

明細書

共役ジエン系重合体の製造方法、及び共役ジエン系重合体組成物の製造方法

5 [技術分野]

[0001]

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

[背景技術]

10 [0002]

自動車タイヤ用のゴム組成物としては、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、補強剤とを含有するゴム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り、自動車用タイヤに用いるゴム組成物に対しても、省燃費性に優れることが求められている。

[0003]

例えば、特開2010-77413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重合体の片末端を、N-（3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミドで変性した共役ジエン系重合体、及び、該重合体と補強剤との重合体組成物が提案されている。特開2004-277696号公報には、3-（N，N-ジメチルアミノ）-1-プロピルリチウムにイソプレンモノマーを反応させた化合物の存在下に、ブタジエンとスチレンとをリビングアニオン重合して得られた重合体の片末端を、N-（3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミドで変性した共役ジエン系重合体、及び、該重合体と補強剤との重合体組成物が提案されている。特開平7-82422号公報には、アルキルリチウムからなる重合開始剤によりブタジエンとスチレンと（1-ピロリジニル）メチルスチレンとをリビングアニオン重合して得られた重合体、及び、該重合体と補強剤とを含有する重合体組成物が提案されている。

[発明の開示]

[0004]

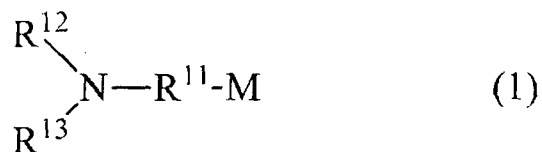
しかしながら、上記従来の共役ジエン系重合体を用いた重合体組成物は、省燃費性において必ずしも十分満足のいくものではなかった。

5 [0005]

かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、省燃費性に優れる共役ジエン系重合体組成物の調製に有用な共役ジエン系重合体の製造方法、該製造方法により製造される共役ジエン系重合体と補強剤とを含有する重合体組成物の製造方法を提供することにある。

10 [0006]

本発明の第1は、下記式(1)で表される化合物を用いて、下記式(2)で表される化合物と、下記式(3)で表される化合物と、共役ジエン化合物とを含む単量体を重合させ、重合により生成した重合体の活性末端に窒素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物を反応させる共役ジエン系重合体の製造方法に係るものである。



(式(1)において、 R^{11} は炭素原子数6～100のヒドロカルビレン基を表し、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ置換基を有してもよいヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 R^{12} は R^{13} に結合しており、

20 R^{12} が R^{13} に結合した基が窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基、 $-Si(R^{14})_2-(CH_2)_x-Si(R^{14})_2-$ で表される炭素原子数5～20の基(R^{14} はヒドロカルビル基を表し、 x は1～10の整数を表す。)、 $-Si(R^{15})_2-(CH_2)_y-$ で表される炭素原子数4～20の基(R^{15} はヒドロカルビル基を表し、 y は2～11の整数を表す。))を表し、 M はアルカリ金属原子を表す。)



(式中、 E^2 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^2 は置換アミノ基、又は、含窒素複素環基を表す。)



(式中、E³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、A³は置換シリル基を表す。)

[0007]

5 本発明の第2は、共役ジエン系重合体組成物の製造方法であって、上記の方法で得られる共役ジエン系重合体100重量部と、補強剤10重量部～150重量部とを混練する方法に係るものである。

[発明を実施するための形態]

[0008]

10 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(以下、置換アミノ基と記すこともある。)置換アミノ基は、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

15 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換えられた構造を有する1価の基を表す。ヘテロ原子を有するヒドロカルビレン基(以下、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基と記すこともある。)

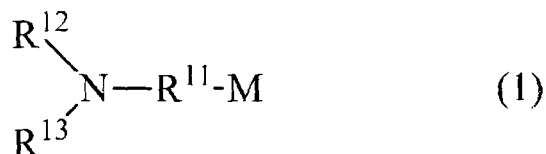
20)とは、ヒドロカルビレン基の水素原子が除かれている炭素原子以外の炭素原子及び／又は水素原子が、ヘテロ原子(炭素原子、水素原子以外の原子)を有する基で置き換えられた構造を有する2価の基を表す。

[0009]

[共役ジエン系重合体の製造方法]

25 <式(1)で表される化合物>

本発明の共役ジエン系重合体の製造方法においては、下記式(1)で表される化合物を用いる。



(式(1)において、 R^{11} は炭素原子数6～100のヒドロカルビレン基を表し、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ置換基を有してもよいヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 R^{12} は R^{13} と結合しており、 R^{12} が R^{13} に結合した基が、窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基、 $-Si(R^{14})_2-(CH_2)_x-Si(R^{14})_2-$ で表される炭素原子数5～20の基(R^{14} はヒドロカルビル基を表し、 x は1～10の整数を表す。)、 $-Si(R^{15})_2-(CH_2)_y-$ で表される炭素原子数4～20の基(R^{15} はヒドロカルビル基を表し、 y は2～11の整数を表す。)を表し、 M はアルカリ金属原子を表す。)

10 [0010]

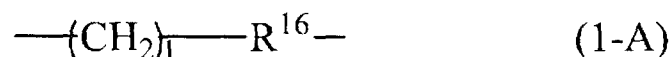
式(1)において、 R^{11} は、炭素原子数6～100のヒドロカルビレン基であり、好ましくは炭素原子数7～90のヒドロカルビレン基であり、より好ましくは炭素原子数8～80のヒドロカルビレン基である。 R^{11} のヒドロカルビレン基の炭素原子数が5以下であると、式(1)で表される化合物の炭化水素溶媒に対する溶解性が低下することがある。

15

R^{11} のヒドロカルビレン基の炭素原子数が100以上であると、式(1)で表される化合物の分子量が大きくなり、経済性及び重合時の操作性が低下することがある。

[0011]

20 式(1)において、 R^{11} のヒドロカルビレン基は、好ましくは下記式(1-A)で表される基である。



25

(式(1-A)中、 R^{16} は共役ジエン化合物由来の構造単位及び／又は芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなるヒドロカルビレン基を表し、 l は1～10の整数を表す。 $(CH_2)_l$ が式(1)の窒素原子に結合している。)

[0012]

式(1-A)において、 R^{16} は共役ジエン化合物由来の構造単位及び／又は芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなるヒドロカルビレン基を表し、好ましくはイソプレン由来の構造単位からなるヒドロカルビレン基である。

[0013]

R¹⁶における共役ジエン化合物由来の構造単位及び／又は芳香族ビニル化合物由来の構造単位の数、好ましくは1単位～10単位であり、より好ましくは1単位～5単位である。

5 [0014]

式(1-A)中、1は1～10の整数であり、好ましくは2～4の整数であり、より好ましくは3である。

[0015]

式(1-A)で表される基としては、イソプレン由来の構造単位1単位～10
10 単位とメチレン基とを結合させた基、イソプレン由来の構造単位1単位～10単位とエチレン基とを結合させた基及びイソプレン由来の構造単位1単位～10単位とトリメチレン基とを結合させた基を挙げることができる。

[0016]

式(1)中のR¹²及びR¹³は、置換基を有してもよいヒドロカルビル基、又は
15 、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、R¹²はR¹³と結合しており、R¹²がR¹³に結合した基が、窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基、 $-\text{Si}(\text{R}^{14})_2-(\text{CH}_2)_x-\text{Si}(\text{R}^{14})_2-$ で表される炭素原子数5～20の基(R¹⁴はヒドロカルビル基を表し、xは1～10の整数を表す。)、 $-\text{Si}(\text{R}^{15})_2-(\text{CH}_2)_y-$ で表される炭素原子
20 数4～20の基(R¹⁵はヒドロカルビル基を表し、yは2～11の整数を表す。)を表す。

[0017]

R¹²及びR¹³の置換基を有してもよいヒドロカルビル基は、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基である。置換ヒドロカルビル基における置換基として
25 は、置換アミノ基又はヒドロカルビルオキシ基を挙げることができる。ヒドロカルビル基としては、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、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ドデシル基などの鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの環状アルキル基；フェニル基、ベンジル基などのアリール基を挙げることができ、好ましくは鎖状アルキル基で
30

あり、より好ましくは炭素原子数 1～4 の鎖状アルキル基である。置換基が置換
アミノ基である置換ヒドロカルビル基としては、N，N－ジメチルアミノメチル
基、2－N，N－ジメチルアミノエチル基、3－N，N－ジメチルアミノプロピ
ル基を挙げることができる。置換基がヒドロカルビルオキシ基である置換ヒドロ
カルビル基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基
5 を挙げることができる。これらの中では、ヒドロカルビル基が好ましく、炭素原
子数 1～4 の鎖状アルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基がさらに好
ましい。

[0018]

10 R^{12} 及び R^{13} 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、
tert－ブチルジメチルシリル基を挙げることができ、トリメチルシリル基
が好ましい。

[0019]

R^{12} が R^{13} に結合した基において、窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子
15 として有していてもよいヒドロカルビレン基は、ヒドロカルビレン基、又は、ヘ
テロ原子が窒素原子及び／又は酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン
基である。ヘテロ原子が窒素原子及び／又は酸素原子であるヘテロ原子含有ヒド
ロカルビレン基としては、ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカ
ルビレン基、ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基を
20 挙げることができる。

ヒドロカルビレン基としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメ
チレン基、2，2，4－トリメチルヘキサン－1，6－ジイル基などのアルキレ
ン基；ペンタン－2－エン－1，5－ジイル基などのアルケンジイル基を挙げる
ことができ、好ましくはアルキレン基であり、より好ましくは炭素原子数 4～7
25 のアルキレン基である。ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカル
ビレン基としては、 $-CH=N-CH=CH-$ で表される基、 $-CH=N-CH_2-$
 $-CH_2-$ で表される基を挙げることができる。ヘテロ原子が酸素原子であるヘテ
ロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$
で表される基を挙げることができる。これらの中では、ヒドロカルビレン基が好
30 ましく、炭素原子数 4～7 のアルキレン基がより好ましく、テトラメチレン基、

ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基がさらに好ましい。

[0020]

R^{12} が R^{13} に結合した基において、 $-Si(R^{14})_2-(CH_2)_x-Si(R^{14})_2-$ で表される炭素原子数5～20の基(R^{14} はヒドロカルビル基を表し、 x は1～10の整数を表す。)としては、 $-Si(CH_3)_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_2-$ で表される基をあげることができる。 $-Si(R^{15})_2-(CH_2)_y-$ で表される炭素原子数4～20の基(R^{15} はヒドロカルビル基を表し、 y は2～11の整数を表す。)としては、
 $-Si(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ で表される基をあげることができる。

10 [0021]

R^{12} 及び R^{13} は、好ましくはヒドロカルビル基であるか、 R^{12} が R^{13} と結合しており、 R^{12} が R^{13} に結合した基がヒドロカルビレン基であり、より好ましくは、炭素原子数1～4の鎖状アルキル基であるか、 R^{12} が R^{13} と結合しており、 R^{12} が R^{13} に結合した基が炭素原子数4～7のアルキレン基であり、さらに好ましくは炭素原子数1～4の鎖状アルキル基であり、特に好ましくはメチル基又はエチル基である。

[0022]

式(1)中、 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 、 Cs を挙げることができ、好ましくは Li である。

20 [0023]

式(1)で表される化合物のうち、 R^{11} が式(1-A)で表される基であり、 R^{12} 及び R^{13} がヒドロカルビル基であり、 M が Li である化合物としては、(ジアルキルアミノ)アルキルリチウム化合物にイソプレン1モル～5モル((ジアルキルアミノ)アルキルリチウム化合物1モルあたり)を反応させた化合物を挙げることができる。

前記(ジアルキルアミノ)アルキルリチウム化合物としては、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、3-(ジブチルアミノ)プロピルリチウム、4-(ジメチルアミノ)ブチルリチウム、4-(ジエチルアミノ)ブチルリチウム、4-(ジプロピルアミノ)ブチルリチウム及び3-(ジブチルアミノ)ブチルリチウムを挙げることができる。

[0024]

式(1)で表される化合物のうち、 R^{11} が式(1-A)で表される基であり、 R^{12} が R^{13} と結合しており、 R^{12} が R^{13} に結合した基がヒドロカルビレン基であり、MがLiである化合物としては、(ヘテロ原子非含有環状アミノ)アルキルリチウム化合物にイソプレン1モル～5モル((ヘテロ原子非含有環状アミノ)アルキルリチウム化合物1モルあたり)を反応させた化合物を挙げることができる。

前記(ヘテロ原子非含有環状アミノ)アルキルリチウム化合物としては、3-(1-ピロリジニル)プロピルリチウム、3-(1-ピペリジニル)プロピルリチウム、3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピルリチウム及び3-[1-(1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジニル)]プロピルリチウムなどを挙げることができる。

[0025]

式(1)で表される化合物のうち、 R^{11} が式(1-A)で表される基であり、 R^{12} が R^{13} と結合しており、 R^{12} が R^{13} に結合した基がヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基であり、MがLiである化合物としては、(ヘテロ原子含有環状アミノ)アルキルリチウム化合物にイソプレン1モル～5モル((ヘテロ原子含有環状アミノ)アルキルリチウム化合物1モルあたり)を反応させた化合物を挙げることができる。

前記(ヘテロ原子含有環状アミノ)アルキルリチウムとしては、3-(1-モルホリノ)プロピルリチウム、3-(1-イミダゾリル)プロピルリチウム及び3-(4, 5-ジヒドロ-1-イミダゾリル)プロピルリチウムを挙げることができる。

[0026]

式(1)で表される化合物のうち、 R^{11} が式(1-A)で表される基であり、 R^{12} が R^{13} と結合しており、 R^{12} が R^{13} に結合した基が $-Si(R^{14})_2-(CH_2)_x-Si(R^{14})_2-$ で表される炭素原子数5～20の基(R^{14} はヒドロカルビル基を表し、 x は1～10の整数を表す。)であり、MがLiである化合物としては、3-(2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-アザ-2, 5-ジシラー-1-シクロペンチル)プロピルリチウムにイソプレン1モル～5モル(3-(2, 2

、5、5-テトラメチル-1-アザ-2、5-ジシラ-1-シクロペンチル) プロピルリチウム1モルあたり)を反応させた化合物を挙げることができる。

式(1)で表される化合物のうち、 R^{11} が式(1-A)で表される基であり、 R^{12} が R^{13} と結合しており、 R^{12} が R^{13} に結合した基が $-Si(R^{15})_2-(CH_2)_y-$ で表される炭素原子数4~20の基(R^{15} はヒドロカルビル基を表し、 y は2~11の整数を表す。)であり、 M がLiである化合物としては、3-(2,2-ジメチル-1-アザ-2-シラ-1-シクロペンチル)プロピルリチウムにイソプレン1モル~5モル(3-(2,2-ジメチル-1-アザ-2-シラ-1-シクロペンチル)プロピルリチウム1モルあたり)を反応させた化合物を挙げることができる。

[0027]

式(1)で表される化合物としては、好ましくは、 R^{11} が式(1-A)で表される基であり、 R^{12} 及び R^{13} がヒドロカルビル基であり、 M がLiである化合物であり、

15 より好ましくは、

R^{12} 及び R^{13} がそれぞれ炭素原子数1~4のアルキル基であり、 M がLiであり、 R^{11} が式(1-A)で表され、 R^{16} がイソプレン由来の構造単位1~5単位からなる基であり、 1 が2~4である化合物であり、

さらに好ましくは、

20 3-(ジメチルアミノ)プロピルリチウム又は3-(ジエチルアミノ)プロピルリチウムにイソプレン1モル~5モル(3-(ジメチルアミノ)プロピルリチウム又は3-(ジエチルアミノ)プロピルリチウム1モルあたり)を反応させた化合物である。

[0028]

25 式(1)で表される化合物は、 R^{11} が異なる複数の化合物からなる混合物であってもよい。

[0029]

<単量体>

本発明の共役ジエン系重合体の製造方法において重合させる単量体に含まれる化合物の第1は、下記式(2)で表される化合物である。



(式(2)中、 E^2 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^2 は置換アミノ基又は含窒素複素環基を表す。)

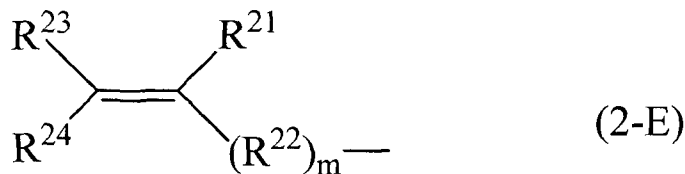
[0030]

- 5 式(2)中の E^2 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^2 は置換アミノ基又は含窒素複素環基を表す。

[0031]

E^2 は、好ましくは下記式(2-E)で表される基である。

[0032]



10

(式(2-E)中、 m は0又は1の整数を表し、 R^{21} 、 R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ水素原子又は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す。)

[0033]

式(2-E)において、 m は0又は1の整数を表す。

15 [0034]

R^{21} 、 R^{23} 及び R^{24} のヒドロカルビル基としては、アルキル基、アルケニル基、アリー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、好ましくはメチル基である。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、イソプロペニル基などを挙げることができ、好ましくはビニル基である。アリール基としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基などを挙げることができ、好ましくはフェニル基である。

20

[0035]

- 25 R^{21} として、好ましくは、水素原子、メチル基、ビニル基又はフェニル基であり、より好ましくは水素原子である。

[0036]

R^{23} 及び R^{24} として、好ましくは水素原子である。

[0037]

R^{22} のヒドロカルビレン基としては、アルキレン基、アリーレン基、アリーレン基がアルキレン基に結合した基などを挙げることができる。

5 [0038]

アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基などを挙げることができる。好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基などを挙げることができる。好ましくはフェニレン基である。より好ましくは、パラフェニレン基又はメタフェニレン基である。

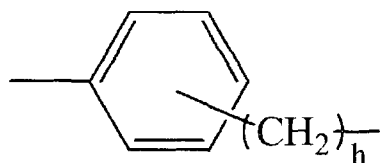
[0039]

アリーレン基がアルキレン基に結合した基としては、フェニレン基がアルキレン基に結合した基、ナフチレン基がアルキレン基に結合した基、ビフェニレン基がアルキレン基に結合した基を挙げることができる。好ましくはフェニレン基がアルキレン基に結合した基である。

また、アリーレン基がアルキレン基に結合した基としては、式(2-V)の R^{21} が結合している炭素原子に、当該基のアリーレン基の炭素原子が結合していることが好ましい。

[0040]

20 フェニレン基がアルキレン基に結合した基（以下、フェニレンーアルキレン基と称することがある。）としては、例えば、下式(2-R)で表される基を挙げることができる。



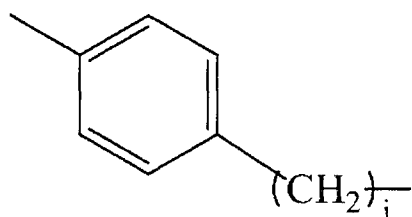
(2-R)

(式中、 h は 1 ~ 10 の整数を表し、 $(CH_2)_h$ はベンゼン環上の置換基である。)

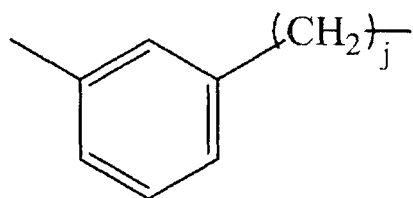
[0041]

フェニレンーアルキレン基としては、アルキレン基が結合するベンゼン環上の炭

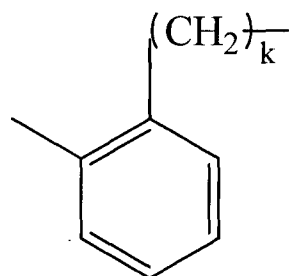
素原子の位置によって、パラフェニレンーアルキレン基、メタフェニレンーアルキレン基、オルトフェニレンーアルキレン基を挙げることができる。式（2-R）で表される基の場合、パラフェニレンーアルキレン基は下式（2-R a）で表される基であり、メタフェニレンーアルキレン基は下式（2-R b）で表される基であり、オルトフェニレンーアルキレン基は下式（2-R c）で表される基である。



(2-Ra)



(2-Rb)



(2-Rc)

（式中、i、j、kは、夫々、1～10の整数を表す。）

[0042]

式（2-R）のh、式（2-R a）のi、式（2-R b）のj及び式（2-R c）のkは、好ましくは1～5であり、より好ましくは1～2であり、さらに好ましくは2である。

