくは、炭素原子数が3～9のトリアルキルシリル基であり、より好ましくは、ケイ素原子に結合したアルキル基が炭素原子数1～4のアルキル基であるトリアルキルシリル基であり、更に好ましくは、トリメチルシリル基である。

[0024]

X^2 が X^3 に結合した基の、酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基とは、ヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子として酸素原子を有する置換ヒドロカルビレン基を表す。ヒドロカルビレン基としては、アルキレン基を挙げることができる。アルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのポリメチレン基を挙げることができる。ヘテロ原子として酸素原子を有する置換ヒドロカルビレン基としては、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ で表される基を挙げることができる。

[0025]

30 X^2 が X^3 に結合した基の炭素原子数は、好ましくは2～20であり、より好ま

しくは3～8であり、更に好ましくは4～6である。

[0026]

X^2 が X^3 に結合した基の、酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基としては、好ましくはヒドロカルビレン基であり、より好ましくはアルキレン基であり、更に好ましくはポリメチレン基である。

[0027]

式(1-B)で表される置換アミノ基としては、非環状の置換アミノ基、環状の置換アミノ基を挙げることができる。非環状の置換アミノ基は、式(1-B)において、 X^2 及び X^3 がヒドロカルビル基又はトリヒドロカルビルシリル基である置換アミノ基であり、環状の置換アミノ基は、式(1-B)において、 X^2 が X^3 に結合し、 X^2 が X^3 に結合した基が酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基である置換アミノ基である。

[0028]

非環状の置換アミノ基のうち、式(1-B)において X^2 及び X^3 がヒドロカルビル基である基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基、ジ-sec-ブチルアミノ基、ジ-tert-ブチルアミノ基、エチルメチルアミノ基などのジアルキルアミノ基を挙げることができる。

非環状アミノ基のうち、式(1-B)において X^2 及び X^3 がトリヒドロカルビルシリル基である基としては、ビス(トリメチルシリル)アミノ基、ビス(tert-ブチル-ジメチルシリル)アミノ基などのビス(トリアルキルシリル)アミノ基を挙げることができる。

[0029]

環状の置換アミノ基のうち、式(1-B)において、 X^2 が X^3 に結合しており、 X^2 が X^3 に結合した基がヒドロカルビレン基である基としては、1-アジリジニル基、1-アゼチジニル基、1-ピロリジニル基、ピペリジノ基、1-ヘキサメチレンイミノ基を挙げることができる。

環状の置換アミノ基のうち、式(1-B)において、 X^2 が X^3 に結合しており、 X^2 が X^3 に結合した基がヘテロ原子として酸素原子を有する置換ヒドロカルビレン基である基としては、モルホリノ基を挙げることができる。

[0030]

式(1)のA¹の置換アミノ基としては、好ましくは、式(1-B)で表される置換アミノ基である。より好ましくは、式(1-B)で表される置換アミノ基であって、式(1-B)においてX²及びX³が直鎖アルキル基又はトリアルキルシリル基である非環状の置換アミノ基であるか、あるいはX²がX³に結合しており、X²がX³に結合した基がポリメチレン基である環状の置換アミノ基である。

[0031]

式(1)のA¹の置換アミノ基として更に好ましくは、式(1-B)で表される置換アミノ基であって、X²及びX³が直鎖アルキル基である非環状の置換アミノ基であり、特に好ましくは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、又はジ-n-ブチルアミノ基である。

[0032]

式(1)のR¹²のヒドロカルビル基としては、アルキル基などを挙げることができる。

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、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などを挙げることができる、好ましくはメチル基である。

[0033]

式(1)において、R¹²のヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1～4であり、より好ましくは1である。

[0034]

式(1)で表される化合物のうち、R¹¹がビニル基であり、R¹²がメチル基であり、A¹が式(1-B)で表される置換アミノ基であって、X²及びX³が直鎖アルキル基である非環状の置換アミノ基である化合物として、次の化合物を挙げることができる。

[0035]

式(1)中のmが1である化合物：

- (ジメチルアミノ)ジメチルビニルシラン、
- (ジエチルアミノ)ジメチルビニルシラン、
- (ジ-n-プロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、

(ジ- n -ブチルアミノ) ジメチルビニルシラン。

[0036]

式(1)中の m が2である化合物：

ビス(ジメチルアミノ) メチルビニルシラン、

5 ビス(ジエチルアミノ) メチルビニルシラン、

ビス(ジ- n -プロピルアミノ) メチルビニルシラン、

ビス(ジ- n -ブチルアミノ) メチルビニルシラン。

[0037]

式(1)で表される化合物のうち、 R^{11} がビニル基であり、 R^{12} がエチル基で
10 あり、 A^1 が式(1-B)で表され、かつ式(1-B)において X^2 及び X^3 が直鎖
アルキル基である非環状の置換アミノ基である化合物として、次の化合物を挙げ
ることができる。

[0038]

式(1)中の m が1である化合物：

15 (ジメチルアミノ) ジエチルビニルシラン、

(ジエチルアミノ) ジエチルビニルシラン、

(ジ- n -プロピルアミノ) ジエチルビニルシラン、

(ジ- n -ブチルアミノ) ジエチルビニルシラン。

[0039]

20 式(1)中の m が2である化合物：

ビス(ジメチルアミノ) エチルビニルシラン、

ビス(ジエチルアミノ) エチルビニルシラン、

ビス(ジ- n -プロピルアミノ) エチルビニルシラン、

ビス(ジ- n -ブチルアミノ) エチルビニルシラン。

25 [0040]

置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体は、好ま
しくは上記式(1)で表される化合物であり、
より好ましくは、上記式(1)で表される化合物であって、上記式(1)におい
て R^{11} が式(1-A)で表される基であり、 A^1 が式(1-B)で表される置換ア
30 ミノ基である化合物であり、

更に好ましくは、上記式（１）で表される化合物であって、上記式（１）において R^{11} がビニル基であり、 R^{12} が炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基であり、 m が 1 又は 2 であり、 A^1 が式（１－Ｂ）で表される置換アミノ基であって、 X^2 及び X^3 が炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基である非環状の置換アミノ基である化合物であり、

最も好ましくは、上記式（１）で表される化合物であって、上記式（１）において R^{11} がビニル基であり、 R^{12} がメチル基であり、 m が 2 であり、 A^1 が式（１－Ｂ）で表される置換アミノ基であって、 X^2 及び X^3 が炭素原子数 1 ～ 4 の直鎖アルキル基である非環状の置換アミノ基である化合物であり、

特に好ましくは、

ビス（ジメチルアミノ）メチルビニルシラン、

ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン、

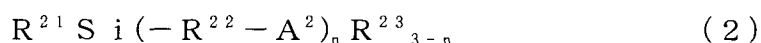
ビス（ジ－ n －プロピルアミノ）メチルビニルシラン、

又はビス（ジ－ n －ブチルアミノ）メチルビニルシランである。

〔００４１〕

<置換アミノ基がヒドロカルビレン基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体>

置換アミノ基がヒドロカルビレン基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体としては、下記式（２）で表される化合物を挙げることができる。



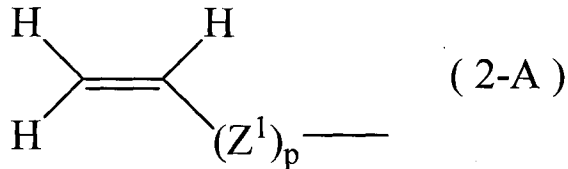
（式中、 R^{21} は重合性炭素－炭素二重結合を有するヒドロカルビル基を表し、 R^{22} はヒドロカルビレン基を表し、 R^{22} が複数ある場合は、複数ある R^{22} はそれぞれ同じであっても異なってもよく、 A^2 は置換アミノ基を表し、 A^2 が複数ある場合は、複数ある A^2 はそれぞれ同じであっても異なってもよく、 R^{23} はヒドロカルビル基を表し、 R^{23} が複数ある場合は、複数ある R^{23} はそれぞれ同じであっても異なってもよく、 n は 1 ～ 3 の整数を表す。）

〔００４２〕

式（２）において、 n は 1 ～ 3 の整数であり、好ましくは、1 又は 2 であり、さらに好ましくは 1 である。

[0 0 4 3]

式 (2) において、 R^{21} としては、下式 (2-A) で表される基をあげることができる。



5

(式中、 p は 0 又は 1 であり、 Z^1 はヒドロカルビレン基を表す。)

[0 0 4 4]

式 (2-A) において、 Z^1 のヒドロカルビレン基としては、アリーレン基、アルケンジイル基をあげることができる。アリーレン基としては、フェニレン基を
10 あげることができる。アルケンジイル基としてはビニレン基及びビニリデン基を
あげることができる。

[0 0 4 5]

式 (2-A) で表される好ましい基としては、 p が 0 であるビニル基、 p が 1
であり Z^1 がフェニレン基である 4-ビニルフェニル基、 p が 1 であり Z^1 がビニ
15 リデン基である 1-メチレン-2-プロペニル基があげられる。

[0 0 4 6]

式 (2-A) で表される基としてさらに好ましくはビニル基である。

[0 0 4 7]

式 (2) において、 R^{22} のヒドロカルビレン基としては、メチレン基、及びア
20 ルキレン基が挙げられ、アルキレン基としてはエチレン基、トリメチレン基、テ
トラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのポリメチレン基を
挙げるることができる。

[0 0 4 8]

式 (2) において、 R^{22} のヒドロカルビレン基の炭素原子数は、好ましくは 1
25 又は 3 であり、より好ましくは 1 である。

[0 0 4 9]

式 (2) において、 R^{22} のヒドロカルビレン基としては、好ましくはメチレン
基又はトリメチレン基であり、より好ましくはメチレン基である。

[0 0 5 0]

式 (2) において、 A^2 の置換アミノ基としては下記式 (2-B) で表される置換アミノ基をあげることができる。



(式中、 Z^2 及び Z^3 は、それぞれ、ヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 Z^2 は Z^3 に結合しており、 Z^2 が Z^3 に結合した基が酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基を表す。)

[0 0 5 1]

式 (2-B) において、 Z^2 及び Z^3 のヒドロカルビル基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及びアラルキル基を挙げることができる。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、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基及び *tert*-ブチル基を挙げることができる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基及びイソプロペニル基を挙げることができる。アルキニル基としては、エチニル基を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基を挙げることができる。アラルキル基としては、ベンジル基を挙げることができる。

[0 0 5 2]

Z^2 及び Z^3 のヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは 1 ~ 10 であり、より好ましくは 1 ~ 4 であり、更に好ましくは 1 ~ 2 である。

[0 0 5 3]

Z^2 及び Z^3 のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、直鎖アルキル基である。

[0 0 5 4]

Z^2 及び Z^3 のトリヒドロカルビルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基を挙げることができる。

[0 0 5 5]

