

明 細 書

発明の名称：

共役ジエン系重合体、共役ジエン系重合体組成物、ゴム架橋物、およびタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、共役ジエン系重合体、共役ジエン系重合体組成物、ゴム架橋物、およびタイヤに関し、より詳しくは、加工性に優れ、かつ、省燃費性に優れたゴム架橋物を与えることができる共役ジエン系重合体、およびこのような共役ジエン系重合体を用いて得られる共役ジエン系重合体組成物、ゴム架橋物、およびタイヤに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題への関心の高まりから、自動車用タイヤに用いる重合体組成物に対しても、省燃費性に優れることが求められている。自動車タイヤ用の重合体組成物としては、たとえば、ポリブタジエン、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、カーボンブラック、シリカ等の充填剤とを含有する重合体組成物が用いられている。

[0003] たとえば、特許文献1には、炭化水素溶媒中で、共役ジエン化合物を含む単量体に重合開始剤を添加して共役ジエン系重合体を含有する重合溶液を得る際に、重合反応の途中において、1回または2回以上に分けて重合開始剤をさらに添加する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2018-172548号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献1の技術により得られる共役ジエン系重合体によれば、充填

剤としてシリカなどを配合することで、省燃費性が改善されたものとすることができるものの、加工性が十分でなく、そのため、加工性の改善が望まれていた。

- [0006] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、加工性に優れ、かつ、省燃費性に優れたゴム架橋物を与えることができる共役ジエン系重合体を提供することを目的とする。また、本発明は、このような共役ジエン系重合体を用いて得られる共役ジエン系重合体組成物、ゴム架橋物、およびタイヤを提供すること、ならびに、このような共役ジエン系重合体の製造方法を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、共役ジエン系重合体を構成する高分子量体の収縮因子およびシリカに対する吸着率、ならびに、中分子量体のシリカに対する吸着率を特定の範囲とすることより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

- [0008] すなわち、本発明によれば、少なくとも共役ジエン単量体単位を含有する共役ジエン系重合体であって、

高分子量体の収縮因子が0.4～0.8であり、

高分子量体のシリカに対する吸着率が75%以下であり、

中分子量体のシリカに対する吸着率が40～100%である共役ジエン系重合体が提供される。

- [0009] 本発明の共役ジエン系重合体において、中分子量体の収縮因子が0.8～1.2であることが好ましい。

本発明の共役ジエン系重合体において、高分子量体のシリカに対する吸着率が10～70%であることが好ましい。

本発明の共役ジエン系重合体は、分子量のピーク値を2以上有することが好ましい。

本発明の共役ジエン系重合体は、前記共役ジエン単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位とを有する共重合体であることが好ましい。

本発明の共役ジエン系重合体において、低分子量体の分子量 M_{p_Low} が、
100,000～190,000の範囲であることが好ましい。

[0010] 本発明によれば、上記共役ジエン系重合体と、充填剤とを含有する共役ジエン系重合体組成物が提供される。

また、本発明によれば、上記共役ジエン系重合体組成物を架橋してなるゴム架橋物、およびこのようなゴム架橋物を含むタイヤが提供される。

[0011] さらに、本発明によれば、不活性溶媒中で、重合開始剤の存在下、共役ジエン化合物を含む単量体を重合させて、活性末端を有する重合体鎖を含有する溶液を得る第1工程と、

前記第1工程で得られた活性末端を有する重合体鎖の一部について、カップリング反応を行うことで、カップリング重合体鎖を形成させ、活性末端を有する重合体鎖と、カップリング重合体鎖とを含有する溶液を得る第2工程と、

前記第2工程において、前記カップリング反応を行った後、活性末端を有する重合体鎖に、共役ジエン化合物を含む単量体をさらに重合させる第3工程と、を備え、

前記第1工程および前記第3工程の少なくとも一方の工程において、重合に用いる前記単量体として、共役ジエン化合物に加え、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物を含有する単量体を用いる共役ジエン系重合体の製造方法が提供される。

[0012] 本発明の共役ジエン系重合体の製造方法において、前記第1工程における重合の途中、前記第3工程における重合の開始時、および、前記第3工程における重合の途中のいずれかのタイミングで、重合開始剤の追添加を行うことが好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、加工性に優れ、かつ、省燃費性に優れたゴム架橋物を与えることができる共役ジエン系重合体を提供することができる。また、本発明によれば、このような共役ジエン系重合体を用いて得られる共役ジエン系

重合体組成物、ゴム架橋物、およびタイヤを提供すること、ならびに、このような共役ジエン系重合体の製造方法を提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1 (A)、図1 (B) は、本発明の共役ジエン系重合体が、単峰性の分布を示す場合におけるGPCチャートの一例を示すグラフである。

[図2]図2 (A)、図2 (B) は、本発明の共役ジエン系重合体が、二峰性の分布を示す場合におけるGPCチャートの一例を示すグラフである。

[図3]図3 (A)、図3 (B) は、本発明の共役ジエン系重合体が、二峰性の分布を示す場合におけるGPCチャートの一例を示すグラフである。

[図4]図4 (A)、図4 (B) は、本発明の共役ジエン系重合体が、三峰性の分布を示す場合におけるGPCチャートの一例を示すグラフである。

[図5]図5 (A)、図5 (B) は、本発明の共役ジエン系重合体が、四峰性の分布を示す場合におけるGPCチャートの一例を示すグラフである。

[図6]図6 は、分子量と、3D-GPCにより測定される固有粘度 $[\eta]$ 、直鎖ポリマーの固有粘度 $[\eta]_0$ 、および収縮因子 g' との関係を表すグラフの一例である。

[図7]図7 は、スチレン系カラムおよびシリカ系カラムを用いて得られたGPC測定結果を模式的に表したグラフである。

発明を実施するための形態

[0015] <共役ジエン系重合体>

本発明の共役ジエン系重合体は、少なくとも共役ジエン単量体単位を含有する共役ジエン系重合体であって、

高分子量体の収縮因子が0.4～0.8であり、

高分子量体のシリカに対する吸着率が75%以下であり、

中分子量体のシリカに対する吸着率が40～100%であるものである。

[0016] 本発明の共役ジエン系重合体は、共役ジエン単量体単位を含有するものであり、共役ジエン単量体単位を形成するための共役ジエン化合物としては、たとえば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-

ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、および1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらのなかでも、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンがより好ましい。

[0017] また、本発明の共役ジエン系重合体は、共役ジエン単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位とを有する共重合体であることが好ましい。芳香族ビニル単量体単位を形成するための芳香族ビニル化合物としては、たとえば、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、メトキシスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン、ジメチルアミノエチルスチレン、ジエチルアミノメチルスチレン、ジエチルアミノエチルスチレン、シアノエチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられる。これらのなかでも、スチレンが好ましい。本発明の共役ジエン系重合体中における、芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、全単量体の総量を100重量%として、好ましくは3~50重量%であり、より好ましくは4~50重量%である。芳香族ビニル単量体単位の含有割合を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物の省燃費性をより高めることができる。

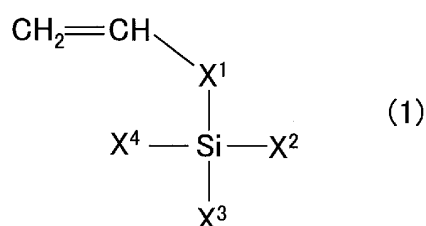
[0018] また、本発明の共役ジエン系重合体は、共役ジエン単量体単位、および芳香族ビニル単量体単位に加え、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を含有するものであることが好ましい。

[0019] シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を形成するための、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物としては、シリカに対して相互作用可能な官能基と、ビニル基を含有する化合物であればよく、特に限定されない。ここで、シリカに対して相互作用可能な官能基とは、該官能基とシリカ表面との間で共有結合を形成するか、または、共有結合よりも弱い分子間力（たとえば、イオン-双極子相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合、ファンデルワールス力等）を形成することが可能な官能基である。このようなシリカに対して相互作用可能な官能基としては、特に限定されないが、窒素原子含有官能基、ケイ素原子含有

官能基、酸素原子含有官能基などが挙げられ、これらの中でも、シリカとの相互作用が高いという観点より、ケイ素原子含有官能基が好ましい。

[0020] シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の好ましい態様としての、ケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物としては、たとえば、下記一般式（１）で表される化合物を好適に用いることができる。

[化1]



上記一般式（１）中、 X^1 は、化学的な単結合またはヒドロカルビレン基を表し、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立して、置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、または置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。

[0021] 上記一般式（１）中、 X^1 は、化学的な単結合またはヒドロカルビレン基であり、好ましくは、化学的な単結合である。ヒドロカルビレン基としては、アルキレン基、アルケンジイル基、アリーレン基、または、アリーレン基とアルキレン基とが結合した基などが挙げられる。

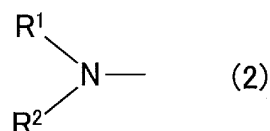
アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基などが挙げられる。アルケンジイル基としては、ビニレン基、エチレンー１，１ージイル基などが挙げられる。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基などが挙げられる。アリーレン基とアルキレン基とが結合した基としては、フェニレン基とメチレン基とが結合した基、フェニレン基とエチレン基とが結合した基などが挙げられる。 X^1 がヒドロカルビレン基である場合には、 X^1 は、アリーレン基であることが好ましく、フェニレン基であることがより好ましい。

[0022] 上記一般式（１）中、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立して、置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、または置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、少なくとも１つが置換アミノ基

であることが好ましく、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、2つが置換アミノ基であることがより好ましい。

[0023] X^2 、 X^3 および X^4 を構成し得る置換アミノ基としては、下記一般式(2)で表される基が好適である。

[化2]



