

(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2009-287018

(P2009-287018A)

(43) 公開日 平成21年12月10日(2009. 12. 10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08C 19/22 (2006.01)	C O 8 C 19/22	4 J 0 0 2
C08F 36/04 (2006.01)	C O 8 F 36/04	4 J 1 0 0
C08L 21/00 (2006.01)	C O 8 L 21/00	
C08C 19/25 (2006.01)	C O 8 C 19/25	
C08L 15/00 (2006.01)	C O 8 L 15/00	
審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-108509 (P2009-108509)	(71) 出願人	000005278
(22) 出願日	平成21年4月27日 (2009. 4. 27)		株式会社ブリヂストン
(31) 優先権主張番号	特願2008-117281 (P2008-117281)		東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号
(32) 優先日	平成20年4月28日 (2008. 4. 28)	(74) 代理人	100078732
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 大谷 保
		(72) 発明者	森田 麗
			東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社
			社ブリヂストン技術センター内
		(72) 発明者	真崎 孝二
			東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社
			社ブリヂストン技術センター内
		(72) 発明者	松尾 成晃
			東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社
			社ブリヂストン技術センター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性低分子量共役ジエン系重合体

(57) 【要約】

【課題】適度の貯蔵弾性率を有すると共に、耐摩耗性を低下させることなく、低発熱性を向上させたタイヤを与えるゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いてなるタイヤを提供する。

【解決手段】分子内にプロトン性アミノ基及び／又は脱離可能基で保護されたアミノ基を有するアミン系官能基変性共役ジエン系重合体であって、変性前の重量平均分子量が1万～20万である変性低分子量共役ジエン系重合体、前期変性低分子量共役ジエン系重合体を含むゴム組成物及び該ゴム組成物をタイヤ部材に用いてなるタイヤである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子内にプロトン性アミノ基及び／又は脱離可能基で保護されたアミノ基を有するアミン系官能基変性共役ジエン系重合体であって、変性前の重量平均分子量が1万～20万であることを特徴とする変性低分子量共役ジエン系重合体。

【請求項 2】

分子内に、さらにケイ素原子を含む官能基を有する請求項 1 に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

【請求項 3】

ケイ素原子を含む官能基が、ケイ素原子にヒドロカルビルオキシ基及び／又はヒドロキシ基が結合してなるシラン基である請求項 2 に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

【請求項 4】

重合末端に、プロトン性アミノ基及び／又は脱離可能基で保護されたアミノ基と、ヒドロカルビルオキシ基及び／又はヒドロキシ基が結合してなるケイ素原子とを有する請求項 3 に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

【請求項 5】

同一の重合活性末端に、プロトン性アミノ基及び／又は脱離可能基で保護されたアミノ基と、ヒドロカルビルオキシ基及び／又はヒドロキシ基が結合したケイ素原子とを有する請求項 4 に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

【請求項 6】

プロトン性アミノ基が、1級アミノ基、2級アミノ基及びそれらの塩の中から選ばれる少なくとも1種である請求項 1～5 のいずれかに記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

【請求項 7】

脱離可能基で保護されたアミノ基が、N，N－ビス（トリメチルシリル）アミノ基及び／又はN－（トリメチルシリル）イミノ基である請求項 1～5 のいずれかに記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

【請求項 8】

ケイ素原子に、ヒドロカルビルオキシ基及び／又はヒドロキシ基が1又は2個結合してなる請求項 3～7 に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

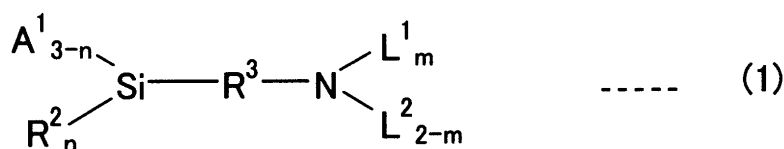
【請求項 9】

活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端に、変性剤として、脱離可能基で保護された1級アミノ基及び／又は2級アミノ基含有基と2又は3個のヒドロカルビルオキシ基及び／又はハロゲン原子とが、同一ケイ素原子に結合してなるシラン化合物を反応させ、変性してなるものである請求項 8 に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

【請求項 10】

変性剤が、一般式（1）

【化 1】



〔式中、 A^1 はハロゲン原子又は炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、 R^2 は炭化水素基、 R^3 は炭化水素基、 L^1 は脱離可能な官能基、 L^2 は脱離可能な可能基若しくは炭化水素基であり、 L^2 が脱離可能な官能基の場合、 L^1 と同一構造でも異なった構造でもかまわず、かつ L^1 と L^2 は結合してもかまわない。 n は0又は1を示し、 m は1又は2を示す。〕

一般式（2）

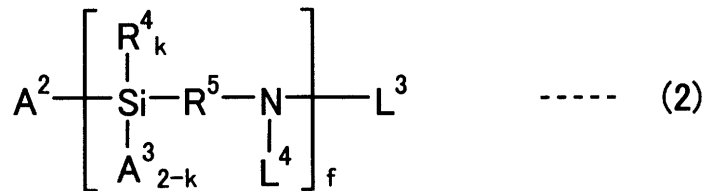
10

20

30

40

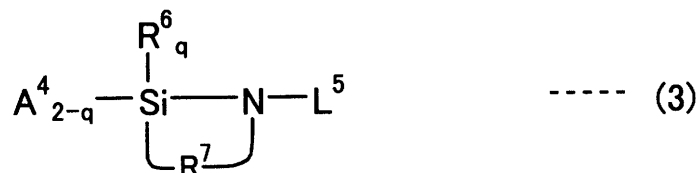
【化 2】



(式中、 R^4 は炭素数1～20の炭化水素基、 R^5 は炭素数1～12の炭化水素基、 A^2 及び A^3 はそれぞれ独立にハロゲン原子又は炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、 L^3 は脱離可能な官能基若しくは炭化水素基、 L^4 は脱離可能な官能基である。また k は0又は1、 f は1～10の整数を示す。)

及び一般式(3)

【化 3】



(式中、 A^4 はハロゲン原子又は炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、 R^6 は炭素数1～20の炭化水素基、 R^7 は炭素数1～12の炭化水素基、 L^5 は脱離可能な官能基若しくは炭化水素基、 q は0又は1を示す。)

で表されるシラン化合物の中から選ばれる請求項9に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

【請求項11】

変性剤が、N，N－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピル（メチル）ジメトキシシラン又はN，N－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピル（メチル）ジエトキシシランである請求項9又は10に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

【請求項12】

変性剤が、1－トリメチルシリル－2－エトキシ－2－メチル－1－アザ－2－シラシクロペンタン、1－トリメチルシリル－2－メトキシ－2－メチル－1－アザ－2－シラシクロペンタン、1－トリメチルシリル－2，2－ジエトキシ－1－アザ－2－シラシクロペンタン又は1－トリメチルシリル－2，2－ジメトキシ－1－アザ－2－シラシクロペンタンである請求項10に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

【請求項13】

シラン化合物を反応させ、変性させたのち、周期表（長周期型）の4族、13族、14族及び15族のうちのいずれかに属する元素の化合物からなる縮合促進剤の存在下で、前記シラン化合物が関与する縮合反応を施して得られたものである請求項9～12のいずれかに記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

【請求項14】

縮合促進剤が、チタン、ジルコニウム、ビスマス若しくはアルミニウムのアルコキシド、カルボン酸塩又はアセチルアセトナート錯塩である請求項13に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

【請求項15】

活性末端を有する共役ジエン系重合体が、アルカリ金属化合物を重合開始剤として用いるアニオン重合により又は、希土類金属化合物を用い配位重合により得られる請求項9～14に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

【請求項16】

共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体である請求項1～15のいずれかに記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

10

20

30

40

50

【請求項 17】

共役ジエン化合物が 1, 3-ブタジエンであり、芳香族ビニル化合物がスチレンである請求項 15 又は 16 に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

【請求項 18】

(A) 重量平均分子量が 15 万を超えるゴム成分と、その 100 質量部に対し、(B) 請求項 1～17 のいずれかに記載の変性低分子量共役ジエン系重合体 10～55 質量部を含むことを特徴とするゴム組成物。

【請求項 19】

さらに、(A) 成分 100 質量部に対して、(C) 補強用充填材を 20～120 質量部の割合で含む請求項 18 に記載のゴム組成物。

10

【請求項 20】

(C) 補強用充填材が、カーボンブラック及び／又はシリカである請求項 19 に記載のゴム組成物。

【請求項 21】

さらに、シリカに対し、(D) シランカップリング剤を 1～20 質量%の割合で含む請求項 20 に記載のゴム組成物。

【請求項 22】

請求項 18～21 のいずれかに記載のゴム組成物を、タイヤ部材に用いたことを特徴とするタイヤ。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性低分子量共役ジエン系重合体、それを用いたゴム組成物及びタイヤに関する。さらに詳しくは、本発明は、適度の貯蔵弾性率を有すると共に、耐摩耗性を低下させることなく、低発熱性を向上させたタイヤを与える、変性低分子量共役ジエン系重合体とそれを含むゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いてなる上記の性状を有するタイヤに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、省エネルギーの社会的な要請及び環境問題への関心の高まりに伴う世界的な二酸化炭素排出規制の動きに関連して、自動車の低燃費化に対する要求はより過酷なものとなりつつある。このような要求に対応するため、タイヤ性能についても転がり抵抗の減少が求められてきている。タイヤの転がり抵抗を下げる手法としては、タイヤ構造の最適化による手法についても検討されてきたものの、ゴム組成物としてより発熱性の低い材料を用いることが最も一般的な手法として行われている。