[0043]

アリーレン基がアルキレン基に結合した基としては、好ましくは、フェニレン基がアルキレン基に結合した基であり、より好ましくは、上式（2-R a）で表される基又は上式（2-R b）で表される基であり、更に好ましくは、パラフ

エニレンーメチレン基 ($i = 1$ である式 (2-R a) で表される基)、メターフェニレンーメチレン基 ($j = 1$ である式 (2-R b) で表される基)、パラフェニレンーエチレン基 ($i = 2$ である式 (2-R a) で表される基) 又はメターフェニレンーエチレン基 ($j = 2$ である式 (2-R b) で表される基) であり、
 5 特に好ましくは、パラフェニレンーエチレン基 ($i = 2$ である式 (2-R a) で表される基) 又はメターフェニレンーエチレン基 ($j = 2$ である式 (2-R b) で表される基) である。

[0044]

式 (2-E) で表される基としては、次に示す基を挙げることができる。

10 [0045]

R^{21} 、 R^{23} 及び R^{24} が水素原子である基として、

ビニル基、アリル基、3-ブテニル基、4-ビニルフェニル基、3-ビニルフェニル基、(4-ビニルフェニル)メチル基、2-(4-ビニルフェニル)エチル基、(3-ビニルフェニル)メチル基及び2-(3-ビニルフェニル)エチル基
 15 を挙げることができる。

[0046]

R^{21} がメチル基であり、 R^{23} 及び R^{24} が水素原子である基として、

イソプロペニル基、2-メチルー2-プロペニル基、4-イソプロペニルフェニル基、3-イソプロペニルフェニル基、(4-イソプロペニルフェニル)メチル基、2-(4-イソプロペニルフェニル)エチル基、(3-イソプロペニルフェニル)メチル基及び2-(3-イソプロペニルフェニル)エチル基を挙げること
 20 ができる。

[0047]

R^{21} がビニル基であり、 R^{23} 及び R^{24} が水素原子である基として、

1-メチレンー2-プロペニル基及び2-メチレンー3-ブテニル基を挙げること
 25 ができる。

[0048]

R^{21} がフェニル基であり、 R^{23} 及び R^{24} が水素原子である基として、

1-フェニルエテニル基、2-フェニルー2-プロペニル基、4-(1-フェニルエテニル)フェニル基、3-(1-フェニルエテニル)フェニル基及び2-(
 30

1-フェニルエテニル) フェニル基を挙げることができる。

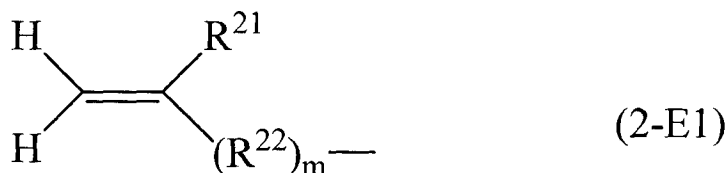
[0049]

R^{21} が水素原子であり、 R^{23} がメチル基であり、 R^{24} が水素原子である基として、

- 5 1-プロペニル基、2-ブテニル基、4-(1-プロペニル)フェニル基、[4-(1-プロペニル)フェニル]メチル基、2-[4-(1-プロペニル)フェニル]エチル基、3-(1-プロペニル)フェニル基、[3-(1-プロペニル)フェニル]メチル基及び2-[3-(1-プロペニル)フェニル]エチル基などが挙げることができる。

10 [0050]

式(2-E)で表される基としては、好ましくは下記式(2-E1)で表される基である。



- 15 (式中、 R^{21} は水素原子又はヒドロカルビル基を表し、 m は0又は1の整数を表し、 R^{22} はヒドロカルビレン基を表す。)

[0051]

- 式(2-E1)で表される好ましい基のうち、 R^{21} が水素原子である基としては、ビニル基、4-ビニルフェニル基、3-ビニルフェニル基、(4-ビニルフェニル)メチル基、2-(4-ビニルフェニル)エチル基、(3-ビニルフェニル)メチル基、2-(3-ビニルフェニル)エチル基が挙げられる。 R^{21} がメチル基である基としては、4-イソプロペニルフェニル基、3-イソプロペニルフェニル基、(4-イソプロペニルフェニル)メチル基、2-(4-イソプロペニルフェニル)エチル基、(3-イソプロペニルフェニル)メチル基、2-(3-イソプロペニルフェニル)エチル基が挙げられる。 R^{21} がビニル基である基としては、1-メチレン-2-プロペニル基、2-メチレン-3-ブテニル基が挙げられる。 R^{21} がフェニル基である基としては、4-(1-フェニルエテニル)フェニル基が挙げられる。
- 20
- 25

[0052]

式(2-E1)で表される基としてより好ましくは、 R^{21} が水素原子である基であり、更に好ましくは、 $m=1$ であり R^{22} が式(2-R)で表される基である基、ビニルフェニル基、又はビニル基である。

5 [0053]

式(2)中、 A^2 は、置換アミノ基、又は、含窒素複素環基を表す。

[0054]

A^2 の置換アミノ基としては、好ましくは下記式(2-A)で表される基である。



10

(式中、 R^{25} 及び R^{26} 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^{25} は R^{26} と結合しており、 R^{25} が R^{26} に結合した基が窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表すか、又は、 R^{25} と R^{26} とは1つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する基を表す。)

15

[0055]

R^{25} 及び R^{26} 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、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、*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、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、2-プロピ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、トリル基、キシリ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

[0056]

R^{25} 及び R^{26} 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。

[0057]

R^{25} 及び R^{26} のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基、アルケ

ニル基であり、より好ましくは、アルキル基であり、更に好ましくは、直鎖アルキル基である。

[0058]

5 R^{25} 及び R^{26} 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。

[0059]

10 R^{25} 及び R^{26} 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。

[0060]

15 R^{25} が R^{26} に結合した基において、窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基としては、ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子として窒素原子を有するヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子として酸素原子を有するヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基などを挙げることができる。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、及び1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイル基を挙げることができる。ヘテロ原子として
20 窒素原子を有するヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基、 $-CH=CH-N=CH-$ で表される基及び $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ で表される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ヘテロ原子含有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
25 挙げることができる。

[0061]

R^{25} が R^{26} 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。

[0062]

30 R^{25} が R^{26} に結合した基において、窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子

として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。

[0063]

- 5 R^{25} 及び R^{26} が窒素原子に二重結合で結合する 1 つの基としては、エチリデン基、プロピリデン基、ブチリデン基、1-メチルエチリデン基、1-メチルプロピリデン基、1,3-ジメチルブチリデン基などのヒドロカルビリデン基を挙げることができる。

[0064]

- 10 R^{25} 及び R^{26} が窒素原子に二重結合で結合する 1 つの基の炭素原子数は、好ましくは 2 ~ 20 であり、より好ましくは 2 ~ 6 である。

[0065]

R^{25} 及び R^{26} としては、好ましくは、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か、 R^{25} が R^{26} と結合しており、 R^{25} が R^{26} に結合した基がヒドロカルビレン基である。

15

[0066]

式 (2-A) で表される基としては、非環状アミノ基、環状アミノ基を挙げることができる。

[0067]

- 20 非環状アミノ基のうち、式 (2-A) において R^{25} 及び R^{26} 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、
- 25 式 (2-A) において R^{25} 及び R^{26} 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。

[0068]

- 30 非環状アミノ基のうち、式 (2-A) において、 R^{25} と R^{26} とが一つの基であ

って、窒素原子に二重結合で結合する基である基としては、エチリデンアミノ基、1-メチルプロピリデンアミノ基、1, 3-ジメチルブチリデンアミノ基、1-メチルエチリデンアミノ基、4-N, N-ジメチルアミノベンジリデンアミノ基を挙げることができる。

5 [0069]

環状アミノ基のうち、式(2-A)において、 R^{25} が R^{26} と結合しており、 R^{25} が R^{26} 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、1-ピペリジニル基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-ピロリル基を挙げることができる。

- 10 環状アミノ基のうち、式(2-A)において、 R^{25} が R^{26} と結合しており、 R^{25} が R^{26} に結合した基が、ヘテロ原子として窒素原子を有するヒドロカルビレン基である基としては、1-イミダゾリル基、4, 5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-イミダゾリジニル基、1-ピペラジニル基を挙げることができる。

- 15 環状アミノ基のうち、式(2-A)において、 R^{25} が R^{26} と結合しており、 R^{25} が R^{26} に結合した基が、ヘテロ原子として酸素原子を有する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。

[0070]

- 式(2-A)で表される基としては、好ましくは、 R^{25} 及び R^{26} がヒドロカルビル基である基、 R^{25} 及び R^{26} がトリヒドロカルビルシリル基である基、又は、
20 R^{25} が R^{26} と結合しており、 R^{25} が R^{26} に結合した基がヒドロカルビレン基である基である。より好ましくは、 R^{25} 及び R^{26} が直鎖アルキル基である基、 R^{25} 及び R^{26} がトリアルキルシリル基である基、又は、 R^{25} が R^{26} に結合した基がポリメチレン基である基である。

[0071]

- 25 式(2-A)で表される基として、 R^{25} 及び R^{26} が直鎖アルキル基である更に好ましい基は、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)アミノ基であり、 R^{25} 及び R^{26} がトリアルキルシリル基である更に好ましい基は、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)アミノ基であり、 R^{25} が R^{26} に結合した基がポリ
30 メチレン基である更に好ましい基は、1-ピロリジニル基、1-ピペリジニル基

、1-ヘキサメチレンイミノ基である。

[0072]

A²の含窒素複素環基としては、含窒素脂環族複素環基、含窒素芳香族複素環基を挙げることができる。本明細書では、含窒素脂環族複素環基は、含窒素脂環族複素環を有する化合物の複素環の炭素原子に結合している水素原子から1つの水素原子を除いた基を表し、含窒素脂環族複素環は、環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子を有する脂環族複素環を表す。また、含窒素芳香族複素環基は、含窒素芳香族複素環を有する化合物の複素環の炭素原子に結合している水素原子から1つの水素原子を除いた基を表し、含窒素芳香族複素環は、環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子を有する芳香族複素環を表す。

[0073]

A²の含窒素脂環族複素環基としては、環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子のみを有する基、環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子と酸素原子を有する基、環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子と硫黄原子を有する基などを挙げることができる。

[0074]

環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子のみを有する含窒素脂環族複素環基としては、アジリジン環を有する基、アゼチジン環を有する基、ピロリジン環を有する基、ピペリジン環を有する基、ヘキサメチレンイミン環を有する基、イミダゾリジン環を有する基、ピペラジン環を有する基、ピラゾリジン環を有する基などを挙げることができる。

[0075]

アジリジン環を有する基としては、1-アルキル-2-アジリジニル基を挙げることができる。

アゼチジン環を有する基としては、1-アルキル-2-アゼチジニル基及び1-アルキル-3-アゼチジニル基を挙げることができる。

ピロリジン環を有する基としては、1-アルキル-2-ピロリジニル基及び1-アルキル-3-ピロリジニル基を挙げることができる。

ピペリジン環を有する基としては、1-アルキル-2-ピペリジニル基、1-ア

ルキル-3-ピペリジニル基及び1-アルキル-4-ピペリジニル基を挙げることができる。

ヘキサメチレンイミン環を有する基としては、1-アルキル-2-ヘキサメチレンイミノ基、1-アルキル-3-ヘキサメチレンイミノ基及び1-アルキル-4-ヘキサメチレンイミノ基を挙げることができる。

イミダゾリジン環を有する基としては、1,3-ジアキル-2-イミダゾリジニル基及び1,3-ジアキル-4-イミダゾリジニル基を挙げることができる。

ピペラジン環を有する基としては、1,4-ジアキル-2-ピペラジニル基を挙げることができる。

10 ピラゾリジン環を有する基としては、1,2-ジアキル-3-ピラゾリジニル基及び1,2-ジアキル-4-ピラゾリジニル基を挙げることができる。

[0076]

環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子と酸素原子を有する含窒素脂環族複素環基としては、モルホリン環を有する基、イソオキサゾリジン環を有する基などを挙げることができる。

[0077]

モルホリン環を有する基としては、4-アルキル-2-モルホリノ基及び4-アルキル-3-モルホリノ基を挙げることができる。

20 イソオキサゾリジン環を有する基としては、2-アルキル-3-イソオキサゾリジニル基、2-アルキル-4-イソオキサゾリジニル基及び2-アルキル-5-イソオキサゾリジニル基を挙げることができる。

[0078]

環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子と硫黄原子を有する含窒素脂環族複素環基としては、チオモルホリン環を有する基及びイソチアゾリジン環を有する基を挙げることができる。

[0079]

チオモルホリン環を有する基としては、4-アルキル-2-チオモルホリノ基及び4-アルキル-3-チオモルホリノ基を挙げることができる。

30 イソチアゾリジン環を有する基としては、2-アルキル-3-イソチアゾリジニル基、2-アルキル-4-イソチアゾリジニル基及び2-アルキル-5-イソチ

アゾリジニル基を挙げることができる。

[0080]

A²の含窒素脂環族複素環基としては、好ましくは、環を構成するヘテロ原子として窒素原子のみを有する基である。また、含窒素脂環族複素環基の炭素原子数は、好ましくは4～10である。

[0081]

A²の含窒素芳香族複素環基としては、環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子のみを有する基、環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子と酸素原子を有する基、環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子と硫黄原子を有する基などを挙げることができる。

[0082]

環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子のみを有する含窒素芳香族複素環基としては、ピロール環を有する基、イミダゾール環を有する基、ピラゾール環を有する基、ピリジン環を有する基、ピリダジン環を有する基、ピリミジン環を有する基、ピラジン環を有する基、キノリン環を有する基、イソキノリン環を有する基、シンノリン環を有する基、キナゾリン環を有する基、フタラジン環を有する基などを挙げることができる。

[0083]

ピロール環を有する基としては、2-ピロリル基、3-ピロリル基、1-アルキル-2-ピロリル基及び1-アルキル-3-ピロリル基を挙げることができる。

イミダゾール環を有する基としては、2-イミダゾリル基、4-イミダゾリル基、5-イミダゾリル基、1-アルキル-2-イミダゾリル基、1-アルキル-4-イミダゾリル基及び1-アルキル-5-イミダゾリル基を挙げることができる。

ピラゾール環を有する基としては、3-ピラゾリル基、4-ピラゾリル基、5-ピラゾリル基、1-アルキル-3-ピラゾリル基、1-アルキル-4-ピラゾリル基及び1-アルキル-5-ピラゾリル基を挙げることができる。

ピリジン環を有する基としては、2-ピリジル基、3-ピリジル基及び4-ピリジル基を挙げることができる。

ピリダジン環を有する基としては、3-ピリダジル基及び4-ピリダジル基を挙げることができる。

ピリミジン環を有する基としては、2-ピリミジル基、4-ピリミジル基及び5-ピリミジル基を挙げることができる。

- 5 ピラジン環を有する基としては、2-ピラジル基を挙げることができる。

キノリン環を有する基としては、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基及び8-キノリル基を挙げることができる。

- 10 イソキノリン環を有する基としては、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基及び8-イソキノリル基を挙げることができる。

シンノリン環を有する基としては、3-シンノリニル基、4-シンノリニル基、5-シンノリニル基、6-シンノリニル基、7-シンノリニル基及び8-シンノリニル基を挙げることができる。

- 15 キナゾリン環を有する基としては、2-キナゾリニル基、4-キナゾリニル基、5-キナゾリニル基、6-キナゾリニル基、7-キナゾリニル基及び8-キナゾリニル基を挙げることができる。

フタラジン環を有する基としては、1-フタラジニル基、5-フタラジニル基及び6-フタラジニル基を挙げることができる。

- 20 環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子のみを有する含窒素芳香族複素環基としては、好ましくは、イミダゾール環を有する基、ピリジン環を有する基、キノリン環を有する基である。

[0084]

- 25 環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子と酸素原子を有する含窒素芳香族複素環基としては、オキサゾール環を有する基及びイソオキサゾール環を有する基を挙げることができる。

[0085]

オキサゾール環を有する基としては、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基及び5-オキサゾリル基を挙げることができる。

- 30 イソオキサゾール環を有する基としては、3-イソオキサゾリル基、4-イソオ

キサゾリル基及び5-イソオキサゾリル基を挙げることができる。

環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子と酸素原子を有する含窒素芳香族複素環基としては、好ましくは、オキサゾール環を有する基である。

。

5 [0086]

環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子と硫黄原子を有する含窒素芳香族複素環基としては、チアゾール環を有する基、イソチアゾール環を有する基などを挙げることができる。

[0087]

10 チアゾール環を有する基としては、2-チアゾリル基、4-チアゾリル基及び5-チアゾリル基を挙げることができる。

イソチアゾール環を有する基としては、3-イソチアゾリル基、4-イソチアゾリル基及び5-イソチアゾリル基を挙げることができる。

環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子と硫黄原子を有する

15 含窒素芳香族複素環基としては、好ましくは、チアゾール環を有する基である。

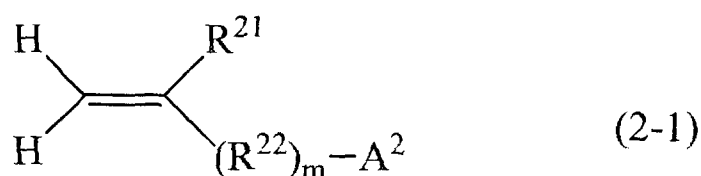
[0088]

A^2 の含窒素芳香族複素環基としては、好ましくは、環を構成する原子に含まれているヘテロ原子として窒素原子のみを有する含窒素芳香族複素環基であり、より好ましくは、イミダゾール環を有する基、ピリジン環を有する基又はキノリン

20 環を有する基であり、更に好ましくはピリジン環を有する基である。

[0089]

式(2)で表される化合物は、好ましくは、 E^2 が式(2-E1)で表される基である下記式(2-1)で表される化合物である。



25 (式中、 R^{21} は水素原子又はヒドロカルビル基を表し、 m は0又は1の整数を表し、 R^{22} はヒドロカルビレン基を表し、 A^2 は置換アミノ基又は、含窒素複素環基を表す。)

[0090]

式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} が水素原子であり、 m が0であり、 A^2 が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。

[0091]

- 5 1-ビニルピロリジン、
 1-ビニルピペリジン、
 1-ビニルヘキサメチレンイミン、
 1-ビニルピペラジン、
 1-ビニルピロール、
 10 1-ビニルイミダゾール。

[0092]

式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} が水素原子であり、 m が1であり、 R^{22} がフェニレン基であり、 A^2 が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。

15 [0093]

- 4-ジメチルアミノスチレン、
 4-ジエチルアミノスチレン、
 4-ジプロピルアミノスチレン、
 4-ジブチルアミノスチレン、
 20 4-ジアリルアミノスチレン、
 4-ビス(トリメチルシリル)アミノスチレン、
 4-ビス(*tert*-ブチル-ジメチルシリル)アミノスチレン、
 4-(1-アジリジニル)スチレン、
 4-(1-ピロリジニル)スチレン、
 25 4-(1-ピペリジニル)スチレン、
 4-(1-ヘキサメチレンイミノ)スチレン、
 3-ジメチルアミノスチレン、
 3-ジエチルアミノスチレン、
 3-ジプロピルアミノスチレン、
 30 3-ジブチルアミノスチレン、

- 3-ジアリルアミノスチレン、
 3-ビス(トリメチルシリル)アミノスチレン、
 3-ビス(tert-ブチルジメチルシリル)アミノスチレン、
 3-(1-アジリジニル)スチレン、
 5 3-(1-ピロリジニル)スチレン、
 3-(1-ピペリジニル)スチレン、
 3-(1-ヘキサメチレンイミノ)スチレン。

[0094]

- 式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} が水素原子であり、 m が1であり
 10、 R^{22} が式(2-Ra)で表される基であり、 A^2 が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。

[0095]

式(2-Ra)の*i*が1である化合物：

- 4-(ジメチルアミノメチル)スチレン、
 15 4-(ジエチルアミノメチル)スチレン、
 4-(ジプロピルアミノメチル)スチレン、
 4-(ジブチルアミノメチルスチレン、
 4-(ジアリルアミノメチル)スチレン、
 4-[ビス(トリメチルシリル)アミノメチル]スチレン、
 20 4-[ビス(tert-ブチルジメチルシリル)アミノメチル]スチレン、
 4-(1-アジリジニル)メチルスチレン、
 4-(1-ピロリジニル)メチルスチレン、
 4-(1-ピペリジニル)メチルスチレン、
 4-(1-ヘキサメチレンイミノ)メチルスチレン。