上記一般式(2)中、 R^1 および R^2 は、互いに結合していても、あるいは、結合していなくてもよく、 R^1 および R^2 が互いに結合していない場合には、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、または、トリヒドロカルビルシリル基を表し、 R^1 と R^2 とが互いに結合している場合には、 R^1 および R^2 は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびケイ素原子から選択される少なくとも1種を含有していてもよいヒドロカルビレン基を表す。

[0024] R^1 および R^2 を構成し得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、ナフチル基などのアリール基；などが挙げられる。これらの中でも、鎖状アルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。

R^1 および R^2 を構成し得るヒドロカルビル基が、置換基を有する場合には、置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有するヒドロカルビル基などが挙げられ、置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有する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、メトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；フェノキシメチル基などのアリールオキシアルキル基；などが挙げられる。

[0025] R^1 および R^2 を構成し得るトリヒドロカルビルシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、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などが挙げられる。

[0026] R^1 と R^2 とが互いに結合している場合において、 R^1 および R^2 を構成し得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、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、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；などが挙げられる。また、 R^1 および R^2 を構成し得るヒドロカルビレン基が、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびケイ素原子から選択される少なくとも1種を含有する場合には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびケイ素原子から選択される少なくとも1種を含有する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、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2-CH_2-SiH_2-CH_2-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2-CH_2-SiMe_2-CH_2-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2-CH_2-SiEt_2-CH_2-CH_2-$ で表される基などが挙げられる。

R^1 および R^2 は、アルキル基であるか、あるいは、 R^1 と R^2 とは互いに結合してアルキレン基となっていることが好ましく、 R^1 および R^2 は、アルキル基であることがより好ましく、 R^1 および R^2 は、メチル基またはエチル基であることがさらに好ましい。

[0027] 上記一般式(2)中、 R^1 および R^2 がヒドロカルビル基である場合における、上記一般式(2)で表される基の具体例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、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、ジイソブチルアミノ基、ジsec-ブチルアミノ基、ジtert-ブチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基などのジアリールアミノ基；などが挙げ

られる。これらの中でも、ジアルキルアミノ基が好ましく、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基がより好ましい。

[0028] 上記一般式(2)中、 R^1 および R^2 が、置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有するヒドロカルビル基である場合における、上記一般式(2)で表される基の具体例としては、ジ(メトキシメチル)アミノ基、ジ(エトキシメチル)アミノ基などのジ(アルコキシアルキル)アミノ基などが挙げられる。

[0029] 上記一般式(2)中、 R^1 および R^2 が、トリヒドロカルビルシリル基である場合における、上記一般式(2)で表される基の具体例としては、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、*N*-トリメチルシリル-*N*-メチルアミノ基などのトリアルキルシリル基含有アミノ基などが挙げられる。

[0030] 上記一般式(2)中、 R^1 と R^2 とが互いに結合して、ヒドロカルビレン基となっている場合における、上記一般式(2)で表される基の具体例としては、1-トリメチレンイミノ基、1-ピロリジノ基、1-ピペリジノ基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-ヘプタメチレンイミノ基、1-オクタメチレンイミノ基、1-デカメチレンイミノ基、1-ドデカメチレンイミノ基などの1-アルキレンイミノ基などが挙げられる。

[0031] 上記一般式(2)中、 R^1 と R^2 とが互いに結合して、窒素原子および／または酸素原子を含有するヒドロカルビレン基となっている場合における、上記一般式(2)で表される基の具体例としては、1-イミダゾリル基、4,5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、モルホリノ基などが挙げられる。

[0032] 上記一般式(2)で表される基としては、ジアルキルアミノ基、1-アルキレンイミノ基が好ましく、ジアルキルアミノ基がより好ましく、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基がさらに好ましい。

[0033] 上記一般式(1)中、 X^2 、 X^3 および X^4 を構成し得る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；
などが挙げられる。

[0034] 上記一般式(1)中、 X^2 、 X^3 および X^4 を構成し得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、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基などのアルキル基；フェニル基、4-メチル-1-フェニル基、ベンジル基などのアリール基；などが挙げられる。

X²、X³およびX⁴を構成し得るヒドロカルビル基が、置換基を有する場合
には、置換基としてヒドロカルビルオキシ基を有するヒドロカルビル基など
が挙げられ、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などが挙げられる。

[0035] 上記一般式(1)中、 X^1 が化学的な単結合であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、1つが置換アミノ基である場合における、上記一般式(1)で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、（ジメチルアミノ）ジメチルビニルシラン、（エチルメチルアミノ）ジメチルビニルシラン、（ジー n - プロピルアミノ）ジメチルビニルシラン、（ジイソプロピルアミノ）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、（エチルメチルアミノ）ジエチルビニルシラン、（ジー n - プロピルアミノ）ジエチルビニルシラン、（ジイソプロピルアミノ）ジエチルビニルシランなどの（ジアルキルアミノ）ジアルキルビニルシラン；[ビス（トリメチルシリル）アミノ]ジメチルビニルシラン、[ビス（t-ブチルジメチルシリル）アミノ]ジメチルビニルシラン、[ビス（トリメチルシリル）アミノ]ジエチルビニルシラン、[ビス（t-ブチルジメチルシリル）アミノ]ジエチルビニルシランなどの[ビス（トリアルキルシリル）アミノ]ジアルキルビニルシラン；（ジメチルアミノ）ジ（メトキシメチル）ビニルシラン、（ジメチルアミノ）ジ（メトキシエチル）ビニルシラン、（ジメチルアミノ）ジ（エトキシメチル）ビニルシラン、（ジメチルアミノ）ジ（エトキシエチル）ビニルシラン、（ジエチルアミノ）ジ（メトキシメチル）ビ-

ルシラン、(ジエチルアミノ)ジ(メトキシエチル)ビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジ(エトキシメチル)ビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジ(エトキシエチル)ビニルシランなどの(ジアルキルアミノ)ジ(アルコキシアルキル)ビニルシラン；ピロリジノジメチルビニルシラン、ピペリジノジメチルビニルシラン、ヘキサメチレンイミノジメチルビニルシラン、4, 5-ジヒドロイミダゾリルジメチルビニルシラン、モルホリノジメチルビニルシランなどの環状アミノジアルキルビニルシラン化合物；などが挙げられる。

[0036] 上記一般式(1)中、 X^1 がヒドロカルビレン基であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、1つが置換アミノ基である場合における、上記一般式(1)で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、(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、(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-n-プロピルアミノ)ジメチル-4-ビニルフェニルシラン、(ジ-n-プロピルアミノ)ジメチル-3-ビニルフェニルシラン、(ジ-n-ブチルアミノ)ジメチル-4-ビニルフェニルシラン、(ジ-n-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、(ジ-n-プロピルアミノ)ジエチル-4-ビニルフェニルシラン、(ジ-n-プロピルアミノ)ジエチル-3-ビニルフェニルシラン、(ジ-n-ブチルアミノ)ジエチル-4-ビニルフェニルシラン、(ジ-n-ブチルアミノ)ジエチル-3-ビニルフェニルシランなどの(ジアルキルアミノ)ジアルキルビニルフェニルシランなどが挙げられる。

[0037] 上記一般式(1)中、 X^1 が化学的な単結合であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、2つが置換アミノ基である場合における、上記一般式(1)で表され

るケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、ビス（ジメチルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジ-n-プロピルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジ-n-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、ビス（ジエチルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（ジ-n-プロピルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（ジ-n-ブチルアミノ）エチルビニルシランなどのビス（ジアルキルアミノ）アルキルビニルシラン；ビス〔ビス（トリメチルシリル）アミノ〕メチルビニルシラン、ビス〔ビス（tert-ブチルジメチルシリル）アミノ〕メチルビニルシラン、ビス〔ビス（トリメチルシリル）アミノ〕エチルビニルシラン、ビス〔ビス（tert-ブチルジメチルシリル）アミノ〕エチルビニルシランなどのビス〔ビス（トリアルキルシリル）アミノ〕アルキルビニルシラン；ビス（ジメチルアミノ）メトキシメチルビニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）メトキシエチルビニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）エトキシメチルビニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）エトキシエチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）メトキシメチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）メトキシエチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）エトキシメチルビニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）エトキシエチルビニルシランなどのビス（ジアルキルアミノ）アルコキシアルキルシラン；ビス（ピロリジノ）メチルビニルシラン、ビス（ピペリジノ）メチルビニルシラン、ビス（ヘキサメチレンイミノ）メチルビニルシラン、ビス（4, 5-ジヒドロイミダゾリル）メチルビニルシラン、ビス（モルホリノ）メチルビニルシランなどのビス（環状アミノ）アルキルビニルシラン化合物；などが挙げられる。

[0038] 上記一般式（1）中、 X^1 がヒドロカルビレン基であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、2つが置換アミノ基である場合における、上記一般式（1）で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、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

ー4ービニルフェニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）メチルー3ービニルフェニルシラン、ビス（ジー n ープロピルアミノ）メチルー4ービニルフェニルシラン、ビス（ジー n ープロピルアミノ）メチルー3ービニルフェニルシラン、ビス（ジー n ーブチルアミノ）メチルー4ービニルフェニルシラン、ビス（ジー n ーブチルアミノ）メチルー3ービニルフェニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）エチルー4ービニルフェニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）エチルー3ービニルフェニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）エチルー4ービニルフェニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）エチルー3ービニルフェニルシラン、ビス（ジー n ープロピルアミノ）エチルー4ービニルフェニルシラン、ビス（ジー n ープロピルアミノ）エチルー3ービニルフェニルシラン、ビス（ジー n ーブチルアミノ）エチルー4ービニルフェニルシラン、ビス（ジー n ーブチルアミノ）エチルー3ービニルフェニルシランなどのビス（ジアルキルアミノ）アルキルビニルフェニルシランなどが挙げられる。