Z^2 及び Z^3 のトリヒドロカルビルシリル基としては、好ましくは、炭素原子数

が3～9のトリアルキルシリル基であり、より好ましくは、ケイ素原子に結合したアルキル基が炭素原子数1～4のアルキル基であるトリアルキルシリル基であり、更に好ましくは、トリメチルシリル基である。

[0056]

- 5 Z^2 が Z^3 に結合した基の、酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基とは、ヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子として酸素原子を有する置換ヒドロカルビレン基を表す。ヒドロカルビレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基を挙げることができる。ヘテロ原子として酸素原子を有する置換ヒドロカルビレン基としては、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ で表される基を挙げることができる。

[0057]

Z^2 が Z^3 に結合した基の炭素原子数は、好ましくは2～20であり、より好ましくは3～8であり、更に好ましくは4～6である。

- 15 [0058]

Z^2 が Z^3 に結合した基において、酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基としては、好ましくはヒドロカルビレン基であり、より好ましくはアルキレン基であり、更に好ましくはポリメチレン基である。

[0059]

- 20 式(2-B)で表される置換アミノ基としては、非環状の置換アミノ基、環状の置換アミノ基を挙げることができる。非環状の置換アミノ基は、式(2-B)において、 Z^2 及び Z^3 がヒドロカルビル基又はトリヒドロカルビルシリル基である置換アミノ基であり、環状の置換アミノ基は、式(2-B)において、 Z^2 が Z^3 に結合し、 Z^2 が Z^3 に結合した基が酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基である置換アミノ基である。

[0060]

- 30 非環状の置換アミノ基のうち、式(2-B)において Z^2 及び Z^3 がヒドロカルビル基である基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基、ジ-sec-ブチルアミノ基、ジ-tert-ブチルアミノ基、エチルメチルアミノ基など

のジアルキルアミノ基を挙げることができる。非環状アミノ基のうち、式(2-B)において Z^2 及び Z^3 がトリヒドロカルビルシリル基である基としては、ビス(トリメチルシリル)アミノ基、ビス(*tert*-ブチルジメチルシリル)アミノ基などのビス(トリアルキルシリル)アミノ基を挙げることができる。

5 [0061]

環状の置換アミノ基のうち、式(2-B)において、 Z^2 が Z^3 に結合しており、 Z^2 が Z^3 に結合した基がヒドロカルビレン基である基としては、1-アジリジニル基、1-アゼチジニル基、1-ピロリジニル基、ピペリジノ基、1-ヘキサメチレンイミノ基を挙げることができる。

- 10 環状の置換アミノ基のうち、式(2-B)において、 Z^2 が Z^3 に結合しており、 Z^2 が Z^3 に結合した基がヘテロ原子として酸素原子を有する置換ヒドロカルビレン基である基としては、モルホリノ基を挙げることができる。

[0062]

- 15 式(2)の A^2 の置換アミノ基として好ましくは、式(2-B)で表される置換アミノ基である。より好ましくは、式(2-B)において Z^2 及び Z^3 が直鎖アルキル基又はトリアルキルシリル基である非環状の置換アミノ基であるか、あるいは Z^2 が Z^3 に結合しており、 Z^2 が Z^3 に結合した基がポリメチレン基である環状の置換アミノ基である。

[0063]

- 20 式(2)の A^2 の置換アミノ基として更に好ましくは、式(2-B)において Z^2 が Z^3 に結合し、 Z^2 が Z^3 に結合した基がポリメチレン基である環状の置換アミノ基である。 A^2 の置換アミノ基として特に好ましくは、1-ピロリジニル基、ピペリジノ基、又は1-ヘキサメチレンイミノ基である。

[0064]

- 25 式(2)の R^{23} のヒドロカルビル基としては、アルキル基などを挙げることができる。

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、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などを挙げることができる。

30 [0065]

式(1)において、 R^{23} のヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1～4であり、より好ましくは1又は2であり、更に好ましくは1である。

[0066]

式(2)の R^{23} のヒドロカルビル基としては、好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基であり、より好ましくはメチル基又はエチル基であり、更に好ましくはメチル基である。

[0067]

式(2)で表される化合物のうち、 R^{21} がビニル基であり、 R^{22} がメチレン基であり、 R^{23} がメチル基であり、 A^2 が式(2-B)で表される置換アミノ基であって、 Z^2 が Z^3 に結合し、 Z^2 が Z^3 に結合した基がポリメチレン基である環状の置換アミノ基である化合物として、次の化合物を挙げることができる。

[0068]

式(2)中のnが1である化合物：

ジメチル(1-ピロリジニルメチル)ビニルシラン、
ジメチル(ピペリジノメチル)ビニルシラン、
(1-ヘキサメチレンイミノメチル)ジメチルビニルシラン。

[0069]

式(2)中のnが2である化合物：

メチルビス(1-ピロリジニルメチル)ビニルシラン、
メチルビス(ピペリジノメチル)ビニルシラン、
ビス(1-ヘキサメチレンイミノメチル)メチルビニルシラン。

[0070]

式(2)で表される化合物のうち、 R^{21} がビニル基であり、 R^{22} がメチレン基であり、 R^{23} がメチル基であり、 A^2 が式(2-B)で表される置換アミノ基であって、 Z^2 及び Z^3 が直鎖アルキル基である非環状の置換アミノ基である化合物として、次の化合物を挙げることができる。

[0071]

式(2)中のnが1である化合物：

(ジメチルアミノメチル)ジメチルビニルシラン、
(ジエチルアミノメチル)ジメチルビニルシラン、

(ジ- n -プロピルアミノメチル) ジメチルビニルシラン、
 (ジ- n -ブチルアミノメチル) ジメチルビニルシラン。

[0072]

式(2)中の n が2である化合物：

- 5 ビス(ジメチルアミノメチル) メチルビニルシラン、
 ビス(ジエチルアミノメチル) メチルビニルシラン、
 ビス(ジ- n -プロピルアミノメチル) メチルビニルシラン、
 ビス(ジ- n -ブチルアミノメチル) メチルビニルシラン。

[0073]

- 10 式(2)で表される化合物のうち、 R^{21} がビニル基であり、 R^{22} がトリメチレン基であり、 R^{23} がメチル基であり、 A^2 が式(2-B)で表される置換アミノ基であって、 Z^2 が Z^3 に結合し、 Z^2 が Z^3 に結合した基がポリメチレン基である環状の置換アミノ基である化合物として、次の化合物を挙げることができる。

[0074]

- 15 式(2)中の n が1である化合物：
 ジメチル[3-(1-ピロリジニル)プロピル]ビニルシラン、
 ジメチル(3-ピペリジノプロピル)ビニルシラン、
 [3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル]ジメチルビニルシラン。

[0075]

- 20 式(2)中の n が2である化合物：
 メチルビス[3-(1-ピロリジニル)プロピル]ビニルシラン、
 メチルビス(3-ピペリジノプロピル)ビニルシラン、
 ビス[3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル]メチルビニルシラン。

[0076]

- 25 式(2)で表される化合物のうち、 R^{21} がビニル基であり、 A^2 が非環状の置換アミノ基であり、 R^{22} がトリメチレン基であり、 R^{23} がメチル基であり、 A^2 が式(2-B)で表される置換アミノ基であって、 Z^2 及び Z^3 が直鎖アルキル基である非環状の置換アミノ基である化合物として、次の化合物を挙げることができる。

。

- 30 [0077]

式(2)中の n が1である化合物:

- [3-(ジメチルアミノ)プロピル]ジメチルビニルシラン、
 [3-(ジエチルアミノ)プロピル]ジメチルビニルシラン、
 [3-(ジ- n -プロピルアミノ)プロピル]ジメチルビニルシラン、
 5 [3-(ジ- n -ブチルアミノ)プロピル]ジメチルビニルシラン。

[0078]

式(2)中の n が2である化合物:

- ビス[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メチルビニルシラン、
 ビス[3-(ジエチルアミノ)プロピル]メチルビニルシラン、
 10 ビス[3-(ジ- n -プロピルアミノ)プロピル]メチルビニルシラン、
 ビス[3-(ジ- n -ブチルアミノ)プロピル]メチルビニルシラン。

[0079]

置換アミノ基がヒドロカルビレン基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体は、好ましくは上記式(2)で表される化合物であり、

- 15 より好ましくは、上記式(2)で表される化合物であって、上記式(2)において R^{21} が式(2-A)で表される基であり、 A^2 が式(2-B)で表される置換アミノ基である化合物であり、

さらに好ましくは、上記式(2)で表される化合物であって、上記式(2)において R^{21} がビニル基であり、 R^{22} がメチレン基又はトリメチレン基であり、 R^{23}

- 20 が炭素原子数1~4のアルキル基であり、 n が1又は2であり、 A^2 が式(2-B)で表される置換アミノ基であって、 Z^2 が Z^3 に結合しており、 Z^2 が Z^3 に結合した基が炭素原子数3~8のポリメチレン基である環状の置換アミノ基である化合物であり、

最も好ましくは、上記式(2)で表される化合物であって、上記式(2)において

- 25 て R^{21} がビニル基であり、 R^{22} がメチレン基であり、 R^{23} がメチル基又はエチル基であり、 n が1であり、 A^2 が1-ピロリジニル基、ピペリジノ基、又は1-ヘキサメチレンイミノ基である化合物であり、

特に好ましくは、

ジメチル(1-ピロリジニルメチル)ビニルシラン、

- 30 ジメチル(ピペリジノメチル)ビニルシラン、

又は（１－ヘキサメチレンイミノメチル）ジメチルビニルシランである。

[0080]

本発明の共役ジエン系重合体は、共役ジエンに由来する単量体単位、置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位、及び、置換アミノ基がヒドロカルビル基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位以外に、好ましくは、芳香族ビニル化合物に由来する単量体単位を含有する。芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどを挙げることができ、好ましくはスチレンである。

[0081]

本発明の共役ジエン系重合体に含まれる単量体単位のうち、置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位と、置換アミノ基がヒドロカルビル基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位との総含有量は、共役ジエン系重合体に含まれる単量体単位の総量を１００重量％として、省燃費性を高めるために、好ましくは０．０２重量％以上であり、より好ましくは０．０４重量％以上であり、さらに好ましくは０．２重量％以上である。また、グリップ性を高めるために、好ましくは、２０重量％以下であり、より好ましくは７重量％以下であり、さらに好ましくは３．５重量％以下である。

[0082]

置換アミノ基がヒドロカルビル基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位の量の、置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位の量に対する重量比（置換アミノ基がヒドロカルビル基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位／置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位）は、省燃費性およびグリップ性を高めるために、好ましくは１０／９０以上であり、より好ましくは２０／８０以上であり、また、好ましくは９０／１０以下であり、より好ましくは８０／２０以下である。

[0083]

本発明の共役ジエン系重合体に含まれる単量体単位のうち、共役ジエンに由来する単量体単位の含有量は、共役ジエン系重合体に含まれる単量体単位の総量を100重量%として、好ましくは40重量%以上である。

5 [0084]