25 [0096]

式(2-Ra)の*i*が2である化合物：

- 4-[2-(ジメチルアミノ)エチル]スチレン、
 4-[2-(ジエチルアミノ)エチル]スチレン、
 4-[2-(ジプロピルアミノ)エチル]スチレン、
 30 4-[2-(ジブチルアミノ)エチル]スチレン、

4- [2- (ジアリルアミノ) エチル] スチレン、
 4- {2- [ビス (トリメチルシリル) アミノ] エチル} スチレン、
 4- {2- [ビス (tert-ブチル-ジメチルシリル) アミノ] エチル} スチレン、

- 5 4- [2- (1-アジリジニル) エチル] スチレン、
 4- [2- (1-ピロリジニル) エチル] スチレン、
 4- [2- (1-ピペリジニル) エチル] スチレン、
 4- [2- (1-ヘキサメチレンイミノ) エチル] スチレン。

[0097]

- 10 式 (2-1) で表される化合物のうち、 R^{21} が水素原子であり、 m が 1 であり、 R^{22} が式 (2-Rb) で表される基であり、 A^2 が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。

[0098]

式 (2-Rb) の j が 1 である化合物：

- 15 3- (ジメチルアミノメチル) スチレン、
 3- (ジエチルアミノメチル) スチレン、
 3- (ジプロピルアミノメチル) スチレン、
 3- (ジブチルアミノメチルスチレン、
 3- (ジアリルアミノメチル) スチレン、
 20 3- [ビス (トリメチルシリル) アミノメチル] スチレン、
 3- [ビス (tert-ブチル-ジメチルシリル) アミノメチル] スチレン、
 3- (1-アジリジニル) メチルスチレン、
 3- (1-ピロリジニル) メチルスチレン、
 3- (1-ピペリジニル) メチルスチレン、
 25 3- (1-ヘキサメチレンイミノ) メチルスチレン。

[0099]

式 (2-Rb) の j が 2 である化合物：

- 3- [2- (ジメチルアミノ) エチル] スチレン、
 3- [2- (ジエチルアミノ) エチル] スチレン、
 30 3- [2- (ジプロピルアミノ) エチル] スチレン、

- 3- [2- (ジブチルアミノ) エチル] スチレン、
 3- [2- (ジアリルアミノ) エチル] スチレン、
 3- {2- [ビス (トリメチルシリル) アミノ] エチル} スチレン、
 3- {2- [ビス (tert-ブチル-ジメチルシリル) アミノ] エチル} スチ
 5 レン、
 3- [2- (1-アジリジニル) エチル] スチレン、
 3- [2- (1-ピロリジニル) エチル] スチレン、
 3- [2- (1-ピペリジニル) エチル] スチレン、
 3- [2- (1-ヘキサメチレンイミノ) エチル] スチレン。

10 [0100]

式 (2-1) で表される化合物のうち、 R^{21} がメチル基であり、 m が 0 であり、 A^2 が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。

[0101]

- 1-イソプロペニルピロリジン、
 15 1-イソプロペニルピペリジン、
 1-イソプロペニルヘキサメチレンイミン、
 1-イソプロペニルピペラジン、
 1-イソプロペニルピロール、
 1-イソプロペニルイミダゾール。

20 [0102]

式 (2-1) で表される化合物のうち、 R^{21} がメチル基であり、 m が 1 であり、 R^{22} がフェニレン基であり、 A^2 が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。

[0103]

- 25 4-ジメチルアミノ-1-イソプロペニルベンゼン、
 4-ジエチルアミノ-1-イソプロペニルベンゼン、
 4- (ジプロピルアミノ) -1-イソプロペニルベンゼン、
 4- (ジブチルアミノ) -1-イソプロペニルベンゼン、
 4-ジアリルアミノ-1-イソプロペニルベンゼン、
 30 4-ビス (トリメチルシリル) アミノ-1-イソプロペニルベンゼン、

- 4-ビス (tert-ブチルジメチルシリル) アミノ-1-イソプロペニルベンゼン、
 4-(1-アジリジニル)-1-イソプロペニルベンゼン、
 4-(1-ピロリジニル)-1-イソプロペニルベンゼン、
 4-(1-ピペリジニル)-1-イソプロペニルベンゼン、
 5 4-(1-ヘキサメチレンイミノ)-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-ジメチルアミノ-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-ジエチルアミノ-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-ジプロピルアミノ-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-ジブチルアミノ-1-イソプロペニルベンゼン、
 10 3-ジアリルアミノ-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-ビス (トリメチルシリル) アミノ-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-ビス (tert-ブチルジメチルシリル) アミノ-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-(1-アジリジニル)-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-(1-ピロリジニル)-1-イソプロペニルベンゼン、
 15 3-(1-ピペリジニル)-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-(1-ヘキサメチレンイミノ)-1-イソプロペニルベンゼン、
 [0104]

- 式 (2-1) で表される化合物のうち、 R^{21} がメチル基であり、 m が 1 であり、 R^{22} が式 (2-Ra) で表される基であり、 A^2 が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。

[0105]

式 (2-Ra) の i が 1 である化合物：

- 4-ジメチルアミノメチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 4-ジエチルアミノメチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 25 4-ジ-n-プロピルアミノメチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 4-ジ-n-ブチルアミノメチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 4-ジアリルアミノメチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 4-ビス (トリメチルシリル) アミノメチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 4-ビス (tert-ブチルジメチルシリル) アミノメチル-1-イソプロペ
 30 ニルベンゼン、

- 4- (1-アジリジニル) メチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 4- (1-ピロリジニル) メチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 4- (1-ピペリジニル) メチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 4- (1-ヘキサメチレンイミノ) メチル-1-イソプロペニルベンゼン。

5 [0106]

式(2-Ra)のiが2である化合物:

- 4- [2- (ジメチルアミノ) エチル] -1-イソプロペニルベンゼン、
 4- [2- (ジエチルアミノ) エチル] -1-イソプロペニルベンゼン、
 4- [2- (ジプロピルアミノ) エチル] -1-イソプロペニルベンゼン、
 10 4- [2- (ジブチルアミノ) エチル] -1-イソプロペニルベンゼン、
 4- [2- (ジアリルアミノ) エチル] -1-イソプロペニルベンゼン、
 4- {2- [ビス(トリメチルシリル) アミノ] エチル} -1-イソプロペニル
 ベンゼン、
 4- {2- [ビス(tert-ブチル-ジメチルシリル) アミノ] エチル} -1
 15 -イソプロペニルベンゼン、
 4- [2- (1-アジリジニル) エチル] -1-イソプロペニルベンゼン、
 4- [2- (1-ピロリジニル) エチル] -1-イソプロペニルベンゼン、
 4- [2- (1-ピペリジニル) エチル] -1-イソプロペニルベンゼン、
 4- [2- (1-ヘキサメチレンイミノ) エチル] -1-イソプロペニルベンゼ
 20 ン。

[0107]

式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} がメチル基であり、mが1であり、 R^{22} が式(2-Rb)で表される基であり、 A^2 が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。

25 [0108]

式(2-Rb)のjが1である化合物:

- 3-ジメチルアミノメチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-ジエチルアミノメチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-ジプロピルアミノメチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 30 3-ジブチルアミノメチル-1-イソプロペニルベンゼン、

3-ジアリルアミノメチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-ビス(トリメチルシリル)アミノメチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-ビス(tert-ブチルジメチルシリル)アミノメチル-1-イソプロペニルベンゼン、

- 5 3-(1-アジリジニル)メチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-(1-ピロリジニル)メチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-(1-ピペリジニル)メチル-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-(1-ヘキサメチレンイミノ)メチル-1-イソプロペニルベンゼン。

[0109]

- 10 式(2-Rb)のjが2である化合物：

3-[2-(ジメチルアミノ)エチル]-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-[2-(ジエチルアミノ)エチル]-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-[2-(ジプロピルアミノ)エチル]-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-[2-(ジ-n-ブチルアミノ)エチル]-1-イソプロペニルベンゼン、

- 15 3-[2-(ジアリルアミノ)エチル]-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-{2-[ビス(トリメチルシリル)アミノ]エチル}-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-{2-[ビス(tert-ブチルジメチルシリル)アミノ]エチル}-1-イソプロペニルベンゼン、

- 20 3-[2-(1-アジリジニル)エチル]-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-[2-(1-ピロリジニル)エチル]-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-[2-(1-ピペリジニル)エチル]-1-イソプロペニルベンゼン、
 3-[2-(1-ヘキサメチレンイミノ)エチル]-1-イソプロペニルベンゼン。

- 25 [0110]

式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} がビニル基であり、mが0であり、 A^2 が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。

[0111]

2-ジメチルアミノ-1, 3-ブタジエン、

- 30 2-ジエチルアミノ-1, 3-ブタジエン、

- 2- (ジプロピルアミノ) - 1, 3-ブタジエン、
 2- (ジブチルアミノ) - 1, 3-ブタジエン、
 2- ジアリルアミノ - 1, 3-ブタジエン、
 2- [ビス (トリメチルシリル) アミノ] - 1, 3-ブタジエン、
 5 2- [ビス (tert-ブチル-ジメチルシリル) アミノ] - 1, 3-ブタジエン、
 2- (1-アジリジニル) - 1, 3-ブタジエン、
 2- (1-ピロリジニル) - 1, 3-ブタジエン、
 2- (1-ピペリジニル) - 1, 3-ブタジエン、
 10 2- (1-ヘキサメチレンイミノ) - 1, 3-ブタジエン、
 2- (1-ピロリル) - 1, 3-ブタジエン、
 2- (1-イミダゾリル) - 1, 3-ブタジエン。

[0112]

- 式 (2-1) で表される化合物のうち、 R^{21} がビニル基であり、 m が 1 であり、
 15 R^{22} がアルキレン基であり、 A^2 が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。

[0113]

R^{22} がメチレン基である化合物：

- 2-ジメチルアミノメチル-1, 3-ブタジエン、
 20 2-ジエチルアミノメチル-1, 3-ブタジエン、
 2- (ジ-n-プロピルアミノメチル) - 1, 3-ブタジエン、
 2- (ジ-n-ブチルアミノメチル) - 1, 3-ブタジエン、
 2-ジアリルアミノメチル-1, 3-ブタジエン、
 2- [ビス (トリメチルシリル) アミノメチル] - 1, 3-ブタジエン、
 25 2- [ビス (tert-ブチル-ジメチルシリル) アミノメチル] - 1, 3-ブタジエン、
 2- [(1-アジリジニル) メチル] - 1, 3-ブタジエン、
 2- [(1-ピロリジニル) メチル] - 1, 3-ブタジエン、
 2- [(1-ピペリジニル) メチル] - 1, 3-ブタジエン、
 2- [(1-ヘキサメチレンイミノ) メチル] - 1, 3-ブタジエン、
 30 1- (2-メチレン-3-ブテニル) ピロール、

1 - (2 - メチレン - 3 - ブテニル) イミダゾール。

[0114]

R^{22} がエチレン基である化合物：

5 - ジメチルアミノ - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、

5 5 - ジエチルアミノ - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、

5 - (ジ - n - プロピルアミノ) - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、

5 - (ジ - n - ブチルアミノ) - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、

5 - ジアリルアミノ - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、

5 - ビス (トリメチルシリル) アミノ - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、

10 5 - ビス (tert - ブチル - ジメチルシリル) アミノ - 3 - メチレン - 1 - ペン

テン、5 - (1 - アジリジニル) - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、

5 - (1 - ピロリジニル) - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、

5 - (1 - ピペリジニル) - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、

5 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) - 3 - メチレン - 1 - ペンテン、

15 1 - (3 - メチレン - 4 - ペンテニル) ピロール、

1 - (3 - メチレン - 4 - ペンテニル) イミダゾール。

[0115]

式 (2 - 1) で表される化合物のうち、 R^{21} がフェニル基であり、m が 1 であり、 R^{22} がフェニレン基であり、 A^2 が置換アミノ基である化合物として、次の化
20 合物を挙げることができる。

[0116]

1 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 1 - フェニルエチレン、

1 - (4 - ジエチルアミノフェニル) - 1 - フェニルエチレン、

1 - (4 - ジプロピルアミノフェニル) - 1 - フェニルエチレン、

25 1 - (4 - ジイソプロピルアミノフェニル) - 1 - フェニルエチレン、

1 - (4 - ジブチルアミノフェニル) - 1 - フェニルエチレン、

1 - (4 - ジイソブチルアミノフェニル) - 1 - フェニルエチレン、

1 - (4 - ジ - tert - ブチルアミノフェニル) - 1 - フェニルエチレン、

1 - (4 - ジフェニルアミノフェニル) - 1 - フェニルエチレン、

30 1 - [4 - (1 - アジリジニル) フェニル] - 1 - フェニルエチレン、

- 1- [4- (1-ピロリジニル) フェニル] - 1-フェニルエチレン、
 1- [4- (1-ピペリジニル) フェニル] - 1-フェニルエチレン、
 1- [4- (1-ヘキサメチレンイミノ) フェニル] - 1-フェニルエチレン、
 1- (4-モルホリノフェニル) - 1-フェニルエチレン、
 5 1- {4- [ビス (トリメチルシリル) アミノ] フェニル} - 1-フェニルエチレン、
 1- {4- [ビス (tert-ブチル-ジメチルシリル) アミノ] フェニル} - 1-フェニルエチレン、
 1- {4- [ビス (トリイソプロピルシリル) アミノ] フェニル} - 1-フェニルエチレン、
 10 1- (3-ジメチルアミノフェニル) - 1-フェニルエチレン、
 1- (3-ジエチルアミノフェニル) - 1-フェニルエチレン、
 1- (3-ジプロピルアミノフェニル) - 1-フェニルエチレン、
 1- (3-ジイソプロピルアミノフェニル) - 1-フェニルエチレン、
 15 1- (3-ジブチルアミノフェニル) - 1-フェニルエチレン、
 1- (3-ジイソブチルアミノフェニル) - 1-フェニルエチレン、
 1- (3-ジ-tert-ブチルアミノフェニル) - 1-フェニルエチレン、
 1- (3-ジフェニルアミノフェニル) - 1-フェニルエチレン、
 1- [3- (1-アジリジニル) フェニル] - 1-フェニルエチレン、
 20 1- [3- (1-ピロリジニル) フェニル] - 1-フェニルエチレン、
 1- [3- (1-ピペリジニル) フェニル] - 1-フェニルエチレン、
 1- [3- (1-ヘキサメチレンイミノ) フェニル] - 1-フェニルエチレン、
 1- (3-モルホリノフェニル) - 1-フェニルエチレン、
 1- {3- [ビス (トリメチルシリル) アミノ] フェニル} - 1-フェニルエチレン、
 25 1- {3- [ビス (tert-ブチル-ジメチルシリル) アミノ] フェニル} - 1-フェニルエチレン、
 1- {3- [ビス (トリイソプロピルシリル) アミノ] フェニル} - 1-フェニルエチレン。
 30 [0 1 1 7]

式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} がフェニル基であり、 m が1であり、 R^{22} が式(2-Ra)で表される基であり、 A^2 が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。

[0118]

5 式(2-Ra)の*i*が1である化合物：

1-[4-(ジメチルアミノメチル)フェニル]-1-フェニルエチレン、
 1-[4-(ジエチルアミノメチル)フェニル]-1-フェニルエチレン、
 1-[4-(ジプロピルアミノメチル)フェニル]-1-フェニルエチレン、
 1-[4-(ジイソプロピルアミノメチル)フェニル]-1-フェニルエチレン

10 、

1-[4-(ジブチルアミノメチル)フェニル]-1-フェニルエチレン、
 1-[4-(ジイソブチルアミノメチル)フェニル]-1-フェニルエチレン、
 1-[4-(*tert*-ブチルアミノメチル)フェニル]-1-フェニルエチレン、
 1-[4-(ジフェニルアミノメチル)フェニル]-1-フェニルエチレン、

15 レン、

1-[4-(1-アジリジニルメチル)フェニル]-1-フェニルエチレン、
 1-[4-(1-ピロリジニルメチル)フェニル]-1-フェニルエチレン、
 1-[4-(1-ピペリジニルメチル)フェニル]-1-フェニルエチレン、
 1-[4-(1-ヘキサメチレンイミノメチル)フェニル]-1-フェニルエチレン、

20 レン、

1-(4-モルホリノメチルフェニル)-1-フェニルエチレン、
 1-{4-[ビス(トリメチルシリル)アミノメチル]フェニル}-1-フェニルエチレン、

1-{4-[ビス(*tert*-ブチル-ジメチルシリル)アミノメチル]フェニル}-1-フェニルエチレン、

25

1-{4-[ビス(トリイソプロピルシリル)アミノメチル]フェニル}-1-フェニルエチレン。

[0119]

式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} がフェニル基であり、 m が1であり、 R^{22} が式(2-Rb)で表される基であり、 A^2 が置換アミノ基である化合物

30

として、次の化合物を挙げることができる。

[0120]

式(2-Rb)のjが1である化合物：

- 1- [3- (ジメチルアミノメチル) フェニル] -1-フェニルエチレン、
 5 1- [3- (ジエチルアミノメチル) フェニル] -1-フェニルエチレン、
 1- [3- (ジプロピルアミノメチル) フェニル] -1-フェニルエチレン、
 1- [3- (ジイソプロピルアミノメチル) フェニル] -1-フェニルエチレン、
 、
 1- [3- (ジブチルアミノメチル) フェニル] -1-フェニルエチレン、
 10 1- [3- (ジイソブチルアミノメチル) フェニル] -1-フェニルエチレン、
 1- [3- (ジ-tert-ブチルアミノメチル) フェニル] -1-フェニルエチレン、
 1- [3- (ジフェニルアミノメチル) フェニル] -1-フェニルエチレン、
 1- [3- (1-アジリジニルメチル) フェニル] -1-フェニルエチレン、
 15 1- [3- (1-ピロリジニルメチル) フェニル] -1-フェニルエチレン、
 1- [3- (1-ピペリジニルメチル) フェニル] -1-フェニルエチレン、
 1- [3- (1-ヘキサメチレンイミノメチル) フェニル] -1-フェニルエチレン、
 1- (3-モルホリノメチルフェニル) -1-フェニルエチレン、
 20 1- {3- [ビス(トリメチルシリル) アミノメチル] フェニル} -1-フェニルエチレン、
 1- {3- [ビス(tert-ブチル-ジメチルシリル) アミノメチル] フェニル} -1-フェニルエチレン、
 1- {3- [ビス(トリイソプロピルシリル) アミノメチル] フェニル} -1-フェニルエチレン。
 25

[0121]

式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} が水素原子であり、mが0であり、 A^2 が含窒素脂環族複素環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 [0122]

5

[0123]

1-メチル-3-エニル E° ロリジン、
 1-メチル-4-エニル E° ペリジン、
 1-メチル-3-エニル E° ヒキサメチレンイミン、
 1-メチル-4-エニル E° ヒキサメチレンイミン。

式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} が水素原子であり、 m が1であり、 R^{22} がフエニレン基であり、 A^2 が含窒素脂環族複素環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。

[0124]

10

1-メチル-3-(4-エニル E° ヒキサメチレンイミン、

1-メチル-4-(4-エニル E° ヒキサメチレンイミン、

1-メチル-3-(3-エニル E° ヒキサメチレンイミン、

1-メチル-4-(3-エニル E° ヒキサメチレンイミン、

1-メチル-3-(3-エニル E° ヒキサメチレンイミン、

1-メチル-4-(3-エニル E° ヒキサメチレンイミン、

1-メチル-3-(3-エニル E° ヒキサメチレンイミン、

1-メチル-4-(3-エニル E° ヒキサメチレンイミン。

[0125]

20

式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} が水素原子であり、 m が1であり、 R^{22} が式(2-Ra)で表される基であり、 A^2 が含窒素脂環族複素環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。

[0126]

25

1-メチル-3-(4-エニル E° ヒキサメチレンイミン、

1-メチル-4-(4-エニル E° ヒキサメチレンイミン、

1-メチル-3-(4-エニル E° ヒキサメチレンイミン、

1-メチル-4-(4-エニル E° ヒキサメチレンイミン。

[0127]