[0039] 上記一般式（1）中、 X^1 が化学的な単結合であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、3つが置換アミノ基である場合における、上記一般式（1）で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、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（ジー n ープロピルアミノ）ビニルシラン、トリス（ジー n ーブチルアミノ）ビニルシランなどのトリス（ジアルキルアミノ）ビニルシランなどが挙げられる。

[0040] 上記一般式（1）中、 X^1 がヒドロカルビレン基であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、3つが置換アミノ基である場合における、上記一般式（1）で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、トリス（ジメチルアミノ）ー4ービニルフェニルシラン、トリス（ジメチルアミノ）ー3ービニルフェニルシラン、トリス（ジエチルアミノ）ー4ービニルフェニルシラン、トリス（ジエチルアミノ）ー3ービニルフェニルシラン、トリス（ジー n ープロピルアミノ）ー4ービニルフェニルシラン、トリス（

ジ-*n*-プロピルアミノ)-3-ビニルフェニルシラン、トリス(ジ-*n*-ブチルアミノ)-4-ビニルフェニルシラン、トリス(ジ-*n*-ブチルアミノ)-3-ビニルフェニルシランなどのトリス(ジアルキルアミノ)ビニルフェニルシランなどが挙げられる。

[0041] 上記一般式(1)中、 X^1 が化学的な単結合であり、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、いずれも置換アミノ基でない場合における、上記一般式(1)で表されるケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物の具体例としては、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリプロポキシビニルシランなどのトリアルコキシビニルシラン；メチルジメトキシビニルシラン、メチルジエトキシビニルシランなどのジアルコキシアルキルビニルシラン；ジ(*tert*-ペントキシ)フェニルビニルシラン、ジ(*tert*-ブトキシ)フェニルビニルシランなどのジアルコキシアリールビニルシラン；ジメチルメトキシビニルシランなどのモノアルコキシジアルキルビニルシラン；*tert*-ブトキシジフェニルビニルシラン、*tert*-ペントキシジフェニルビニルシランなどのモノアルコキシジアリールビニルシラン；*tert*-ブトキシメチルフェニルビニルシラン、*tert*-ブトキシエチルフェニルビニルシランなどのモノアルコキシアルキルアリールビニルシラン；トリス(β -メトキシエトキシ)ビニルシランなどの置換アルコキシビニルシラン化合物；などが挙げられる。

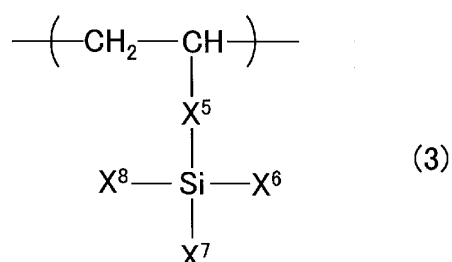
[0042] 上記一般式(1)で表される化合物のなかでも、 X^1 が化学的な単結合であるものが好ましく、 X^1 が化学的な単結合であり、かつ、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、2つが置換アミノ基である化合物がより好ましく、 X^1 が化学的な単結合であり、かつ、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、2つがジアルキルアミノ基である化合物が特に好ましい。

[0043] 上記一般式(1)で表される化合物の中でも、ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ-*n*-ブチルアミノ)メチルビニルシランが好ましく、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシランが特に好ましい。

[0044] また、上記一般式（１）で表される化合物以外の、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物としては、４－Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノスチレン、３－Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミノスチレンなどのビス（トリアルキルシリル）アミノスチレン；４－ビス（トリメチルシリル）アミノメチルスチレン、３－ビス（トリメチルシリル）アミノメチルスチレン、４－ビス（トリメチルシリル）アミノエチルスチレン、３－ビス（トリメチルシリル）アミノエチルスチレンなどのビス（トリアルキルシリル）アミノアルキルスチレンなどが挙げられる。

[0045] なお、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物として、上記一般式（１）で表される化合物を用いた場合には、本発明の共役ジエン系重合体中には、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位として、下記一般式（３）で表される単位が導入されることとなる。

[化3]



上記一般式（３）中、 X^5 は、化学的な単結合またはヒドロカルビレン基を表し、 X^6 、 X^7 および X^8 は、それぞれ独立して、水酸基、置換アミノ基、ヒドロカルビルオキシ基、または置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表す。

[0046] なお、上記一般式（３）で表される単位において、 X^5 は、上記一般式（１）で表される化合物中の X^1 に対応し、上記一般式（３）で表される単位において、 X^6 、 X^7 および X^8 は、上記一般式（１）で表される化合物中の X^2 、 X^3 および X^4 にそれぞれ対応する。そのため、上記一般式（３）で表される単位において、 X^5 、 X^6 、 X^7 および X^8 は、上記一般式（１）で表される化

合物中の X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 とそれぞれ同じものとすることができる。
また、上記一般式(1)で表される化合物として、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち少なくとも一つが、置換アミノ基、またはヒドロカルビルオキシ基であるものを用いた場合には、置換アミノ基、またはヒドロカルビルオキシ基が、任意の工程およびタイミングにおいて加水分解されることで、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち少なくとも一つを、水酸基とすることができる。

[0047] 本発明の共役ジエン系重合体中における、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位の含有割合は、全単量体の総量を100重量%として、好ましくは0.001~10.000重量%であり、より好ましくは0.001~3.000重量%である。シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位の含有割合を上記範囲とすることにより、加工性を十分なものとしながら、得られるゴム架橋物の省燃費性をより高めることができる。

[0048] また、本発明の共役ジエン系重合体は、共役ジエン単量体単位、芳香族ビニル単量体単位、およびシリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位以外のその他の単量体単位を含有していてもよい。このようなその他の単量体単位を構成するその他の化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの鎖状オレフィン化合物；シクロペンテン、2-ノルボルネンなどの環状オレフィン化合物；1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、および5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン化合物；などが挙げられる。

[0049] また、本発明の共役ジエン系重合体は、高分子量体の収縮因子が0.4~0.8であり、高分子量体のシリカに対する吸着率が75%以下であり、中分子量体のシリカに対する吸着率が40~100%であるものである。

[0050] ここで、本発明の共役ジエン系重合体を構成する低分子量体、中分子量体、および高分子量体について説明する。以下においては、低分子量体を P_{LOW} 、中分子量体を P_{MID} 、高分子量体を P_{HIGH} とし、図1~図5を参照しな

がら、説明する。なお、図1～図5は、本発明の共役ジエン系重合体について、スチレン系カラムを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定を行うことにより得られるGPCチャートの一例を模式的に示したグラフである。

[0051] まず、本発明の共役ジエン系重合体が、図1(A)に示すように、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定される分子量分布において、極大値を1つ有する態様、すなわち、単峰性の分布を有する場合について説明する。

[0052] 図1(B)に示すように、単峰性の分布を有する場合には、まず、分子量分布が極大値を示す分子量を、中分子量体 P_{MID} の分子量 M_{p_MID} とする。また、分子量分布が極大値を示す分子量におけるピーク強度 S_{MID} に対し、半分の強度（すなわち、 $1/2 S_{MID}$ ）を示す分子量のうち、低分子量側の分子量を、低分子量体 P_{LOW} の分子量 M_{p_LOW} とする。一方、分子量分布が極大値を示す分子量におけるピーク強度 S_{MID} に対し、半分の強度（すなわち、 $1/2 S_{MID}$ ）を示す分子量のうち、高分子量側の分子量を、高分子量体 P_{HIGH} の分子量 M_{p_HIGH} とする。

[0053] また、図2(A)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定される分子量分布において、極大値を2つ有する態様、すなわち、二峰性の分布を有する態様を示すものである。ここで、図2(A)に示す態様は、二峰性の分布を有し、かつ、極大値を含む2つのピークのうち、高分子量側のピーク面積と比較して、低分子量側のピーク面積の方が大きい態様を示すものである。

[0054] 図2(B)に示すように、二峰性の分布を有し、かつ、低分子量側のピーク面積の方が大きい態様である場合には、ピーク面積の大きい低分子量側のピークにおいて、分子量分布が極大値を示す分子量を、中分子量体 P_{MID} の分子量 M_{p_MID} とする。また、ピーク面積の小さい高分子量側のピークにおいて、分子量分布が極大値を示す分子量を、高分子量体 P_{HIGH} の分子量 M_{p_HIGH} とする。そして、ピーク面積の大きい低分子量側のピークにおいて、分

子量分布が極大値を示す分子量におけるピーク強度 S_{MID} に対し、半分の強度（すなわち、 $1/2 S_{MID}$ ）を示す分子量のうち、低分子量側の分子量を、低分子量体 P_{LOW} の分子量 M_{p_LOW} とする。

[0055] 一方、図3（A）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定される分子量分布において、極大値を2つ有する態様、すなわち、二峰性の分布を有する態様において、極大値を含む2つのピークのうち、低分子量側のピーク面積と比較して、高分子量側のピーク面積の方が大きい態様を示すものである。

[0056] 図3（B）に示すように、二峰性の分布を有し、かつ、高分子量側のピーク面積の方が大きい態様である場合には、ピーク面積の大きい高分子量側のピークにおいて、分子量分布が極大値を示す分子量を、中分子量体 P_{MID} の分子量 M_{p_MID} とする。また、ピーク面積の小さい低分子量側のピークにおいて、分子量分布が極大値を示す分子量を、低分子量体 P_{LOW} の分子量 M_{p_LOW} とする。そして、ピーク面積の大きい高分子量側のピークにおいて、分子量分布が極大値を示す分子量におけるピーク強度 S_{MID} に対し、半分の強度（すなわち、 $1/2 S_{MID}$ ）を示す分子量のうち、高分子量側の分子量を、高分子量体 P_{HIGH} の分子量 M_{p_HIGH} とする。