本発明の共役ジエン系重合体が、芳香族ビニル化合物に由来する単量体単位を含有する場合、共役ジエンに由来する単量体単位の含有量と芳香族ビニルに由来する単量体単位の総量は、共役ジエン系重合体に含まれる単量体単位の総量を100重量%として、好ましくは99.98重量%以下であり、より好ましくは99.96重量%以下であり、更に好ましくは99.8重量%以下である。また、好ましくは80重量%以上であり、より好ましくは93重量%以上であり、更に好ましくは96.5重量%以上である。

[0085]

本発明の共役ジエン系重合体が、芳香族ビニル化合物に由来する単量体単位を含有する場合、共役ジエンに由来する単量体単位の量の、芳香族ビニル化合物に由来する単量体単位の量に対する重量比（共役ジエンに由来する単量体単位／芳香族ビニル化合物に由来する単量体単位）は、省燃費性を高めるために好ましくは50／50以上であり、より好ましくは55／45以上である。また、グリップ性及び引張強度を高めるために、好ましくは90／10以下であり、より好ましくは85／15以下である。

[0086]

本発明の共役ジエン系重合体のムーニー粘度（ ML_{1+4} ）は、引張破断強度を高めるために、好ましくは10以上であり、より好ましくは20以上である。また、加工性を高めるために、好ましくは200以下であり、より好ましくは150以下である。該ムーニー粘度（ ML_{1+4} ）は、JIS K6300（1994）に従って、100℃にて測定される。

[0087]

本発明の共役ジエン系重合体のビニル結合量は、共役ジエンに由来する単量体単位の含有量を100モル%として、省燃費性を高めるために、好ましくは80モル%以下であり、より好ましくは70モル%以下である。また、グリップ性を

高めるために、好ましくは10モル%以上であり、より好ましくは15モル%以上であり、さらに好ましくは20モル%以上であり、特に好ましくは40モル%以上である。該ビニル結合量は、赤外分光分析法により、ビニル基の吸収ピークである910 cm⁻¹付近の吸収強度より求められる。

5 [0088]

共役ジエン系重合体は、好ましくは少なくとも一方の重合体鎖末端に窒素原子含有基を有する共役ジエン系重合体である。

[0089]

10 窒素原子含有基としては、置換アミノ基を挙げることができる。置換アミノ基としては、下記式(3)で表される置換アミノ基を挙げることができる。



(R³¹及びR³²は、それぞれ、ヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、R³¹はR³²に結合しており、R³¹がR³²に結合した基が酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基を表す。)

15 共役ジエン系重合体は、好ましくは少なくとも一方の重合体鎖末端が式(3)で表される置換アミノ基である共役ジエン系重合体である。

[0090]

R³¹及びR³²のヒドロカルビル基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及びアラルキル基を挙げることができる。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、n-ブチル基、sec-ブチル基及びtert-ブチル基を挙げることができる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基及びイソプロペニル基を挙げることができる。アルキニル基としては、エチニル基を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基を挙げることができる。アラルキル基としては、ベンジル基を挙げることができる。

20

25

[0091]

R³¹及びR³²のヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1~10であり、より好ましくは1~4であり、更に好ましくは1~2である。

[0092]

R^{31} 及び R^{32} のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、直鎖アルキル基である。

[0093]

5 R^{31} 及び R^{32} のトリヒドロカルビルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基を挙げることができる。

[0094]

10 R^{31} 及び R^{32} のトリヒドロカルビルシリル基としては、好ましくは、炭素原子数が3～9のトリアルキルシリル基であり、より好ましくは、ケイ素原子に結合したアルキル基が炭素原子数1～4のアルキル基であるトリアルキルシリル基であり、更に好ましくは、トリメチルシリル基である。

[0095]

15 R^{31} が R^{32} に結合した基において、酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基とは、ヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子として酸素原子を有する置換ヒドロカルビレン基を表す。ヒドロカルビレン基としては、アルキレン基を挙げることができる、アルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのポリメチレン基を挙げることができる。酸素原子を有する置換ヒドロカルビレン基としては、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ で表される基を挙げることができる。

20 [0096]

R^{31} が R^{32} に結合した基の炭素原子数は、好ましくは2～20であり、より好ましくは3～8であり、更に好ましくは4～6である。

[0097]

25 R^{31} が R^{32} に結合した基において、酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基としては、好ましくはヒドロカルビレン基であり、より好ましくはアルキレン基であり、更に好ましくはポリメチレン基である。

[0098]

30 上記の少なくとも一方の重合体鎖末端に窒素原子含有基を有する共役ジエン系重合体において、窒素原子含有基は、好ましくは置換アミノ基であり、より好ましくは上記式(3)で表される置換アミノ基である。

[0099]

窒素原子含有基として更に好ましくは、式(3)で表される置換アミノ基であ
って、

5 R^{31} 及び R^{32} が炭素原子数 1～4 の直鎖アルキル基であるか、あるいは R^{31} が R^{32} に結合し、 R^{31} が R^{32} に結合した基が炭素原子数 3～8 のポリメチレン基である置換アミノ基である。

[0100]

窒素原子含有基として特に好ましくは、ジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基である。

10 [0101]

[共役ジエン系重合体の製造方法]

本発明の共役ジエン系重合体の好ましい製造方法としては、炭化水素溶媒中で、アルカリ金属触媒により、共役ジエンと、置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体と、置換アミノ基がヒドロカルビレン基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体とを含む単量体成分を重
15 合させる方法を挙げることができる。

[0102]

上記の単量体成分は、共役ジエン、置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体、及び、置換アミノ基がヒドロカルビレン基を介して
20 ケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体以外に、好ましくは芳香族ビニル化合物を含有する。

芳香族ビニル化合物は、好ましくはスチレンである。

[0103]

上記の炭化水素溶媒は、アルカリ金属触媒を失活させない溶媒である。炭化水素溶媒としては、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素をあげることができる。これらは 1 種類以上用いられる。

[0104]

30 単量体成分の重合は、共役ジエン系重合体中の共役ジエンに由来する単量体単

- 位のビニル結合量を調整する剤、共役ジエン系重合体鎖中での共役ジエンに由来する単量体単位と共役ジエン以外の化合物に由来する単量体単位の分布を調整する剤（以下、総称して「調整剤」と記す。）の存在下で行ってもよい。調整剤としては、エーテル化合物、第三級アミン、ホスフィン化合物、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ金属フェノキシドをあげることができる。エーテル化合物としては、5 テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサンなどの環状のエーテル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの脂肪族モノエーテル；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテルなどの脂肪族ジエーテル；ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどの脂肪族トリエーテル；ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテルをあげることができる。第三級アミンとしては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、1, 1, 2, 2-テトラメチルエチレンジアミン、N, N-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリンなどをあげることができる。ホスフィン化合物として、15 トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどをあげることができる。アルカリ金属アルコキシドとしては、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ペントキシド、カリウム-tert-ペントキシドをあげることができる。
- 20 アルカリ金属フェノキシドとしては、ナトリウムフェノキシド、カリウムフェノキシドをあげることができる。これらは1種類以上用いることができる。

[0105]

- 重合反応器に供給する単量体成分のうち、置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体の量と、置換アミノ基がヒドロカルビル基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体の量との総量は、重合25 反応器に供給する単量体の総量を100重量%として、省燃費性を高めるために、好ましくは0.02重量%以上であり、より好ましくは0.04重量%以上であり、さらに好ましくは0.2重量%以上である。また、グリップ性を高めるために、好ましくは、20重量%以下であり、より好ましくは7重量%以下であり、30 、さらに好ましくは3.5重量%以下である。

[0106]

重合反応器に供給する置換アミノ基がヒドロカルビル基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体の量の、置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体の量に対する重量比（置換アミノ基がヒドロカルビル基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体／置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体）は、省燃費性およびグリップ性を高めるために、好ましくは10／90以上であり、より好ましくは20／80以上である。また、好ましくは90／10以下であり、より好ましくは80／20以下である。

10 [0107]

重合反応器に供給する単量体成分のうち、共役ジエンの量は、重合反応器に供給する単量体の総量を100重量%として、好ましくは40重量%以上である。

[0108]

重合反応器に供給する単量体成分が芳香族ビニル化合物を含む場合、重合反応器に供給する単量体のうち、共役ジエンと芳香族ビニル化合物との合計量は、重合反応器に供給する単量体の総量を100重量%として、好ましくは99.98重量%以下であり、より好ましくは99.96重量%以下であり、更に好ましくは99.8重量%以下である。また、好ましくは80重量%以上であり、より好ましくは93重量%以上であり、更に好ましくは96.5重量%以上である。

20 [0109]

重合反応器に供給する単量体成分が芳香族ビニル化合物を含む場合、重合反応器に供給する共役ジエンの量の、芳香族ビニル化合物の量に対する重量比（共役ジエン／芳香族ビニル化合物）は、省燃費性を高めるために好ましくは50／50以上であり、より好ましくは55／45以上である。また、グリップ性及び引張強度を高めるために、好ましくは90／10以下であり、より好ましくは85／15以下である。

[0110]

単量体成分を重合して共役ジエン系重合体を得るために使用するアルカリ金属触媒としては、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物、有機ルビジウム化合物、有機セシウム化合物などの有機アルカリ金属化合物

をあげることができる。有機リチウム化合物としては、ヒドロカルビルリチウム化合物、ヒドロカルビレンジリチウム化合物をあげることができる。有機ナトリウム化合物としては、ナトリウムナフタレニド、ナトリウムビフェニリドをあげることができる。有機カリウム化合物としては、カリウムナフタレニドをあげることができる。

[0111]

ヒドロカルビルリチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、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、イソブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*tert*-オクチルリチウム、*n*-デシルリチウムなどのアルキルリチウム化合物；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などのアリールリチウム化合物；4-フェニルブチルリチウムなどのアリールアルキルリチウム化合物；シクロペンチルリチウム、シクロヘキシルリチウムなどのシクロアルキルリチウム化合物をあげることができる。ヒドロカルビルリチウム化合物として好ましくは、アルキルリチウム化合物であり、より好ましくは、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムである。

[0112]

ヒドロカルビレンジリチウム化合物としては、1,4-ジリチオ-2-ブテン、1,3-ビス(1-リチオ-1,3-ジメチルペンチル)ベンゼンなどをあげることができる。

アルカリ金属触媒は、3-(ジメチルアミノ)プロピルリチウムとイソプレンとを、イソプレン/3-(ジメチルアミノ)プロピルリチウム=2/1のモル比で反応させて得られる化合物であることが好ましい。

[0113]

単量体成分の重合に使用するアルカリ金属触媒の使用量は、重合において使用される単量体成分100gあたり、好ましくは0.01mmol~15mmolである。

[0114]

炭化水素溶媒および単量体成分を含有する溶液中で単量体成分の重合を行う場合、溶液中の単量体成分の濃度は、通常、1重量%~50重量%であり、好まし

くは5重量%～30重量%である。

[0115]