30

式(2-Ra)の i が2である化合物：

1-メチル-3-[2-(4-ビニルフェニル)エチル]ピロリジン、
1-メチル-4-[2-(4-ビニルフェニル)エチル]ピペリジン、
1-メチル-3-[2-(4-ビニルフェニル)エチル]ヘキサメチレンイミン

5 1-メチル-4-[2-(4-ビニルフェニル)エチル]ヘキサメチレンイミン。
。

[0128]

式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} が水素原子であり、 m が1であり、 R^{22} が式(2-Rb)で表される基であり、 A^2 が含窒素脂環族複素環基である
10 化合物として、次の化合物を挙げることができる。

[0129]

式(2-Rb)の j が1である化合物：

1-メチル-3-(3-ビニルフェニルメチル)ピロリジン、
1-メチル-4-(3-ビニルフェニルメチル)ピペリジン、
15 1-メチル-3-(3-ビニルフェニルメチル)ヘキサメチレンイミン、
1-メチル-4-(3-ビニルフェニルメチル)ヘキサメチレンイミン。

[0130]

式(2-Rb)の j が2である化合物：

1-メチル-3-[2-(3-ビニルフェニル)エチル]ピロリジン、
20 1-メチル-4-[2-(3-ビニルフェニル)エチル]ピペリジン、
1-メチル-3-[2-(3-ビニルフェニル)エチル]ヘキサメチレンイミン
、
1-メチル-4-[2-(3-ビニルフェニル)エチル]ヘキサメチレンイミン
。

25 [0131]

式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} がメチル基であり、 m が0であり、 A^2 が含窒素脂環族複素環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。

[0132]

30 1-メチル-3-イソプロペニルピロリジン、

- 1-メチル-4-イソプロペニルピペリジン、
 1-メチル-3-イソプロペニルヘキサメチレンイミン、
 1-メチル-4-イソプロペニルヘキサメチレンイミン。

[0133]

- 5 式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} がメチル基であり、 m が1であり、 R^{22} がフェニレン基であり、 A^2 が含窒素脂環族複素環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。

[0134]

- 1-メチル-3-(4-イソプロペニルフェニル)ピロリジン、
 10 1-メチル-4-(4-イソプロペニルフェニル)ピペリジン、
 1-メチル-3-(4-イソプロペニルフェニル)ヘキサメチレンイミン、
 1-メチル-4-(4-イソプロペニルフェニル)ヘキサメチレンイミン。

[0135]

- 式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} がメチル基であり、 m が1であり、
 15 R^{22} が式(2-Ra)で表される基であり、 A^2 が含窒素脂環族複素環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。

[0136]

式(2-Ra)の*i*が1である化合物：

- 1-メチル-3-(4-イソプロペニルフェニルメチル)ピロリジン、
 20 1-メチル-4-(4-イソプロペニルフェニルメチル)ピペリジン、
 1-メチル-3-(4-イソプロペニルフェニルメチル)ヘキサメチレンイミン、
 、
 1-メチル-4-(4-イソプロペニルフェニルメチル)ヘキサメチレンイミン。
 。

- 25 [0137]

式(2a)の*i*が2である化合物：

- 1-メチル-3-[2-(4-イソプロペニルフェニル)エチル]ピロリジン、
 1-メチル-4-[2-(4-イソプロペニルフェニル)エチル]ピペリジン、
 1-メチル-3-[2-(4-イソプロペニルフェニル)エチル]ヘキサメチレ
 30 ンイミン、

1-メチル-4-[2-(4-イソプロペニルフェニル)エチル]ヘキサメチレンイミン。

[0138]

- 式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} がビニル基であり、 m が0であり、 A^2 が含窒素脂環族複素環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。

[0139]

- 1-メチル-3-(1-メチレン-2-プロペニル)ピロリジン、
 1-メチル-4-(1-メチレン-2-プロペニル)ピペリジン、
 10 1-メチル-3-(1-メチレン-2-プロペニル)ヘキサメチレンイミン、
 1-メチル-4-(1-メチレン-2-プロペニル)ヘキサメチレンイミン。

[0140]

- 式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} がビニル基であり、 m が1であり、 R^{22} がアルキレン基であり、 A^2 が含窒素脂環族複素環基である化合物として、
 15 次の化合物を挙げることができる。

[0141]

R^{22} がメチレン基である化合物：

- 1-メチル-3-(2-メチレン-3-ブテニル)ピロリジン、
 1-メチル-4-(2-メチレン-3-ブテニル)ピペリジン、
 20 1-メチル-3-(2-メチレン-3-ブテニル)ヘキサメチレンイミン、
 1-メチル-4-(2-メチレン-3-ブテニル)ヘキサメチレンイミン。

[0142]

R^{22} がエチレン基である化合物：

- 1-メチル-3-(3-メチレン-4-ペンテニル)ピロリジン、
 25 1-メチル-4-(3-メチレン-4-ペンテニル)ピペリジン、
 1-メチル-3-(3-メチレン-4-ペンテニル)ヘキサメチレンイミン、
 1-メチル-4-(3-メチレン-4-ペンテニル)ヘキサメチレンイミン。

[0143]

- 式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} がフェニル基であり、 m が1であり、 R^{22} がフェニレン基であり、 A^2 が含窒素脂環族複素環基である化合物として
 30

、次の化合物を挙げることができる。

[0144]

1- [4- (1-メチル-3-ピロリジニル) フェニル] -1-フェニルエチレン、

5 1- [4- (1-メチル-3-ピペリジニル) フェニル] -1-フェニルエチレン、

1- [4- (1-メチル-4-ピペリジニル) フェニル] -1-フェニルエチレン、

10 1- [4- (1-メチル-3-ヘキサメチレンイミノ) フェニル] -1-フェニルエチレン、

1- [4- (1-メチル-4-ヘキサメチレンイミノ) フェニル] -1-フェニルエチレン、

1- [3- (1-メチル-3-ピロリジニル) フェニル] -1-フェニルエチレン、

15 1- [3- (1-メチル-3-ピペリジニル) フェニル] -1-フェニルエチレン、

1- [3- (1-メチル-4-ピペリジニル) フェニル] -1-フェニルエチレン、

20 1- [3- (1-メチル-3-ヘキサメチレンイミノ) フェニル] -1-フェニルエチレン、

1- [3- (1-メチル-4-ヘキサメチレンイミノ) フェニル] -1-フェニルエチレン。

[0145]

式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} がフェニル基であり、 m が1であり、 R^{22} が式(2-Ra)で表される基であり、 A^2 が含窒素脂環族複素環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。

[0146]

式(2-Ra)の*i*が1である化合物：

30 1- {4- [(1-メチル-3-ピロリジニル) メチル] フェニル} -1-フェニルエチレン、

1- {4- [(1-メチル-3-ピペリジニル) メチル] フェニル} -1-フェニルエチレン、

1- {4- [(1-メチル-4-ピペリジニル) メチル] フェニル} -1-フェニルエチレン、

5 1- {4- [(1-メチル-3-ヘキサメチレンイミノ) メチル] フェニル} -1-フェニルエチレン。

[0147]

式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} がフェニル基であり、 m が1であり、 R^{22} が式(2-Rb)で表される基であり、 A^2 が含窒素脂環族複素環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。

[0148]

式(2-Rb)の j が1である化合物：

1- {3- [(1-メチル-3-ピロリジニル) メチル] フェニル} -1-フェニルエチレン、

15 1- {3- [(1-メチル-3-ピペリジニル) メチル] フェニル} -1-フェニルエチレン、

1- {3- [(1-メチル-4-ピペリジニル) メチル] フェニル} -1-フェニルエチレン、

20 1- {3- [(1-メチル-3-ヘキサメチレンイミノ) メチル] フェニル} -1-フェニルエチレン。

[0149]

式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} が水素原子であり、 m が0であり、 A^2 が含窒素芳香族複素環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。

25 [0150]

1-メチル-2-ビニルイミダゾール、

1-メチル-4-ビニルイミダゾール、

1-メチル-5-ビニルイミダゾール、

2-ビニルピリジン、

30 3-ビニルピリジン、

4-ビニルピリジン、
 2-ビニルキノリン、
 3-ビニルキノリン、
 4-ビニルキノリン。

5 [0151]

式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} がメチル基であり、 m が0であり、 A^2 が含窒素芳香族複素環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。

[0152]

- 10 1-メチル-2-イソプロペニルイミダゾール、
 1-メチル-4-イソプロペニルイミダゾール、
 1-メチル-5-イソプロペニルイミダゾール、
 2-イソプロペニルピリジン、
 3-イソプロペニルピリジン、
 15 4-イソプロペニルピリジン、
 2-イソプロペニルキノリン、
 3-イソプロペニルキノリン、
 4-イソプロペニルキノリン。

[0153]

- 20 式(2-1)で表される化合物のうち、 R^{21} がビニル基であり、 m が0であり、 A^2 が含窒素芳香族複素環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。

[0154]

- 1-メチル-2-(1-メチレン-2-プロペニル)イミダゾール、
 25 1-メチル-4-(1-メチレン-2-プロペニル)イミダゾール、
 1-メチル-5-(1-メチレン-2-プロペニル)イミダゾール、
 2-(1-メチレン-2-プロペニル)ピリジン、
 3-(1-メチレン-2-プロペニル)ピリジン、
 4-(1-メチレン-2-プロペニル)ピリジン、
 30 2-(1-メチレン-2-プロペニル)キノリン、

5 式 (2-1) で表される化合物のうち、 R^{21} がビニル基であり、 m が 1 であり、 R^{22} がアルキル基であり、 A^2 が含窒素芳香族複素環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。

[0156]

R^{22} がメチレン基である化合物：

1-メチル-2-(2-メチレン-3-プロピル) イミダゾール、

1-メチル-4-(2-メチレン-3-プロピル) イミダゾール、

1-メチル-5-(2-メチレン-3-プロピル) イミダゾール、

2-(2-メチレン-3-プロピル) ピリジン、

3-(2-メチレン-3-プロピル) ピリジン、

4-(2-メチレン-3-プロピル) ピリジン、

2-(2-メチレン-3-プロピル) キノリン、

3-(2-メチレン-3-プロピル) キノリン、

4-(2-メチレン-3-プロピル) キノリン。

[0157]

R^{22} がエチレン基である化合物：

1-メチル-2-(3-メチレン-4-ベンチル) イミダゾール、

1-メチル-4-(3-メチレン-4-ベンチル) イミダゾール、

1-メチル-5-(3-メチレン-4-ベンチル) イミダゾール、

2-(3-メチレン-4-ベンチル) ピリジン、

3-(3-メチレン-4-ベンチル) ピリジン、

4-(3-メチレン-4-ベンチル) ピリジン、

2-(3-メチレン-4-ベンチル) キノリン、

3-(3-メチレン-4-ベンチル) キノリン、

4-(3-メチレン-4-ベンチル) キノリン。

[0158]

30 式 (2) で表される化合物としては、好ましくは、式 (2-1) で表され、式

(2-1) 中の R^{21} が水素原子である化合物である。
より好ましくは、

式 (2-1) で表され、式 (2-1) 中の R^{21} が水素原子であり、 m が 1 であり
、 R^{22} がフェニル基であり、 A^2 が式 (2-A) で表される置換アミノ基である
化合物；

式 (2-1) で表され、式 (2-1) 中の R^{21} が水素原子であり、 m が 1 であり
、 R^{22} が式 (2-R) で表される基であり、 A^2 が式 (2-A) で表される置換ア
ミノ基である化合物；

式 (2-1) で表され、式 (2-1) 中の R^{21} が水素原子であり、 m が 0 であり
、 A^2 が窒素複素環基である化合物

である。

更に好ましくは、

式 (2-1) で表され、式 (2-1) 中の R^{21} が水素原子であり、 m が 1 であり
、 R^{22} がパラ-フェニル基又はメタ-フェニル基であり、 A^2 が式 (2-A)
中の R^{25} 及び R^{26} が結合したポリメチレン基である化合物；

式 (2-1) で表され、式 (2-1) 中の R^{21} が水素原子であり、 m が 1 であり
、 R^{22} が式 (2-Ra) 又は (2-Rb) で表される基であり、 A^2 が式 (2-A)
中の R^{25} 及び R^{26} が結合したポリメチレン基である化合物；

式 (2-1) で表され、式 (2-1) 中の R^{21} が水素原子であり、 m が 0 であり
、 A^2 が窒素芳香族複素環基である化合物

である。

[0159]

式 (2) で表される化合物としては、特に好ましくは、

4- [2- (1-ピロリジン) エチル] スチレン、

3- [2- (1-ピロリジン) エチル] スチレン、

4-ピニルピリジン、

3-ピニルピリジン

である。

[0160]

30 本発明の共役ジエン系重合体の製造方法において重合させる単量体に含まれる

化合物の第2は、下記式(3)で表される化合物である。



(式中、 E^3 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^3 は置換シリル基を表す。)

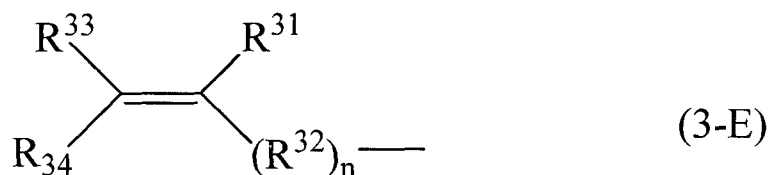
5 [0161]

式(3)中の E^3 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す。

[0162]

E^3 としては、好ましくは下記式(3-E)で表される基である。

10 [0163]



(式中、 n は0又は1の整数を表し、 R^{31} 、 R^{33} 及び R^{34} は、それぞれ独立に水素原子又はヒドロカルビル基を表し、 R^{32} はヒドロカルビレン基を表す。)

[0164]

15 式(3-E)において、 n は0又は1の整数を表す。

[0165]

R^{31} 、 R^{33} 及び R^{34} のヒドロカルビル基としては、アルキル基、アルケニル基、アリー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、好ましくはメチル基である。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、イソプロペニル基などを挙げることができ、好ましくはビニル基である。アリール基としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基などを挙げることができ、好ましくはフェニル基である。

25 [0166]

R^{31} として、好ましくは、水素原子、メチル基、ビニル基、フェニル基であり、より好ましくは水素原子である。

[0167]

R^{33} 及び R^{34} として、好ましくは水素原子である。

[0168]

R^{32} のヒドロカルビレン基としては、アルキレン基、アリーレン基、アリーレン基がアルキレン基に結合した基などを挙げることができる。

[0169]

アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基などを挙げることができる。好ましくは、メチレン基又はエチレン基である。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基などを挙げることができる。好ましくはフェニレン基である。

[0170]

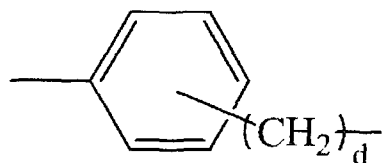
アリーレン基がアルキレン基に結合した基としては、フェニレン基がアルキレン基に結合した基、ナフチレン基がアルキレン基に結合した基、ビフェニレン基がアルキレン基に結合した基を挙げることができる。好ましくはフェニレン基がアルキレン基に結合した基である。

また、アリーレン基がアルキレン基に結合した基としては、式 (3-E) の R^{31} が結合している炭素原子に、当該基のアリーレン基の炭素原子が結合していることが好ましい。

[0171]

フェニレン基とアルキレン基とが結合した基 (フェニレン-アルキレン基) としては、例えば、下式 (3-R) で表される基を挙げることができる。

[0172]



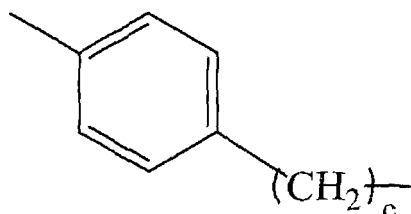
(3-R)

(式中、 d は 1 ~ 10 の整数を表し、 $(CH_2)_d$ はベンゼン環上の置換基である。)

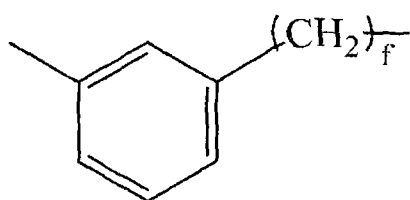
[0173]

フェニレン-アルキレン基としては、アルキレン基が結合するベンゼン環上の

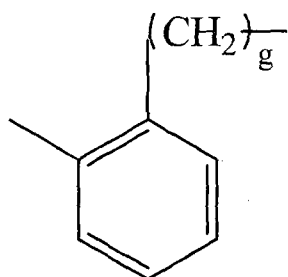
炭素原子の位置によって、パラフェニレンーアルキレン基、メタフェニレンーアルキレン基、オルトフェニレンーアルキレン基を挙げることができる。式 (3-R) で表される基の場合、パラフェニレンーアルキレン基は下式 (3-R a) で表される基であり、メタフェニレンーアルキレン基は下式 (3-R b) で表される基であり、オルトフェニレンーアルキレン基は下式 (3-R c) で表される基である。



(3-Ra)



(3-Rb)



(3-Rc)

(式中、e、f、gは、夫々、1～10の整数を表す。)

[0174]

- 15 アリーレン基がアルキレン基に結合した基としては、好ましくは、フェニレン基がアルキレン基に結合した基（フェニレンーアルキレン基）であり、より好ましくは、上式 (3-R a) で表される基又は上式 (3-R b) で表される基であり、更に好ましくは、パラフェニレンーメチレン基 (e = 1である式 (3-R a) で表される基)、メタフェニレンーメチレン基 (f = 1である式 (3-R b) で表される基)、
- 20 パラフェニレンーエチレン基 (e = 2である式 (3-R

a) で表される基) 又はメターフェニレン-エチレン基 ($f = 2$ である式 (3-R b) で表される基) である。

[0175]

式 (3-E) で表される基としては、次に示す基を挙げることができる。

5 [0176]

R^{31} 、 R^{33} 及び R^{34} が水素原子である基として、

ビニル基、アリル基、3-ブテニル基、4-ビニルフェニル基、3-ビニルフェニル基、(4-ビニルフェニル)メチル基、2-(4-ビニルフェニル)エチル基、(3-ビニルフェニル)メチル基、2-(3-ビニルフェニル)エチル基を
10 挙げることができる。

[0177]

R^{31} がメチル基であり、 R^{33} 及び R^{34} が水素原子である基として、

イソプロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、4-イソプロペニルフェニル基、3-イソプロペニルフェニル基、(4-イソプロペニルフェニル)メチル
15 基、2-(4-イソプロペニルフェニル)エチル基、(3-イソプロペニルフェニル)メチル基、2-(3-イソプロペニルフェニル)エチル基を挙げることができる。

[0178]

R^{31} がビニル基であり、 R^{33} 及び R^{34} が水素原子である基として、

20 1-メチレン-2-プロペニル基、2-メチレン-3-ブテニル基を挙げることができる。

[0179]

R^{31} がフェニル基であり、 R^{33} 及び R^{34} が水素原子である基として、

1-フェニルエテニル基、2-フェニル-2-プロペニル基、4-(1-フェニルエテニル)フェニル基、3-(1-フェニルエテニル)フェニル基、2-(1-フェニルエテニル)フェニル基を挙げることができる。
25

[0180]

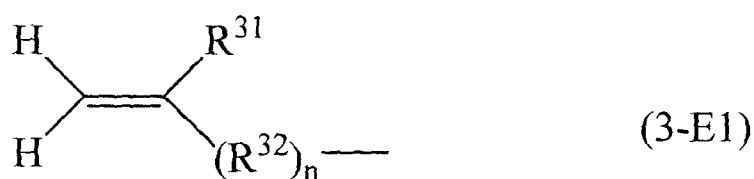
R^{31} が水素原子であり、 R^{33} がメチル基であり、 R^{34} が水素原子である基として、

30 1-プロペニル基、2-ブテニル基、4-(1-プロペニル)フェニル基、4-

(1-プロペニル)フェニルメチル基、2-[4-(1-プロペニル)フェニル]エチル基、3-(1-プロペニル)フェニル基、3-(1-プロペニル)フェニルメチル基、2-[3-(1-プロペニル)フェニル]エチル基を挙げることができる。

5 [0181]

式(3-E)で表される基としては、好ましくは下記式(3-E1)で表される基である。



10 (式中、 R^{31} は水素原子又はヒドロカルビル基を表し、 n は0又は1の整数を表し、 R^{32} はヒドロカルビレン基を表す。)