[0057] また、図4（A）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定される分子量分布において、極大値を3つ有する態様、すなわち、三峰性の分布を有する態様を示すものである。

[0058] 図4（B）に示すように、三峰性の分布を有する態様である場合には、3つ存在する、分子量分布が極大値を示す分子量を、低分子量側から、それぞれ、低分子量体 P_{LOW} の分子量 M_{p_LOW} 、中分子量体 P_{MID} の分子量 M_{p_MID} 、および、高分子量体 P_{HIGH} の分子量 M_{p_HIGH} とする。

[0059] また、図5（A）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定される分子量分布において、極大値を4つ有する態様、すなわち、四峰性の分布を有する態様を示すものである。

[0060] 図5（B）に示すように、四峰性の分布を有する態様である場合には、4

つ存在する極大値を示す4つのピークのうち、連続する3つのピークの組み合わせを選択し、連続する3つのピークのピーク面積の合計が最大となるものを選択する。図5（B）に示す態様においては、最も高分子量側に位置するピークを含む連続する3つのピークを選択する。そして、選択した連続する3つのピークについて、分子量分布が極大値を示す分子量を、低分子量側から、それぞれ、低分子量体 P_{LOW} の分子量 Mp_{LOW} 、中分子量体 P_{MID} の分子量 Mp_{MID} 、および、高分子量体 P_{HIGH} の分子量 Mp_{HIGH} とする。なお、図5（A）、図5（B）においては、極大値を4つ有する態様、すなわち、四峰性の分布を有する態様について説明したが、極大値を5つ以上有する態様、すなわち、五峰性以上の分布を有する態様についても、同様に、連続する3つのピークのピーク面積の合計が最大となるものを選択し、同様に、低分子量体 P_{LOW} の分子量 Mp_{LOW} 、中分子量体 P_{MID} の分子量 Mp_{MID} 、および、高分子量体 P_{HIGH} の分子量 Mp_{HIGH} を決定する。

[0061] 低分子量体 P_{LOW} の分子量 Mp_{LOW} は、好ましくは50,000～200,000の範囲であり、より好ましくは60,000～190,000の範囲、さらに好ましくは60,000～180,000の範囲、特に好ましくは70,000～160,000の範囲である。低分子量体 P_{LOW} の分子量 Mp_{LOW} を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物の省燃費性を優れたものとしながら、加工性をより高めることができる。

[0062] 中分子量体 P_{MID} の分子量 Mp_{MID} は、好ましくは210,000～600,000の範囲であり、より好ましくは300,000～500,000の範囲、さらに好ましくは330,000～450,000の範囲である。中分子量体 P_{MID} の分子量 Mp_{MID} を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物の省燃費性を優れたものとしながら、加工性をより高めることができる。

[0063] 高分子量体 P_{HIGH} の分子量 Mp_{HIGH} は、好ましくは610,000～1,400,000の範囲であり、より好ましくは700,000～1,300,000の範囲、さらに好ましくは740,000～1,200,000

の範囲である。高分子量体 P_{HIGH} の分子量 M_{p_HIGH} を上記範囲とすることにより、加工性を良好なものとしながら、耐摩耗性や機械的強度を高めることができる。

[0064] また、本発明の共役ジエン系重合体の全体の重量平均分子量 M_{w_TOTAL} は、好ましくは 300,000～900,000 の範囲であり、より好ましくは 350,000～800,000 の範囲、さらに好ましくは 400,000～700,000 の範囲、特に好ましくは 420,000～600,000 の範囲である。共役ジエン系重合体の全体の重量平均分子量 M_{w_TOTAL} を上記範囲とすることにより、得られるゴム架橋物の省燃費性を優れたものとしながら、加工性をより高めることができる。

[0065] 本発明の共役ジエン系重合体の全体の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で表わされる全体の分子量分布は、1.1～3.0 であることが好ましく、1.2～2.5 であることがより好ましく、1.2～2.2 であることが特に好ましい。

[0066] なお、上記した分子量は、いずれも、スチレン系カラムを使用した、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定によりポリスチレン換算の値として求めることができ、低分子量体 P_{LOW} の分子量 M_{p_LOW} 、中分子量体 P_{MID} の分子量 M_{p_MID} 、および、高分子量体 P_{HIGH} の分子量 M_{p_HIGH} については、具体的には、図1～図5を使用して説明した上記方法にしたがって、求めることができる。

[0067] また、本発明の共役ジエン系重合体の分子量の分布を、二峰性以上の分布を有するものとする方法としては、特に限定されないが、単量体を重合することにより、共役ジエン系重合体を合成する際に、重合の途中で、重合開始剤を追添加する方法や、重合により得られた重合体鎖についてカップリング反応を行う方法などが挙げられる。また、この際に、たとえば、重合開始剤を追添加するタイミングや追添加する量、カップリング反応を行うタイミング、用いるカップリング剤の種類などを選択することにより、低分子量体 P_{LOW} の分子量 M_{p_LOW} 、中分子量体 P_{MID} の分子量 M_{p_MID} 、および、高分

子量体 P_{HIGH} の分子量 $M_{p_{\text{HIGH}}}$ を制御することができる。

- [0068] 本発明の共役ジエン系重合体としては、加工性および省燃費性をより高めることができるという観点より、分子量の分布として、二峰性以上の分布を有するもの（2以上のピークを有するもの）とすることが好ましく、三峰性の分布を有するもの（3個のピークを有するもの）とすることがより好ましい。なお、本発明においては、最も近接する極小値に対して、3倍以上の強度を示すものを極大値とし、このような極大値を含むピークを、ピーク数としてカウントするものとする。すなわち、極大値を示すものであっても、最も近接する極小値に対して、3倍未満の強度しか示さないものは、ピークを形成する極大値としないものとする。
- [0069] そして、本発明の共役ジエン系重合体は、高分子量体 P_{HIGH} の収縮因子が0.4～0.8であり、高分子量体 P_{HIGH} のシリカに対する吸着率が75%以下であり、さらには、中分子量体 P_{MID} のシリカに対する吸着率が40～100%であるものである。
- [0070] ここで、高分子量体 P_{HIGH} の収縮因子とは、高分子量体 P_{HIGH} の分岐度を示す指標であり、共役ジエン系重合体について、テトラヒドロフランを溶媒として、粘度検出器および光散乱検出器および示差屈折（RI）検出器を備えたGPC装置（3D-GPC）を用いて、固有粘度 $[\eta]$ を測定し、測定した固有粘度と、標準固有粘度 $[\eta]_0$ との比を算出することができる。具体的には、共役ジエン系重合体について、3D-GPC測定を行い、測定結果より、高分子量体 P_{HIGH} の分子量 $M_{p_{\text{HIGH}}}$ における、固有粘度 $[\eta]$ を求め、求めた固有粘度 $[\eta]$ と、標準固有粘度 $[\eta]_0$ とから、収縮因子 $g' = [\eta] / [\eta]_0$ にしたがって求めることができる。なお、標準固有粘度 $[\eta]_0$ は、分岐構造を有しない共役ジエン系重合体の固有粘度（直鎖ポリマーの固有粘度）の計算値であり、収縮因子 g' の値が低くなるほど、分岐度が高くなる傾向にある。
- [0071] 図6に、分子量と、3D-GPCにより測定される固有粘度 $[\eta]$ 、標準固有粘度 $[\eta]_0$ 、および収縮因子 g' との関係を表すグラフの一例を示す。

また、図6においては、GPC測定による分子量の分布のチャートも併せて示した。高分子量体P_{HIGH}の収縮因子は、図6に示すように、高分子量体P_{HIGH}の分子量M_{p_{HIGH}}における、3D-GPCにより測定される固有粘度 $[\eta]$ と、標準固有粘度 $[\eta]_0$ とから、これらの比 (η/η_0) を算出することにより求められる。

[0072] 本発明の共役ジエン系重合体において、高分子量体P_{HIGH}の収縮因子は、0.4～0.8の範囲であり、好ましくは0.4～0.7、より好ましくは0.4～0.6である。高分子量体P_{HIGH}の収縮因子が低すぎると、機械的強度に劣るものとなってしまう、一方、高分子量体P_{HIGH}の収縮因子が高すぎると、加工性が低下してしまう。なお、高分子量体P_{HIGH}の収縮因子を上記範囲とする方法としては、特に限定されないが、たとえば、重合により得られた重合体鎖について、3官能以上のカップリング剤を用いたカップリング反応を行う方法などが挙げられる。

[0073] なお、本発明の共役ジエン系重合体における、中分子量体P_{MID}の収縮因子も、高分子量体P_{HIGH}の収縮因子と同様に、中分子量体P_{MID}の分子量M_{p_{HIGH}}における、3D-GPCにより測定される固有粘度 $[\eta]$ と、標準固有粘度 $[\eta]_0$ とから、これらの比 (η/η_0) を算出することにより求めることができる。中分子量体P_{MID}の収縮因子は、特に限定されないが、好ましくは0.8～1.2、より好ましくは0.8～1.0、さらに好ましくは0.8～0.9である。中分子量体P_{MID}の収縮因子を上記範囲とすることにより、加工性をより高めることができる。