30

【0003】

このような発熱性の低いゴム組成物を得るために、これまで、シリカやカーボンブラックを充填材とするゴム組成物用の変性ゴムの技術開発が多くなされてきた。その中でも特に、有機リチウムを用いたアニオン重合で得られる共役ジエン系重合体の重合活性末端を充填材と相互作用する官能基を含有するアルコキシシラン誘導体で変性する方法が有効なものとして提案されている（例えば、特許文献 1、2 及び 3 参照）。

40

【0004】

これらのアルコキシシラン誘導体は、いずれも分子内に、ケイ素原子に直接結合するアルコキシ基を有すると共に、充填材と相互作用を有する含窒素官能基を含むケイ素化合物であって、これにより重合活性末端が変性されてなる変性共役ジエン系重合体は、タイヤの転がり抵抗を減少させる（低発熱性を向上させる）と共に、破壊特性や耐摩耗性などを向上させる効果を奏する。

【0005】

一方、変性共役ジエン系重合体を 10 質量%以上含むゴム成分 100 質量部に対して、補強用充填材 20 質量部以上と、アロマオイルなどの軟化剤に代えて、特定の性状を有す

50

る低分子量芳香族ビニル化合物ー共役ジエン化合物共重合体又はその変性共重合体 5～60 質量部を含有するゴム組成物が開示されている（例えば、特許文献 4 及び 5 参照）。これらのゴム組成物も、破壊特性、耐摩耗性及び低発熱性などを向上させる効果を奏する。

しかしながら、近年、省エネルギーや環境問題などの観点から、さらなる自動車の低燃費化（タイヤの転がり抵抗の減少）や耐摩耗性の向上が望まれている。

【0006】

ところで、タイヤのトレッド部に適用されるゴム組成物としては、貯蔵弾性率（ G' ）が適度に高いものが、ドライグリップ性能の観点から好適である。したがって、損失正接（ $\tan \delta$ ）が低く（低発熱性）、かつ適度の貯蔵弾性率（ G' ）を有するゴム組成物が求められている。これに対し、ゴム組成物の貯蔵弾性率（ G' ）を向上させる手段としては、ゴム組成物に配合するカーボンブラックの配合量を増量する手法や、特許文献 6 に記載のような N, N'-（4, 4'-ジフェニルメタン）ービスマレイミド等の特定構造のビスマレイミドを配合する技術や、特許文献 7 に記載のようなポリエチレングリコールジマレート等のゴム成分に対する反応基と充填材に対する吸着基とを併せ持つ化合物を配合する技術が知られている。

【0007】

しかしながら、ゴム組成物中のカーボンブラックの配合量を増量した場合、ゴム組成物の貯蔵弾性率（ G' ）を向上させることができるものの、同時にゴム組成物の損失正接（ $\tan \delta$ ）が上昇して、ゴム組成物の低発熱性が低下してしまい、更には、ゴム組成物のムーニー粘度が上昇して、加工性が低下する問題がある。

また、ゴム組成物にビスマレイミドやゴム成分に対する反応基及び充填材に対する吸着基を有する化合物を配合した場合、ゴム組成物の貯蔵弾性率（ G' ）を向上させることができるものの、ゴム組成物の損失正接（ $\tan \delta$ ）は略同等であり、ゴム組成物の低発熱性を十分に改良することができない。

【0008】

さらに、貯蔵弾性率（ G' ）が高く、かつ損失正接（ $\tan \delta$ ）の低いゴム組成物として、少なくとも一種の官能基を有する変性共役ジエン系重合体を 10 質量%以上含むゴム成分（A）100 質量部に対して、補強性充填剤（B）20 質量部以上と、芳香族ビニル化合物量が 5～80 質量%で、共役ジエン化合物部分のビニル結合量が 10～80 質量%で、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量が 5,000～300,000 の低分子量芳香族ビニル化合物ー共役ジエン化合物共重合体（C）5～60 質量部とを配合してなるゴム組成物が開示されている（例えば、特許文献 8 参照）。

この技術は低発熱性とドライグリップ性能の両立を目的としているが、地球環境への負荷を考えると、今後さらなる低発熱性化が必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献 1】特開 2001-158837 号公報

【特許文献 2】特開 2005-232364 号公報

【特許文献 3】特開 2005-290355 号公報

【特許文献 4】WO 2006/093051 パンフレット

【特許文献 5】WO 2007/032209 パンフレット

【特許文献 6】特開 2002-121326 号公報

【特許文献 7】特開 2003-176378 号公報

【特許文献 8】特開 2006-241358 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、このような状況下になされたものであり、適度の貯蔵弾性率を有すると共に

10

20

30

40

50

、耐摩耗性を低下させることなく、低発熱性を向上させたタイヤを与えるゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いてなるタイヤを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、分子量が特定の範囲にある低分子量共役ジエン系重合体を用いて得られた、特定のアミン系官能基で変性されてなる共役ジエン系重合体が、その目的に適合するゴム組成物を与えることができることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0012】

すなわち、本発明は、

〔1〕分子内にプロトン性アミノ基及び／又は脱離可能基で保護されたアミノ基を有するアミン系官能基変性共役ジエン系重合体であって、変性前の重量平均分子量が3万～15万であることを特徴とする変性低分子量共役ジエン系重合体、

〔2〕分子内に、さらにケイ素原子を含む官能基を有する上記〔1〕に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体、

〔3〕ケイ素原子を含む官能基が、ケイ素原子にヒドロカルビルオキシ基及び／又はヒドロキシ基が結合してなるシラン基である上記〔2〕に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体、

〔4〕重合末端に、プロトン性アミノ基及び／又は脱離可能基で保護されたアミノ基と、ヒドロカルビルオキシ基及び／又はヒドロキシ基が結合してなるケイ素原子とを有する上記〔3〕に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体、

〔5〕同一の重合活性末端に、プロトン性アミノ基及び／又は脱離可能基で保護されたアミノ基と、ヒドロカルビルオキシ基及び／又はヒドロキシ基が結合したケイ素原子とを有する上記〔4〕に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体、

〔6〕プロトン性アミノ基が、1級アミノ基、2級アミノ基及びそれらの塩の中から選ばれる少なくとも1種である上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の変性低分子量共役ジエン系重合体、

〔7〕脱離可能基で保護されたアミノ基が、N、N-ビス（トリメチルシリル）アミノ基及び／又はN-（トリメチルシリル）イミノ基である上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の変性低分子量共役ジエン系重合体、

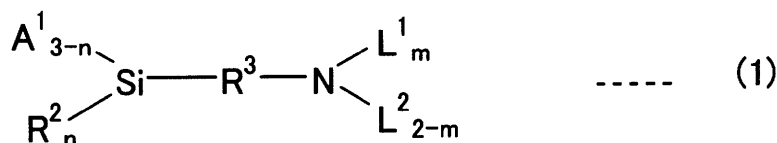
〔8〕ケイ素原子に、ヒドロカルビルオキシ基及び／又はヒドロキシ基が1又は2個結合してなる上記〔3〕～〔7〕に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体、

〔9〕活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端に、変性剤として、脱離可能基で保護された1級アミノ基及び／又は2級アミノ基含有基と2又は3個のヒドロカルビルオキシ基及び／又はハロゲン原子とが、同一ケイ素原子に結合してなるシラン化合物を反応させ、変性してなるものである上記〔8〕に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体、

〔10〕変性剤が、一般式（1）

【0013】

【化1】



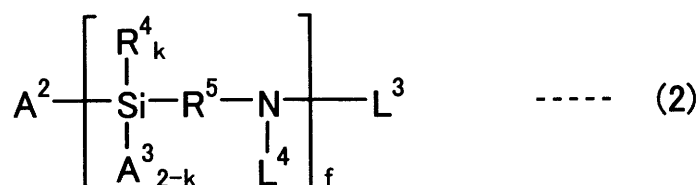
【0014】

〔式中、A¹はハロゲン原子又は炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、R²は炭化水素基、R³は炭化水素基、L¹は脱離可能な官能基、L²は脱離可能な可能基若しくは炭化水素基であり、L²が脱離可能な官能基の場合、L¹と同一構造でも異なった構造でもかまわず、かつL¹とL²は結合してもかまわない。nは0又は1を示し、mは1又は2を示す。〕