重合温度は、通常25℃～100℃であり、好ましくは35℃～90℃である。
5 さらに好ましくは50℃～80℃である。重合時間は、通常10分～5時間である。

[0116]

共役ジエン系重合体が、少なくとも一方の重合体鎖末端に窒素原子含有基を有する共役ジエン系重合体（以下、窒素原子含有共役ジエン系重合体とも称する）である場合、当該共役ジエン系重合体の製造方法としては、下記の（a）の方法
10 、及び（b）の方法をあげることができる。

（a）前記の方法により単量体成分を重合し、得られた共役ジエン系重合体を含む重合溶液に、窒素原子含有基を有する変性剤を添加し、共役ジエン系重合体の活性末端に当該変性剤を反応させることにより、窒素原子含有共役ジエン系重合体を製造する方法。

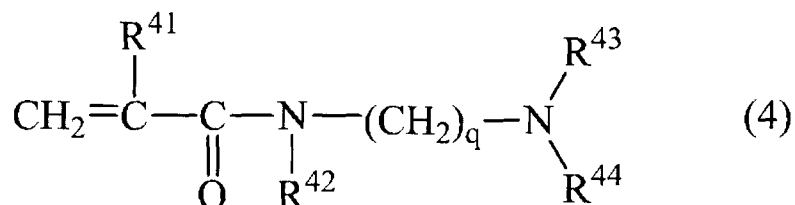
15 （b）アルカリ金属触媒として、窒素原子含有基を有する有機アルカリ金属化合物を用いて単量体成分を重合することにより、窒素原子含有共役ジエン系重合体を製造する方法。

[0117]

上記（a）の方法において、窒素原子含有基を有する変性剤として好ましい化合物として窒素原子及びカルボニル基を含有する化合物を挙げることができる。
20

[0118]

窒素原子及びカルボニル基を含有する化合物としては、下記式（4）で表される化合物が好ましい。



25

（式中、 R^{41} は水素原子またはメチル基を表し、 R^{42} は水素原子またはメチル基を表し、 R^{43} 及び R^{44} は、それぞれ、ヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 R^{43} は R^{44} に結合しており、 R^{43} が R^{44} に結

合した基が酸素原子を有していてもよいヒドロカルビルン基を表す。q は 1 ～ 10 の整数を表す。)

[0 1 1 9]

式 (4) の R^{41} は、水素原子またはメチル基を表し、好ましくは水素原子である。

[0 1 2 0]

式 (4) の R^{42} は、水素原子またはメチル基を表し、好ましくは水素原子である。

[0 1 2 1]

式 (4) の q は 1 ～ 10 の整数を表し、好ましくは 2 ～ 5 の整数であり、より好ましくは 3 である。

[0 1 2 2]

R^{43} 及び R^{44} のヒドロカルビル基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及びアラルキル基を挙げることができる。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、n-ブチル基、sec-ブチル基及びtert-ブチル基を挙げることができる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基及びイソプロペニル基を挙げることができる。アルキニル基としては、エチニル基を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基を挙げることができる。アラルキル基としては、ベンジル基を挙げることができる。

[0 1 2 3]

R^{43} 及び R^{44} のヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは 1 ～ 10 であり、より好ましくは 1 ～ 4 であり、更に好ましくは 1 ～ 2 である。

[0 1 2 4]

R^{43} 及び R^{44} のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、直鎖アルキル基である。

[0 1 2 5]

R^{43} 及び R^{44} のトリヒドロカルビルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基を挙げることができる。

[0 1 2 6]

R^{43} 及び R^{44} のトリヒドロカルビルシリル基としては、好ましくは、炭素原子数が 3 ～ 9 のトリアルキルシリル基であり、より好ましくは、ケイ素原子に結合したアルキル基が炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基であるトリアルキルシリル基であり、更に好ましくは、トリメチルシリル基である。

[0 1 2 7]

R^{43} が R^{44} に結合した基において、酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基とは、ヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子として酸素原子を有する置換ヒドロカルビレン基を表す。ヒドロカルビレン基としては、アルキレン基を挙げることができる、アルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのポリメチレン基を挙げることができる。酸素原子を有する置換ヒドロカルビレン基としては、 $-CH_2CH_2O-CH_2CH_2-$ で表される基を挙げることができる。

[0 1 2 8]

R^{43} が R^{44} に結合した基の炭素原子数は、好ましくは 2 ～ 20 であり、より好ましくは 3 ～ 8 であり、更に好ましくは 4 ～ 6 である。

[0 1 2 9]

R^{43} が R^{44} に結合した基において、酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基としては、好ましくはヒドロカルビレン基であり、より好ましくはアルキレン基であり、更に好ましくはポリメチレン基である。

[0 1 3 0]

式 (4) で表される化合物のうち、 R^{41} が水素原子であり、 R^{42} が水素原子である化合物として、次の化合物を挙げることができる。

[0 1 3 1]

式 (4) 中の q が 1 である化合物；

N- (ジメチルアミノメチル) アクリルアミド、

N- (エチルメチルアミノメチル) アクリルアミド、

N- (ジエチルアミノメチル) アクリルアミド、

N- (ジ- n -プロピルアミノメチル) アクリルアミド、

N- (ジ- n -ブチルアミノメチル) アクリルアミド、

N- [ビス (トリメチルシリル) アミノメチル] アクリルアミド

N- (1-ピロリジニルメチル) アクリルアミド

N- (ピペリジノメチル) アクリルアミド

N- (1-ヘキサメチレンイミノメチル) アクリルアミド

5 N- (モルホリノメチル) アクリルアミド。

[0132]

式 (4) 中の q が 2 である化合物；

N- [2- (ジメチルアミノ) エチル] アクリルアミド、

N- [2- (エチルメチルアミノ) エチル] アクリルアミド、

10 N- [2- (ジエチルアミノ) エチル] アクリルアミド、

N- [2- (ジ-n-プロピルアミノ) エチル] アクリルアミド、

N- [2- (ジ-n-ブチルアミノ) エチル] アクリルアミド、

N- {2- [ビス (トリメチルシリル) アミノ] エチル} アクリルアミド

N- [2- (1-ピロリジニル) エチル] アクリルアミド

15 N- (2-ピペリジノエチル) アクリルアミド

N- [2- (1-ヘキサメチレンイミノ) エチル] アクリルアミド

N- (2-モルホリノエチル) アクリルアミド。

[0133]

式 (4) 中の q が 3 である化合物；

20 N- [3- (ジメチルアミノ) プロピル] アクリルアミド、

N- [3- (エチルメチルアミノ) プロピル] アクリルアミド、

N- [3- (ジエチルアミノ) プロピル] アクリルアミド、

N- [3- (ジ-n-プロピルアミノ) プロピル] アクリルアミド

N- [3- (ジ-n-ブチルアミノ) プロピル] アクリルアミド、

25 N- {3- [ビス (トリメチルシリル) アミノ] プロピル} アクリルアミド

N- [3- (1-ピロリジニル) プロピル] アクリルアミド

N- (3-ピペリジノプロピル) アクリルアミド

N- [3- (1-ヘキサメチレンイミノ) プロピル] アクリルアミド

N- (3-モルホリノプロピル) アクリルアミド

30 [0134]

式(4)中のqが4である化合物；

N-[4-(ジメチルアミノ)ブチル]アクリルアミド、

N-[4-(エチルメチルアミノ)ブチル]アクリルアミド、

N-[4-(ジエチルアミノ)ブチルアクリル]アミド、

5 N-[4-(ジ-n-プロピルアミノ)ブチル]アクリルアミド、

N-[4-(ジ-n-ブチルアミノ)ブチル]アクリルアミド

N-{4-[ビス(トリメチルシリル)アミノ]ブチル}アクリルアミド

N-[4-(1-ピロリジニル)ブチル]アクリルアミド

N-(4-ピペリジノブチル)アクリルアミド

10 N-[4-(1-ヘキサメチレンイミノ)ブチル]アクリルアミド

N-(4-モルホリノブチル)アクリルアミド。

[0135]

式(4)で表される化合物のうち、 R^{41} がメチル基であり、 R^{42} が水素原子である化合物として、次の化合物を挙げることができる。

15 [0136]

式(4)中のqが1である化合物；

N-(ジメチルアミノメチル)メタクリルアミド、

N-(エチルメチルアミノメチル)メタクリルアミド、

N-(ジエチルアミノメチル)メタクリルアミド、

20 N-(ジ-n-プロピルアミノメチル)メタクリルアミド、

N-(ジ-n-ブチルアミノメチル)メタクリルアミド、

N-[ビス(トリメチルシリル)アミノメチル]メタクリルアミド

N-(1-ピロリジニルメチル)メタクリルアミド

N-(ピペリジノメチル)メタクリルアミド

25 N-(1-ヘキサメチレンイミノメチル)メタクリルアミド

N-(モルホリノメチル)メタクリルアミド。

[0137]

式(4)中のqが2である化合物；

N-[2-(ジメチルアミノ)エチル]メタクリルアミド、

30 N-[2-(エチルメチルアミノ)エチル]メタクリルアミド、

- N- [2- (ジエチルアミノ) エチル] メタクリルアミド、
 N- [2- (ジ- n- プロピルアミノ) エチル] メタクリルアミド、
 N- [2- (ジ- n- ブチルアミノ) エチル] メタクリルアミド、
 N- {2- [ビス (トリメチルシリル) アミノ] エチル} メタクリルアミド
 5 N- [2- (1- ピロリジニル) エチル] メタクリルアミド
 N- (2- ピペリジノエチル) メタクリルアミド
 N- [2- (1- ヘキサメチレンイミノ) エチル] メタクリルアミド
 N- (2- モルホリノエチル) メタクリルアミド。

[0138]

- 10 式 (4) 中の q が 3 である化合物；
 N- [3- (ジメチルアミノ) プロピル] メタクリルアミド、
 N- [3- (エチルメチルアミノ) プロピル] メタクリルアミド、
 N- [3- (ジエチルアミノ) プロピル] メタクリルアミド、
 N- [3- (ジ- n- プロピルアミノ) プロピル] メタクリルアミド
 15 N- [3- (ジ- n- ブチルアミノ) プロピル] メタクリルアミド、
 N- {3- [ビス (トリメチルシリル) アミノ] プロピル} メタクリルアミド
 N- [3- (1- ピロリジニル) プロピル] メタクリルアミド
 N- (3- ピペリジノプロピル) メタクリルアミド
 N- [3- (1- ヘキサメチレンイミノ) プロピル] メタクリルアミド
 20 N- (3- モルホリノプロピル) メタクリルアミド

[0139]

- 式 (4) 中の q が 4 である化合物；
 N- [4- (ジメチルアミノ) ブチル] メタクリルアミド、
 N- [4- (エチルメチルアミノ) ブチル] メタクリルアミド、
 25 N- [4- (ジエチルアミノ) ブチル] メタクリルアミド、
 N- [4- (ジ- n- プロピルアミノ) ブチル] メタクリルアミド、
 N- [4- (ジ- n- ブチルアミノ) ブチル] メタクリルアミド
 N- {4- [ビス (トリメチルシリル) アミノ] ブチル} メタクリルアミド
 N- [4- (1- ピロリジニル) ブチル] メタクリルアミド
 30 N- (4- ピペリジノブチル) メタクリルアミド