[0074] また、本発明の共役ジエン系重合体は、高分子量体P_{HIGH}および中分子量体P_{MID}のシリカに対する吸着率が特定の範囲にあるものである。すなわち、本発明の共役ジエン系重合体は、高分子量体P_{HIGH}のシリカに対する吸着率が75%以下であり、中分子量体P_{MID}のシリカに対する吸着率が40～100%の範囲にあるものである。なお、本発明において、高分子量体P_{HIGH}および中分子量体P_{MID}のシリカに対する吸着率は、たとえば、共役ジエン系重合体について、スチレン系カラムを用いたGPC測定、およびシリカ

系カラムを用いたGPC測定を行い、これらの結果に基づいて、下記式（1）にしたがって、求めることができる。

シリカに対する吸着率（％）＝（1－（シリカ系カラムを用いたGPC測定による該材の面積 A_{Si} ／シリカ系カラムを用いたGPC測定による標準ポリスチレンの面積 B_{Si} ）×（スチレン系カラムを用いたGPC測定による標準ポリスチレンの面積 B_{sty} ／スチレン系カラムを用いたGPC測定による該材の面積 A_{sty} ））×100 （1）

ここで、図7は、スチレン系カラムおよびシリカ系カラムを用いたGPC測定結果を模式的に表したグラフである。図7に示すように、スチレン系カラムを用いたGPC測定においては、吸着等が発生しない一方で、シリカ系カラムを用いたGPC測定においては、重合体鎖の一部が、シリカに対し吸着することで、これらの結果に差分が生じることとなる。本発明においては、このような測定により得られる、高分子量体 P_{HIGH} のシリカに対する吸着率、および中分子量体 P_{MID} のシリカに対する吸着率を規定するものである。

[0075] なお、スチレン系カラムを用いたGPC測定は、分子量5000の標準ポリスチレンを使用し、カラムとして、Plus Poreシリーズ Poly Pore（7.5mm I.D.×300mm、アジレント・テクノロジーズ社製）2本を使用し、温度35℃としたカラムオープン（CTO-20A、島津製作所社製）、およびRI検出器（RID-10A、島津製作所社製）を使用し、移動相としてテトラヒドロフランと2-（エチルアミノ）エタノールの混合溶液を使用し、流量1.0mL／分にて測定することができる。カラムとしては、PL gel Mini MIXED-C（4.6mm I.D.×250mm、アジレント・テクノロジーズ社製）を3本つなげたもの、またはPL gel MIXED-C（7.5mm I.D.×300mm、アジレント・テクノロジーズ社製）を3本つなげたものを用いてもよい。また、シリカ系カラムを用いたGPC測定は、分子量5000の標準ポリスチレンを使用し、カラムとして、Zorbax PSM1000-S（6.2×

250 mm、アジレント・テクノロジーズ社製）1本と、ZorbaX PSM-300（6.2×250 mm、アジレント・テクノロジーズ社製）1本と、ZorbaX PSM60-S（6.2×250 mm、アジレント・テクノロジーズ社製）1本との合計3本のカラムを使用し、温度35℃としたカラムオープン（CTO-20A、島津製作所社製）、およびRI検出器（RID-10A、島津製作所社製）を使用し、移動相としてテトラヒドロフランを使用し、流量0.7 mL/分にて測定することができる。

[0076] そして、高分子量体 P_{HIGH} のシリカに対する吸着率、および、中分子量体 P_{MID} のシリカに対する吸着率は、具体的には、次のようにして求める。

[0077] すなわち、本発明の共役ジエン系重合体が、図1（A）に示すように、単峰性の分布を有する場合には、中分子量体 P_{MID} のシリカに対する吸着率は、図1（B）に示す Mp_{LOW} から、 Mp_{HIGH} の間の面積を、その測定の対象として求める。具体的には、中分子量体 P_{MID} のシリカに対する吸着率は、図1（B）に示す Mp_{LOW} から、 Mp_{HIGH} の間の面積 A_{Si} 、 A_{sty} （すなわち、シリカ系カラムを用いたGPC測定による、 Mp_{LOW} から、 Mp_{HIGH} の間の面積 A_{Si} 、および、スチレン系カラムを用いたGPC測定による、 Mp_{LOW} から、 Mp_{HIGH} の間の面積の両方の面積 A_{sty} ）をそれぞれ求め、求めた面積 A_{Si} 、 A_{sty} を用いて、上記式（1）により算出することができる。また、高分子量体 P_{HIGH} のシリカに対する吸着率は、図1（B）に示す Mp_{HIGH} から、 $Mp_{1\% \text{ HIGH}}$ （ $Mp_{1\% \text{ HIGH}}$ は、最大強度（図1（B）においては、 S_{MID} ）の1/100の強度を示す分子量であって、高分子側に位置する分子量）の間の面積を、その測定の対象として求める。具体的には、高分子量体 P_{HIGH} のシリカに対する吸着率は、図1（B）に示す Mp_{HIGH} から、 $Mp_{1\% \text{ HIGH}}$ の間の面積 A_{Si} 、 A_{sty} をそれぞれ求め、求めた面積 A_{Si} 、 A_{sty} を用いて、上記式（1）により算出することができる。

[0078] また、図2（A）に示すように、二峰性の分布を有し、かつ、低分子量側のピーク面積の方が大きい態様である場合には、中分子量体 P_{MID} のシリカに対する吸着率は、図2（B）に示す Mp_{LOW} から、 $Mp_{\text{谷}}$ （ $Mp_{\text{谷}}$ は、M

$p_{_MID}$ と、 $Mp_{_HIGH}$ との間における極小値を示す分子量)の間の面積 A_{Si} 、 A_{sty} をそれぞれ求め、求めた面積 A_{Si} 、 A_{sty} を用いて、上記式(1)により算出することができる。また、高分子量体 $P_{_HIGH}$ のシリカに対する吸着率は、図2(B)に示す $Mp_{_谷}$ から、 $Mp_{_1\%_HIGH}$ ($Mp_{_1\%_HIGH}$ は、最大強度(図2(B)においては、 S_{MID})の $1/100$ の強度を示す分子量であって、高分子側に位置する分子量)の間の面積 A_{Si} 、 A_{sty} をそれぞれ求め、求めた面積 A_{Si} 、 A_{sty} を用いて、上記式(1)により算出することができる。

[0079] また、図3(A)に示すように、二峰性の分布を有し、かつ、高分子量側のピーク面積の方が大きい態様である場合には、中分子量体 $P_{_MID}$ のシリカに対する吸着率は、図3(B)に示す $Mp_{_谷}$ ($Mp_{_谷}$ は、 $Mp_{_LOW}$ と、 $Mp_{_MID}$ との間における極小値を示す分子量)から、 $Mp_{_HIGH}$ の間の面積 A_{Si} 、 A_{sty} をそれぞれ求め、求めた面積 A_{Si} 、 A_{sty} を用いて、上記式(1)により算出することができる。また、高分子量体 $P_{_HIGH}$ のシリカに対する吸着率は、図3(B)に示す $Mp_{_HIGH}$ から、 $Mp_{_1\%_HIGH}$ ($Mp_{_1\%_HIGH}$ は、最大強度(図3(B)においては、 S_{MID})の $1/100$ の強度を示す分子量であって、高分子側に位置する分子量)の間の面積 A_{Si} 、 A_{sty} をそれぞれ求め、求めた面積 A_{Si} 、 A_{sty} を用いて、上記式(1)により算出することができる。

[0080] また、図4(A)に示すように、三峰性の分布を有する場合には、中分子量体 $P_{_MID}$ のシリカに対する吸着率は、図4(B)に示す $Mp_{_谷_1}$ ($Mp_{_谷_1}$ は、 $Mp_{_LOW}$ と、 $Mp_{_MID}$ との間における極小値を示す分子量)から、 $Mp_{_谷_2}$ ($Mp_{_谷_2}$ は、 $Mp_{_MID}$ と、 $Mp_{_HIGH}$ との間における極小値を示す分子量)の間の面積 A_{Si} 、 A_{sty} をそれぞれ求め、求めた面積 A_{Si} 、 A_{sty} を用いて、上記式(1)により算出することができる。また、高分子量体 $P_{_HIGH}$ のシリカに対する吸着率は、図4(B)に示す $Mp_{_谷_2}$ から、 $Mp_{_1\%_HIGH}$ ($Mp_{_1\%_HIGH}$ は、最大強度(図4(B)においては、 S_{MID})の $1/100$ の強度を示す分子量であって、高分子側に位置する分子量)の間の面

積 A_{Si} 、 A_{sty} をそれぞれ求め、求めた面積 A_{Si} 、 A_{sty} を用いて、上記式（1）により算出することができる。

[0081] また、図5（A）に示すように、四峰性の分布を有する場合には、中分子量体 P_{MID} のシリカに対する吸着率は、図5（B）に示す $Mp_{谷2}$ （ $Mp_{谷2}$ は、 Mp_{LOW} と、 Mp_{MID} との間における極小値を示す分子量）から、 $Mp_{谷3}$ （ $Mp_{谷3}$ は、 Mp_{MID} と、 Mp_{HIGH} との間における極小値を示す分子量）の間の面積 A_{Si} 、 A_{sty} をそれぞれ求め、求めた面積 A_{Si} 、 A_{sty} を用いて、上記式（1）により算出することができる。また、高分子量体 P_{HIGH} のシリカに対する吸着率は、図5（B）に示す $Mp_{谷3}$ から、 $Mp_{1\%HIGH}$ （ $Mp_{1\%HIGH}$ は、最大強度（図5（B）においては、 S_{MID} ）の1／100の強度を示す分子量であって、高分子側に位置する分子量）の間の面積 A_{Si} 、 A_{sty} をそれぞれ求め、求めた面積 A_{Si} 、 A_{sty} を用いて、上記式（1）により算出することができる。なお、極大値を5つ以上有する態様、すなわち、五峰性以上の分布を有する態様についても、同様に、四峰性の分布を有する場合と同様にして、中分子量体 P_{MID} のシリカに対する吸着率、および高分子量体 P_{HIGH} のシリカに対する吸着率を求めることができる。ここでいずれの態様においても、面積の算出に用いる分子量範囲はスチレン系カラムを用いて測定し、シリカ系カラムで測定されたGPCチャートにおいてもスチレン系カラムで決定した分子量を示す範囲を用いて、面積を算出する。なお、面積の算出は、上記各分子量を示す溶出時間を確認し、溶出時間に対して積分することにより面積を算出することで行うことができる。