一般式（2）

【 0 0 1 5 】

【 化 2 】



【 0 0 1 6 】

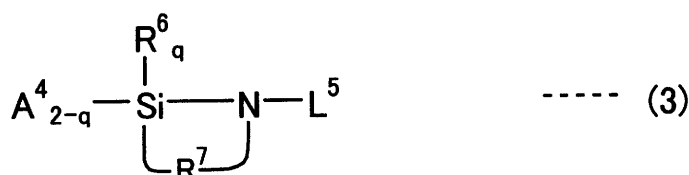
10

(式中、 R^4 は炭素数1～20の炭化水素基、 R^5 は炭素数1～12の炭化水素基、 A^2 及び A^3 はそれぞれ独立にハロゲン原子又は炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、 L^3 は脱離可能な官能基若しくは炭化水素基、 L^4 は脱離可能な官能基である。また k は0又は1、 f は1～10の整数を示す。)

及び一般式(3)

【 0 0 1 7 】

【 化 3 】



20

【 0 0 1 8 】

(式中、 A^4 はハロゲン原子又は炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、 R^6 は炭素数1～20の炭化水素基、 R^7 は炭素数1～12の炭化水素基、 L^5 は脱離可能な官能基若しくは炭化水素基、 q は0又は1を示す。)

で表されるシラン化合物の中から選ばれる請求項9に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体、

〔11〕 変性剤が、N，N－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピル（メチル）ジメトキシシラン又はN，N－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピル（メチル）ジエトキシシランである上記〔9〕又は〔10〕の変性低分子量共役ジエン系重合体、

30

〔12〕 変性剤が、1－トリメチルシリル－2－エトキシ－2－メチル－1－アザ－2－シラシクロペンタン、1－トリメチルシリル－2－メトキシ－2－メチル－1－アザ－2－シラシクロペンタン、1－トリメチルシリル－2，2－ジエトキシ－1－アザ－2－シラシクロペンタン又は1－トリメチルシリル－2，2－ジメトキシ－1－アザ－2－シラシクロペンタンである上記〔10〕に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体、

〔13〕 シラン化合物を反応させ、変性させたのち、周期表（長周期型）の4族、13族、14族及び15族のうちのいずれかに属する元素の化合物からなる縮合促進剤の存在下で、前記シラン化合物が関与する縮合反応を施して得られたものである上記〔9〕～〔12〕いずれかの変性低分子量共役ジエン系重合体、

40

〔14〕 縮合促進剤が、チタン、ジルコニウム、ビスマス若しくはアルミニウムのアルコキシド、カルボン酸塩又はアセチルアセトナート錯塩である上記〔13〕の変性低分子量共役ジエン系重合体、

〔15〕 活性末端を有する共役ジエン系重合体が、アルカリ金属化合物を重合開始剤として用いるアニオン重合により又は、希土類金属化合物を用い配位重合により得られる請求項9～14に記載の変性低分子量共役ジエン系重合体。

〔16〕 共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体である上記〔1〕～〔15〕いずれかの変性低分子量共役ジエン系重合体、

〔17〕 共役ジエン化合物が1，3－ブタジエンであり、芳香族ビニル化合物がスチレ

50

ンである上記〔15〕又は〔16〕の変性低分子量共役ジエン系重合体、

〔18〕 (A) 重量平均分子量が15万を超えるゴム成分と、その100質量部に対し、(B) 上記〔1〕～〔17〕いずれかの変性低分子量共役ジエン系重合体10～55質量部を含むことを特徴とするゴム組成物、

〔19〕 さらに、(A) 成分100質量部に対して、(C) 補強用充填材を20～120質量部の割合で含む上記〔18〕のゴム組成物、

〔20〕 (C) 補強用充填材が、カーボンブラック及び／又はシリカである上記〔19〕のゴム組成物、

〔21〕 さらに、シリカに対し、(D) シランカップリング剤を1～20質量%の割合で含む上記〔20〕のゴム組成物、及び

〔22〕 上記〔18〕～〔21〕いずれかのゴム組成物を、タイヤ部材に用いたことを特徴とするタイヤ、

を提供するものである。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、適度の貯蔵弾性率を有すると共に、耐摩耗性を低下させることなく、低発熱性を向上させたタイヤを与える、変性低分子量共役ジエン系重合体とそれを含むゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いてなる上記の性状を有するタイヤを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

まず、本発明の変性低分子量共役ジエン系重合体について説明する。

〔変性低分子量共役ジエン系重合体〕

本発明の変性低分子量共役ジエン系重合体は、分子内にプロトン性アミノ基及び／又は脱離可能基で保護されたアミノ基を有するアミン系官能基変性共役ジエン系重合体であって、変性前の重量平均分子量が1万～20万であることを特徴とする。

【0021】

(変性用官能基)

本発明の変性低分子量共役ジエン系重合体は、重量平均分子量が1万～20万の範囲にある低分子量の共役ジエン系重合体を変性することによって、分子内に、変性用官能基として、アミン系官能基であるプロトン性アミノ基及び／又は脱離可能基で保護されたアミノ基を導入したものであり、好ましくはさらにケイ素原子を含む官能基を導入したものである。

前記ケイ素原子を含む官能基としては、ケイ素原子にヒドロカルビルオキシ基及び／又はヒドロキシ基が結合してなるシラン基を挙げることができる。

このような変性用官能基は、共役ジエン系重合体の重合開始末端、側鎖及び重合活性末端のいずれかに存在すればよいが、本発明においては、好ましくは重合末端、より好ましくは同一重合活性末端に、プロトン性アミノ基及び／又は脱離可能基で保護されたアミノ基と、ヒドロカルビルオキシ基及び／又はヒドロキシ基が結合したケイ素原子、特に好ましくは、1又は2個のヒドロカルビルオキシ基及び／又はヒドロキシ基が結合したケイ素原子とを有するものである。

【0022】

前記プロトン性アミノ基としては、1級アミノ基、2級アミノ基及びそれらの塩の中から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。

一方、脱離可能基で保護されたアミノ基としては、例えばN，N-ビス(トリヒドロカルビルシリル)アミノ基及びN-(トリヒドロカルビルシリル)イミノ基を挙げることができ、好ましくはヒドロカルビル基が炭素数1～10のアルキル基であるトリアルキルシリル基を挙げることができ、特に好ましくはトリメチルシリル基を挙げることができる。

脱離可能基で保護された1級アミノ基の例としては、N，N-ビス(トリメチルシリル)アミノ基を挙げることができ、脱離可能基で保護された2級アミノ基の例としてはN-

10

20

30

40

50

(トリメチルシリル) イミノ基を挙げることができる。このN-(トリメチルシリル) イミノ基含有基としては、非環状イミン残基、及び環状イミン残基のいずれであってもよい。

【0023】

本発明におけるアミン系官能基変性共役ジエン系重合体は、活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端に、変性剤として、脱離可能基で保護された1級アミノ基及び／又は2級アミノ基含有基と2又は3個のヒドロカルビルオキシ基及び／又はハロゲン原子とが、同一ケイ素原子に結合してなるシラン化合物を反応させ、変性してなるものであることが好ましい。

(活性末端を有する共役ジエン系重合体)

10

前記変性反応を効果的に行うためには、活性末端を有する共役ジエン系重合体としては、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし、共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とをアニオン重合させて得られたものであることが好ましい。

共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエンなどが挙げられるが、本発明においては、1, 3-ブタジエンが好ましい。

また、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、1-ビニルナフタレン、3-ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、4-シクロヘキシルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレンなどが挙げられるが、本発明においてはスチレンが好ましい。

20

本発明においては、活性末端を有する共役ジエン系重合体として、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし、1, 3-ブタジエンをアニオン重合させて得られたポリブタジエン、あるいはスチレンと1, 3-ブタジエンとをアニオン重合により共重合させて得られたSBRであることが好ましい。

アニオン重合法としては、特に溶液重合法が好ましく、また重合形式は回分式及び連続式のいずれであってもよい。有機アルカリ金属化合物としては、特にリチウム化合物が好適である。

溶液重合法における溶媒中の単量体濃度は、好ましくは5～50質量%、より好ましくは10～30質量%である。

【0024】

30

重合開始剤のリチウム化合物としては、特に制限はないが、ヒドロカルビルリチウム及びリチウムアミド化合物が好ましく用いられ、前者のヒドロカルビルリチウムを用いる場合には、重合開始末端にヒドロカルビル基を有し、かつ他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系重合体を得られる。また、後者のリチウムアミド化合物を用いる場合には、重合開始末端に窒素含有基を有し、他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系重合体を得られる。

【0025】

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

40

【0026】

一方、リチウムアミド化合物としては、例えばリチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジヘプチルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-2-エチルヘキシルアミド、リチウムジデ

50

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

【0027】

これらのリチウムアミド化合物は、一般に、二級アミンとリチウム化合物とから、予め調製したものを重合に使用することができるが、重合系中 (in-situ) で調製することもできる。また、この重合開始剤の使用量は、好ましくは単量体 100g 当たり、0.2~20 ミリモルの範囲で選定される。

10

【0028】

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

具体的には、反応に不活性な有機溶剤、例えば脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素化合物などの炭化水素系溶剤中において、1,3-ブタジエン単独、あるいはスチレンと1,3-ブタジエンとを、前記リチウム化合物を重合開始剤として、所望により、用いられるランダマイザーの存在下にアニオン重合させることにより、目的の活性末端を有するポリブタジエン、あるいはSBRが得られる。