[0182]

式(3-E1)で表される好ましい基のうち、 R^{31} が水素原子である基としては、ビニル基、4-ビニルフェニル基、3-ビニルフェニル基、(4-ビニルフェニル)メチル基、2-(4-ビニルフェニル)エチル基、(3-ビニルフェニル)メチル基及び2-(3-ビニルフェニル)エチル基を挙げることができる。
 R^{31} がメチル基である基としては、4-イソプロペニルフェニル基、3-イソプロペニルフェニル基、(4-イソプロペニルフェニル)メチル基、2-(4-イソプロペニルフェニル)エチル基、(3-イソプロペニルフェニル)メチル基及び2-(3-イソプロペニルフェニル)エチル基を挙げることができる。
 R^{31} がビニル基である基として、1-メチレン-2-プロペニル基及び2-メチレン-3-ブテニル基を挙げることができる。
 R^{31} がフェニル基である基としては、4-(1-フェニルビニル)フェニル基を挙げることができる。

[0183]

25 式(3-E1)で表される基として、さらに好ましくはビニル基である。

[0184]

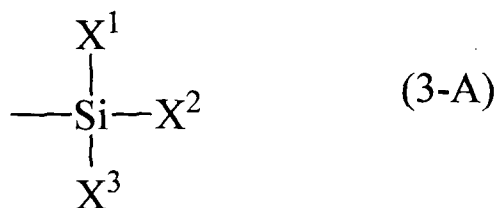
式(3)中の A^3 は、置換シリル基を表す。

[0185]

A³の表す置換シリル基としては、シリル基のケイ素原子に結合した水素原子が、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基、置換アミノ基等の置換基で置換された基を挙げることができる。ケイ素原子に結合している置換基は同一でも異なってもよい。

[0186]

A³の表す置換シリル基としては、好ましくは下記式(3-A)で表される基である。



- 10 (式中、X¹、X²及びX³は、それぞれ、置換アミノ基、又は、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表し、X¹、X²及びX³の少なくとも1つが置換アミノ基である。)

[0187]

- 15 X¹、X²及びX³の置換基を有していてもよいヒドロカルビル基としては、ヒドロカルビル基及び置換ヒドロカルビル基を挙げることができ、置換ヒドロカルビル基としては、酸素原子、窒素原子、及びケイ素原子からなる原子群より選択される少なくとも1つの原子を有する基を挙げることができる。

[0188]

- 20 X¹、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、エチニル基及び2-プロピニル基を
25 挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、トリル基及びキシリ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。ヒドロカルビル基として、好ましくはアルキル基である。

[0 1 8 9]

X^1 、 X^2 及び X^3 の酸素原子を有する置換ヒドロカルビル基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基を挙げることができる。

5 [0 1 9 0]

X^1 、 X^2 及び X^3 の窒素原子を有する置換ヒドロカルビル基としては、ジメチルアミノメチル基、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノメチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基を挙げることができる。

[0 1 9 1]

10 X^1 、 X^2 及び X^3 のケイ素原子を有する置換ヒドロカルビル基としては、トリメチルシリルメチル基、トリメチルシリルエチル基、トリエチルシリルメチル基、トリエチルシリルエチル基などのトリアルキルシリルアルキル基を挙げることができる。

[0 1 9 2]

15 X^1 、 X^2 及び X^3 の置換基を有していてもよい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。

[0 1 9 3]

20 X^1 、 X^2 及び X^3 の置換基を有していてもよいヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基又はアルコキシアルキル基である。アルキル基としては、好ましくは炭素原子数が 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る。アルコキシアルキル基としては、好ましくは、炭素原子数 2 ～ 4 のアルコキシアルキル基である。

[0 1 9 4]

25 X^1 、 X^2 及び X^3 の置換アミノ基として、好ましくは下記式 (3-X) で表される基である。



(式中、 R^{35} 及び R^{36} 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^{35} は R^{36} と結合しており、 R^{35} が R^{36} に結合した基が窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒ

ドロカルビレン基を表すか、又は、 R^{35} と R^{36} は1つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する基を表す。)

[0195]

R^{35} 及び R^{36} 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、エチニル基及び2-プロピ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、トリル基及びキシリ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。

[0196]

R^{35} 及び R^{36} 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。

[0197]

R^{35} 及び R^{36} 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。

[0198]

R^{35} 及び R^{36} 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。

[0199]

R^{35} 及び R^{36} 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1~3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。

[0200]

R^{35} が R^{36} に結合した基において、窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基としては、ヒドロカルビレン基、窒

素原子を有するヒドロカルビレン基、酸素原子を有するヒドロカルビレン基などを挙げるができる。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。窒素原子を有するヒドロカルビレン基としては、

5 $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ で表される基、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}=\text{CH}-$ で表される基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基を挙げることができる。酸素原子を有する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。

10 [0201]

R^{35} が R^{36} 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2～7であり、更に好ましくは4～6である。

[0202]

R^{35} が R^{36} に結合した基において、窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として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。

15

[0203]

R^{35} 及び R^{36} が窒素原子に二重結合で結合する1つの基の例としては、エチリデン基、プロピリデン基、ブチリデン基、1-メチルエチリデン基、1-メチルプロピリデン基、1,3-ジメチルブチリデン基などのヒドロカルビリデン基を挙げるができる。

20

[0204]

R^{35} 及び R^{36} が窒素原子に二重結合で結合する1つの基の炭素原子数は、好ましくは2～20であり、より好ましくは2～6である。

25

[0205]

R^{35} 及び R^{36} としては、好ましくは、アルキル基又はトリアルキルシリル基であるか、 R^{35} が R^{36} と結合しており、 R^{35} が R^{36} に結合した基がアルキレン基であり、より好ましくはアルキル基である。

30 [0206]

式(3-X)で表される基としては、非環状アミノ基、環状アミノ基を挙げることができる。

[0207]

非環状アミノ基のうち、式(3-X)において R^{35} 及び R^{36} 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(3-X)において R^{35} 及び R^{36} 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。

[0208]

非環状アミノ基のうち、式(3-X)において R^{35} と R^{36} が一つの基であって、窒素原子に二重結合で結合する基である基としては、エチリデンアミノ基、1-メチルプロピリデンアミノ基、1,3-ジメチルブチリデンアミノ基、1-メチルエチリデンアミノ基、4-N,N-ジメチルアミノベンジリデンアミノ基を挙げることができる。

[0209]

環状アミノ基のうち、式(3-X)において、 R^{35} は R^{36} と結合しており、 R^{35} が R^{36} 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、1-ピペリジニル基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-ピロリル基を挙げることができる。

環状アミノ基のうち、式(3-X)において、 R^{35} は R^{36} と結合しており、 R^{35} が R^{36} に結合した基がヘテロ原子として窒素原子を有するヒドロカルビレン基である基としては、1-イミダゾリル基、4,5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-イミダゾリジニル基、1-ピペラジニル基を挙げることができる。

環状アミノ基のうち、式(3-X)において、 R^{35} は R^{36} と結合しており、 R^{35} が R^{36} に結合した基がヘテロ原子として酸素原子を有する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。

[0210]

X^1 、 X^2 及び X^3 の置換アミノ基は、好ましくは非環状アミノ基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノ基である。さらに好ましくは、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

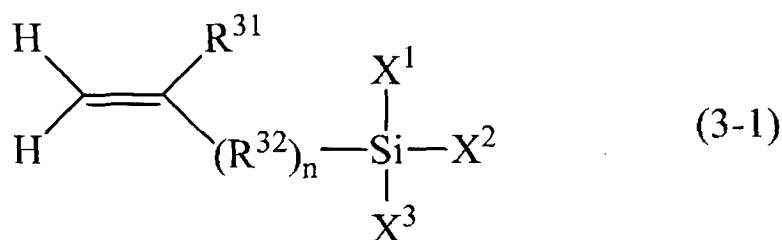
5 であり、特に好ましくは、ジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基である。

[0211]

式(3-A)において、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも1つが置換アミノ基であり、好ましくは、 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つ以上が、置換アミノ基であり、より好ましくは、 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つが、置換アミノ基である。

10 [0212]

式(3)で表される化合物は、好ましくは、 E^3 が式(3-E1)で表される基であり、 A^3 が式(3-A)で表される基である下記式(3-1)で表される化合物である。



15 (式中、 R^{31} は水素原子又はヒドロカルビル基を表し、 n は0又は1の整数を表し、 R^{32} はヒドロカルビレン基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ、置換アミノ基、又は、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも1つが置換アミノ基である。)

[0213]

20 式(3-1)で表される化合物のうち、 R^{31} が水素原子であり、 X^1 、 X^2 及び X^3 のうち1つがジアルキル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。

[0214]

式(3-1)中の n が0である化合物：

25 (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、
 (ジプロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、

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

[0 2 1 5]

式 (3-1) 中の n が 1 である化合物：

- (ジメチルアミノ) ジメチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 (ジメチルアミノ) ジメチル (3-ビニルフェニル) シラン、
 10 (ジエチルアミノ) ジメチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 (ジエチルアミノ) ジメチル (3-ビニルフェニル) シラン、
 (ジプロピルアミノ) ジメチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 (ジプロピルアミノ) ジメチル (3-ビニルフェニル) シラン、
 (ジブチルアミノ) ジメチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 15 (ジブチルアミノ) ジメチル (3-ビニルフェニル) シラン、
 (ジメチルアミノ) ジエチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 (ジメチルアミノ) ジエチル (3-ビニルフェニル) シラン、
 (ジエチルアミノ) ジエチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 (ジエチルアミノ) ジエチル (3-ビニルフェニル) シラン、
 20 (ジプロピルアミノ) ジエチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 (ジプロピルアミノ) ジエチル (3-ビニルフェニル) シラン、
 (ジブチルアミノ) ジエチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 (ジブチルアミノ) ジエチル (3-ビニルフェニル) シラン。

[0 2 1 6]

- 25 式 (3-1) で表される化合物のうち、 R^{31} が水素原子であり、 X^1 、 X^2 及び X^3 のうち 2 つがジアルキル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。

[0 2 1 7]

式 (3-1) 中の n が 0 である化合物：

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

[0 2 1 8]

式 (3-1) 中の n が 1 である化合物：

- 10 ビス (ジメチルアミノ) メチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 ビス (ジメチルアミノ) メチル (3-ビニルフェニル) シラン、
 ビス (ジエチルアミノ) メチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 ビス (ジエチルアミノ) メチル (3-ビニルフェニル) シラン、
 ビス (ジプロピルアミノ) メチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 15 ビス (ジプロピルアミノ) メチル (3-ビニルフェニル) シラン、
 ビス (ジブチルアミノ) メチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 ビス (ジブチルアミノ) メチル (3-ビニルフェニル) シラン、
 ビス (ジメチルアミノ) エチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 ビス (ジメチルアミノ) エチル (3-ビニルフェニル) シラン、
 20 ビス (ジエチルアミノ) エチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 ビス (ジエチルアミノ) エチル (3-ビニルフェニル) シラン、
 ビス (ジプロピルアミノ) エチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 ビス (ジプロピルアミノ) エチル (3-ビニルフェニル) シラン、
 ビス (ジブチルアミノ) エチル (4-ビニルフェニル) シラン、
 25 ビス (ジブチルアミノ) エチル (3-ビニルフェニル) シラン。

[0 2 1 9]

式 (3-1) で表される化合物のうち、 R^{31} がメチル基であり X^1 、 X^2 及び X^3 のうち 2 つがジアルキル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 [0 2 2 0]

式 (3-1) 中の n が 1 である化合物：

- ビス (ジメチルアミノ) メチル (4-イソプロペニルフェニル) シラン、
 ビス (ジメチルアミノ) メチル (3-イソプロペニルフェニル) シラン、
 ビス (ジエチルアミノ) メチル (4-イソプロペニルフェニル) シラン、
 5 ビス (ジエチルアミノ) メチル (3-イソプロペニルフェニル) シラン、
 ビス (ジプロピルアミノ) メチル (4-イソプロペニルフェニル) シラン、
 ビス (ジプロピルアミノ) メチル (3-イソプロペニルフェニル) シラン、
 ビス (ジブチルアミノ) メチル (4-イソプロペニルフェニル) シラン、
 ビス (ジブチルアミノ) メチル (3-イソプロペニルフェニル) シラン、
 10 ビス (ジメチルアミノ) エチル (4-イソプロペニルフェニル) シラン、
 ビス (ジメチルアミノ) エチル (3-イソプロペニルフェニル) シラン、
 ビス (ジエチルアミノ) エチル (4-イソプロペニルフェニル) シラン、
 ビス (ジエチルアミノ) エチル (3-イソプロペニルフェニル) シラン、
 ビス (ジプロピルアミノ) エチル (4-イソプロペニルフェニル) シラン、
 15 ビス (ジプロピルアミノ) エチル (3-イソプロペニルフェニル) シラン、
 ビス (ジブチルアミノ) エチル (4-イソプロペニルフェニル) シラン、
 ビス (ジブチルアミノ) エチル (3-イソプロペニルフェニル) シラン。

[0221]

- 式 (3-1) で表される化合物としては、 R^{31} がビニル基であり、 X^1 、 X^2 及び X^3 のうち 2 つがジアルキルアミノ基である化合物として、次の化合物を挙げる
 20 ことができる。

[0222]

式 (3-1) 中の n が 0 である化合物：

- ビス (ジメチルアミノ) メチル (1-メチレン-2-プロペニル) シラン、
 25 ビス (ジエチルアミノ) メチル (1-メチレン-2-プロペニル) シラン、
 ビス (ジプロピルアミノ) メチル (1-メチレン-2-プロペニル) シラン、
 ビス (ジブチルアミノ) メチル (1-メチレン-2-プロペニル) シラン、
 ビス (ジメチルアミノ) エチル (1-メチレン-2-プロペニル) シラン、
 ビス (ジエチルアミノ) エチル (1-メチレン-2-プロペニル) シラン、
 30 ビス (ジプロピルアミノ) エチル (1-メチレン-2-プロペニル) シラン、

ビス（ジブチルアミノ）エチル（1－メチレン－2－プロペニル）シラン。

[0223]

式（3－1）で表される化合物としては、 R^{31} がフェニル基であり、 X^1 、 X^2 及び X^3 のうち2つがジアルキルアミノ基である化合物として、次の化合物を挙げ

5

[0224]

式（3－1）中の n が1である化合物：

1－{4－[ビス（ジメチルアミノ）メチルシリル]フェニル}－1－フェニル
エチレン、

10 1－{4－[ビス（ジエチルアミノ）メチルシリル]フェニル}－1－フェニル
エチレン、

1－{4－[ビス（ジプロピルアミノ）メチルシリル]フェニル}－1－フェニ
ルエチレン、

15 1－{4－[ビス（ジブチルアミノ）メチルシリル]フェニル}－1－フェニル
エチレン、

1－{4－[ビス（ジメチルアミノ）エチルシリル]フェニル}－1－フェニル
エチレン、

1－{4－[ビス（ジエチルアミノ）エチルシリル]フェニル}－1－フェニル
エチレン、

20 1－{4－[ビス（ジプロピルアミノ）エチルシリル]フェニル}－1－フェニ
ルエチレン、

1－{4－[ビス（ジブチルアミノ）エチルシリル]フェニル}－1－フェニル
エチレン

[0225]

25 式（3－1）で表される化合物としては、 R^{31} が水素原子であり、 X^1 、 X^2 及
び X^3 の3つがジアルキル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。

[0226]

式（3－1）中の n が0である化合物：

30 トリス（ジメチルアミノ）ビニルシラン、

トリス（ジエチルアミノ）ビニルシラン、
 トリス（ジプロピルアミノ）ビニルシラン、
 トリス（ジブチルアミノ）ビニルシラン、

[0227]

5 式（3-1）中の n が 1 である化合物：

トリス（ジメチルアミノ）（4-ビニルフェニル）シラン、
 トリス（ジメチルアミノ）（3-ビニルフェニル）シラン、
 トリス（ジエチルアミノ）（4-ビニルフェニル）シラン、
 トリス（ジエチルアミノ）（3-ビニルフェニル）シラン、
 10 トリス（ジプロピルアミノ）（4-ビニルフェニル）シラン、
 トリス（ジプロピルアミノ）（3-ビニルフェニル）シラン、
 トリス（ジブチルアミノ）（4-ビニルフェニル）シラン、
 トリス（ジブチルアミノ）（3-ビニルフェニル）シラン。

[0228]

15 式（3-1）で表される化合物としては、 R^{31} がメチル基であり、 X^1 、 X^2 及び X^3 の 3 つがジアルキル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。

[0229]

式（3-1）中の n が 1 である化合物：

20 トリス（ジメチルアミノ）（4-イソプロペニルフェニル）シラン、
 トリス（ジメチルアミノ）（3-イソプロペニルフェニル）シラン、
 トリス（ジエチルアミノ）（4-イソプロペニルフェニル）シラン、
 トリス（ジエチルアミノ）（3-イソプロペニルフェニル）シラン、
 トリス（ジプロピルアミノ）（4-イソプロペニルフェニル）シラン、
 25 トリス（ジプロピルアミノ）（3-イソプロペニルフェニル）シラン、
 トリス（ジブチルアミノ）（4-イソプロペニルフェニル）シラン、
 トリス（ジブチルアミノ）（3-イソプロペニルフェニル）シラン。

[0230]

式（3-1）で表される化合物としては、 R^{31} がビニル基であり、 X^1 、 X^2 及び X^3 の 3 つがジアルキル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。

[0231]

式(3-1)中の n が0である化合物：

トリス(ジメチルアミノ)(1-メチレン-2-プロペニル)シラン、

5 トリス(ジエチルアミノ)(1-メチレン-2-プロペニル)シラン、

トリス(ジプロピルアミノ)(1-メチレン-2-プロペニル)シラン、

トリス(ジブチルアミノ)(1-メチレン-2-プロペニル)シラン。

[0232]

式(3-1)で表される化合物としては、 R^{31} がフェニル基であり、 X^1 、 X^2

10 及び X^3 のうち3つがジアルキル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。

[0233]

式(3-1)中の n が1である化合物：

1-[4-トリス(ジメチルアミノ)シリルフェニル]-1-フェニルエチレン

15 、

1-[4-トリス(ジエチルアミノ)シリルフェニル]-1-フェニルエチレン

、

1-[4-トリス(ジ- n -プロピルアミノ)メチルシリルフェニル]-1-フェニルエチレン、

20 1-[4-トリス(ジ- n -ブチルアミノ)メチルシリルフェニル]-1-フェニルエチレン。

[0234]

式(3)で表される化合物としては、好ましくは、式(3-1)で表される基である化合物であり、より好ましくは、式(3-1)で表され、式(3-1)中の X^1 、 X^2 及び X^3 のうち2つがジアルキルアミノ基である化合物であり、更に好ましくは、式(3-1)で表され、式(3-1)中の X^1 、 X^2 及び X^3 のうち2つがジアルキルアミノ基であり、 R^{31} が水素原子であり、 $n=0$ である化合物である。

式(3)で表される化合物として特に好ましくは、式(3-1)で表され、式

30 (3-1)中の X^1 、 X^2 及び X^3 のうち2つがジアルキルアミノ基であり、残りの

1 つがアルキル基又はアルコキシアルキル基であり、 R^{31} が水素原子であり、 $n = 0$ である化合物である。

[0235]

式(3)で表される化合物として最も好ましくは、

- 5 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(ジプロピルアミノ)メチルビニルシラン、
 ビス(ジブチルアミノ)メチルビニルシラン、
 ビス(ジメチルアミノ)エチルビニルシラン、
 10 ビス(ジエチルアミノ)エチルビニルシラン、
 ビス(ジプロピルアミノ)エチルビニルシラン、
 ビス(ジブチルアミノ)エチルビニルシランである。

[0236]

本発明の共役ジエン系重合体の製造方法において重合させる単量体に含まれる

- 15 化合物の第3は、共役ジエン化合物である。

[0237]

共役ジエン化合物としては、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。

- 20 [0238]

単量体には、式(2)で表される化合物、式(3)で表される化合物及び共役ジエン化合物に加えて、他の化合物が含まれていてもよい。当該化合物としては、好ましくは芳香族ビニル化合物である。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。

- 25

[0239]