[0082] 高分子量体 P_{HIGH} のシリカに対する吸着率は、75％以下であり、好ましくは10～70％であり、より好ましくは10～60％である。高分子量体 P_{HIGH} のシリカに対する吸着率が高すぎると、加工性が低下してしまう。高分子量体 P_{HIGH} のシリカに対する吸着率を上記範囲とする方法としては、特に限定されないが、高分子量体 P_{HIGH} に含まれる、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位の量や種類を調整する方法などが挙げられる。

- [0083] また、中分子量体 P_{MID} のシリカに対する吸着率は、40～100%であり、好ましくは50～100%、より好ましくは50～80%である。中分子量体 P_{MID} のシリカに対する吸着率が低すぎると、省燃費性の向上効果が得られなくなる。中分子量体 P_{MID} のシリカに対する吸着率を上記範囲とする方法としては、特に限定されないが、中分子量体 P_{MID} に含まれる、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位の量や種類を調整する方法などが挙げられる。
- [0084] また、本発明の共役ジエン系重合体において、低分子量体 P_{LOW} 、中分子量体 P_{MID} 、および、高分子量体 P_{HIGH} の含有割合は、特に限定されないが、低分子量体 P_{LOW} の含有割合が好ましくは5～20重量%、より好ましくは8～17重量%であり、中分子量体 P_{MID} の含有割合が好ましくは30～70重量%、より好ましくは50～60重量%であり、高分子量体 P_{HIGH} の含有割合が好ましくは20～60重量%、より好ましくは25～40重量%である。なお、低分子量体 P_{LOW} 、中分子量体 P_{MID} 、および、高分子量体 P_{HIGH} の含有割合は、以下の通り求めればよい。
- [0085] すなわち、本発明の共役ジエン系重合体が、図1 (A) に示すように、単峰性の分布を有する場合には、低分子量体 P_{LOW} の含有割合は、 $Mp_{1\%_{LOW}}$ ($Mp_{1\%_{LOW}}$ は、最大強度 (図1 (B) においては、 S_{MID}) の1/100の強度を示す分子量であって、低分子側に位置する分子量) から、図1 (B) に示す Mp_{LOW} までの間の面積を低分子量体 P_{LOW} の面積とすることにより求める。また、中分子量体 P_{MID} の含有割合は、図1 (B) に示す Mp_{LOW} から、 Mp_{HIGH} の間の面積を中分子量体 P_{MID} の面積とすることにより求める。さらに、高分子量体 P_{HIGH} の含有割合は、図1 (B) に示す Mp_{HIGH} から、 $Mp_{1\%_{HIGH}}$ の間の面積を高分子量体 P_{HIGH} の面積とすることにより求める。
- [0086] 図2 (A) に示すように、二峰性の分布を有し、かつ、低分子量側のピーク面積の方が大きい態様である場合には、低分子量体 P_{LOW} の含有割合は、 $Mp_{1\%_{LOW}}$ ($Mp_{1\%_{LOW}}$ は、最大強度 (図2 (B) においては、 S_{MID})

の1/100の強度を示す分子量であって、低分子側に位置する分子量)から、図2(B)に示す M_{p_LOW} までの間の面積を低分子量体 P_{LOW} の面積とすることにより求める。また、中分子量体 P_{MID} の含有割合は、図2(B)に示す M_{p_LOW} から、 $M_{p_谷}$ の間の面積を中分子量体 P_{MID} の面積とすることにより求める。さらに、高分子量体 P_{HIGH} の含有割合は、図2(B)に示す $M_{p_谷}$ から、 $M_{p_1\%_HIGH}$ の間の面積を高分子量体 P_{HIGH} の面積とすることにより求める。

[0087] 図3(A)に示すように、二峰性の分布を有し、かつ、高分子量側のピーク面積の方が大きい態様である場合には、低分子量体 P_{LOW} の含有割合は、 $M_{p_1\%_LOW}$ ($M_{p_1\%_LOW}$ は、最大強度(図3(B)においては、 S_{MID})の1/100の強度を示す分子量であって、低分子側に位置する分子量)から、図3(B)に示す $M_{p_谷}$ までの間の面積を低分子量体 P_{LOW} の面積とすることにより求める。また、中分子量体 P_{MID} の含有割合は、図3(B)に示す $M_{p_谷}$ から、 M_{p_HIGH} の間の面積を中分子量体 P_{MID} の面積とすることにより求める。さらに、高分子量体 P_{HIGH} の含有割合は、図3(B)に示す M_{p_HIGH} から、 $M_{p_1\%_HIGH}$ の間の面積を高分子量体 P_{HIGH} の面積とすることにより求める。

[0088] 図4(A)に示すように、三峰性の分布を有する場合には、低分子量体 P_{LOW} の含有割合は、 $M_{p_1\%_LOW}$ ($M_{p_1\%_LOW}$ は、最大強度(図4(B)においては、 S_{MID})の1/100の強度を示す分子量であって、低分子側に位置する分子量)から、図4(B)に示す $M_{p_谷_1}$ までの間の面積を低分子量体 P_{LOW} の面積とすることにより求める。また、中分子量体 P_{MID} の含有割合は、図4(B)に示す $M_{p_谷_1}$ から、 $M_{p_谷_2}$ の間の面積を中分子量体 P_{MID} の面積とすることにより求める。さらに、高分子量体 P_{HIGH} の含有割合は、図4(B)に示す $M_{p_谷_2}$ から、 $M_{p_1\%_HIGH}$ の間の面積を高分子量体 P_{HIGH} の面積とすることにより求める。

[0089] 図5(A)に示すように、四峰性の分布を有する場合には、低分子量体 P_{LOW} の含有割合は、 $M_{p_1\%_LOW}$ ($M_{p_1\%_LOW}$ は、最大強度(図5(B)に

おいては、 S_{MID}) の $1/100$ の強度を示す分子量であって、低分子側に位置する分子量) から、図5 (B) に示す $Mp_{谷2}$ までの間の面積を低分子量体 P_{LOW} の面積とすることにより求める。また、中分子量体 P_{MID} の含有割合は、図5 (B) に示す $Mp_{谷2}$ から、 $Mp_{谷3}$ の間の面積を中分子量体 P_{MID} の面積とすることにより求める。さらに、高分子量体 P_{HIGH} の含有割合は、図5 (B) に示す $Mp_{谷3}$ から、 $Mp_{1\%HIGH}$ の間の面積を高分子量体 P_{HIGH} の面積とすることにより求める。なお、この場合においても、面積の算出は、上記各分子量を示す溶出時間を確認し、溶出時間に対して積分することにより面積を算出することで行うことができる。

[0090] 本発明の共役ジエン系重合体の全体における、共役ジエン単量体単位中 (たとえば、イソプレン単量体単位および1, 3-ブタジエン単量単位) のビニル結合含有量は、好ましくは1~90重量%、より好ましくは3~85重量%、特に好ましくは5~80重量%である。共役ジエン系重合体の全体における共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量を上記範囲内とすることにより、省燃費性により優れたものとすることができる。

[0091] また、本発明の共役ジエン系重合体のムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100℃) は、好ましくは20~100、より好ましくは30~90、特に好ましくは35~80である。なお、共役ジエン系重合体を油展ゴムとする場合は、その油展ゴムのムーニー粘度を上記の範囲とすることが好ましい。

[0092] 本発明の共役ジエン系重合体のガラス転移温度 (T_g) は、特に限定されないが、好ましくは20~-110℃であり、より好ましくは10℃~-70℃である。本発明で用いる共役ジエン系ゴムのガラス転移温度は、たとえば、共役ジエン系重合体中の芳香族ビニル単量体単位の含有量、および共役ジエン単量体単位におけるビニル結合含有量を調節することによって、適宜調節することができる。

[0093] <共役ジエン系重合体の製造方法>

本発明の共役ジエン系重合体の製造方法は、

不活性溶媒中で、重合開始剤の存在下、共役ジエン化合物を含む単量体を

重合させて、活性末端を有する重合体鎖を含有する溶液を得る第1工程と、

前記第1工程で得られた活性末端を有する重合体鎖の一部について、カップリング反応を行うことで、カップリング重合体鎖を形成させ、活性末端を有する重合体鎖と、カップリング重合体鎖とを含有する溶液を得る第2工程と、

前記第2工程において、前記カップリング反応を行った後、活性末端を有する重合体鎖に、共役ジエン化合物を含む単量体をさらに重合させる第3工程と、を備え、

前記第1工程および前記第3工程の少なくとも一方の工程において、重合に用いる前記単量体として、共役ジエン化合物に加え、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物を含有する単量体を用いるものである。

[0094] 第1工程は、不活性溶媒中で、重合開始剤の存在下、共役ジエン化合物を含む単量体を重合させることで、活性末端を有する重合体鎖を含有する溶液を得る工程である。