20

【0029】

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

【0030】

また、所望により用いられるランダマイザーは、共役ジエン化合物のミクロ構造を制御することができ、例えば、単量体としてブタジエンを用いた重合体のブタジエン単位の1,2-結合含量を制御したり、単量体としてスチレンとブタジエンを用いた共重合体のブタジエン単位とスチレン単位とをランダム化する等の作用を有する。このランダマイザーとしては、特に制限はなく、従来ランダマイザーとして一般に使用されている公知の化合物の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。具体的には、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2,2-ビス(2-テトラヒドロフリル)-プロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、1,2-ジピペリジノエタンなどのエーテル類及び三級アミン類などを挙げることができる。また、カリウム-tert-アミレート、カリウム-tert-ブトキシドなどのカリウム塩類、ナトリウム-tert-アミレートなどのナトリウム塩類も用

30

40

いることができる。これらのランダマイザーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その使用量は、リチウム化合物1モル当たり、好ましくは0.01~1000モル当量の範囲で選択される。

【0031】

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

50

の適当な方法で得られる。

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

【0032】

<変性前の共役ジエン系重合体の性状>

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

本発明においては、変性前の共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、1万～20万であることを要し、好ましくは2万～15万、より好ましくは3万～15万である。この重量平均分子量が1万未満では貯蔵弾性率の向上効果が小さく、一方20万を超えるとゴム組成物の作業性が低下する。

なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC法）によって測定したポリスチレン換算の値である。

【0033】

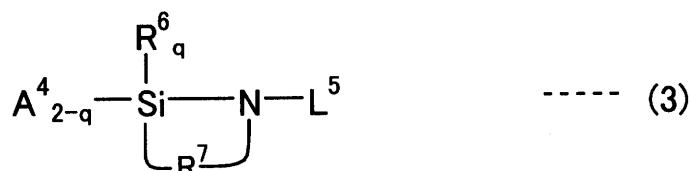
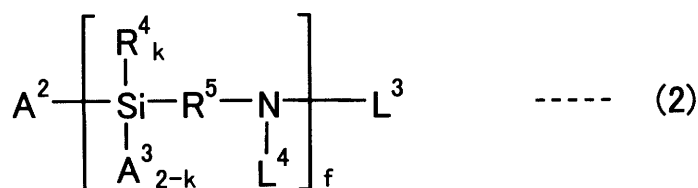
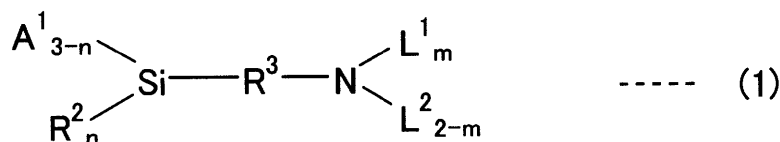
（変性剤）

本発明においては、前記のようにして得られた、活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端に反応させる変性剤として、脱離可能基で保護された1級アミノ基及び／又は2級アミノ基含有基とヒドロカルビルオキシ基とが同一ケイ素原子に結合してなるシラン化合物が好ましく用いられる。

このような変性剤としては、以下に示す一般式（1）、一般式（2）、及び一般式（3）の中から選ばれるシラン化合物を好ましく挙げることができる。

【0034】

【化4】



【0035】

前記一般式（1）において、 A^1 はハロゲン原子又は炭素数1～20のヒドロカルビルオキシ基、 R^2 は炭化水素基、 R^3 は炭化水素基、 L^1 は脱離可能な官能基、 L^2 は脱離可能な可能基若しくは炭化水素基であり、 L^2 が脱離可能な官能基の場合、 L^1 と同一構造でも異なった構造でもかまわず、かつ L^1 と L^2 は結合してもかまわない。 n は0又は1を示し、 m は1又は2を示す。

前記 R^2 で表される炭化水素基としては、炭素数1～20の門が好ましく、 R^3 で示され

る炭化水素基としては炭素数 1～12 のものが好ましい。

前記一般式 (2) において、 R^4 は炭素数 1～20 の炭化水素基、 R^5 は炭素数 1～12 の炭化水素基、 A^2 及び A^3 はそれぞれ独立にハロゲン原子又は炭素数 1～20 のヒドロカルビルオキシ基、 L^3 は脱離可能な官能基若しくは炭化水素基、 L^4 は脱離可能な官能基である。また k は 0 又は 1、 f は 1～10 の整数を示す。

又、前記一般式 (3) において、 A^4 はハロゲン原子又は炭素数 1～20 のヒドロカルビルオキシ基、 R^6 は炭素数 1～20 の炭化水素基、 R^7 は炭素数 1～12 の炭化水素基、 L^5 は脱離可能な官能基若しくは炭化水素基、 q は 0 又は 1 を示す。

このように、前記一般式 (1)～(3) における N は、一級アミノ基又は 2 級アミノ基が脱離可能な官能基でほごされた形態を有する。

10

【0036】

前記一般式 (1)～(3) において、 A^1 ～ A^4 のうちハロゲン原子としては、 Cl 、 Br 又は I であることが好ましく、また、炭素数 1～20 のヒドロカルビルオキシ基としては、炭素数 1～10 のヒドロカルビルオキシ基であることが好ましい。この炭素数 1～10 のヒドロカルビルオキシ基としては、例えば炭素数 1～10 のアルコキシ基、炭素数 2～10 のアルケニロキシ基、炭素数 6～10 のアリーロキシ基、炭素数 7～10 のアラルキロキシ基等が挙げられるが、これらの中で、良好な反応性を有する観点から、炭素数 1～10 のアルコキシ基が好ましい。このアルコキシ基を構成するアルキル基は、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよい。このようなアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、各種ペントキシ基、各種ヘキソキシ基、各種ヘプトキシ基、各種オクトキシ基、各種デシロキシ基、シクロペチロキシ基、シクロヘキシロキシ基などを挙げることができ、これらの中で、反応性の観点から、炭素数 1～6 のアルコキシ基が好ましく、特にメトキシ基及びエトキシ基が好ましい。

20

【0037】

前記一般式 (1)～(3) において、 R^2 、 R^4 、及び R^6 で示される炭素数 1～20 の炭化水素基としては、例えば炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 2～18 のアルケニル基、炭素数 6～18 のアリール基、炭素数 7～18 のアラルキル基などが挙げられるが、これらの中で、変性剤の反応性や性能の観点から、炭素数 1～18 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～10 のアルキル基がより好ましい。このアルキル基は、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよく、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。これらの中で、変性剤の反応性や性能の観点から、炭素数 1～6 のアルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

30

【0038】

前記一般式 (1)～(3) において、 R^3 、 R^5 、及び R^7 で示される炭素数 1～12 の炭化水素基としては、変性剤の性能の観点から、炭素数 1～12 のアルカンジイル基がより好ましく、炭素数 2～10 のアルカンジイル基がさらに好ましく、炭素数 2～6 のアルカンジイル基が特に好ましい。

40

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

【0039】

前記一般式 (1) において、 L^1 は脱離可能な官能基、 L^2 は脱離可能な官能基若しくは炭化水素基である。 L^2 が脱離可能な官能基である場合、 L^1 と同一構造でも異なった構造でもかまわず、かつ L^1 と L^2 が結合してもかまわない。

50

前記一般式(2)において、 L^3 は脱離可能な官能基若しくは炭化水素基であり、 L^4 は脱離可能な官能基である。また、前記一般式(3)において L^5 は脱離可能な官能基であり若しくは炭化水素基である。

前記 $L^1 \sim L^4$ における脱離可能な官能基としては、例えば、トリヒドロカルビルシリル基を挙げることができ、好ましくはヒドロカルビル基が炭素数1~10のアルキル基であるトリアルキルシリル基を挙げることができ、特に好ましくはトリメチルシリル基を挙げることができる。

脱離可能基で保護された1級アミノ基の例としては、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノ基を挙げることができ、脱離可能基で保護された2級アミノ基の例としてはN-(トリメチルシリル)イミノ基を挙げることができる。

また、 L^2 、 L^3 及び L^5 における炭化水素基としては、炭素数1~20の炭化水素基が好ましい。この炭素数1~20の炭化水素基については、前記の R^2 、 R^4 及び R^6 の説明において示した通りである。

【0040】

本発明においては、前記一般式(1)で表されるシラン化合物としては、mが2である二官能ヒドロカルビルオキシシラン化合物が好適である。変性剤として、このような二官能シラン化合物を用いることにより、得られる変性共役ジエン系共重合体は、高効率な変性末端の導入が可能であると共に、シリカなどの無機充填材に対する相互作用が大きくなる。