重合反応器に供給する単量体中の式(2)で表される化合物の量は、重合反応器に供給する単量体の総量を100重量%として、省燃費性を高めるために、好ましくは0.01重量%以上であり、より好ましくは0.02重量%以上であり

- 30

、さらに好ましくは0.15重量%以上である。また、引張破断強度を大きくするために、好ましくは20重量%以下であり、より好ましくは6重量%以下であり、さらに好ましくは3重量%以下である。

[0240]

- 5 重合反応器に供給する単量体中の式(3)で表される化合物の量は、重合反応器に供給する単量体の総量を100重量%として、省燃費性を高めるために、好ましくは0.01重量%以上であり、より好ましくは0.02重量%以上であり、さらに好ましくは0.05重量%以上である。また、引張破断強度を大きくするために、好ましくは20重量%以下であり、より好ましくは2重量%以下であり、さらに好ましくは1重量%以下である。

[0241]

- 15 重合反応器に供給する単量体中の式(2)で表される化合物と式(3)で表される化合物との総量は、重合反応器に供給する単量体の総量を100重量%として、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%であり、さらに好ましくは0.2重量%以上である。また、好ましくは、25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。

[0242]

- 20 重合反応器に供給する単量体中の式(3)で表される化合物と式(2)で表される化合物との重量比(式(2)で表される化合物の重量/式(3)で表される化合物の重量)は、省燃費性を高めるために、好ましくは1/10以上であり、より好ましくは1/1以上であり、さらに好ましくは3/1以上である。また、好ましくは10/1以下であり、より好ましくは7/1以下であり、さらに好ましくは5/1以下である。

- 25 すなわち、重合反応器に供給する単量体中の式(3)で表される化合物に対する式(2)で表される化合物の重量比は、好ましくは0.1以上であり、より好ましくは1以上であり、さらに好ましくは3以上である。また、好ましくは10以下であり、より好ましくは7以下であり、さらに好ましくは5以下である。

[0243]

- 30 重合反応器に供給する単量体中の共役ジェン化合物の量は、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99.98重量%以下であり、より好ましくは90重量%以下であり、更に好ましくは85重量%以下である。また、省燃費性を高めるために、好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは55重量%以上である。

5 [0244]

単量体に芳香族ビニル化合物が含まれる場合、重合反応器に供給する単量体中の芳香族ビニル化合物の量は、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9重量%以上であり、より好ましくは14重量%以上である。また、省燃費性を高めるために、好ましくは50重量%以下であり、より好

10 ましくは45重量%以下である。

[0245]

<重合>

本発明の共役ジエン系重合体の製造方法においては、式(1)で表される化合物を用いて、式(2)で表される化合物と、式(3)で表される化合物と、共役

15 ジエン化合物とを含む単量体を重合させる。式(1)で表される化合物は、重合開始剤として働く。通常、炭化水素を溶媒とする溶液の中で単量体の重合を行う。

当該炭化水素は式(1)で表される化合物を失活させない化合物であり、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素などを挙げることができる。脂肪族炭化水素としては、プロパン、*n*-ブタン、*i*s*o*-ブタン、*n*-ペンタン、*i*s*o*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンなどを挙げることができる。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンを挙げることができる。脂環族炭化水素としては、シクロペンタン、シクロヘキサンなどを挙げることができる。炭化水素溶媒は、工業用ヘキサンのよう

25 な各種成分の混合物であってもよい。好ましくは、炭素原子数が2~12の炭化水素である。

[0246]

共役ジエン系重合体中の共役ジエン由来の構造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由来の構造単位と共役ジエン以外の

30 単量体由来の構造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、単量体を重合させてもよい。このような剤としては、エーテル化合物、第三級アミン化合物、ホスフィン化合物などを挙げることができる。該エーテル化合物としては、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、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ジエーテル；ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテルなどがあげられる。該第三級アミン化合物として、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、N, N, N', N'-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、キノリンなどを挙げることができる。

また、該ホスフィン化合物として、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挙げることができる。これらは1種類以上用いられる。

[0247]

本発明においては、重合反応器に単量体を供給する前に式(1)で表される化合物を重合反応器に供給してもよく、重合に使用する単量体全量を重合反応器に供給した後に式(1)で表される化合物を重合反応器に供給してもよく、重合に使用する単量体の一部を重合反応器に供給した後に式(1)で表される化合物を重合反応器に供給してもよい。また、式(1)で表される化合物を、複数回に分けて供給してもよく、一度に一気に供給してもよい。

[0248]

本発明においては、単量体を、複数回に分けて供給してもよく、一度に供給してもよい。また、各単量体を、重合反応器に別々に供給してもよく、同時に供給してもよい。

[0249]

式(1)で表される化合物の使用量は、重合により得られる共役ジエン系重合体の分子量によって適宜決定されるが、通常、重合反応器に供給する単量体100gあたり、0.01mmol～15mmolである。

[0250]

本発明においては、必要に応じて、*n*-ブチルリチウムなどの他の重合開始剤を併用してもよい。

[0251]

炭化水素を溶媒とする溶液中で単量体の重合を行う場合、溶液中の単量体の濃度は、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。

[0252]

本発明における重合温度は、通常25℃～100℃であり、好ましくは35℃～90℃である。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。

[0253]

<重合体の活性末端の処理>

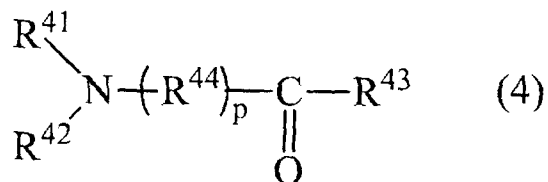
本発明の共役ジエン系重合体の製造方法においては、重合により生成した重合体の活性末端に、窒素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物を反応させる。

[0254]

窒素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物のうち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。

[0255]

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。



(式中、 R^{41} は R^{42} と結合していてもよく、 R^{41} は R^{43} と結合していてもよい。 R^{41} 及び R^{42} は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表し、 R^{43} は置換基を有してもよいヒドロカルビル基又は水素原子を表し、 R^{41} が R^{42} と結合している場合、 R^{41} が R^{42} に結合した基は窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、 R^{41} が R^{43} と結合している場合、 R^{41} が R^{43} に結合した基は2価基を表し、 R^{44} は2価基を表し、 p は0又は1

を表す。)

[0256]

- 式(4)において、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} の置換基を有してもよいヒドロカルビル基は、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基である。置換ヒドロカルビル基としては、置換基がヒドロカルビルオキシ基である置換ヒドロカルビル基及び置換基が置換アミノ基である置換ヒドロカルビル基を挙げることができる。ヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などのアルケニル基；フェニル基などのアリール基を挙げることができる。置換基がヒドロカルビルオキシ基である置換ヒドロカルビル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基を挙げることができる。置換基が置換アミノ基である置換ヒドロカルビル基としては、2-(ジメチルアミノ)エチル基、2-(ジエチルアミノ)エチル基、3-(ジメチルアミノ)プロピル基、3-(ジエチルアミノ)プロピル基などの(ジアルキルアミノ)アルキル基；4-(ジメチルアミノ)フェニル基、3-(ジメチルアミノ)フェニル基、4-(ジエチルアミノ)フェニル基、3-(ジエチルアミノ)フェニル基などの(ジアルキルアミノ)アリール基；4-[(ジメチルアミノ)メチル]フェニル基、4-[2-(ジメチルアミノ)エチル]フェニル基などの[(ジアルキルアミノ)アルキル]アリール基；3-(1-ピロリジニル)プロピル基、3-(1-ピペリジニル)プロピル基、3-(1-イミダゾリル)プロピル基などの環状アミノ基含有アルキル基；4-(1-ピロリジニル)フェニル基、4-(1-ピペリジニル)フェニル基、4-(1-イミダゾリル)フェニル基などの環状アミノ基含有アリール基；4-[2-(1-ピロリジニル)エチル]フェニル基、4-[2-(1-ピペリジニル)エチル]フェニル基、4-[2-(1-イミダゾリル)エチル]フェニル基などの環状アミノ基含有アルキルアリール基を挙げることができる。

- R^{41} 及び R^{42} の好ましい基としては、炭素原子数1~10のヒドロカルビル基を挙げることができる。また、 R^{43} の好ましい基としては、炭素原子数1~10のヒドロカルビル基、置換基がジアルキルアミノ基である炭素原子数3~10の置換ヒドロカルビル基及び水素原子を挙げることができる。

[0257]

式(4)において、 R^{41} が R^{42} に結合した基である窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基は、ヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子が窒素原子及び／又は酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。ヘテロ原子が窒素原子及び／又は酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基を挙げることができる。ヒドロカルビレン基としては、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、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジイル基などのアルキレン基；1, 4-フェニレン基などのアリーレン基を挙げることができる。ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、

$-CH=N-CH=CH-$ で表される基、及び $-CH=N-CH_2-CH_2-$ で表される基を挙げることができる。ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_t-$ で表される基（ s 、 t は1以上の整数）を挙げることができる。

R^{41} が R^{42} に結合した好ましい基としては、炭素原子数3～10のヒドロカルビレン基又はヘテロ原子が窒素原子である炭素原子数3～10のヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基を挙げることができる。

[0258]

式(4)において、 R^{41} が R^{43} に結合した2価基、及び R^{44} の2価基としては、ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基、ヒドロカルビレン基が酸素原子に結合した基、ヒドロカルビレン基が $-NR-$ で表される基（ R はヒドロカルビル基又は水素原子を表す）に結合した基を挙げることができる。ヒドロカルビレン基としては、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、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジイル基などのアルキレン基；1, 4-フェニレン基などのアリーレン基を挙げることができる。ヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、

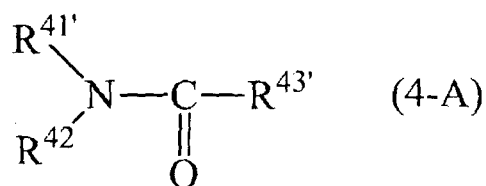
—CH=N—CH=CH—で表される基、—CH=N—CH₂—CH₂—で表される基を挙げることができる。ヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、—(CH₂)_s—O—(CH₂)_t—で表される基（s、tは1以上の整数）を挙げることができる。ヒドロカルビレン基が酸素原子に結合した基としては、

—(CH₂)_r—O—で表される基（rは1以上の整数を表す）を挙げることができる。ヒドロカルビレン基が—NR—で表される基（Rはヒドロカルビル基又は水素原子を表す）に結合した基としては、—(CH₂)_q—NR'—で表される基（R'は炭素原子数1～6のヒドロカルビル基、又は水素原子を表し、qは1以上の整数を表す）を挙げることができる。

R⁴¹がR⁴³に結合した好ましい2価基としては、炭素原子数2～10のヒドロカルビレン基、及び、炭素原子数1～10のヒドロカルビレン基が—NR⁴⁰—で表される基に結合した基（R⁴⁰は炭素原子数1～10のヒドロカルビル基又は水素原子を表し、R⁴⁰が結合した窒素原子がC=Oの炭素原子と結合する。）をあげることができる。また、R⁴⁴の好ましい基としては、炭素原子数1～10のヒドロカルビレン基、及び炭素原子数1～10のヒドロカルビレン基が—NH—又は酸素原子に結合した基（—NH—又は酸素原子がC=Oの炭素原子と結合する。）をあげることができる。

[0259]

式（4）で表される好ましい化合物として、pが0であり、R⁴³が置換基を有してもよいヒドロカルビル基又は水素原子である化合物（下記式（4-A）で表される化合物）を挙げることができる。



（式中、R^{41'}はR⁴²と結合していてもよく、R^{41'}及びR⁴²は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表し、R^{41'}がR⁴²と結合している場合、R^{41'}がR⁴²に結合した基は窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、R^{43'}は置換基を有してもよいヒドロカルビル基又は水素原子を表す。）

[0260]

式(4-A)において、 $R^{41'}$ 、 R^{42} 及び $R^{43'}$ の置換基を有してもよいヒドロカルビル基の例示としては、式(4)における R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} の置換基を有してもよいヒドロカルビル基の例示で記載した基をあげることができる。また、
5 $R^{41'}$ が R^{42} に結合した基である窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基の例示としては、式(4)における R^{41} が R^{42} に結合した基である窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基の例示で記載した基をあげることができる。

[0261]

- 10 式(4-A)において、 $R^{41'}$ 及び R^{42} は、好ましくは、炭素原子数1～10のヒドロカルビル基であるか、あるいは、 $R^{41'}$ が R^{42} と結合しており、 $R^{41'}$ が R^{42} に結合した基が炭素原子数3～10のヒドロカルビレン基又はヘテロ原子が窒素原子である炭素原子数3～10のヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。より好ましくは、炭素原子数1～10のアルキル基又は炭素原子数6～10のア
15 リール基であるか、 $R^{41'}$ が R^{42} に結合した基が炭素原子数3～10のアルキレン基、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基又は $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基である。さらに好ましくは、炭素原子数1～6のアルキル基である。特に好ましくは、メチル基又はエチル基である。

[0262]

- 20 式(4-A)において、 $R^{43'}$ は好ましくはヒドロカルビル基又は水素原子であり、より好ましくは炭素原子数1～10のヒドロカルビル基又は水素原子であり、さらに好ましくは炭素原子数1～6のアルキル基又は水素原子であり、特に好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基である。

[0263]

- 25 式(4-A)で表される好ましい化合物として、 $R^{41'}$ 及び R^{42} が炭素原子数1～10のヒドロカルビル基であり、 $R^{43'}$ が炭素原子数1～10のヒドロカルビル基又は水素原子である化合物を挙げることができる。

[0264]

- 30 式(4-A)により表される化合物のうち、 $R^{43'}$ がヒドロカルビル基である基としては、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N

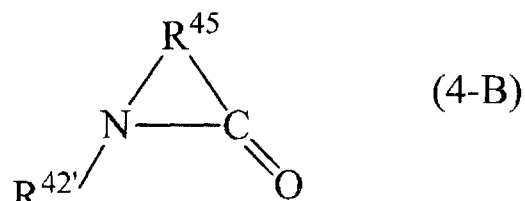
ーメチルーNーエチルアセトアミドなどのN，Nージヒドロカルビルアセトアミド；Nージメチルアクリルアミド、N，Nージエチルアクリルアミド、NーメチルーNーエチルアクリルアミドなどのN，Nージヒドロカルビルアクリルアミド；N，Nージメチルメタクリルアミド、N，Nージエチルメタクリルアミド、NーメチルーNーエチルメタクリルアミドなどのN，Nージヒドロカルビルメタクリルアミドを挙げることができる。

[0 2 6 5]

式（4－A）により表される化合物のうち、 R^{43} が水素原子である基としては、N，Nージメチルホルムアミド、N，Nージメチルホルムアミド、NーメチルーNーエチルホルムアミドなどのN，Nージヒドロカルビルホルムアミドを挙げることができる。

[0 2 6 6]

式（4）で表される好ましい化合物として、pが0であり、 R^{41} が R^{43} に結合している化合物（（4－B）で表される化合物）を挙げることができる。



（式（4－B）中、 R^{42} は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表し、 R^{45} はヒドロカルビレン基が $-NR^{46}-$ で表される基に結合した基又はヒドロカルビレン基を表す。

ここで、 R^{46} はヒドロカルビル基又は水素原子を表し、 R^{46} が結合した窒素原子は、 $C=O$ の炭素原子と結合する。）

[0 2 6 7]

式（4－B）において、 R^{42} の置換基を有してもよいヒドロカルビル基の例示としては、式（4）における R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} の置換基を有してもよいヒドロカルビル基の例示で記載した基をあげることができる。

[0 2 6 8]

式（4－B）において、 R^{45} のヒドロカルビレン基としては、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、2，2，4ートリ

メチルヘキサン-1, 6-ジイル基などのアルキレン基; 1, 4-フェニレン基などのアリーレン基を挙げることができる。ヒドロカルビレン基が $-NR^{46}-$ で表される基(R^{46} はヒドロカルビル基又は水素原子を表す。)に結合した基としては、 $-(CH_2)_v-NR^{46}-$ で表される基(R^{46} はヒドロカルビル基又は水素原子を表し、 v は1以上の整数を表す。)を挙げることができる。

[0269]

式(4-B)において、 $R^{42'}$ は好ましくは炭素原子数1~10のヒドロカルビル基であり、より好ましくは炭素原子数1~10のアルキル基又は炭素原子数6~10のアリール基であり、さらに好ましくは炭素原子数1~6のアルキル基又はフェニル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基である。

[0270]

式(4-B)において、 R^{46} は好ましくは炭素原子数2~10のヒドロカルビレン基、又は、炭素原子数1~10のヒドロカルビレン基が $-NR^{46'}$ で表される基($R^{46'}$ は炭素原子数1~10のヒドロカルビル基又は水素原子を表す。)に結合した基であり、より好ましくは炭素原子数3~6のアルキレン基又は $-(CH_2)_w-NR^{46''}$ で表される基($R^{46''}$ は炭素原子数1~10のヒドロカルビル基を表し、 w は2~5の整数を表す。

)であり、さらに好ましくはトリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、又は $-(CH_2)_2-N(CH_3)-$ で表される基である。

[0271]

式(4-B)で表される化合物のうち、 R^{45} がヒドロカルビレン基である化合物としては、N-メチル-2-アゼチジノン、N-フェニル-2-アゼチジノンなどのN-ヒドロカルビル-2-アゼチジノン; N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-フェニル-2-ピロリドン、N-tert-ブチル-2-ピロリドン、N-メチル-5-メチル-2-ピロリドンなどのN-ヒドロカルビル-2-ピロリドン; N-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-フェニル-2-ピペリドンなどのN-ヒドロカルビル-2-ピペリドン; N-メチル-6-ヘキサンラクタム、N-フェニル-6-ヘキサンラクタムなどのN-ヒドロカルビル-6-ヘキサンラクタム; N-メチル-12-ドデカンラクタム、N-ビニル-12-ドデカンラクタムなどのN-ヒドロ

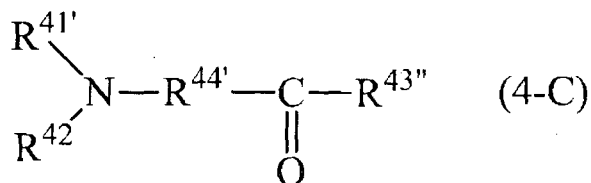
カルビルー 1,2-ドデカンラクタムを挙げることができる。好ましくは R^{46} が炭素原子数 3～6 のアルキレン基であり、 $R^{42'}$ が炭素原子数 1～6 のアルキル基又はフェニル基である化合物であり、より好ましくは R^{45} がトリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基であり、 $R^{42'}$ がメチル基、エチル基、フェニル基である化合物であり、更に好ましくは N-フェニル-2-ピロリドン、N-メチル-6-ヘキサンラクタムである。

[0272]

式 (4-B) で表される化合物のうち、ヒドロカルビレン基が $-NR^{46}-$ で表される基 (R^{46} はヒドロカルビル基又は水素原子を表す。) に結合した基が R^{45} である化合物としては、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジビニル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノンなどの 1,3-ジヒドロカルビル-2-イミダゾリジノンを挙げることができる。好ましくは、 R^{45} が $-(CH_2)_w-NR^{46''}-$ で表される基 ($R^{46''}$ は炭素原子数 1～10 のヒドロカルビル基を表し、 w は 2～5 の整数を表す。) であり、 $R^{42'}$ が炭素原子数 1～6 のアルキル基又はフェニル基である化合物であり、より好ましくは、 R^{45} が $-(CH_2)_2-N(CH_3)-$ で表される基であり、 $R^{42'}$ がメチル基、エチル基又はフェニル基である化合物であり、更に好ましくは 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンである。

[0273]

式 (4) で表される好ましい化合物として、 p が 1 であり、 R^{44} がヒドロカルビレン基である化合物 (下記式 (4-C) で表される化合物) を挙げることができる。



(式中、 $R^{41'}$ は $R^{42'}$ と結合していてもよく、 $R^{41'}$ 及び $R^{42'}$ は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表し、 $R^{41'}$ が $R^{42'}$ と結合している場合、 $R^{41'}$ が $R^{42'}$ に結合した基は窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、 $R^{43''}$ は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表

し、 $R^{44'}$ はヒドロカルビレン基を表す。)

[0274]