N-〔4-（1-ヘキサメチレンイミノ）ブチル〕メタクリルアミド

N-（4-モルホリノブチル）メタクリルアミド。

〔0140〕

上記の（a）の方法において、窒素原子含有基を有する変性剤は、好ましくは式（4）で表される化合物であり、

より好ましくは式（4）で表される化合物であって、式（4）において R^{41} が水素原子又はメチル基であり、 R^{42} が水素原子であり、 R^{43} 及び R^{44} が炭素原子数1～10のアルキル基であるか、あるいは R^{43} が R^{44} に結合し、 R^{43} が R^{44} に結合した基が炭素原子数2～20のアルキレン基であり、 q が2～5の整数である

化合物であり、

更に好ましくは式（4）で表される化合物であって、式（4）において R^{41} が水素原子であり、 R^{42} が水素原子であり、 R^{43} 及び R^{44} が炭素原子数1～4の直鎖アルキル基であるか、あるいは R^{43} が R^{44} に結合し、 R^{43} が R^{44} に結合した基が炭素原子数3～8のポリメチレン基であり、 q が3である化合物である。

〔0141〕

窒素原子含有基を有する変性剤は、特に好ましくは、

N-〔3-（ジメチルアミノ）プロピル〕アクリルアミド、

又はN-〔3-（ジエチルアミノ）プロピル〕アクリルアミド、

である。

〔0142〕

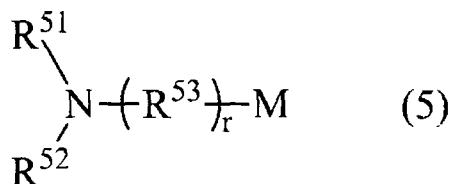
上記の（a）の方法において、窒素原子含有基を有する変性剤の添加量は、重合に用いるアルカリ金属触媒1molあたり、通常、0.1mol～3molであり、好ましくは、0.5mol～2molであり、より好ましくは、0.7mol～1.5molである。

〔0143〕

上記の（a）の方法において、共役ジエン系重合体と窒素原子含有基を有する変性剤とを反応させる温度は通常25℃～100℃であり、好ましくは35℃～90℃であり、より好ましくは50℃～80℃である。反応させる時間は通常60秒～5時間であり、好ましくは5分～1時間である。

〔0144〕

上記の（b）の方法において、窒素原子含有基を有する有機アルカリ金属化合物として好適な化合物としては、下記式（5）で表される化合物をあげることができる。



5

（式（5）中、Mはアルカリ金属原子を表し、 R^{51} 及び R^{52} は、それぞれ、ヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 R^{51} は R^{52} に結合しており、 R^{51} が R^{52} に結合した基が酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、 R^{53} はヒドロカルビレン基を表し、rは0又は1を表す。）

[0145]

式（5）において、Mはアルカリ金属原子を表す。アルカリ金属原子としては、Li、Na、K、Rb、Csをあげることができ、好ましくはLiである

15 [0146]

R^{51} 及び R^{52} のヒドロカルビル基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及びアラルキル基を挙げることができる。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、n-ブチル基、sec-ブチル基及びtert-ブチル基を挙げることができる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基及びイソプロペニル基を挙げることができる。アルキニル基としては、エチニル基を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基を挙げることができる。アラルキル基としては、ベンジル基を挙げることができる。

[0147]

25 R^{51} 及び R^{52} のヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは1～10であり、より好ましくは1～4であり、更に好ましくは1～2である。

[0148]

R^{51} 及び R^{52} のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、

より好ましくは、直鎖アルキル基である。

[0149]

R⁵¹及びR⁵²のトリヒドロカルビルシリル基としては、トリメチルシリル基、
トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、tert-ブチルジメチル
5 シリル基などのトリアルキルシリル基を挙げることができる。

[0150]

R⁵¹及びR⁵²のトリヒドロカルビルシリル基としては、好ましくは、炭素原子
数が3～9のトリアルキルシリル基であり、より好ましくは、ケイ素原子に結合
したアルキル基が炭素原子数1～4のアルキル基であるトリアルキルシリル基で
10 あり、更に好ましくは、トリメチルシリル基である。

[0151]

R⁵¹がR⁵²に結合した基において、酸素原子を有していてもよいヒドロカルビ
レン基とは、ヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子として酸素原子を有する置換
ヒドロカルビレン基を表す。ヒドロカルビレン基としては、アルキレン基を挙げ
15 ることができ、アルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメ
チレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのポリメチレン基を挙げる
ことができる。ヘテロ原子として酸素原子を有する置換ヒドロカルビレン基とし
ては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基を挙げることができる。

[0152]

20 R⁵¹がR⁵²に結合した基の炭素原子数は、好ましくは2～20であり、より好
ましくは3～8であり、更に好ましくは4～6である。

[0153]

R⁵¹がR⁵²に結合した基において、酸素原子を有していてもよいヒドロカルビ
レン基としては、好ましくはヒドロカルビレン基であり、より好ましくはアルキ
25 レン基であり、更に好ましくはポリメチレン基である。

[0154]

式(5)において、R⁵³はヒドロカルビレン基を表す。R⁵³のヒドロカルビレ
ン基としては、アルカンジイル基、アルケンジイル基、アリーレン基をあげるこ
とができる。アルカンジイル基としては、メチレン基；エチレン基、トリメチレ
30 ン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基などのポリメチレン基；2, 2, 4

ートリメチルヘキサエン-1, 6-ジイル基をあげることができる。アルケンジイル基としては、ブタ-2-エン-1, 4-ジイル基、2-メチルブタ-2-エン-1, 4-ジイル基、ペンタ-2-エン-1, 5-ジイル基をあげることができる。アリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、1, 3-ナフチレン基、1, 4-ナフチレン基をあげることができる。

[0155]

また、 R^{53} のヒドロカルビレン基としては、共役ジエンに由来する単量体単位1単位～10単位をアルカンジイル基に結合させた基をあげることができる。例えば、イソプレン由来の単量体単位1単位～10単位をメチレン基に結合させた基、イソプレン由来の単量体単位1単位～10単位をエチレン基に結合させた基、イソプレン由来の単量体単位1単位～10単位をトリメチレン基に結合させた基をあげることができる。前記の共役ジエンに由来する単量体単位1単位～10単位をアルカンジイル基に結合させた基において、共役ジエンは好ましくはイソプレン及び／又はブタジエンであり、共役ジエンに由来する単量体単位の単位数は、好ましくは1単位～5単位であり、また、アルカンジイル基は好ましくはメチレン基又はポリメチレン基であり、アルカンジイル基の炭素原子数は、好ましくは1～6であり、より好ましくは2～4であり、さらに好ましくは2又は3である。

[0156]

R^{53} のヒドロカルビレン基として好ましくは、共役ジエンに由来する単量体単位1単位～10単位をアルカンジイル基に結合させた基、又はアルカンジイル基であり、より好ましくは、ブタジエン及び／又はイソプレンからなる共役ジエンに由来する単量体単位1単位～10単位をメチレン基又はポリメチレン基に結合させた基、又はポリメチレン基であり、さらに好ましくは、イソプレンに由来する単量体単位1単位～10単位を炭素原子数2～4のポリメチレン基に結合させた基であり、特に好ましくは、イソプレンに由来する単量体単位1単位～5単位を、エチレン基又はトリメチレン基に結合させた基である。

[0157]

式(5)において、 r は0又は1を表し、好ましくは1である。

[0158]

式(5)で表される化合物のうち、 r が1であり、 R^{51} 及び R^{52} がヒドロカルビル基である化合物としては、2-(ジメチルアミノ)エチルリチウム、2-(ジエチルアミノ)エチルリチウム、3-(ジメチルアミノ)プロピルリチウム、
5 3-(ジエチルアミノ)プロピルリチウムなどのジアルキルアミノアルキルリチウムをあげることができる。また、式(5)で表される化合物として、前記のジアルキルアミノアルキルリチウムに当該化合物1molあたり1mol~10molの共役ジエンを反応させた化合物をあげることができる。

[0159]

10 式(5)で表される化合物のうち、 r が1であり、 R^{51} 及び R^{52} が結合してヒドロカルビレン基である化合物としては、3-(1-ピロリジニル)プロピルリチウム、3-ピペリジノプロピルリチウム、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピルリチウムなどの環状アミノアルキルリチウムをあげることができる。また、式(5)で表される化合物として、前記の環状アミノアルキルリチウムに当
15 該化合物1molあたり1mol~10molの共役ジエンを反応させた化合物をあげることができる。

[0160]

式(5)で表される化合物のうち、 r が1であり、 R^{51} が R^{52} に結合し、 R^{51} が R^{52} に結合した基がヘテロ原子として酸素原子を有する置換ヒドロカルビレン
20 基である化合物としては、3-(4-モルホリノ)プロピルリチウムなどをあげることができる。また、式(5)で表される化合物として、前記の化合物に当該化合物1molあたり1mol~10molの共役ジエンを反応させた化合物をあげることができる。

[0161]

25 式(5)で表される化合物として好ましくは、 r が1であり、 R^{53} がブタジエン及びイソプレンからなる群より選ばれる少なくとも1つの共役ジエンに由来する単量体単位1単位~10単位をメチレン基又は炭素原子数2~6のポリメチレン基に結合させた基(ただし、メチレン基又はポリメチレン基が式(5)の窒素原子に結合する。)、又は炭素原子数2~6のポリメチレン基であり、 R^{51} 及び
30 R^{52} が炭素原子数1~10のアルキル基であるか、あるいは R^{51} が R^{52} に結合し

、 R^{51} が R^{52} に結合した基が炭素原子数2～20のアルキレン基である化合物であり、

より好ましくは、 r が1であり、 R^{53} がイソプレンに由来する単量体単位1単位～10単位を炭素原子数2～4のポリメチレン基に結合させた基（ただし、ポリメチレン基が式（5）の窒素原子に結合する。）であり、 R^{51} 及び R^{52} が炭素原子数1～4の直鎖アルキル基であるか、あるいは R^{51} が R^{52} に結合し、 R^{51} が R^{52} に結合した基が炭素原子数3～8のポリメチレン基である化合物であり、

さらに好ましくは、 r が1であり、 R^{53} がイソプレンに由来する単量体単位1単位～5単位をエチレン基又はトリメチレン基に結合させた基（ただし、エチレン基又はトリメチレン基が式（5）の窒素原子に結合する。）であり、 R^{51} 及び R^{52} が炭素原子数1～4の直鎖アルキル基である化合物である。

[0162]