【0041】

前記一般式(1)で表されるシラン化合物としては、例えばmが2で脱離可能な官能基2個で保護された1級アミノ基を有する場合、具体例として、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル(メチル)ジメトキシシラン、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル(メチル)ジエトキシシラン、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル(メチル)ジプロポキシシラン、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル(エチル)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(エチル)ジエトキシシラン、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル(エチル)ジプロポキシシラン、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチル(メチル)ジメトキシシラン、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチル(メチル)ジエトキシシラン、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチル(メチル)ジプロポキシシラン、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチル(エチル)ジメトキシシラン、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチル(エチル)ジエトキシシラン、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチル(エチル)ジプロポキシシランなどの二官能アルコキシシラン化合物；N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル(メチル)メトキシクロロシラン、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル(メチル)エトキシクロロシラン、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチル(メチル)メトキシクロロシラン、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチル(メチル)エトキシクロロシランなどの二官能アルコキシクロロシラン化合物；N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル(メチル)ジクロロシラン、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル(メチル)ジクロロシラン、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチル(メチル)ジクロロシランなどの二官能クロロシラン化合物等を挙げることができる。

これらの中で、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)ジエトキシシラン及びN、N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピル(メチル)ジプロポキシシランが好適である。

【0042】

また、前記一般式(1)で表される化合物としては、例えばmが1で L^2 が炭化水素基であって脱離可能な官能基で保護された2級アミノ基を有する場合、具体例として、N-メチル-N-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-メチル

10

20

30

40

50

ーNートリメチルシリルアミノプロピル（メチル）ジエトキシシラン、NーエチルーNートリメチルシリルアミノプロピル（メチル）ジエトキシシラン等の二官能アルコキシシラン化合物等を挙げることができる。

【0043】

前記一般式（2）においては、kが1である二官能化合物が前記一般式（1）の場合と同様な理由から好ましい。

この一般式（2）において、fが1である場合、一般式（2）で表されるシラン化合物としては、前述の一般式（1）で表される化合物において、脱離可能な官能基2個で保護された1級アミノ基を有する場合、及び脱離可能な官能基1個で保護された2級アミノ基を有する場合について、それぞれ例示した化合物と同じ物を挙げることができる。

10

【0044】

前記一般式（3）においては、qが1である2官能シラン化合物が、前記一般式（1）の場合と同様の理由から好ましい。

この一般式（3）で表されるシラン化合物としては、例えば1ートリメチルシリルー2ーエトキシー2ーメチルー1ーアザー2ーシラシクロペンタン、1ートリメチルシリルー2ーメトキシー2ーメチルー1ーアザー2ーシラシクロペンタン、1ートリメチルシリルー2，2ージエトキシー1ーアザー2ーシラシクロペンタン、1ートリメチルシリルー2，2ージメトキシー1ーアザー2ーシラシクロペンタンなどが挙げられる。

【0045】

本発明における変性剤は、脱離可能な官能基で保護された1級アミノ基又は2級アミノ基含有基と、珪素含有加水分解性官能基とを有する化合物であればよく、前記一般式（1）～（3）で表されるシラン化合物に限定されるものではない。

20

例えば、（2，2，5，5ーテトラメチルー1ーアザー2，5ージシラシクロペンタンー1ーイル）プロピル（メチル）ジメトキシシラン、（2，2，5，5ーテトラメチルー1ーアザー2，5ージシラシクロペンタンー1ーイル）プロピル（メチル）ジエトキシシラン、さらには、Nートリメチルシリル（ヘキサメチレンイミンー2ーイル）プロピル（メチル）ジメトキシシラン、Nートリメチルシリル（ヘキサメチレンイミンー2ーイル）プロピル（メチル）ジエトキシシラン、Nートリメチルシリル（ピロリジンー2ーイル）プロピル（メチル）ジメトキシシラン、Nートリメチルシリル（ピロリジンー2ーイル）プロピル（メチル）ジエトキシシラン、Nートリメチルシリル（ピペリジンー2ーイル）プロピル（メチル）ジメトキシシラン、Nートリメチルシリル（ピペリジンー2ーイル）プロピル（メチル）ジエトキシシラン、Nートリメチルシリル（イミダゾールー2ーイル）プロピル（メチル）ジメトキシシラン、Nートリメチルシリル（イミダゾールー2ーイル）プロピル（メチル）ジエトキシシラン、Nートリメチルシリル（4，5ージヒドロイミダゾールー5ーイル）プロピル（メチル）ジメトキシシラン、Nートリメチルシリル（4，5ージヒドロイミダゾールー5ーイル）プロピル（メチル）ジエトキシシランなども用いることができる。

30

【0046】

本発明においては、前記変性剤の中で、特に、N，Nービス（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ービス（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、1ートリメチルシリルー2ーエトキシー2ーメチルー1ーアザー2ーシラシクロペンタンが好ましい。

40

これらの変性剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0047】

（変性反応）

本発明における変性反応においては、有機アルカリ金属活性末端を有する共役ジエン系重合体の該活性末端に、前述の変性剤の中から選ばれる少なくとも1種を反応させて変性を行う。

この変性剤による変性反応は、溶液反応で行うのが好ましく、該溶液中には、重合時に

50

使用した単量体が含まれていてもよい。また、変性反応の反応形式は特に制限されず、バッチ式でも連続式でもよい。

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

【0048】

上記変性剤による変性反応において、該変性剤の使用量は、好ましくは0.5～200 mmol/kg・共役ジエン系重合体である。同含有量は、さらに好ましくは1～100 mmol/kg・共役ジエン系重合体であり、特に好ましくは2～50 mmol/kg・共役ジエン系重合体である。ここで、共役ジエン系重合体とは、製造時または製造後、添加される老化防止剤などの添加剤を含まないポリマーのみの質量を意味する。変性剤の使用量を上記範囲にすることによって、所望の性状を有するアミン系官能基変性共役ジエン系重合体を得られる。

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

【0049】

(縮合反応)

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

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

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

【0050】

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

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

【0051】

スズ化合物からなる縮合促進剤としては、例えば二価のスズのカルボン酸塩や、四価のジヒドロカルビルスズのジカルボン酸塩を好ましく挙げることができ、特にビス(2-エチルヘキサン酸)スズが好適である。

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

【0052】

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

【0053】

アルミニウム化合物からなる縮合促進剤としては、例えばトリエトキシアルミニウム、トリn-プロポキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリn-ブトキシアルミニウム、トリsec-ブトキシアルミニウム、トリtert-ブトキシアルミニウム、トリ(2-エチルヘキソキシ)アルミニウム、アルミニウムジブトキシステアレート、アルミニウムジブトキシアセチルアセトネート、アルミニウムブトキシビス(アセチルアセトネート)、アルミニウムジブトキシエチルアセトアセテート、アルミニウムトリス

10

20

30

40

50

(アセチルアセトネート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、トリス(2-エチルヘキサノエート)アルミニウム、トリス(ラウレート)アルミニウム、トリス(ナフテネート)アルミニウム、トリス(ステアレート)アルミニウム、トリス(オレエート)アルミニウム、トリス(リノレート)アルミニウムなどを挙げられる。

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

【0054】

当該縮合促進剤の使用量としては、上記化合物のモル数が、反応系内に存在するケイ素原子に結合したヒドロカルビルオキシ基総量に対するモル比として、0.1~10となることが好ましく、0.5~5が特に好ましい。縮合促進剤の使用量を上記範囲にすることによって縮合反応が効率よく進行する。

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

本発明における縮合反応は、水の存在下で行うことが好ましく、水としては、単体やアルコール等の溶液、炭化水素溶媒中の分散ミセル等の形態が好適に用いられるほか、必要ならば固体表面の吸着水や水和物の水和水等の、反応系中で水を放出し得る化合物が潜在的に含んだ水分も有効に用いることができる。従って吸着水を持つ固体や、水和物など、容易に水を放出することができる化合物を上記金属化合物と併用することも好ましい態様として挙げられる。

縮合促進剤と水との二者は、反応系に別々に投入しても、使用直前に混合して混合物として投入してもよいが、混合物の長期保存は縮合促進剤の分解を招くので好ましくない。

縮合促進剤と反応に有効な水とのモル比は、求められる反応条件によっても異なるが、1/0.5~1/20程度が好適である。

【0055】

また、該縮合促進剤を用いた反応は20℃以上の温度で行うことが好ましく、さらには30~120℃の範囲が好ましい。反応時間としては、0.5~120分程度で行うことが好ましく、さらには3~60分の範囲が好ましい。

縮合反応時の反応系の圧力は、通常、0.01~20MPa、好ましくは0.05~10MPaである。

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

なお、変性剤として、保護された1級アミノ基及び/又は2級アミノ基を有するヒドロカルビルオキシシラン化合物を用いた場合には、該保護アミノ基における脱離可能基を加水分解することによって遊離したアミノ基に変換することができる。これを脱溶媒処理することにより、1級アミノ基や2級アミノ基を有する乾燥したポリマーが得られる。なお、前記縮合処理を含む段階から、脱溶媒して乾燥ポリマーまでのいずれかの段階において必要に応じて変性剤由来の保護1級アミノ基及び/又は2級アミノ基の脱保護処理を行うことができる。

【0056】

このようにして得られたアミン系官能基変性低分子量共役ジエン系重合体としては、ポリマー末端に、含窒素官能基を有するケイ素原子が結合してなり、かつ前記含窒素官能基が、1級アミノ基、2級アミノ基及びそれらの塩、並びに脱離可能基で保護された、1級アミノ基及び2級アミノ基の中から選ばれる少なくとも1種を有する構造のものを挙げるることができる。