式(4-C)において、 $R^{41'}$ 、 R^{42} 及び $R^{43''}$ の置換基を有してもよいヒドロカルビル基の例示としては、式(4)における R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} の置換基を有してもよいヒドロカルビル基の例示で記載した基をあげることができる。また、 $R^{41'}$ が R^{42} に結合した基である窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基の例示としては、式(4)における R^{41} が R^{42} に結合した基である窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基の例示で記載した基をあげることができる。 $R^{44'}$ のヒドロカルビレン基の例示としては、式(4)における R^{44} のヒドロカルビレン基の例示で記載した基をあげることができる。

[0275]

式(4-C)において、 $R^{41'}$ 及び R^{42} は、好ましくは、炭素原子数1～10のヒドロカルビル基であるか、あるいは、 $R^{41'}$ が R^{42} と結合しており、 $R^{41'}$ が R^{42} に結合した基が炭素原子数3～10のヒドロカルビレン基又はヘテロ原子が窒素原子である炭素原子数3～10のヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。より好ましくは、炭素原子数1～10のアルキル基又は炭素原子数6～10のアリール基であるか、 $R^{41'}$ が R^{42} に結合した基が炭素原子数3～10のアルキレン基、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、又は $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ で表される基である。さらに好ましくは、炭素原子数1～6のアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基である。

[0276]

式(4-C)において、 $R^{43''}$ は好ましくは炭素原子数1～10のヒドロカルビル基、又は置換基がジアルキルアミノ基である炭素原子数3～10の置換ヒドロカルビル基であり、より好ましくは炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数3～6のジアルキルアミノアルキル基又は炭素原子数8～10のジアルキルアミノアリール基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基、炭素原子数3～6のジアルキルアミノメチル基、炭素原子数4～6のジアルキルアミノエチル基、フェニル基又は炭素原子数8～10のジアル

キルアミノフェニル基であり、特に好ましくはフェニル基又は炭素原子数 8 ～ 10 のジアルキルアミノフェニル基である。

[0277]

式 (4-C) において、 $R^{44'}$ は好ましくは炭素原子数 1 ～ 10 のヒドロカルビレン基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ～ 10 のアルキレン基又は炭素原子数 6 ～ 10 のアリーレン基であり、さらに好ましくは炭素原子数 1 ～ 6 のアルキレン基又はフェニレン基であり、より更に好ましくはフェニレン基であり、特に好ましくは 1, 4-フェニレン基である。

[0278]

式 (4-C) で表される化合物のうち、 $R^{44'}$ がアリーレン基であり、 $R^{43''}$ がアルキル基である化合物としては、4-(N, N-ジメチルアミノ) アセトフェノン、4-(N-メチル-N-エチルアミノ) アセトフェノン、4-(N, N-ジエチルアミノ) アセトフェノンなどの 4-(N, N-ジヒドロカルビルアミノ) アセトフェノン；4'-(イミダゾール-1-イル) アセトフェノン等の 4-環状アミノアセトフェノン化合物を挙げることができる。これらの中では、4-環状アミノアセトフェノン化合物が好ましく、4'-(イミダゾール-1-イル) アセトフェノンがより好ましい。

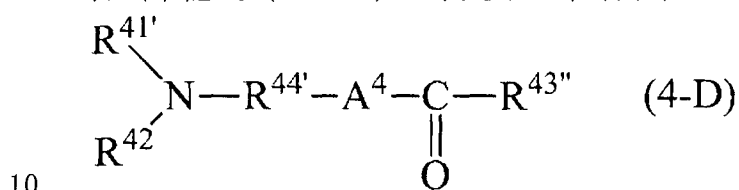
[0279]

式 (4-C) で表される化合物のうち、 $R^{44'}$ がアリーレン基であり、 $R^{43''}$ がアリール基又は置換アリール基である化合物としては、1, 7-ビス(メチルエチルアミノ)-4-ヘプタノン、1, 3-ビス(ジフェニルアミノ)-2-プロパノンなどのビス(ジヒドロカルビルアミノアルキル) ケトン；4-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-N, N-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-N, N-ジ-*t*-ブチルアミノベンゾフェノン、4-N, N-ジフェニルアミノベンゾフェノンなどの 4-(ジヒドロカルビルアミノ) ベンゾフェノン；4, 4'-ビス(ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ) ベンゾフェノンなどの 4, 4'-ビス(ジヒドロカルビルアミノ) ベンゾフェノンを挙げることができる。これらの中では、 $R^{41'}$ 及び R^{42} が炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基であり、 $R^{44'}$ がフェニレン基であり、 $R^{43''}$ がフェニル基又は炭素原子数 8 ～ 10 のジア

ルキルアミノフェニル基である化合物が好ましく、4-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-N, N-ジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンがより好ましい。

5 [0280]

式(4)で表される好ましい化合物として、pが1であり、 R^{44} がヒドロカルビレン基が酸素原子に結合した基、又はヒドロカルビレン基が $-NR^{47}-$ で表される基(R^{47} はヒドロカルビル基又は水素原子を表す)に結合した基である化合物(下記式(4-D)で表される化合物)を挙げることができる。



(式中、 $R^{41'}$ は R^{42} と結合していてもよく、 $R^{41'}$ 及び R^{42} は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表し、 $R^{41'}$ が R^{42} と結合している場合、 $R^{41'}$ が R^{42} に結合した基は窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基を表し、 $R^{43''}$ は置換基を有してもよいヒドロカルビル基を表し、 $R^{44'}$ はヒドロカルビレン基を表し、 A^4 は酸素原子又は $-NR^{47}-$ で表される基を表し、ここで R^{47} はヒドロカルビル基又は水素原子を表す。)

15

[0281]

式(4-D)において、 $R^{41'}$ 、 R^{42} 及び $R^{43''}$ の置換基を有してもよいヒドロカルビル基の例示としては、式(4)における R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} の置換基を有してもよいヒドロカルビル基の例示で記載した基をあげることができる。また、 $R^{41'}$ が R^{42} に結合した基である窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基の例示としては、式(4)における R^{41} が R^{42} に結合した基である窒素原子及び/又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基の例示で記載した基をあげることができる。

20

25 [0282]

式(4-D)において、 $R^{41'}$ 及び R^{42} は、好ましくは、炭素原子数1~10のヒドロカルビル基であるか、あるいは、 $R^{41'}$ が R^{42} と結合しており、 $R^{41'}$ が R^{42} に結合した基が炭素原子数3~10のヒドロカルビレン基又はヘテロ原子が窒

素原子である炭素原子数 3 ～ 10 のヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。
 より好ましくは、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基又は炭素原子数 6 ～ 10 のアリール基であるか、 $R^{41'}$ が R^{42} に結合した基が炭素原子数 3 ～ 10 のアルキレン基、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表
 5 される基、又は $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ で表される基である。さらに好ましくは、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基である。

[0 2 8 3]

式 (4-D) において、 $R^{43''}$ は好ましくは炭素原子数 1 ～ 10 のヒドロカルビル基であり、より好ましくは炭素原子数 2 ～ 5 のアルケニル基であり、さらに好ましくはビニル基又はイソプロペニル基であり、特に好ましくはビニル基である。
 10

[0 2 8 4]

式 (4-D) において、 $R^{44'}$ のヒドロカルビレン基としては、トリメチレン基、
 15 テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、2, 2, 4-トリメチルヘキサノール 1, 6-ジイル基などのアルキレン基；1, 4-フェニレン基などのアリーレン基を挙げることができる。

[0 2 8 5]

式 (4-D) において、 $R^{44'}$ は好ましくは炭素原子数 1 ～ 10 のヒドロカルビレン基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ～ 6 のアルキレン基であり、さらに好ましくはエチレン基又はトリメチレン基であり、特に好ましくはトリメチレン基である。
 20

[0 2 8 6]

式 (4-D) において、 A^4 は好ましくは酸素原子又は $-\text{NR}^{47}-$ (R^{47} は炭素原子数 1 ～ 5 のヒドロカルビル基又は水素原子を表す。) で表される基であり、
 25 より好ましくは酸素原子又は $-\text{NH}-$ で表される基であり、さらに好ましくは $-\text{NH}-$ で表される基である。

[0 2 8 7]

式 (4-D) で表される好ましい化合物として、 $R^{41'}$ 、 R^{42} 及び $R^{43''}$ が炭素原子数 1 ～ 10 のヒドロカルビル基であり、 $R^{44'}$ が炭素原子数 1 ～ 10 のヒドロ
 30

カルビレン基であり、 A^4 が酸素原子又は $-NH-$ で表される基である化合物をあげることができる。

[0288]

式(4-D)で表される化合物のうち、 A^4 が酸素原子である化合物としては、
 5 2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチルアクリレートなどの2-(ジヒドロカルビルアミノ)エチルアクリレート；3-(ジメチルアミノ)プロピルアクリレートなどの3-(ジヒドロカルビルアミノ)プロピルアクリレート；2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチルメタクリレートなどの2-(ジヒドロカルビルアミノ)
 10 エチルメタクリレート；3-(ジメチルアミノ)プロピルメタクリレートなどの3-(ジヒドロカルビルアミノ)プロピルメタクリレートを挙げることができる。 A^4 が酸素原子であり、 R^{41} 及び R^{42} が炭素原子数1～6のアルキル基であり、 R^{43} がビニル基又はイソプロペニル基であり、 R^{44} がエチレン基又はトリメチレン基である化合物が好ましく、 A^4 が酸素原子であり、 R^{41} 及び R^{42} がメチル基
 15 又はエチル基であり、 R^{43} がビニル基であり、 R^{44} がトリメチレン基である化合物がより好ましい。

[0289]

式(4-D)で表される化合物のうち、 A^4 が $-NR^{47}-$ (R^{47} はヒドロカルビル基又は水素原子を表す。)で表される基である化合物としては、
 20 N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(2-ジエチルアミノエチル)アクリルアミドなどのN-(2-ジヒドロカルビルアミノエチル)アクリルアミド；N-(3-ジ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)アクリルアミドなどのN-(3-ジヒドロカルビルアミノプロピル)アクリルアミド；N-(4-ジ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)アクリルアミドなどのN-(4-ジヒドロカルビルアミノブチル)アクリルアミド；N-(2-ジ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)メタクリルアミドなどのN-(2-ジヒドロカルビルアミノエチル)メタクリルアミド；N-(3-ジ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)
 25)メタクリルアミドなどのN-(3-ジヒドロカルビルアミノプロピル)メタク

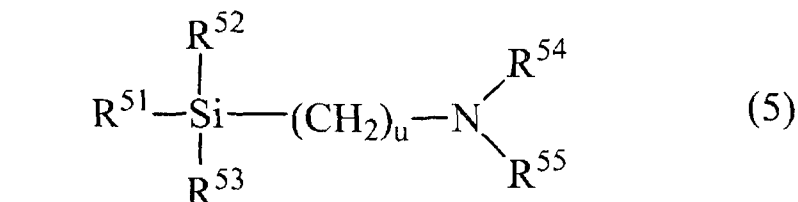
リルアミド；N-（4-ジメチルアミノブチル）メタクリルアミド、N-（4-ジエチルアミノブチル）メタクリルアミドなどのN-（4-ジヒドロカルビルアミノブチル）メタクリルアミドを挙げることができる。これらの中では、 A^4 が-NH-で表される基であり、 $R^{41'}$ 及び R^{42} が炭素原子数1～6のアルキル基であり、 $R^{43''}$ がビニル基又はイソプロペニル基であり、 $R^{44'}$ がエチレン基又はトリメチレン基である化合物が好ましく、 A^4 が-NH-で表される基であり、 $R^{41'}$ 及び R^{42} がメチル基又はエチル基であり、 $R^{43''}$ がビニル基であり、 $R^{44'}$ がトリメチレン基である化合物がより好ましい。

[0290]

- 10 上記のほか、窒素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物のうち好ましい化合物として、アルコキシシリル基を含有する化合物を挙げることができる。

[0291]

アルコキシシリル基を含有する化合物としては、窒素原子及びアルコキシシリル基を含有する化合物が好ましく、当該化合物としては、下記式（5）で表される化合物を挙げることができる。



- （式（5）中、 R^{54} は R^{55} と結合していてもよく、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} はそれぞれヒドロカルビル基又はヒドロカルビルオキシ基を表し、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基であり、 R^{54} 及び R^{55} は置換基を有してもよい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^{54} が R^{55} と結合している場合、 R^{54} が R^{55} に結合した基は、窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有してもよいヒドロカルビレン基、 $-Si(R^{56})_2-(CH_2)_x-Si(R^{56})_2-$ で表される炭素原子数5～20の基（ R^{56} はヒドロカルビル基を表し、 x は1～10の整数を表す。）、又は、 $-Si(R^{57})_2-(CH_2)_y-$ で表される炭素原子数4～20の基（ R^{57} はヒドロカルビル基を表し、 y は2～11の整数を表す。）を表し、 u は1～5の整数を表す。）

[0292]

上記式(5)において、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} のヒドロカルビ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*-ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などのアルケニル基；フェニル基などのアリール基を挙げることができ、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基又はエチル基である。

[0293]

R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} のヒドロカルビルオキシ基としては、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、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基を挙げることができ、好ましくはアルコキシ基であり、より好ましくは炭素原子数1～4のアルコキシ基であり、更に好ましくはメトキシ基又はエトキシ基である。

[0294]

上記式(5)において、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基であり、好ましくは、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} の少なくとも2つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} の3つともがヒドロカルビルオキシ基である。

[0295]

上記式(5)において、 R^{54} 及び R^{55} の置換基を有してもよいヒドロカルビル基は、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基である。

[0296]

R^{54} 及び R^{55} のヒドロカルビ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*-ブチル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などのアルケニル基；フェニル基などのアリール基を挙げることができ、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基又はエチル基である。

[0297]

R^{54} 及び R^{55} の置換ヒドロカルビル基としては、オキシラニル基、テトラヒド

ロフラニル基等のオキサシクロアルキル基を挙げることができ、好ましくはテトラヒドロフラニル基である。

[0298]

本明細書において、オキサシクロアルキル基は、シクロアルキル基の脂環上の
5 CH_2 が酸素原子に置き換わった基を表す。

[0299]

R^{54} 及び R^{55} 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及び *tert*-ブチルジメチルシリル基を挙げることができ、好ましくはトリメチルシリル基である。

10 [0300]

R^{54} が R^{55} に結合した基において、窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基は、ヒドロカルビレン基、又はヘテロ原子として窒素原子及び／又は酸素原子を有するヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基である。

15 ヒドロカルビレン基としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、2, 2, 4-トリメチルヘキサセン-1, 6-ジイル基などのアルキレン基を挙げることができ、中でも炭素原子数4~7のアルキレン基が好ましく、ペンタメチレン基又はヘキサメチレン基が特に好ましい。

ヘテロ原子として窒素原子及び／又は酸素原子を有するヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基としては、
20

— $\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、又は— $\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基等のヘテロ原子が窒素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基；
— $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基等のヘテロ原子が酸素原子であるヘテロ原子含有ヒドロカルビレン基を挙げることができる。

25 [0301]

R^{54} が R^{55} に結合した基において、— $\text{Si}(\text{R}^{56})_2-(\text{CH}_2)_x-\text{Si}(\text{R}^{56})_2-$ で表される炭素原子数5~20の基 (R^{56} はヒドロカルビル基を表し、 x は1~10の整数を表す。) としては、— $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ で表される基をあげることができる。— $\text{Si}(\text{R}^{57})_2-(\text{CH}_2)_y-$
30 で表される炭素原子数4~20の基 (R^{57} はヒドロカルビル基を表し、 y は2~

1 1の整数を表す。)としては、 $-Si(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ で表される基をあげることができる。

[0302]

上記式(5)において、uは1～5の整数を表し、好ましくは2～4の整数で
5 あり、より好ましくは3である。

[0303]

上記式(5)で表される化合物としては、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]
]トリエトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラ
ン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[3-(ジエチ
10 ルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]
]メチルジエトキシシラン、[2-(ジメチルアミノ)エチル]トリエトキシシ
ラン、[2-(ジメチルアミノ)エチル]トリメトキシシラン等の[(ジアルキ
ルアミノ)アルキル]アルコキシシラン化合物；(1-ヘキサメチレンイミノメ
チル)トリメトキシシラン、[3-(1-ヘキサメチレンイミノ)プロピル]ト
15 リエトキシシラン、1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒド
ロイミダゾール、1-(3-トリメトキシシリルプロピル)イミダゾール等の環
状アミノアルキルアルコキシシラン化合物；{3-[ビス(3-テトラヒドロフ
ラニル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、{3-[ビス(3-テトラヒ
ドロフラニル)アミノ]プロピル}トリエトキシシラン等の{[ビス(3-テト
20 ラヒドロフラニル)アミノ]アルキル}アルコキシシラン化合物；{3-[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、{3-[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等の[ビス
(トリアルキルシリル)アミノアルキル]アルキルアルコキシシラン化合物を挙
げることができる。

25 [0304]

上記式(5)で表される化合物としては、 R^{51} が炭素原子数1～4のアルキル
基であり、 R^{52} 及び R^{53} が炭素原子数1～4のアルコキシ基であり、 R^{54} 及び R^{55}
が炭素原子数1～4のアルキル基であり、uが2～4の整数である化合物がよ
り好ましく、 R^{51} がメチル基又はエチル基であり、 R^{52} 及び R^{53} がメトキシ基又
30 はエトキシ基であり、 R^{54} 及び R^{55} がメチル基又はエチル基であり、uが3であ

る化合物が更に好ましい。

[0305]

アルコキシシリル基を含有する化合物として、上記の窒素原子及びアルコキシシリル基を含有する化合物以外には、

- 5 2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、(2-グリシドキシエチル)メチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシランなどの(グリシドキシアルキル)アルキルアルコキシシラン化合物；2-(3,4-エポキシシクロ
- 10 ロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどの(3,4-エポキシシクロヘキシル)アルキルアルコキシシラン化合物；[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル]メチルジメトキシシランなどの[(3,4-エポキシシクロヘキシル)アルキル]アルキルアルコキシシラン化合物；3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物などのアルコキシシリルアルキルコハク酸無水物；3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイロキシプロピルトリエトキシシランなどの(メタクリロイロキシアルキル)アルコキシシラン化合物を挙げることができる。

[0306]

- 20 また、アルコキシシリル基を含有する化合物は、窒素原子及び $>C=O$ で表される基を含有していてもよい。アルコキシシリル基を含有し、かつ窒素原子及び $>C=O$ で表される基を含有する化合物として、トリス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]イソシアヌレート、トリス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]イソシアヌレート、トリス[3-(トリプロポキシシリル)プロピル]イソシアヌレート、トリス[3-(トリブトキシシリル)プロピル]イソシアヌレート等のトリス[(アルコキシシリル)アルキル]イソシアヌレート化合物を挙げることができる。中でもトリス[3-(トリアルコキシシリル)プロピル]イソシアヌレートが好ましく、アルコキシ基が炭素原子数1~4のアルコキシ基であるトリス[3-(トリアルコキシシリル)プロピル]イソシアヌレートがより
- 30 好ましく、トリス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]イソシアヌレートが

更に好ましい。

[0307]

単量体を重合することにより生成した重合体の活性末端と（重合体の活性末端には、式（1）で表される化合物に由来するアルカリ金属が結合していると考えられる。）、前記の窒素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物と共役ジェン重合体の反応は、前記の窒素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物を溶媒に添加し、溶液中で重合体と前記の窒素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物とを混合することにより行われる。溶媒に添加する窒素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物の量は、式（1）で表される化合物に由来するアルカリ金属1モルあたり、通常、0.1モル～3モルであり、好ましくは、0.5モル～2モルであり、より好ましくは、0.7モル～1.5モルである。

[0308]

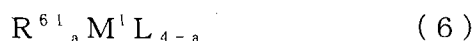
重合体と前記の窒素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物とを混合する温度は25℃～100℃であり、好ましくは35℃～90℃であり、さらに好ましくは50℃～80℃である。混合時間は60秒～5時間であり、好ましくは5分～1時間である。

[0309]

<カップリング>

本発明の製造方法においては、単量体の重合開始から、後述する重合体の回収までに、溶媒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。

[0310]



（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、 M^1 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。）

[0311]

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、トリメチルクロロシラン、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、トリメチルクロロスズ、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。

5 [0312]

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、式(1)で表されるアルカリ金属触媒由来のアルカリ金属1モル当たり、好ましくは0.03モル以上であり、より好ましくは0.05モル以上である。また、省燃費性を高めるために、式(1)で表されるアルカリ金属触媒由来のアルカリ金属1モル当たり、好ましくは0.4モル以下であり、より好ましくは0.3モル以下である。