窒素原子含有基を有する有機アルカリ金属化合物として特に好ましくは、

2-（ジメチルアミノ）エチルリチウム、

2-（ジエチルアミノ）エチルリチウム、

3-（ジメチルアミノ）プロピルリチウム、

3-（ジエチルアミノ）プロピルリチウム

からなる化合物群より選択される化合物に、当該化合物1molあたりイソプレン1mol～5molを反応させた化合物である。

[0163]

窒素原子含有基を有する有機アルカリ金属化合物は、単量体成分を含む溶液中において調製されてもよい。

[0164]

上記の（b）の方法において、単量体成分の重合に使用する窒素原子含有基を有する有機アルカリ金属化合物の量は、重合において使用される単量体成分100gあたり、好ましくは0.01mol～15molである。

[0165]

上記の（b）の方法においては、必要に応じて、 n -ブチルリチウムなどの他のアルカリ金属触媒を併用してもよい。

[0166]

<カップリング>

本発明の共役ジエン系重合体の製造方法においては、単量体成分の重合開始から、後述する重合体の回収までに、重合溶液にカップリング剤を添加してもよい。カップリング剤としては、下記式（６）で表される化合物を挙げることができる。



（式中、 R^{61} はアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基またはアリール基を表し、Eはケイ素原子またはスズ原子を表し、Lはハロゲン原子またはヒドロカルビルオキシ基を表し、aは0～2の整数を表す。）

[0167]

上記式（６）で表されるカップリング剤としては、四塩化ケイ素、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、四塩化スズ、メチルトリクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエトキシジエチルシランなどを挙げることができる。

[0168]

重合溶液にカップリング剤を添加する場合、カップリング剤の添加量は、共役ジエン系重合体の加工性を高めるために、アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属1mol当たり、好ましくは0.03mol以上であり、より好ましくは0.05mol以上である。また、省燃費性を高めるために、カップリング剤の添加量は、アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属1mol当たり、好ましくは0.4mol以下であり、より好ましくは0.3mol以下である。

[0169]

<重合体の回収>

本発明の製造方法においては、重合体が溶解している溶液から重合体を回収する前に、重合体の未反応の活性末端をメタノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノールなどのアルコールにより処理してもよい。

[0170]

重合体が溶解している溶液から共役ジエン系重合体を回収する方法としては公知の方法を用いることができ、例えば（Ａ）共役ジエン系重合体を含有する溶液に凝固剤を添加する方法、（Ｂ）共役ジエン系重合体を含有する溶液にスチームを添加する方法、を挙げることができる。回収した共役ジエン系重合体は、バンドドライヤーや押出型ドライヤーなどの公知の乾燥機で乾燥してもよい。

[0 1 7 1]

[重合体組成物]

本発明の共役ジエン系重合体に、該重合体以外の重合体成分や添加剤などを配合して、重合体組成物を調製してもよい。以下、重合体組成物に含まれる本発明の共役ジエン系重合体と、該重合体以外の重合体成分とをあわせて、重合体成分と記すこともある。

[0 1 7 2]

他の重合体成分としては、スチレンーブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、ブタジエンーイソプレン共重合体ゴム、ブチルゴムを挙げることができる。また、天然ゴム、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーオクテン共重合体なども挙げることができる。これらの重合体成分は、１種以上用いられる。

[0 1 7 3]

本発明の共役ジエン系重合体に該重合体以外の重合体成分を配合する場合、重合体組成物中における本発明の共役ジエン系重合体の含有量は、省燃費性を高めるために、重合体組成物中における重合体成分の総量を１００重量％として、好ましくは１０重量％以上であり、より好ましくは２０重量％以上である。

[0 1 7 4]

添加剤としては、公知の添加剤を用いることができる。添加剤としては、硫黄などの加硫剤；チアゾール系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、スルフェンアミド系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤などの加硫促進剤；ステアリン酸、酸化亜鉛などの加硫活性化剤；ジクミルパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシドなどの有機過氧化物；シリカ、カーボンブラックなどの補強材；炭酸カルシウム、タルク、アルミナ、クレー、水酸化アルミニウム、マイカなどの充填剤；シランカップリング剤；伸展油；加工助剤；老化防止剤；滑剤を例示することができる。

[0175]

硫黄としては、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄があげられる。硫黄の配合量は、重合体成分100重量部あたり、好ましくは0.1重量部～1.5重量部であり、より好ましくは0.3重量部～1.0重量部であり、さらに好ましくは0.5重量部～5重量部である。

[0176]

加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジサルファイド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド等のチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等のチウラム系加硫促進剤；N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシメチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトリルビグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤を挙げることができる。加硫促進剤の配合量は、重合体成分100重量部あたり、好ましくは0.1重量部～5重量部であり、より好ましくは0.2重量部～3重量部である。

[0177]

補強材としては、シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、及びカーボンブラックを挙げることができる。

[0178]

シリカとしては、乾式シリカ（無水ケイ酸）、湿式シリカ（含水ケイ酸）、コロイダルシリカ、沈降シリカなどを挙げることができる。これらは1種以上用いることができる。

シリカのBET比表面積は、好ましくは、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $250\text{ m}^2/\text{g}$ である。該BET比表面積は、ASTM D1993-03に従って測定される。市販品としては、デグッサ社製 商品名 ウルトラスルVN3-G、東ソー・シリカ社製 商品名 VN3、AQ、ER、RS-150、Rhodia社製 商品名 Zeosil 1115MP、1165MP等を用いることができる。

[0179]

カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどを挙げることができる。カーボンブラックとしては、EPC、MPC及びCCのようなチャンネルカーボンブラック；SAF、ISAF、HAF、MAF、FEF、SRF、GPF、APPF、FF、CF、SCF及びECFのようなファーネスカーボンブラック；FT及びMTのようなサーマルカーボンブラック；アセチレンカーボンブラックが例示される。これらは1種以上用いることができる。

[0180]

- 10 カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は、好ましくは、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $200\text{ m}^2/\text{g}$ であり、また、カーボンブラックのジブチルフタレート（DBP）吸収量は、好ましくは、 $5\text{ ml}/100\text{ g}$ ～ $300\text{ ml}/100\text{ g}$ である。該窒素吸着比表面積は、ASTM D4820-93に従って測定され、該DBP吸収量は、ASTM D2414-93に従って測定される。市販品としては、
- 15 三菱化学社製 商品名 ダイヤブラックN339、東海カーボン社製 商品名 シースト6、シースト7HM、シーストKH、デグッサ社製 商品名 CK 3、Special Black 4A等を用いることができる。

[0181]

- 重合体組成物における補強材の含有量は、本発明の共役ジエン系重合体100重量部に対して、耐摩耗性および強度を高めるために、好ましくは10重量部以上であり、より好ましくは20重量部以上であり、さらに好ましくは30重量部以上である。また、補強性を高めるために、好ましくは150重量部以下であり、より好ましくは120重量部以下であり、さらに好ましくは100重量部以下である。

- 25 [0182]

補強材は、省燃費性を高めるために、好ましくはシリカを含有する。シリカの含有量は、補強材の総量を100重量%として、好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは70重量%以上である。

[0183]

- 30 また、補強材は、シリカに加えて、好ましくはカーボンブラックを含有する。

補強材におけるシリカの含有量とカーボンプラックの含有量との重量比（シリカの含有量：カーボンプラックの含有量）は、2：1～50：1であることが好ましい。該重量比は、省燃費性を高めるため、及び、補強性を高めるために、5：1～20：1であることがより好ましい。

5 [0184]

シランカップリング剤としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 β -（3，4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）ジスルフィド、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィドなどを挙げることができる。これらは1種以上用いられる。市販品としては、デグッサ社製 商品名 Si 69、Si 75等を用いることができる。

20 [0185]

シランカップリング剤の配合量は、シリカ100重量部に対して、好ましくは1重量部～20重量部であり、より好ましくは2重量部～15重量部であり、さらに好ましくは5重量部～10重量部である。

[0186]

25 伸展油としては、アロマチック系鉱物油（粘度比重恒数（V. G. C. 値）0.900～1.049）、ナフテン系鉱物油（V. G. C. 値0.850～0.899）、パラフィン系鉱物油（V. G. C. 値0.790～0.849）などを挙げることができる。伸展油の多環芳香族含有量は、好ましくは3重量%未満であり、より好ましくは1重量%未満である。該多環芳香族含有量は、英国石油学会346/92法に従って測定される。また、伸展油の芳香族化合物含有量（
30

CA) は、好ましくは20重量%以上である。これらの伸展油は、1種以上用いられる。

[0187]

本発明の共役ジエン系重合体に、該重合体以外の重合体成分や添加剤などを配合して共役ジエン系重合体組成物を製造する方法としては、例えば、各成分をロー
5 ル及びバンバリー等の公知の混合機で混練する方法を用いることができる。

[0188]

混練条件としては、加硫剤および加硫促進剤以外の添加剤を配合する場合、混練温度は、通常50℃～200℃であり、好ましくは80℃～190℃であり、
10 混練時間は、通常30秒～30分であり、好ましくは1分～30分である。加硫剤、加硫促進剤を配合する場合、混練温度は、通常100℃以下であり、好ましくは室温～80℃である。また、加硫剤、加硫促進剤を配合した組成物は、通常、プレス加硫などの加硫処理を行って用いられる。加硫温度としては、通常120℃～200℃、好ましくは140℃～180℃である。

15 [0189]

本発明の共役ジエン系重合体組成物は、省燃費性に優れ、タイヤに好適に用いられる。

[実施例]

[0190]

20 物性評価は次の方法で行った。

[0191]

1. ムーニー粘度 (ML_{1+4})

JIS K6300 (1994) に従って、100℃にて重合体のムーニー粘度を測定した。

25 [0192]

2. ビニル結合量 (単位: モル%)

赤外分光分析法により、ビニル基の吸収ピークである 910 cm^{-1} 付近の吸収強度より重合体のビニル結合量を求めた。

[0193]

30 3. スチレン由来の単量体単位の含量 (単位: 重量%)

J I S K 6 3 8 3 (1 9 9 5) に従って、屈折率から重合体中のスチレン由来の単量体単位の含量を求めた。

[0 1 9 4]

4. 省燃費性

- 5 シート状の加硫成形体から幅 1 mm または 2 mm、長さ 40 mm の短冊上試験片を打ち抜き、試験に供した。測定は、粘弾性測定装置（上島製作所社製）によって、歪み 1 % 及び周波数 10 Hz の条件下で、温度 70 °C での試験片の損失正接（ $\tan \delta$ (70 °C)）を測定した。この値が小さいほど、省燃費性に優れる。

[0 1 9 5]

10 5. グリップ性

シート状の加硫成形体から幅 1 mm または 2 mm、長さ 40 mm の短冊上試験片を打ち抜き、試験に供した。測定は、粘弾性測定装置（上島製作所社製）によって、歪み 2.5 % 及び周波数 10 Hz の条件下で、温度 0 °C での試験片の損失正接（ $\tan \delta$ (0 °C)）を測定した。この値が大きいほど、グリップ性に優れる。

15 [0 1 9 6]