また、前記含窒素官能基を有するケイ素原子に、さらにヒドロカルビルオキシ基及び/又はヒドロキシ基が結合してなる構造のものも挙げるることができる。

このような構造を有するアミン系官能基変性低分子量共役ジエン系重合体においては、前記含窒素官能基が、カーボンブラックやシリカに対して良好な相互作用を有しており、

10

20

30

40

50

一方ヒドロカルビルオキシシラン基やシラノール基は、特にシリカに対して優れた相互作用を有している。したがって、後述の当該変性低分子量共役ジエン系重合体をアロマオイルなどの軟化剤に代えて含むゴム組成物は、適度の貯蔵弾性率を有すると共に、耐摩耗性を低下させることなく、低発熱性を向上させたタイヤを与えることができる。

当該変性低分子量共役ジエン系ゴムは、ガラス転移点（ T_g ）が 0°C 以下であることが好ましい。このガラス転移点が 0°C を超えると、低温下におけるタイヤ性能が大幅に劣化するおそれがある。

【0057】

次に、本発明のゴム組成物について説明する。

[ゴム組成物]

本発明のゴム組成物は、（A）重量平均分子量が15万を超えるゴム成分と、その100質量部に対し、（B）前述した本発明の変性低分子量共役ジエン系重合体10～55質量部を含むことを特徴とする。

（（A）ゴム成分）

本発明のゴム組成物において、（A）成分として用いられるゴム成分としては、重量平均分子量が15万を超えるものであればよく、特に制限されず、無変性ゴムであってもよく、従来公知の方法で変性されてなる変性ゴムであってもよい。このような無変性又は変性ゴムとしては、例えば天然ゴム、合成イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、エチレンー α -オレフィン共重合ゴム、エチレンー α -オレフィンージエン共重合ゴム、クロロプレングム、ハロゲン化ブチルゴム、ハロゲン化メチル基をもつスチレンとイソブチレンとの共重合体などの無変性ゴム及び変性ゴムの中から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。

当該（A）ゴム成分の重量平均分子量は、マトリックスゴムとしての性能の観点から、15万を超えることを要し、15万～200万のものが好ましく、15万～100万のものがより好ましい。

【0058】

（（B）変性低分子量共役ジエン系重合体）

本発明のゴム組成物における（B）成分としては、前述で説明した本発明の変性低分子量共役ジエン系重合体が用いられる。

この変性低分子量共役ジエン系重合体としては、例えば変性低分子量スチレンーブタジエン共重合体（以下、変性LM-SBRと略記することがある。）や、変性低分子量ポリブタジエン（以下、変性LM-BRと略記することがある。）などを挙げることができる。

本発明のゴム組成物においては、前記（B）成分である変性低分子量共役ジエン系重合体は、通常アロマオイルなどの軟化剤に代えて用いられるものであり、その配合量は、（A）ゴム成分100質量部に対して、10～55質量部である。（B）成分の配合量が上記範囲にあれば、本発明の効果が良好に発揮される。好ましい配合量は15～50質量部である。

【0059】

本発明のゴム組成物における（C）補強性充填材としては、カーボンブラック及び／又はシリカを用いることができる。

カーボンブラックとしては特に制限はなく、例えばSRF、GPF、FEF、HAF、LSAF、SAFなどが用いられ、ヨウ素吸着量（IA）が 60mg/g 以上、かつジブチルフタレート吸油量（DBP）が 80ml/100g 以上のカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックを用いることにより、グリップ性能および耐破壊特性の改良効果は大きくなるが、耐摩耗性に優れるHAF、LSAF、SAFが特に好ましい。

一方、シリカとしては特に制限はなく、従来ゴムの補強用充填材として慣用されているものの中から任意に選択して用いることができる。

このシリカとしては、例えば湿式シリカ（含水ケイ酸）、乾式シリカ（無水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムなどが挙げられるが、中でも破壊特性の改良効果

10

20

30

40

50

並びにウェットグリップ性の両立効果が最も顕著である湿式シリカが好ましい。

【0060】

本発明においては、(C)補強性充填材として、カーボンブラックのみを用いてもよいし、シリカのみを用いてもよく、また、カーボンブラックとシリカとを併用してもよい。当該補強性充填材は、補強性とそれによる諸特性の改良効果の観点から、(A)ゴム成分100質量部に対して、好ましくは20～120質量部、より好ましくは25～100質量部、さらに好ましくは30～90質量部の割合で配合される。カーボンブラック及び／又はシリカの量を上記範囲にすることによって混練作業性などの工場作業性に優れ、ゴム組成物として、所望の破壊特性を得ることができる。

【0061】

((D) シランカップリング剤)

本発明のゴム組成物においては、補強性充填材としてシリカを用いる場合、その補強性及び低発熱性をさらに向上させる目的で、シランカップリング剤を配合することができる。

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

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

【0062】

本発明のゴム組成物においては、シランカップリング剤の配合量は、シランカップリング剤の種類などにより異なるが、シリカに対して、好ましくは1～20質量%の範囲で選定される。この量が1質量%未満ではカップリング剤としての効果が十分に発揮されにくく、また、20質量%を超えるとゴム成分のゲル化を引き起こすおそれがある。カップリング剤としての効果およびゲル化防止などの点から、このシランカップリング剤のより好ましい配合量は、5～15質量%の範囲である。

【0063】

(ゴム組成物の調製、用途)

本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを含有させることができる。

上記加硫剤としては、硫黄等が挙げられ、その使用量は、ゴム成分100質量部に対し、硫黄分として0.1～10.0質量部が好ましく、さらに好ましくは1.0～5.0質量部である。0.1質量部未満では加硫ゴムの破壊強度、耐摩耗性、低発熱性が低下する

10

20

30

40

50

おそれがあり、10.0質量部を超えるとゴム弾性が失われる原因となる。

【0064】

本発明で利用できる加硫促進剤は、特に限定されるものではないが、例えば、M（2-メルカプトベンゾチアゾール）、DM（ジベンゾチアジルスルフィド）、CZ（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、あるいはDPG（ジフェニルグアニジン）等のグアニジン系の加硫促進剤等を挙げることができ、その使用量は、ゴム成分100質量部に対し、0.1～5.0質量部が好ましく、さらに好ましくは0.2～3.0質量部である。

【0065】

また、本発明のゴム組成物は、ロールなどの開放式混練機、バンバリーミキサーなどの密閉式混練機などの混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後に加硫を行ない、各種ゴム製品に適用可能である。例えば、タイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部などのタイヤ用途を始め、防振ゴム、防舷材、ベルト、ホースその他の工業品などの用途に用いることができるが、特に、低発熱性、耐摩耗性、ドライグリップ性能、破壊強度のバランスに優れた、低燃費タイヤ、大型タイヤ、高性能タイヤのトレッド用ゴムとして好適に使用される。

【0066】

次に、本発明のタイヤについて説明する。

〔タイヤ〕

本発明のタイヤは、前述した本発明のゴム組成物をタイヤ部材に用いたことを特徴とする。

前記タイヤ部材としては、トレッド、ベーストレット及びサイドウォールを好ましく挙げることができ、これらのいずれかに、本発明のゴム組成物を用いることができるが、特にトレッドに用いることが好ましい。

本発明のゴム組成物をトレッドに用いたタイヤは、転がり抵抗が低く低燃費性に優れると共に、ドライグリップ性能を保持し、かつ破壊特性及び耐摩耗性が優れる。なお、本発明のタイヤに充填する気体としては、通常のもしくは酸素分圧を変えた空気、又は窒素等の不活性ガスが挙げられる。本発明のゴム組成物をトレッドに用いる場合は、例えばトレッド用部材に押出し加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。

【実施例】

【0067】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

なお、諸特性は、以下に示す方法に従って求めた。

＜加硫後のゴム組成物＞

（1）損失正接（ $\tan \delta$ ）及び貯蔵弾性率（ G' ）

レオメトリックス社製の粘弾性測定装置を用いて、温度50℃、周波数52Hz、歪1.0%で $\tan \delta$ 及び貯蔵弾性率（ G' ）を測定し、コントロールの $\tan \delta$ 及び G' を100として、指数表示した。 $\tan \delta$ は指数の値が低いほど、低発熱性に優れることを示す。また G' は指数の値が大きいほど、ドライグリップ性能が良いことを示す。

（2）耐摩耗性

ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率が25%の摩耗量を測定し、コントロールの摩耗量の逆数を100として指数表示した。指数の大きいほど、耐摩耗性に優れていることを示す。

＜無変性・変性低分子量SBR、変性低分子量BR、マトリックスSBR＞

（3）ミクロ構造及び結合スチレン含量

重合体のミクロ構造を赤外法（モレロ法）で求め、重合体の結合スチレン含量を $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの積分比より求めた。