10 [0313]

＜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媒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。

15 [0314]

重合体が溶解している溶媒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媒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媒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。

20 [0315]

〔共役ジエン系重合体〕

25 本発明の共役ジエン系重合体は、前記の方法により製造された共役ジエン系重合体である。

30 [0316]

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、J I S K 6 3 0 0 (1 9 9 4) に従って、1 0 0 °C にて測定される。

[0 3 1 7]

共役ジエン系重合体中の式 (2) で表される化合物に由来する構造単位の含有量は、共役ジエン系重合体を 1 0 0 重量% として、省燃費性を高めるために、好ましくは 0 . 0 1 重量% 以上であり、より好ましくは 0 . 0 2 重量% 以上であり、さらに好ましくは 0 . 1 5 重量% 以上である。また、引張破断強度を大きくするために、好ましくは 2 0 重量% 以下であり、より好ましくは 6 重量% 以下であり、さらに好ましくは 3 重量% 以下である。

10 [0 3 1 8]

共役ジエン系重合体中の式 (3) で表される化合物に由来する構造単位の含有量は、共役ジエン系重合体を 1 0 0 重量% として、省燃費性を高めるために、好ましくは 0 . 0 1 重量% 以上であり、より好ましくは 0 . 0 2 重量% 以上であり、さらに好ましくは 0 . 0 5 重量% 以上である。また、引張破断強度を大きくするために、好ましくは 2 0 重量% 以下であり、より好ましくは 2 重量% 以下であり、さらに好ましくは 1 重量% 以下である。

[0 3 1 9]

共役ジエン系重合体中の式 (2) で表される化合物に由来する構造単位と、式 (3) で表される化合物に由来する構造単位との総含有量は、共役ジエン系重合体を 1 0 0 重量% として、省燃費性を高めるために、好ましくは 0 . 0 2 重量% 以上であり、より好ましくは 0 . 0 4 重量% であり、さらに好ましくは 0 . 2 重量% 以上である。また、好ましくは、2 5 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。

[0 3 2 0]

25 共役ジエン系重合体中の式 (3) で表される化合物に由来する構造単位の含有量と式 (2) で表される化合物に由来する構造単位の含有量との重量比 (式 (2) で表される化合物に由来する構造単位の含有量 / 式 (3) で表される化合物に由来する構造単位の含有量) は、省燃費性を高めるために、好ましくは 1 / 1 0 以上であり、より好ましくは 1 / 1 以上であり、さらに好ましくは 3 / 1 以上である。また、好ましくは 1 0 / 1 以下であり、より好ましくは 7 / 1 以下であり

30

、さらに好ましくは5／1以下である。

すなわち、共役ジエン系重合体中の式(3)で表される化合物に由来する構造単位の含有量に対する式(2)で表される化合物に由来する構造単位の含有量の重量比は、好ましくは0.1以上であり、より好ましくは1以上であり、さらに好ましくは3以上である。また、好ましくは10以下であり、より好ましくは7以下であり、さらに好ましくは5以下である。

[0321]

共役ジエン系重合体中の共役ジエン化合物に由来する構造単位の含有量は、共役ジエン系重合体を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90重量%以下であり、更に好ましくは85重量%以下である。また、省燃費性を高めるために、好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは55重量%以上である。

[0322]

共役ジエン系重合体中の芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量は、共役ジエン系重合体を100重量%として、0重量%以上であり、好ましくは9重量%以上であり、より好ましくは14重量%以上である。また、省燃費性を高めるために、好ましくは50重量%以下であり、より好ましくは45重量%以下である。

[0323]

本発明の共役ジエン系重合体中のビニル結合量は、共役ジエン化合物に由来する構造単位の含有量を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。

[0324]

[共役ジエン系重合体組成物]

本発明の共役ジエン系重合体は、該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にして用いることができる。

[0 3 2 5]

該重合体以外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 3 2 6]

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、本発明の共役ジエン系重合体の配合量は、省燃費性を高めるために、共役ジエン系重合体の量と該重合体以外の重合体成分の量の合計を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 3 2 7]

添加剤としては、公知のものを用いることができ、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酸化物；シリカ、カーボンブラックなどの補強剤；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。

20 [0 3 2 8]

上記硫黄としては、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～15重量部であり、より好ましくは0.3重量部～10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。

25 [0 3 2 9]

上記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-オキシエチレン-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。

[0330]

上記シリカとしては、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、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム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、 $50 \text{ m}^2/\text{g} \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 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 ウルトラシル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。

[0331]

上記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、APF、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。

[0332]

カーボンブラックの窒素吸着比表面積（ $\text{N}_2 \text{ SA}$ ）は、好ましくは、 $5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 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、 $5 \text{ ml}/100 \text{ g} \sim 300 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 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、

三菱化学社製 商品名 ダイヤブラック N 3 3 9、東海カーボン社製 商品名 シースト 6、シースト 7 HM、シースト KH、デグッサ社製 商品名 C K 3、Special Black 4 A等を用いることができる。

[0 3 3 3]

- 5 本発明の共役ジエン系重合体に補強剤を配合した共役ジエン系重合体組成物とする場合、補強剤の配合量は、本発明の共役ジエン系重合体 1 0 0 重量部あたり、好ましくは 1 0 重量部～1 5 0 重量部である。また、該配合量は、耐摩耗性および強度を高めるために、より好ましくは 2 0 重量部以上であり、さらに好ましくは 3 0 重量部以上である。また、補強性を高めるために、より好ましくは 1 2
- 10 0 重量部以下であり、さらに好ましくは 1 0 0 重量部以下である。

[0 3 3 4]

- 本発明の共役ジエン系重合体に補強剤を配合した共役ジエン系重合体組成物とする場合、省燃費性を高めるために、補強剤として、シリカを用いることが好ましい。シリカの配合量としては、補強剤の総配合量を 1 0 0 重量部として、好ましくは 5 0 重量部以上であり、より好ましくは 7 0 重量部以上である。
- 15

[0 3 3 5]

- また、補強剤として用いるシリカの含有量とカーボンブラックの含有量との重量比（シリカの含有量：カーボンブラックの含有量）としては、2 : 1 ～ 5 0 : 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
- 20 高めるために、5 : 1 ～ 2 0 : 1 であることがより好ましい。

[0 3 3 6]

- 上記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（
- 25
- 30

3- (トリエトキシシリル) プロピル) テトラアルファ、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アルファ、γ-トリメトキシシリルプロピルペンゾイルテトラアルファ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 S169、S175等を用いることができる。

[0337]

本発明の共役ジエン系重合体にシラソックス剤を配合した共役ジエン系重合体組成物とする場合、シラソックス剤の配合量は、シリカ100重量部あたり、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。

[0338]

上記伸展油としては、アロマチック系鉱物油(粘度比重係数(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(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。

[0339]

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、公知の方法、例えば、各成分をローラーやバンバリーのような公知の混合機で混練する方法を用いることができる。

共役ジエン系重合体と補強剤とを含む共役ジエン系重合体組成物の製造方法としては、共役ジエン系重合体と補強剤とを混練する方法が挙げられる。

[0340]

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、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、該組成物に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。

5 [0341]

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]

[0342]

10 物性評価は次の方法で行った。

[0343]

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。

15 [0344]

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。

[0345]

20 3. スチレン由来の構造単位の含量 (単位: 重量%)

JIS K6383 (1995) に従って、屈折率から重合体中のスチレン由来の構造単位の含量を求めた。

[0346]

4. 省燃費性

25 シート状の加硫成形体から幅1mmまたは2mm、長さ40mm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10Hzの条件下で、温度70℃での試験片の損失正接 ($\tan \delta (70^\circ\text{C})$) を測定した。この値が小さいほど、省燃費性に優れる。

[0347]

30 実施例1

内容積 30 リットルの攪拌装置付きステンレス製重合反応器を、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/m^3 ）15.3 kg、1, 3-ブタジエン 912 g、スチレン 288 g、4-〔2-（1-ピロリジニル）エチル〕スチレンと 3-〔2-（1-ピロリジニル）エチル〕スチレンとの混合物 4.55 g、テトラヒドロフラン 9.1 ml、エチレングリコールジエチルエーテル 7.1 ml を、それぞれ、重合反応器内に投入した。次に、重合開始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投入した。

10 [0348]

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＝2／1（モル比）。FMC社製、商品名：AI-200CE2（シクロヘキサン溶液）。〕（以下、化合物（W）とも称する。）22.6 mmol をシクロヘキサン溶液として重合反応器内に投入し、重合反応を開始した。

15 [0349]

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°C 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 1368 g とスチレン 432 g とを連続的に供給した。また、化合物（W）を重合反応器に投入してから 25 分後に、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン 4.85 g を含むヘキサン溶液 20 mL を、重合反応器内に迅速に投入し、化合物（W）を重合反応器に投入してから 80 分後、4-〔2-（1-ピロリジニル）エチル〕スチレンと 3-〔2-（1-ピロリジニル）エチル〕スチレンとの混合物 4.55 g を含むヘキサン溶液 20 mL を重合反応器内に迅速に投入した。重合反応器に投入・供給した単量体総量を 100 重量％として、4-〔2-（1-ピロリジニル）エチル〕スチレンの投入量と 3-〔2-（1-ピロリジニル）エチル〕スチレンの投入量との総量は 0.30 重量％であり、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシランの投入量は 0.16 重量％であった。

25 [0350]

N-（3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド 22.6 mmol を重合反応器内に投入し、重合体溶液を 15 分間攪拌した。次に、メタノール 1.8 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を重合反応器内に投入し、重合体溶液を 5 分間攪拌した。

5 [0351]

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）12.0 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）6.0 g を重合反応器内に投入し、次に、重合体溶液を、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 1 に示す。

[0352]

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：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。

[0353]

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 1

92 g、4- [2- (1-ピロリジン) エチル] スチレンと3- [2- (1-ピロリジン) エチル] スチレンとの混合物 2.95 g、チトラヒドフロラン 6.1 ml、エチレンジクロールジエチルエーテル4.7 mlを、それぞれ、重合反応器内に投入した。次に、重合開始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ソル溶液を重合反応器内に投入した。

[0354]

3- (ジメチルアミノ) プロピルリチウムとイソブレンとを反応させた化合物 [反応割合: イソブレン/3- (ジメチルアミノ) プロピルリチウム = 2/1 (モル比)]。FMC社製、商品名: A1-200CE2 (シクロヘキサソル溶液)。

10 [化合物 (W)] 14.7 mmolをシクロヘキサソル溶液として重合反応器内に投入し、重合反応を開始した。の [0355]

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6.5℃に調整し、重合反応器内の溶液を攪拌速度130rpmで攪拌し、重合反応器内には、1, 3-ブタジエン912gとスチレン288gとを連続的に供給した。また、化合物 (W) を重合反応器内に投入してから25分後に、ビス (ジエチルアミノ) メチルピニルシラン1.57gを含むヘキサソル溶液20mlを、重合反応器内に迅速に投入した。化合物 (W) を重合反応器内に投入してから80分後に、4- [2- (1-ピロリジン) エチル] スチレンと3- [2- (1-ピロリジン) エチル] スチレンとの混合物 2.95gを含むヘキサソル溶液20mlを重合反応器内に迅速に投入した。重合反応器に投入・供給した単量体総量を100重量%として、4- [2- (1-ピロリジン) エチル] スチレンの投入量と3- [2- (1-ピロリジン) エチル] スチレンの投入量との総量は0.29重量%であり、ビス (ジエチルアミノ) メチルピニルシランの投入量は0.078重量%であった。

[0356]

N- (3-ジメチルアミノプロピル) アクリルアミド14.7 mmolを重合反応器内に投入し、重合体溶液を15分間攪拌した。次に、メタノール1.2 mlを含むヘキサソル溶液20mlを重合反応器内に投入し、重合体溶液を5分間攪拌した。

[0357]

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
 5 を重合反応器内に投入し、次に、重合体溶液を、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1に示す。

[0358]

10 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: 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、
 15 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
 20 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。

[0359]

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を、洗浄、乾燥し
 25 、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を重合反応器内に投入した。次に、重合開始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投入した。
 30

[0360]

ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン 2.63 g を重合反応器内に投入し、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）を重合反応器内に投入し、重合反応を開始した。

5 [0361]

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、重合反応器に投入・供給した単量体総量を 100 重量% として、ビス（ジエチルア

10 ミノ）メチルビニルシランの投入量は 0.13 重量% であった。

[0362]

メタノール 0.8 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を重合反応器内に投入し、重合体溶液を 5 分間攪拌した。

[0363]

15 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 を重合反応器内に投入し、次に、重合体溶液を、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 1 に示す。

[0364]

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：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

30

工業社製、商品名：サノツク(N) 1. 5重量部、硫黄1. 4重量部を、ラボラ
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。加硫シートのも性質評価結果を表1に示す。

5 [0365]

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
密度680kg/m³) 10. 2kg、1, 3-ブタジエン608g、スチレン1
92g、4- [2- (1-ピロリジニル) エチル] スチレンと3- [2- (1-
ピロリジニル) エチル] スチレンとの混合物 2. 92g、テトラヒドロフラン
6. 1ml、エチレンジクロールジエチルエーテル4. 7mlを、それぞれ、重
合反応器内に投入した。次に、重合開始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ノ溶液
15 を重合反応器内に投入した。

[0366]

3- (ジメチルアミノ) プロピルリチウムとイソブレンとを反応させた化合物
[反応割合：イソブレン/3- (ジメチルアミノ) プロピルリチウム=2/1 (モ
ル比)。FMC社製、商品名：A1-200CE2 (シクロヘキサノ溶液)。
20] (化合物(W)) 14. 5mmolをシクロヘキサノ溶液として重合反応器内
に投入し、重合反応を開始した。

[0367]

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130rpmで攪拌し、重合反応器内には、1
、3-ブタジエン912gとスチレン288gとを連続的に供給した。また、化
合物(W)を重合反応器内に投入してから80分後に、4- [2- (1-ピロリ
ジニル) エチル] スチレンと3- [2- (1-ピロリジニル) エチル] スチレン
との混合物 2. 92gを含むヘキサノ溶液20mlを重合反応器内に迅速に投
入した。化合物(W)を重合反応器内に投入して重合反応器に投入または供給し
た単量体総量を100重量%として、4- [2- (1-ピロリジニル) エチル]

スチレンの投入量と 3-〔2-（1-ピロリジニル）エチル〕スチレンの投入量との総量は 0.29 重量%であった。

[0368]

N-（3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド 14.5 mmol を重合
5 反応器内に投入し、重合体溶液を 15 分間攪拌した。次に、メタノール 1.2 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を重合反応器内に投入し、重合体溶液を 5 分間攪拌した。

[0369]

2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-
10 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 を重合反応器内に投入し、次に、重合体溶液を、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 1 に示す
15 。

[0370]

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
25 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。

[0 3 7 1]

[表 1]

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ムーニー粘度	—	41.4	50.2	40.9	43.6
ビニル結合量	モル%	56.2	57.0	57.6	57.0
スチレン由来の構造単位の含量	重量%	24.0	24.5	24.4	24.3
省燃費性 tan δ (70°C)	—	0.106	0.102	0.141	0.148

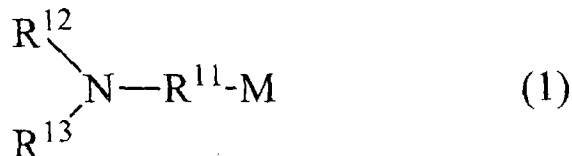
[産業上の利用可能性]

5 [0 3 7 2]

本発明により、省燃費性に優れる共役ジエン系重合体組成物の調製に有用な共役ジエン系重合体の製造方法、該製造方法により製造される共役ジエン系重合体と補強剤とを含有する重合体組成物の製造方法を提供することができる。

請求の範囲

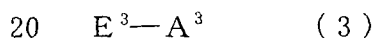
- [1] 下記式(1)で表される化合物を用いて、下記式(2)で表される化合物と、下記式(3)で表される化合物と、共役ジエン化合物とを含む単量体成分を重合させ、重合により生成した重合体の活性末端に窒素原子及び／又はケイ素原子を含有する化合物を反応させる共役ジエン系重合体の製造方法。



- (式(1)中、 R^{11} は炭素原子数6～100のヒドロカルビレン基を表し、 R^{12} 及び R^{13} は、置換基を有してもよいヒドロカルビル基、又は、トリヒドロカルビルシリル基を表すか、あるいは、 R^{12} は R^{13} に結合しており、 R^{12} が R^{13} に結合した基が窒素原子及び／又は酸素原子をヘテロ原子として有していてもよいヒドロカルビレン基、 $-Si(R^{14})_2-(CH_2)_x-Si(R^{14})_2-$ で表される炭素原子数5～20の基(R^{14} はヒドロカルビル基を表し、 x は1～10の整数を表す。)、 $-Si(R^{15})_2-(CH_2)_y-$ で表される炭素原子数4～20の基(R^{15} はヒドロカルビル基を表し、 y は2～11の整数を表す。))を表し、 M はアルカリ金属原子を表す。)



(式中、 E^2 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^2 は置換アミノ基又は、含窒素複素環基を表す。)



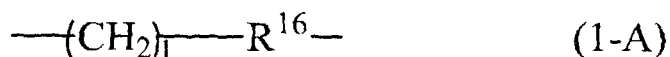
(式中、 E^3 は重合性炭素-炭素二重結合を有するヒドロカルビル基を表し、 A^3 は置換シリル基を表す。)

- [2] 重合において使用される式(2)で表される化合物と式(3)で表される化合物との総量が、重合において使用される単量体成分の総量を100重量%として、0.02重量%以上25重量%以下である第1項に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

[3] 重合において使用される式(3)で表される化合物の重量に対する式(2)で表される化合物の重量の比(式(2)で表される化合物の重量/式(3)

で表される化合物の重量) が 0.1 以上 10 以下である第 1 項又は第 2 項に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

[4] R^{16} が下記式 (1-A) で表される基である第 1 項に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。



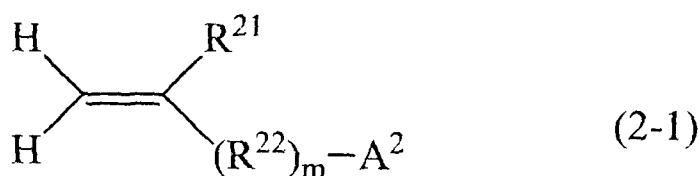
5

(式 (1-A) 中、 R^{16} は共役ジエン化合物由来の構造単位及び／又は芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなるヒドロカルビレン基を表し、1 は 1～10 の整数を表す。)

[5] R^{16} がイソプレン由来の構造単位 1 単位～10 単位からなるヒドロカルビレン基である第 4 項に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。

10

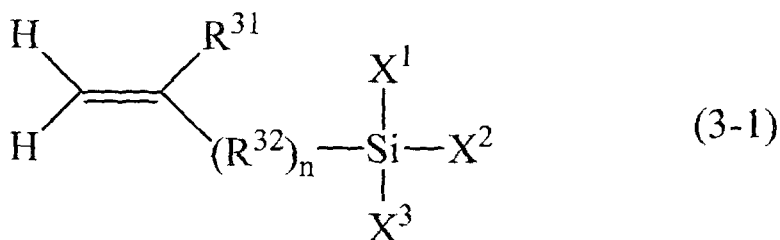
[6] 式 (2) で表される化合物が、下記式 (2-1) で表される化合物である第 1 項に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。



(式中、 R^{21} は水素原子又はヒドロカルビル基を表し、 m は 0 又は 1 の整数を表し、 R^{22} はヒドロカルビレン基を表し、 A^2 は置換アミノ基又は、含窒素複素環基を表す。)

15

[7] 式 (3) で表される化合物が、下記式 (3-1) で表される化合物である第 1 項に記載の共役ジエン系重合体の製造方法。



(式中、 R^{31} は水素原子又はヒドロカルビル基を表し、 n は 0 又は 1 の整数を表し、 R^{32} はヒドロカルビレン基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に、置換アミノ基、又は、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも 1 つが置換アミノ基である。)

20

〔８〕 共役ジエン系重合体組成物の製造方法であって、第１項に記載の方法で得られる共役ジエン系重合体１００重量部と、補強剤１０重量部～１５０重量部とを混練する方法。