実施例 1

- 内容積 20 リットルの攪拌装置付きステンレス製重合反応器の内部を、洗浄、乾燥し、当該重合反応器内のガスを乾燥窒素で置換した。次に、工業用ヘキサン（密度 680 kg / m³）10.2 kg、1, 3-ブタジエン 608 g、スチレン
20 192 g、テトラヒドロフラン 6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 4.0 ml を重合反応器内に供給した。次に、アルカリ金属触媒の失活に作用する不純物を予め無毒化させるために、スカベンジャーとして少量の n-ブチルリチウムのヘキサン溶液を重合反応器内に供給した。

[0 1 9 7]

- 25 ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン 2.72 g、及びジメチル（ピペリジノメチル）ビニルシラン 2.29 g を重合反応器内に供給した。次に、アルカリ金属触媒として n-ブチルリチウムの n-ヘキサン溶液（n-ブチルリチウムの含有量 12.7 mmol）を重合反応器内に供給し、重合反応を開始した。攪拌速度を 130 rpm、重合反応器内温度を 65 °C とし、1, 3-ブタジエン
30 とスチレンとを重合反応器内に連続的に供給しながら、1, 3-ブタジエン、ス

チレン、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン、及びジメチル（ピペリジノメチル）ビニルシランの共重合反応を3時間行った。重合反応開始後に供給した1,3-ブタジエン及びスチレンの量は、それぞれ912g、288gであった。重合反応器に供給した単量体総量中、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシランの量は0.14重量%であり、ジメチルピペリジノメチルビニルシランの量は0.11重量%であった。

[0198]

重合溶液にメタノール1.2mlを含むヘキサン溶液20mlを加え、重合溶液を5分間攪拌した。次に、重合溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（住友化学社製、商品名：スミライザーGM）8.0g、ペンタエリスリチルトトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学社製、商品名：スミライザーTP-D）4.0gを加えた。次に、重合溶液を24時間常温下に放置し、溶媒を蒸発させて重合体を得た。その後、得られた重合体を更に55℃で12時間減圧乾燥した。重合体の評価結果を表1に示す。

[0199]

得られた重合体100重量部、シリカ（デグッサ社製、商品名：ウルトラシルVN3-G）78.4重量部、シランカップリング剤（デグッサ社製、商品名：Si69）6.4重量部、カーボンプラック（三菱化学社製、商品名：ダイヤブラックN339）6.4重量部、伸展油（ジャパンエナジー社製、商品名：JOMOプロセスNC-140）47.6重量部、老化防止剤（住友化学社製、商品名：アンチゲン3C）1.5重量部、ステアリン酸2重量部、亜鉛華2重量部、加硫促進剤（住友化学社製、商品名：ソクシノールCZ）1重量部、加硫促進剤（住友化学社製、商品名：ソクシノールD）1重量部、ワックス（大内新興化学工業社製、商品名：サンノックN）1.5重量部、硫黄1.4重量部を、ラボプラストミルにて混練して、重合体組成物を調製した。得られた重合体組成物を6インチロールでシートに成形し、該シートを160℃で45分加熱して加硫させ、加硫シートを調製した。加硫シートの物性評価結果を表1に示す。

[0200]

30 実施例2

内容積 20 リットルの攪拌装置付きステンレス製重合反応器の内部を、洗浄、乾燥し、当該重合反応器の内部のガスを乾燥窒素で置換した。次に、工業用ヘキサン（密度 680 kg/m^3 ）10.2 kg、1,3-ブタジエン 608 g、スチレン 192 g、テトラヒドロフラン 6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 4.0 ml を重合反応器内に供給した。次に、アルカリ金属触媒剤の失活に作用する不純物を予め無毒化させるために、スカベンジャーとして少量の n-ブチルリチウムのヘキサン溶液を重合反応器内に供給した。

[0201]

ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン 2.74 g、及びジメチル（ピペリジノメチル）ビニルシラン 2.35 g を重合反応器内に供給した。次に、アルカリ金属触媒として n-ブチルリチウムの n-ヘキサン溶液（n-ブチルリチウムの含有量 12.8 mmol）を重合反応器内に供給し、重合反応を開始した。攪拌速度を 130 rpm、重合反応器内温度を 65°C とし、1,3-ブタジエンとスチレンとを重合反応器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエン、スチレン、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン、及びジメチル（ピペリジノメチル）ビニルシランの共重合反応を 3 時間行った。重合反応開始後に供給した 1,3-ブタジエン及びスチレンの量は、それぞれ 912 g、288 g であった。重合反応器に供給した単量体総量中、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシランの量は 0.14 重量% であり、ジメチル（ピペリジノメチル）ビニルシランの量は 0.12 重量% であった。

[0202]

次に、重合反応器温度を 65°C に保ちながら、得られた重合溶液を重合反応器内で 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、N-[3-（ジメチルアミノ）プロピル]アクリルアミド 12.8 mmol を重合溶液に添加し、15 分間攪拌した。

[0203]

重合溶液にメタノール 1.2 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加え、重合溶液を 5 分間攪拌した。次に、重合溶液に 2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート（住友化学社製、商品名：スミライザー GM）8.0 g、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学社製、商品

名：スミライザーTP-D) 4.0 gを加え、次に、重合溶液を24時間常温下に放置し、溶媒を蒸発させて重合体を得た。その後、得られた重合体を更に55℃で12時間減圧乾燥した。重合体の評価結果を表1に示す。

[0204]

- 5 得られた重合体100重量部、シリカ（デグッサ社製、商品名：ウルトラシルVN3-G）78.4重量部、シランカップリング剤（デグッサ社製、商品名：Si69）6.4重量部、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名：ダイヤブラックN339）6.4重量部、伸展油（ジャパンエナジー社製、商品名：JOMOPROCESSNC-140）47.6重量部、老化防止剤（住友化学社製、商品名：アンチゲン3C）1.5重量部、ステアリン酸2重量部、亜鉛華2重量部、加硫促進剤（住友化学社製、商品名：ソクシノールCZ）1重量部、加硫促進剤（住友化学社製、商品名：ソクシノールD）1重量部、ワックス（大内新興化学工業社製、商品名：サンノックN）1.5重量部、硫黄1.4重量部を、ラボプラストミルにて混練して、重合体組成物を調製した。得られた重合体組成物を6
10 インチロールでシートに成形し、該シートを160℃で45分加熱して加硫させ、加硫シートを調製した。加硫シートの物性評価結果を表1に示す。

[0205]

実施例3

- 内容積20リットルの攪拌装置付きステンレス製重合反応器の内部を、洗浄、乾燥し、当該重合反応器の内部のガスを乾燥窒素で置換した。次に、工業用ヘキサン（密度680 kg/m³）10.2 kg、1,3-ブタジエン608 g、スチレン192 g、テトラヒドロフラン6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル4.6 mlを重合反応器内に供給した。次に、アルカリ金属触媒の失活に作用する不純物を予め無毒化させるために、スカベンジャーとして少量のn-ブチルリチウムのヘキサン溶液を重合反応器内に供給した。
25

[0206]

- ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン2.74 g、及びジメチルピペリジノメチルビニルシラン2.35 gを重合反応器内に供給した。次に、アルカリ金属触媒として3-（ジメチルアミノ）プロピルリチウムとイソプレンとを反応させた化合物〔反応割合：イソプレン／3-（ジメチルアミノ）プロピルリチウム
30

= 2 / 1 (モル比)、FMC社製、商品名：A I - 2 0 0 C E 2 (シクロヘキサン溶液)] 1 4 . 6 m m o l をシクロヘキサン溶液として重合反応器内に供給し、重合反応を開始した。攪拌速度を 1 3 0 r p m、重合反応器内温度を 6 5 °C とし、1, 3-ブタジエンとスチレンとを重合反応器内に連続的に供給しながら、
5 1, 3-ブタジエン、スチレン、ビス (ジエチルアミノ) メチルビニルシラン、及びジメチルピペリジノメチルビニルシランの共重合反応を 3 時間行った。重合反応開始後に供給した 1, 3-ブタジエン及びスチレンの量は、それぞれ 9 1 2 g、2 8 8 g であった。重合反応器に供給した単量体総量中、ビス (ジエチルアミノ) メチルビニルシランの量は 0 . 1 4 重量%であり、ジメチルピペリジノメ
10 チルビニルシランの量は 0 . 1 2 重量%であった。

[0 2 0 7]

次に、重合反応器温度を 6 5 °C に保ちながら、得られた重合溶液を重合反応器内で 1 3 0 r p m の攪拌速度で攪拌し、N - [3 - (ジメチルアミノ) プロピル] アクリルアミド 1 4 . 6 m m o l を重合溶液に添加し、1 5 分間攪拌した。

15 [0 2 0 8]

重合溶液にメタノール 1 . 2 m l を含むヘキサン溶液 2 0 m l を加え、重合溶液を 5 分間攪拌した。次に、重合溶液に 2 - t e r t - ブチル - 6 - (3 - t e r t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート (住友化学社製、商品名：スミライザーGM) 8 . 0 g、ペンタエリスリチルテトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート) (住友化学社製、商品名：スミライザーTP-D) 4 . 0 g を加え、次に、重合溶液を 2 4 時間常温下に放置し、溶媒を蒸発させて重合体を得た。その後、得られた重合体を更に 5 5 °C で 1 2 時間減圧乾燥した。重合体の評価結果を表 1 に示す。

[0 2 0 9]

25 得られた重合体 1 0 0 重量部、シリカ (デグッサ社製、商品名：ウルトラシルVN3-G) 7 8 . 4 重量部、シランカップリング剤 (デグッサ社製、商品名：Si69) 6 . 4 重量部、カーボンプラック (三菱化学社製、商品名：ダイヤブラックN339) 6 . 4 重量部、伸展油 (ジャパンエナジー社製、商品名：JOMOPROCESSNC-140) 4 7 . 6 重量部、老化防止剤 (住友化学社製、商品名：アンチゲン3C) 1 . 5 重量部、ステアリン酸 2 重量部、亜鉛華 2 重量部、
30

加硫促進剤（住友化学社製、商品名：ソクシノールCZ）1重量部、加硫促進剤（住友化学社製、商品名：ソクシノールD）1重量部、ワックス（大内新興化学工業社製、商品名：サンノックN）1.5重量部、硫黄1.4重量部を、ラボプラストミルにて混練して、重合体組成物を調製した。得られた重合体組成物を6
5 インチロールでシートに成形し、該シートを160℃で45分加熱して加硫させ、加硫シートを調製した。加硫シートの物性評価結果を表1に示す。

[0210]

比較例1

内容積20リットルの攪拌装置付きステンレス製重合反応器の内部を、洗浄、
10 乾燥し、当該重合反応器の内部のガスを乾燥窒素に置換した。次に、工業用ヘキサン（密度680 kg/m³）10.2 kg、1,3-ブタジエン608 g、スチレン192 g、テトラヒドロフラン6.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル4.4 mlを重合反応器内に供給した。次に、アルカリ金属触媒の失活に作用する不純物を予め無毒化させるために、スカベンジャーとして少量のn-ブ
15 チルリチウムのヘキサン溶液を重合反応器内に供給した。