（4）重量平均分子量（ M_w ）

10

20

30

40

50

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー〔GPC：東ソー製HLC-8020、カラム：東ソー製GMH-XL（2本直列）、検出器：示差屈折率計（RI）〕で、単分散ポリスチレンを基準として、変性低分子量SBR及び変性低分子量BRの変性前重量平均分子量（Mw）、無変性低分子量SBR及びマトリックスSBR（無変性）のMwを求めた。

【0068】

製造例1 無変性LM-SBRの製造

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン 300g、1,3-ブタジエン 40g、スチレン 13g、ジテトラヒドロフリルプロパン 0.90mmolを加え、更にn-ブチルリチウム0.90mmolを加えた後、50℃で2時間重合反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。その後、重合反応系に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールのイソプロパノール溶液（濃度：5質量%）0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して無変性低分子量SBR（無変性LM-SBR）を得た。

この無変性LM-SBRの結合スチレン含量は25質量%、ブタジエン部分の結合ビニル含量は65モル%、Mwは8万であった。

【0069】

製造例2 変性LM-SBR Aの製造

<活性末端を有するLM-SBRの製造>

製造例1と同様にして、重合反応を行い、活性末端を有するLM-SBRを得た。

<変性反応工程>

次に、重合反応系に変性剤-Aを0.43mmol加えて、さらに50℃で30分間変性反応を行った。

<重合後処理>

次に、重合反応系に、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールのイソプロパノール溶液（濃度：5質量%）を加えて重合反応を停止させた。その後、水蒸気を吹き込んで溶剤の分圧を下げて（スチームストリッピング）脱溶媒した後、真空乾燥して変性LM-SBR Aを得た。

なお、変性剤-Aは、3-N,N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピル（メチル）ジエトキシシランである。

【0070】

製造例3 変性LM-SBR Bの製造

製造例2における変性反応工程において、変性剤-Aを0.85mmol加えて、50℃で15分間変性反応を行ったのち、縮合促進剤（a）としてテトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン0.80mmolを加え、さらに50℃で15分間反応を行った以外は、製造例2と同様にして変性LM-SBR Bを得た。

【0071】

製造例4 変性LM-SBR Cの製造

製造例2における変性反応工程において、変性剤-Aを0.85mmol加えて、50℃で15分間変性反応を行ったのち、縮合促進剤（b）としてビス（2-エチルヘキサノエート）スズ0.80mmolを加え、さらに50℃で15分間反応を行った以外は、製造例2と同様にして変性LM-SBR Cを得た。

【0072】

製造例5 変性LM-SBR Dの製造

製造例2における変性反応工程において、変性剤-Aを0.85mmol加えて、50℃で15分間変性反応を行ったのち、縮合促進剤（c）としてビス（2-エチルヘキサノエート）酸化ジルコニウム0.80mmolを加え、さらに50℃で15分間反応を行った以外は、製造例2と同様にして変性LM-SBR Dを得た。

【0073】

製造例6 変性LM-SBR Eの製造

製造例 2 における変性反応工程において、変性剤－A の代わりに、変性剤－B を用いた以外は、製造例 2 と同様にして変性 LM－SBR E を得た。

なお、変性剤－B は、3－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である。

【0074】

製造例 7 変性 LM－SBR F の製造

製造例 2 における変性反応工程において、変性剤－A の代わりに、変性剤－C を用いた以外は、製造例 2 と同様にして変性 LM－SBR F を得た。

なお、変性剤－C は、3－N，N－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピル（ジメチル）エトキシシランである。

【0075】

製造例 8 変性 LM－SBR G の製造

製造例 2 における変性反応工程において、変性剤－A の代わりに、変性剤－D（四塩化スズ）0.225 mmol を用いた以外は、製造例 2 と同様にして変性 LM－SBR G を得た。

【0076】

製造例 9 変性 LM－SBR H の製造

製造例 2 における変性反応工程において、変性剤－A の代わりに、変性剤－E 0.85 mmol を用いた以外は、製造例 2 と同様にして変性 LM－SBR H を得た。

なお、変性剤－E は、N－（1，3－ジメチルブチリデン）－3－（トリエトキシシリル）－1－プロパンアミンである。

【0077】

製造例 10 変性 LM－SBR I の製造

製造例 2 における変性反応工程において、変性剤－A の代わりに、変性剤－F（テトラエトキシシラン）0.225 mmol を用いた以外は、製造例 2 と同様にして変性 LM－SBR I を得た。

【0078】

製造例 11 変性 LM－SBR J の製造

<活性末端を有する LM－SBR の製造>

乾燥し、窒素置換した 800 mL の耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン 300 g、1，3－ブタジエン 21 g、スチレン 32 g、ジテトラヒドロフリルプロパン 0.90 mmol を加え、更に n－ブチルリチウム 0.90 mmol を加えた後、50℃で 2 時間重合反応を行い、活性末端を有する LM－SBR を得た。この際の重合転化率は、ほぼ 100% であった。

<変性反応>

次に、重合反応系に変性剤－A を 0.85 mmol 加えて、50℃で 30 分間変性反応を行ったのち、縮合促進剤（a）としてテトラキス（2－エチルヘキシルオキシ）チタン 0.80 mmol を加え、さらに 50℃で 15 分間反応を行った。

<重合後処理>

次に、重合反応系に、2，6－ジ－tert－ブチル－p－クレゾールのイソプロパノール溶液（濃度：5 質量%）を加えて重合反応を停止させた。その後、水蒸気を吹き込んで溶剤の分圧を下げて（スチームストリッピング）脱溶媒した後、真空乾燥して変性 LM－SBR J を得た。

変性前 LM－SBR の結合スチレン含量は 60 質量%、ブタジエン部分の結合ビニル含量は 65 モル%、Mw は 8 万であった。

【0079】

製造例 12 変性 Liq－SBR の製造

<活性末端を有する Liq－SBR の製造>

乾燥し、窒素置換した 800 mL の耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン 300 g、1，3－ブタジエン 40 g、スチレン 13 g、ジテトラヒドロフリルプロパン 23 mmol を

10

20

30

40

50

加え、更にn-ブチルリチウム23mmolを加えた後、50℃で2時間重合反応を行い、活性末端を有する液体SBR(Liq-SBR)を得た。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。

<変性反応>

次に、重合反応系に変性剤-Aを20mmol加えて、50℃で30分間変性反応を行ったのち、縮合促進剤(a)としてテトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン18mmolを加え、さらに50℃で15分間反応を行った。

<重合後処理>

次に、製造例11と同様にして重合後処理を行い、変性Liq-SBRを得た。

変性前Liq-SBRの結合スチレン含量は25質量%、ブタジエン部分の結合ビニル含量は65モル%、Mwは3000であった。

10

【0080】

製造例13 変性HM-SBRの製造

<活性末端を有するHM-SBRの製造>

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン300g、1,3-ブタジエン40g、スチレン13g、ジテトラヒドロフリルプロパン0.40mmolを加え、更にn-ブチルリチウム0.40mmolを加えた後、50℃で2時間重合反応を行い、活性末端を有する高分子量SBR(HM-SBR)を得た。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。

20

<変性反応>

次に、重合反応系に変性剤-Aを0.35mmol加えて、50℃で30分間変性反応を行ったのち、縮合促進剤(a)としてテトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン0.30mmolを加え、さらに50℃で15分間反応を行った。

<重合後処理>

次に、製造例11と同様にして重合後処理を行い、変性HM-SBRを得た。

変性前HM-SBRの結合スチレン含量は25質量%、ブタジエン部分の結合ビニル含量は65モル%、Mwは22万であった。

【0081】

製造例14 変性LM-BRの製造

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン300g、1,3-ブタジエン55g、ジテトラヒドロフリルプロパン0.90mmolを加え、更にn-ブチルリチウム0.90mmolを加えた後、50℃で2時間重合反応を行い、活性末端を有する低分子量ポリブタジエン(LM-BR)を得た。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。

30

<変性反応>

次に、重合反応系に変性剤-Aを0.85mmol加えて、50℃で30分間変性反応を行ったのち、縮合促進剤(a)としてテトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン0.80mmolを加え、さらに50℃で15分間反応を行った。

<重合後処理>

次に、製造例11と同様にして重合後処理を行い、変性LM-BRを得た。

40

変性前LM-BRの結合ビニル含量は65モル%、シス-1,4結合含量は16モル%、Mwは8万であった。

【0082】

製造例15 マトリックスSBR(無変性)の製造

乾燥し、窒素置換した800mLの耐圧ガラス容器に、シクロヘキサン300g、1,3-ブタジエン40g、スチレン13g、ジテトラヒドロフリルプロパン0.20mmolを加え、更にn-ブチルリチウム0.20mmolを加えた後、50℃で1.5時間重合反応を行った。この際の重合転化率は、ほぼ100%であった。その後、重合反応系に、2,6-ジ-*p*-クレゾールのイソプロパノール溶液(濃度:5質量%)0.5mLを加えて、重合反応を停止させ、更に常法に従って乾燥して、マトリックスSBR(無変性

50

)を得た。

この無変性マトリックスSBRの結合スチレン含量は25質量%、ブタジエン部分の結合ビニル含量は65モル%、Mwは40万であった。

製造例1～10の条件及び結果を第1表-1に示し、製造例11～15の条件及び結果を第1表-2に示す。

【0083】

【表 1】

第1表-1

		製造例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
共役ジェン系重合体の種類	無変性LM-SBR	無変性LM-SBR	変性LM-SBR A	変性LM-SBR B	変性LM-SBR C	変性LM-SBR D	変性LM-SBR E	変性LM-SBR F	変性LM-SBR G	変性LM-SBR H	変性LM-SBR I
	種類	n-ブチルリチウム									
	重合開始剤	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
	変性剤	—	変性剤-A	変性剤-A	変性剤-A	変性剤-A	変性剤-A	変性剤-B	変性剤-C	変性剤-D	変性剤-E
縮合促進剤	種類	—	0.43	0.85	0.85	0.85	0.85	0.43	0.225	0.85	0.225
	使用量 (mmol)	—	—	(a)	(b)	(c)	—	—	—	—	—
	種類	—	—	0.80	0.80	0.80	—	—	—	—	—
	使用量 (mmol)	—	—	0.80	0.80	0.80	—	—	—	—	—
変性前又は無変性重合体	結合スチレン含量(質量%)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	結合ビニル含量(モル%)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	重量平均分子量Mw	8万	8万	8万	8万	8万	8万	8万	8万	8万	8万

[変性前重合体の反応条件]

仕込み: 1,3-ブタジエン40g、スチレン13g、ジテトラヒドロフリルプロパン0.90mmol

重合条件: 50°C、2時間

[注]

変性剤-A: 3-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

縮合促進剤(a): テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン

縮合促進剤(b): ビス(2-エチルヘキサノエート)スズ

10

20

30

40

50

縮合促進剤 (c) : ビス (2-エチルヘキサエート) 酸化ジルコニウム

変性剤-B : 3-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

変性剤-C : 3-N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノプロピル (ジメチル) エトキシシラン

変性剤-D : 四塩化スズ

変性剤-E : N- (1, 3-ジメチルブチリデン) -3- (トリエトキシシリル) -1-プロパンアミン

変性剤-F : テトラエトキシシラン

【0084】

【表2】

第1表-2

		製造例				
		11	12	13	14	15
共役ジエン系重合体の種類		無変性LM- SBR J	変性Liq- SBR	変性HM- SBR	変性LM- BR	マトリックス SBR (無変性)
単量体	スチレン	32	13	13	—	13
仕込量 (g)	1,3-ブタジエン	21	40	40	55	40
重合開始剤		n-ブチルリチウム				
種類	使用量 (mmol)	0.90	23	0.40	0.90	0.20
変性剤	種類	変性剤-A	変性剤-A	変性剤-A	変性剤-A	—
	使用量 (mmol)	0.85	20	0.35	0.85	—
縮合促進剤	種類	(a)	(a)	(a)	(a)	—
	使用量 (mmol)	0.80	18	0.30	0.80	—
変性前又は 無変性 重合体	結合スチレン含量 (質量%)	60	25	25	0	25
	結合ビニル含量 (モル%)	65	65	65	65	65
	重量平均分子量Mw	8万	3000	22万	8万	40万

【0085】

実施例1～6及び比較例1～4

マトリックスゴムとして、天然ゴムと製造例15で得たマトリックスSBR (無変性) を用い、軟化剤として第3表に示すものを用いて、第2表に示す配合処方I及びIIにそれぞれ従って各ゴム組成物を調製した。

各ゴム組成物を160℃で15分間加硫処理して加硫ゴムを得、該加硫ゴムの耐摩耗性

、損失正接（ $\tan \delta$ ）及び貯蔵弾性率（ G' ）を求め、比較例 1 をコントロールとし、それを 100 として指数表示した。

耐摩耗性は、指数値が高いほどよく、 $\tan \delta$ は指数値が低いほど低発熱性であり、 G' は指数値が高いほどドライグリップ性能がよい。

結果を第 3 表に示す。

【0086】

【表 3】

第2表

		配合処方I	配合処方II
配合成分（質量部）	天然ゴム	20	20
	SBR ¹⁾	80	80
	カーボンブラック ²⁾	70	—
	シリカ ³⁾	—	70
	軟化剤 ⁴⁾	所定量	所定量
	ステアリン酸	2	2
	老化防止剤6C ⁵⁾	1	1
	シランカップリング剤 ⁶⁾	—	7
	亜鉛華	2.5	2.5
	加硫促進剤DM ⁷⁾	0.5	1
	加硫促進剤DG ⁸⁾	0.3	1
	加硫促進剤NS ⁹⁾	0.5	1
	硫黄	1.5	1.5

〔注〕

1) 製造例 15 で製造したマトリックス SBR（無変性）、

2) ISAF、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）＝111 m²/g

3) 東ソーシリカ社製「ニブシルAQ」

4) アロマオイル及び／又は製造例 1～14 で得られた無変性、変性共役ジエン系重合体 30

5) N－（1，3－ジメチルブチル）－N'－フェニル－p－フェニレンジアミン

6) デグサ社製「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

7) メルカプトベンゾチアジルスルフィド

8) ジフェニルグアニジン

9) N－ｔ－ブチル－2－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

【0087】

【表 4】

第3表

	軟化剤の 種類	カーボンブラック配合量			シリカ配合系		
		耐摩耗性 指数値	$\tan \delta$ 指数値	貯蔵弾性率 G' 指数値	耐摩耗性 指数値	$\tan \delta$ 指数値	貯蔵弾性率 G' 指数値
1	変性LM-SBR A	121	46	132	123	51	141
2	変性LM-SBR B	119	50	140	124	48	136
3	変性LM-SBR C	119	50	137	123	49	139
4	変性LM-SBR D	122	43	133	122	53	137
5	変性LM-SBR E	120	48	128	118	65	130
6	変性LM-SBR F	119	50	129	108	88	129
1	無変性LM-SBR	100	100	100	100	100	100
2	変性LM-SBR G	114	60	94	108	90	97
3	変性LM-SBR H	106	79	102	117	109	102
4	変性LM-SBR I	105	82	107	109	88	90

【注】

- 1) 軟化剤の配合量：マトリックスゴム100質量部に対し、30質量部
 2) マトリックスゴム：天然ゴムと製造例15のマトリックスSBR(無変性)との組み合わせ

【0088】

実施例7～9及び比較例5～10

マトリックスゴムとして、天然ゴムと製造例15で得たマトリックスSBR(無変性)を用い、軟化剤として第4表に示すものを用いて、前記第2表に示す配合処方I及びIIにそれぞれ従って各ゴム組成物を調製した。

各ゴム組成物を160℃で15分間加硫処理して加硫ゴムを得、該加硫ゴムの耐摩耗性、損失正接($\tan \delta$)及び貯蔵弾性率(G')を求め、比較例5をコントロールとし、それを100として指数表示した。

耐摩耗性は、指数値が高いほどよく、 $\tan \delta$ は指数値が低いほど低発熱性であり、 G' は指数値が高いほどドライグリップ性能がよい。

結果を第4表に示す。

【0089】

10

20

30

40

【表 5】

第4表

	軟化剤		カーボンブラック配合量			シリカ配合系		
	種類	量 (質量部)	耐摩耗性 指数値	tan δ 指数値	貯蔵弾性率 G' 指数値	耐摩耗性 指数値	tan δ 指数値	貯蔵弾性率 G' 指数値
実施例	7 変性LM-SBR B	30	141	76	130	133	74	135
	8 変性LM-BR	30	114	67	101	107	70	105
	9 変性LM-SBR J	30	161	97	151	142	95	162
比較例	5 オイル	30	100	100	100	100	100	100
	6 変性Liq-SBR	30	97	99	100	89	97	102
	7 変性HM-SBR	30	121	121	104	116	122	107
	8 変性LM-SBR B+オイル	5+25	106	95	105	104	96	109
	9 変性LM-SBR B	60	137	85	131	100	88	121
	10 変性LM-SBR B	70	85	102	111	81	107	105

【注】

1) マトリックスゴム: 天然ゴムと製造例15のマトリックスSBR(無変性)との組み合わせ

【0090】

〔注〕

第3表及び第4表から次のことが分かる。

本発明の実施例1～9は、比較例1～10に比べ、カーボンブラック配合又はシリカ配合共に、耐摩耗性、低発熱性及びドライグリップ性に優れることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明の変性低分子量共役ジエン系重合体を含むゴム組成物は、適度の貯蔵弾性率を有すると共に、耐摩耗性を低下させることなく、低発熱性を向上させたタイヤを与えることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)
B 6 0 C	1/00	(2006.01)	B 6 0 C	1/00	A
C 0 8 F	8/30	(2006.01)	C 0 8 F	8/30	

F ターム(参考) 4J002 AC011 AC031 AC032 AC061 AC081 AC082 AC091 BB151 DA036 DJ016
EX087 FD016 FD207
4J100 AS02P AS03P BA32H BA85H CA01 CA31 DA01 EA03 FA03 FA19
GC04 GC35 GD11 HA35 HA53 HA61 HC77 HE05 HE14 HG31
JA29