[0211]

ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン2.63 gを重合反応器内に供給し、続いて、n-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液（n-ブチルリチウムの含有量12.3 mmol）を重合反応器内に供給し、重合反応を開始した。

20 [0212]

重合反応を3時間行った。重合反応中、重合反応器内の温度を65℃に調整し、重合反応器内の溶液を攪拌速度130 rpmで攪拌し、重合反応器内には、1,3-ブタジエン912 gとスチレン288 gとを連続的に供給した。また、重合反応器に供給した単量体総量を100重量%として、ビス（ジエチルアミノ）
25 メチルビニルシランの量は0.13重量%であった。

[0213]

メタノール0.8 mlを含むヘキサン溶液20 mlを重合反応器内に供給し、重合溶液を5分間攪拌した。

[0214]

30 2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-

メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート (住友化学社製、商品名 : スミライザーGM) 8. 0 g、ペンタエリスリチルテトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート) (住友化学社製、商品名 : スミライザーTP-D) 4. 0 g を重合反応器内に供給し、次に、重合溶液を、常温、24 時間で蒸発させ、更に
5 55℃で12時間減圧乾燥し、重合体を得た。重合体の評価結果を表2に示す。

[0215]

得られた重合体100重量部、シリカ (デグッサ社製、商品名 : ウルトラシルVN3-G) 78. 4重量部、シランカップリング剤 (デグッサ社製、商品名 : Si69) 6. 4重量部、カーボンブラック (三菱化学社製、商品名 : ダイヤブラックN339) 6. 4重量部、伸展油 (ジャパンエナジー社製、商品名 : JOMOPROCESSNC-140) 47. 6重量部、老化防止剤 (住友化学社製、商品名 : アンチゲン3C) 1. 5重量部、ステアリン酸2重量部、亜鉛華2重量部、加硫促進剤 (住友化学社製、商品名 : ソクシノールCZ) 1重量部、加硫促進剤 (住友化学社製、商品名 : ソクシノールD) 1重量部、ワックス (大内新興化学工業社製、商品名 : サンノックN) 1. 5重量部、硫黄1. 4重量部を、ラボプラ
10 ストミルにて混練して、重合体組成物を調製した。得られた重合体組成物を6インチロールでシートに成形し、該シートを160℃で45分加熱して加硫させ、加硫シートを調製した。加硫シートの物性評価結果を表2に示す。

[0216]

20 比較例2

内容積20リットルの攪拌装置付きステンレス製重合反応器の内部を、洗浄、乾燥し、当該重合反応器の内部のガスを乾燥窒素に置換した。次に、工業用ヘキサン (密度680 kg/m³) 10. 2 kg、1, 3 - ブタジエン608 g、スチレン192 g、テトラヒドロフラン6. 1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル4. 0 mlを重合反応器内に供給した。次に、アルカリ金属触媒の失活に
25 作用する不純物を予め無毒化させるために、スカベンジャーとして少量のn - ブチルリチウムのヘキサン溶液を重合反応器内に供給した。

[0217]

ジメチル (ピペリジノメチル) ビニルシラン2. 33 gを重合反応器内に供給
30 し、続いて、n - ブチルリチウムのn - ヘキサン溶液 (n - ブチルリチウムの含

有量 12.7 mmol) を重合反応器内に供給し、重合反応を開始した。

[0218]

重合反応を3時間行った。重合反応中、重合反応器内の温度を65℃に調整し、重合反応器内の溶液を攪拌速度130 rpmで攪拌し、重合反応器内には、1
5, 3-ブタジエン912 gとスチレン288 gとを連続的に供給した。また、重合反応器に供給した単量体総量を100重量%として、ジメチル(ピペリジノメチル) ビニルシランの量は0.12重量%であった。

[0219]

メタノール0.8 mlを含むヘキサン溶液20 mlを重合反応器内に供給し、
10 重合溶液を5分間攪拌した。

[0220]

2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学社製、商品名: スミライザーGM) 8.0 g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチ
15 オプロピオネート)(住友化学社製、商品名: スミライザーTP-D) 4.0 g
を重合反応器内に供給し、次に、重合溶液を、常温、24時間で蒸発させ、更に
55℃で12時間減圧乾燥し、重合体を得た。重合体の評価結果を表2に示す。

[0221]

得られた重合体100重量部、シリカ(デグッサ社製、商品名: ウルトラスル
20 VN3-G) 78.4重量部、シランカップリング剤(デグッサ社製、商品名: Si69) 6.4重量部、カーボンプラック(三菱化学社製、商品名: ダイヤブラックN339) 6.4重量部、伸展油(ジャパンエナジー社製、商品名: JO
MOプロセスNC-140) 47.6重量部、老化防止剤(住友化学社製、商品
名: アンチゲン3C) 1.5重量部、ステアリン酸2重量部、亜鉛華2重量部、
25 加硫促進剤(住友化学社製、商品名: ソクシノールCZ) 1重量部、加硫促進剤
(住友化学社製、商品名: ソクシノールD) 1重量部、ワックス(大内新興化学
工業社製、商品名: サンノックN) 1.5重量部、硫黄1.4重量部を、ラボプ
ラストミルにて混練して、重合体組成物を調製した。得られた重合体組成物を6
インチロールでシートに成形し、該シートを160℃で45分加熱して加硫させ
30、加硫シートを調製した。加硫シートの物性評価結果を表2に示す。

[0 2 2 2]

[表 1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
ムーニー粘度	—	42. 0	44. 8	42. 4
ビニル結合量	モル%	56. 3	57. 7	55. 8
スチレン由来の 単量体単位の含量	重量%	24. 6	24. 6	24. 2
省燃費性 $\tan \delta$ (70℃)	—	0. 119	0. 101	0. 088
グリップ性 $\tan \delta$ (0℃)	—	0. 648	0. 656	0. 682

[0 2 2 3]

5

[表 2]

		比較例 1	比較例 2
ムーニー粘度	—	40. 9	35. 7
ビニル結合量	モル%	57. 6	57. 3
スチレン由来の 単量体単位の含量	重量%	24. 4	24. 7
省燃費性 $\tan \delta$ (70℃)	—	0. 141	0. 208
グリップ性 $\tan \delta$ (0℃)	—	0. 677	0. 645

[産業上の利用可能性]

[0 2 2 4]

10 本発明により、省燃費性に優れる重合体組成物の調製に有用な共役ジエン系重合体、及び該共役ジエン系重合体と補強材とを含有する重合体組成物を得ることができる。

請求の範囲

〔１〕 共役ジエンに由来する単量体単位と、置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位と、置換アミノ基がヒドロカルビレン基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体
5 に由来する単量体単位とを有する共役ジエン系重合体。

〔２〕 少なくとも一方の重合体鎖末端に窒素原子含有基を有している第１項に記載の共役ジエン系重合体。

〔３〕 少なくとも一方の重合体鎖末端が、式（３）で表される置換アミノ基である第１項に記載の共役ジエン系重合体。



（ R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ、ヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 R^{31} は R^{32} に結合しており、 R^{31} が R^{32} に結合した基が酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基を表す。）

〔４〕 共役ジエン系重合体に含まれる単量体単位の総量を 100 重量%として、置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位と、置換アミノ基がヒドロカルビル基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体に由来する単量体単位との総含有量が、0.02 重量%以上 20 重量%以下である第１項に記載の共役ジエン系重合体。

〔５〕 第１項～第４項のいずれかに記載の共役ジエン系重合体と補強材とを含有し、補強材の含有量が、共役ジエン系重合体 100 重量部に対して、10 重量部以上 150 重量部以下である重合体組成物。

〔６〕 炭化水素溶媒中で、アルカリ金属触媒により、共役ジエンと、置換アミノ基がケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体と、置換アミノ基がヒドロカルビレン基を介してケイ素原子に結合しているケイ素含有ビニル系単量体とを含む単量体成分を重合させる共役ジエン系重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F236/14(2006.01)i, C08L47/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F236/14, C08L47/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 64-69607 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 15 March 1989 (15.03.1989), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2000-502952 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 14 March 2000 (14.03.2000), entire text & US 5667674 A & EP 873189 A1 & WO 1997/025140 A1	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 June, 2013 (10.06.13)Date of mailing of the international search report
18 June, 2013 (18.06.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059427

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-239966 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 October 2008 (09.10.2008), entire text & US 2010/0016499 A1 & WO 2008/108377 A1 & DE 112008000510 T & CN 101622277 A	1-6
A	JP 2010-77386 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), entire text & US 2009/0247696 A1 & DE 102009015593 A & CN 101550219 A & SG 155870 A & TW 201004987 A	1-6
A	JP 2010-77387 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), entire text & US 2009/0247692 A1 & DE 102009015588 A & CN 101550206 A & SG 155871 A & TW 201004988 A	1-6
A	JP 2010-77416 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), entire text & US 2010/0056711 A1 & DE 102009038860 A & CN 101659730 A & SG 159475 A & TW 201026729 A	1-6
A	JP 2010-285405 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 December 2010 (24.12.2010), entire text; all drawings & US 2010/0317852 A1 & EP 2287170 A1	1-6
A	JP 2011-208012 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text & US 2011/0245408 A1 & DE 102011015414 A & CN 102206304 A & SG 174708 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C08F236/14(2006.01)i, C08L47/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F236/14, C08L47/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 64-69607 A（日本合成ゴム株式会社）1989.03.15, 全文全図（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2000-502952 A（ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー）2000.03.14, 全文 & US 5667674 A & EP 873189 A1 & WO 1997/025140 A1	1-6
A	JP 2008-239966 A（住友化学株式会社）2008.10.09, 全文 & US 2010/0016499 A1 & WO 2008/108377 A1 & DE 112008000510 T & CN	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

1 0 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤井 勲

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 1 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	101622277 A	
A	JP 2010-77386 A (住友化学株式会社) 2010.04.08, 全文 & US 2009/0247696 A1 & DE 102009015593 A & CN 101550219 A & SG 155870 A & TW 201004987 A	1-6
A	JP 2010-77387 A (住友化学株式会社) 2010.04.08, 全文 & US 2009/0247692 A1 & DE 102009015588 A & CN 101550206 A & SG 155871 A & TW 201004988 A	1-6
A	JP 2010-77416 A (住友化学株式会社) 2010.04.08, 全文 & US 2010/0056711 A1 & DE 102009038860 A & CN 101659730 A & SG 159475 A & TW 201026729 A	1-6
A	JP 2010-285405 A (信越化学工業株式会社) 2010.12.24, 全文全図 & US 2010/0317852 A1 & EP 2287170 A1	1-6
A	JP 2011-208012 A (住友化学株式会社) 2011.10.20, 全文 & US 2011/0245408 A1 & DE 102011015414 A & CN 102206304 A & SG 174708 A	1-6