[0095] 重合に用いる不活性溶媒としては、溶液重合において通常使用されるものであり、重合反応を阻害しないものであれば特に限定されない。不活性溶媒の具体例としては、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、*n*-ヘプタンなどの鎖状または分岐状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物などが挙げられる。これらの不活性溶媒は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。不活性溶媒の使用量は、特に限定されないが、単量体濃度が、たとえば1～50重量%となる量であり、好ましくは5～40重量%となる量である。

[0096] 重合に用いる重合開始剤としては、共役ジエン化合物を含む単量体を重合させて、活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖を与えることができるものであれば、特に限定されない。その具体例としては、有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ土類金属化合物、およびランタン系列金属化合物などを主触媒とする重合開始剤を挙げることができる。有機アルカリ金属化合物としては、たとえば、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*tert*-オクチルリチウム、*n*-デシルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、ヘキシルリチウム、シクロペンチルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムとの反応生成物、スチルベンリチウムなどの有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1, 4-ジリチオブタン、1, 4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリリチオベンゼン、1, 3, 5-トリス（リチオメチル）ベンゼン、*sec*-ブチルリチウムとジイソプロペニルベンゼンとの反応物、*n*-ブチルリチウムと1, 3-ブタジエンとジビニルベンゼンとの反応物、*n*-ブチルリチウムとポリアセチレン化合物との反応物などの有機多価リチウム化合物；ナトリウムナフタレンなどの有機ナトリウム化合物；カリウムナフタレンなどの有機カリウム化合物；有機ルビジウム化合物；有機セシウム化合物などが挙げられる。その他にも、リチウム、ナトリウム及びカリウム等のアルコキサイド、スルフォネート、カーボネート、アミド等が挙げられる。また、他の有機金属化合物と併用してもよい。さらに、米国特許第5, 708, 092号明細書、英国特許第2, 241, 239号明細書、米国特許第5, 527, 753号明細書等に記載されている公知の有機アルカリ金属化合物も使用することができる。

[0097] 重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、単量体1000g当り、通常1～50ミリモル、好ましくは1.2～20ミリモル、より好ましくは2～15ミリモルの範囲である。

[0098] 重合温度は、通常 $-80\sim+150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $30\sim90^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合様式としては、回分式、連続式などのいずれの様式をも採用できるが、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合させる場合は、共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位との結合のランダム性を制御しやすい点で、回分式が好ましい。また、各単量体の結合様式は、たとえば、ブロック状、テーパー状、およびランダム状などの種々の結合様式とすることができる。これらの中でも、ランダム状が好ましい。ランダム状にすることにより、得られるゴム架橋物の低発熱性をより向上させることができる。

[0099] また、共役ジエン化合物を含む単量体を重合するにあたり、得られる共役ジエン系重合体鎖における共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量を調節するために、不活性有機溶媒に極性化合物を添加してもよい。極性化合物としては、たとえば、エーテル化合物、第三級アミン、ホスフィン化合物、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ金属フェノキシド等を用いることができる。エーテル化合物としては、たとえば、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン等の環状のエーテル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等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等の脂肪族ジエーテル；ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等の脂肪族トリエーテル；ジフェニルエーテル、アニソール、1,2-ジメトキシベンゼン、3,4-ジメトキシトルエン等の芳香族エーテル；等が挙げられる。第三級アミンとしては、たとえば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、1,1,2,2-テトラメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリン等が挙げられる。ホスフィン化合物として、たとえば、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等が挙げられる。アルカリ金属アルコキシドとしては、たとえば、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド、ナトリウ

ム-*t e r t*-ペントキシド、カリウム-*t e r t*-ペントキシド等が挙げられる。アルカリ金属フェノキシドとしては、たとえば、ナトリウムフェノキシド、カリウムフェノキシド等が挙げられる。これらの極性化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。極性化合物の使用量は、目的とするビニル結合含有量に応じて決定すればよく、重合開始剤1モルに対して、好ましくは0.001~100モル、より好ましくは0.01~10モルである。極性化合物の使用量がこの範囲にあると、共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量の調節が容易であり、かつ重合開始剤の失活による不具合も発生し難い。

[0100] また、第1工程においては、重合に用いる単量体として、少なくとも共役ジエン化合物を含有するものを用いればよいが、共役ジエン系重合体を、共役ジエン単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位とを有するものとするという観点より、芳香族ビニル化合物を含有するものとするのが好ましい。さらに、重合に用いる単量体として、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物を含有するものとしてもよいが、共役ジエン系重合体の加工性をより高めるという観点より、第1工程においては、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物を使用せず、後述する第3工程において、使用することが好ましい。

[0101] 第2工程は、第1工程で得られた活性末端を有する重合体鎖の一部について、カップリング反応を行うことで、カップリング重合体鎖を形成させ、活性末端を有する重合体鎖と、カップリング重合体鎖とを含有する溶液を得る工程である。

[0102] カップリング剤としては、特に限定されないが、四塩化珪素、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、ビス（トリクロロシリル）メタン、1，2－ビス（トリクロロシリル）エタン、1，3－ビス（トリクロロシリル）プロパン、1，4－ビス（トリクロロシリル）ブタン、1，5－ビス（トリクロロシリル）ペンタン、1，6－ビス（トリクロロシリル）ヘキサンなどが挙げられる。これらの中でも、得られる共役ジエン系重合体に含まれる高分子量体 P_{HIGH} の収縮因子を特定の範囲とすることができ、また、高分子量化による加工性の低下を良好に抑制しながら、機械的特性を適切に高めることができるという観点より、3官能以上のカップリング剤を用いることが好ましく、4官能以上のカップリング剤を用いることがさらに好ましい。

[0103] カップリング剤の使用量としては、特に限定されないが、第1工程で得られた活性末端を有する重合体鎖の一部のみについてカップリング反応を行うという観点より、第1工程で使用した重合開始剤1モルに対して、カップリング剤の官能基換算で、1モル未満とすることが好ましく、好ましくは0.03～0.4モル、より好ましくは0.05～0.3モルである。カップリング剤の使用量を上記範囲とすることにより、省燃費性をより高めることができる。カップリング剤の添加により、活性末端を有する重合体鎖は、活性末端においてカップリング反応し、これにより、カップリング反応した重合体鎖は、活性末端が消失することとなり、活性末端を有しないものとなる。

[0104] 第3工程は、第2工程において、前記カップリング反応を行った後、活性末端を有する重合体鎖に、共役ジエン化合物を含む単量体をさらに重合させる工程である。

[0105] 第3工程において、重合に用いる単量体としては、少なくとも共役ジエン化合物を含有するものを用いればよいが、共役ジエン系重合体を、共役ジエン単量体単位と、芳香族ビニル単量体単位とを有するものとするという観点より、芳香族ビニル化合物を含有するものとするのが好ましい。さらに、第3工程においては、重合に用いる単量体として、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物を含有するものとするのが好ましい。

。第3工程において、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物を使用することにより、第2工程において、カップリング反応させた重合体鎖以外の重合体鎖に、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を優先的に導入することができる。そして、これにより、カップリング反応させた重合体鎖以外の重合体鎖の、シリカに対する吸着率を効果的に高めることができ、その結果として、加工性を良好なものとしながら、省燃費性をより高めることができる。

[0106] また、第3工程における重合は、不活性溶媒中に行えばよく、不活性溶媒としては、特に限定されず、上述した第1工程で例示した不活性溶媒と同様のものを用いることができる。重合温度や重合様式も特に限定されず、上述した第1工程と同様とすればよい。また、各単量体の結合様式は、たとえば、ブロック状、テーパー状、およびランダム状などの種々の結合様式とすることができる。これらの中でも、ランダム状が好ましい。ランダム状にすることにより、得られるゴム架橋物の低発熱性をより向上させることができる。

[0107] さらに、本発明の製造方法においては、第1工程における重合の途中、または、第3工程における重合の開始時、および、第3工程における重合の途中のいずれかのタイミングで、重合開始剤の追添加を行うことが好ましい。重合開始剤の追添加を行うタイミングや、重合開始剤の追添加を行う回数は、特に限定されず、得ようとする共役ジエン系重合体の分子量の分布に応じて決定すればよい。本発明の製造方法においては、第1工程における重合の途中、または、第3工程における重合の開始時、および、第3工程における重合の途中のいずれかのタイミングで、重合開始剤の追添加を行うことが好ましいが、第3工程における重合の開始時、および、第3工程における重合の途中のタイミングで、重合開始剤の追添加を行うことが好ましい。追添加する重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、重合開始時に使用した重合開始剤1モルに対して、好ましくは0.1～0.7モル、より好ましくは0.2～0.6モルである。

- [0108] なお、上記した第1工程、第2工程、および第3工程は、連続の工程で行うことが好ましく、たとえば、第1工程における重合反応を継続しながら、第2工程におけるカップリング剤の添加によるカップリング反応を行い、これに続いて、第3工程における重合反応を行うような態様とすることが好ましい。
- [0109] そして、第3工程における重合反応を終了した後、メタノール、エタノールおよびイソプロパノールなどのアルコールまたは水などの重合停止剤などを重合系内に添加することで、活性末端を、不活性化することで、共役ジエン系重合体の溶液を得ることができる。
- [0110] 以上のようにして得られる共役ジエン系重合体の溶液には、所望により、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤などの老化防止剤、クラム化剤、およびスケール防止剤などを反応溶液に添加し、その後、直接乾燥またはスチームストリッピングなどにより反応溶液から重合溶媒を分離して、固形状の共役ジエン系ゴムを回収する。さらに、所望により、伸展油を配合して、共役ジエン系重合体を油展ゴムとしてもよい。伸展油としては、たとえば、パラフィン系、芳香族系およびナフテン系の石油系軟化剤、植物油系軟化剤、ならびに脂肪酸などが挙げられる。石油系軟化剤を用いる場合には、IP346の方法（英国のTHE INSTITUTE of PETROLEUMの検査方法）により抽出される多環芳香族の含有量が3%未満であることが好ましい。伸展油を使用する場合、その使用量は、共役ジエン系重合体100重量部に対して、通常5～100重量部である。
- [0111] また、本発明の共役ジエン系重合体の溶液に添加するフェノール系安定剤としては、たとえば、アクリル酸1'-ヒドロキシ[2, 2'-エチリデンビス[4, 6-ビス(1, 1-ジメチルプロピル)ベンゼン]]-1-イル、アクリル酸2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート

〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオナート、4,6-ビス(オクタチオメチル)-o-クレゾールなどが挙げられる。イオウ系安定剤としては、たとえば、ジドデシル-3,3'-チオジプロピオナート、ビス[3-(ドデシルチオ)プロピオン酸]2,2-ビス[[3-(ドデシルチオ)-1-オキソプロピルオキシ]メチル]-1,3-プロパンジイル、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオナートなどが挙げられる。リン系安定剤としては、たとえば、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトなどが挙げられる。

[0112] 安定剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、たとえば、フェノール系安定剤と、他の安定剤とを組み合わせ用いることができる。2種の安定剤の組合せとしては、たとえば、アクリル酸2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニルとビス[3-(ドデシルチオ)プロピオン酸]2,2-ビス[[3-(ドデシルチオ)-1-オキソプロピルオキシ]メチル]-1,3-プロパンジイルとの組み合わせ、アクリル酸1'-ヒドロキシ[2,2'-エチリデンビス[4,6-ビス(1,1-ジメチルプロピル)ベンゼン]]-1-イルとビス[3-(ドデシルチオ)プロピオン酸]2,2-ビス[[3-(ドデシルチオ)-1-オキソプロピルオキシ]メチル]-1,3-プロパンジイルとの組み合わせ、4,6-ビス(オクタチオメチル)-o-クレゾールと2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールとの組み合わせ、4,6-ビス(オクタチオメチル)-o-クレゾールとアクリル酸2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニルとの組み合わせ、4,6-ビス(オクタチオメチル)-o-クレゾールとアクリル酸1'-ヒドロキシ[2,2'-エチリデンビス[4,6-ビス(1,1-ジメチルプロピル)ベンゼン]]-1-イルとの組み合わせ、4,6-ビス(オクタチオメチル)-o-クレゾールとビス[3-(ドデシルチオ)プロピオン酸]

] 2, 2-ビス [[3-(ドデシルチオ)-1-オキソプロピルオキシ] メチル] -1, 3-プロパンジイルとの組み合わせ、4, 6-ビス (オクタチオメチル) -o-クレゾールとジドデシル-3, 3'-チオジプロピオナートとの組み合わせなどが挙げられる。

[0113] 3種の安定剤の組合せとしては、たとえば、4, 6-ビス (オクタチオメチル) -o-クレゾールとアクリル酸1'-ヒドロキシ [2, 2'-エチリデンビス [4, 6-ビス (1, 1-ジメチルプロピル) ベンゼン]] -1-イルとジドデシル-3, 3'-チオジプロピオナートとの組み合わせ、4, 6-ビス (オクタチオメチル) -o-クレゾールとアクリル酸2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル) フェニルとビス [3-(ドデシルチオ) プロピオン酸] 2, 2-ビス [[3-(ドデシルチオ)-1-オキソプロピルオキシ] メチル] -1, 3-プロパンジイルとの組み合わせ、4, 6-ビス (オクタチオメチル) -o-クレゾールと2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールとビス [3-(ドデシルチオ) プロピオン酸] 2, 2-ビス [[3-(ドデシルチオ)-1-オキソプロピルオキシ] メチル] -1, 3-プロパンジイルとの組み合わせ、4, 6-ビス (オクタチオメチル) -o-クレゾールとアクリル酸1'-ヒドロキシ [2, 2'-エチリデンビス [4, 6-ビス (1, 1-ジメチルプロピル) ベンゼン]] -1-イルとビス [3-(ドデシルチオ) プロピオン酸] 2, 2-ビス [[3-(ドデシルチオ)-1-オキソプロピルオキシ] メチル] -1, 3-プロパンジイルとの組み合わせなどが挙げられる。

[0114] また、本発明の共役ジエン系重合体は、シリカなどの充填剤に対する親和性をより高めるという観点より、重合体鎖末端が、ヘテロ原子含有官能基で変性されたものであってもよい。ヘテロ原子含有官能基としては、ヘテロ原子を含有する基であればよく特に限定されないが、ヘテロ原子として、窒素原子、酸素原子、およびケイ素原子から選択される少なくとも1種を含有する基が好ましく、シリカに対する親和性の観点より、ケイ素原子を含有する

基が特に好ましい。

- [0115] ヘテロ原子含有官能基は、たとえば、上記第3工程を経た活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖の活性末端に、ヘテロ原子含有化合物を反応させることで、共役ジエン系ゴムの重合体鎖末端に導入することができる。ヘテロ原子含有化合物としては、たとえば、ケイ素原子を有する化合物が挙げられ、アルコキシシラン化合物、またはビニルシラン化合物が好ましく、アミノ基を有するアルコキシシラン化合物、またはアミノ基を有するビニルシラン化合物がより好ましい。
- [0116] アミノ基を有するアルコキシシラン化合物としては、たとえば、[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]トリメトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[3-(エチルメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(エチルメチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]エチルジメトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]エチルジメトキシシラン、[(3-メチル-3-エチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、[(3-メチル-3-エチルアミノ)プロピル]エチルジメトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メチルジエトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]メチルジエトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]エチルジエトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]エチルジエトキシシラン、[3-(エチルメチルアミノ)プロピル]メチルジエトキシシラン、[3-(エチルメチルアミノ)プロピル]エチルジエトキシシラン、[3-(ベンジルメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(ベンジルメチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、{3-[ジ(メトキシメチル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、{3-[ジ(メトキシエチル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、

シラン、{3-[ジ(メトキシメチル)アミノ]プロピル}トリエトキシシラン、{3-[ジ(メトキシエチル)アミノ]プロピル}トリエトキシシラン、{3-[ジ(エトキシエチル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、{3-[ジ(エトキシメチル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、{3-[ジ(エトキシエチル)アミノ]プロピル}トリエトキシシラン、{3-[ジ(エトキシメチル)アミノ]プロピル}トリエトキシシラン、{3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、{3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]プロピル}トリエトキシシラン、{3-[N,N-ビス(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]プロピル}トリメトキシシラン、{3-[N,N-ビス(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]プロピル}トリエトキシシラン、{3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]プロピル}メチルジメトキシシラン、{3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]プロピル}メチルジエトキシシラン、{3-[N,N-ビス(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]プロピル}メチルジメトキシシラン、{3-[N,N-ビス(t-ブチルジメチルシリル)アミノ]プロピル}メチルジエトキシシラン、[3-(エチルメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(エチルメチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[3-(エチルメチルアミノ)プロピル]メチルジメトキシシラン、[3-(エチルメチルアミノ)プロピル]エチルジメトキシシラン、[3-(エチルメチルアミノ)プロピル]メチルジエトキシシランなどが挙げられる。

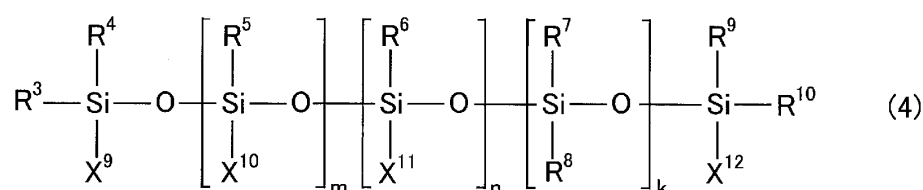
これらの中でも、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(ジメチルアミノ)プロピル]トリエトキシシラン、[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリエトキシシランが好ましく用いられる。

[0117] アミノ基を有するビニルシラン化合物としては、たとえば、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（*n*-プロピルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジ（*n*-ブチル）アミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジメチルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）エチルビニルシラン、ビス（ジプロピルアミノ）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などが挙げられる。

[0118] また、ケイ素原子を有する化合物としては、シロキサン化合物も好適に用いることができる。シロキサン化合物としては、シロキサン構造（—Si—O—）を主鎖として有するものであればよく、特に限定されないが、側鎖に有機基を有するオルガノシロキサンが好ましく、下記一般式（4）で表されるポリオルガノシロキサンがより好ましい。

[化4]



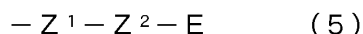
上記一般式（4）中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^{10}$ は、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数6～12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^9 および X^{12} は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～5のアルコキシ基、および、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基からなる群より選ばれるいずれかの基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^{10} は、炭素数1～5のアルコキシ基、またはエポキシ基を含有する炭素数4～12の基であり、 X^{10} が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^{11} は、2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、 X^{11} が複数あるときは、それらは互いに同一であっても相違していてもよい。 m は1～200の整数、 n は0～200の整数、 k は0～200の整数であり、 $m+n+k$ は1以上である。

[0119] 上記一般式（4）で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、上記一般

式(4)中の $R^3 \sim R^{10}$ 、 X^9 および X^{12} を構成し得る炭素数1～6のアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基およびシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数6～12のアリール基としては、たとえば、フェニル基およびメチルフェニル基などが挙げられる。これらの中でも、ポリオルガノシロキサン自体の製造の容易性の観点から、メチル基およびエチル基が好ましい。

[0120] また、上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^9 、 X^{10} および X^{12} を構成し得る炭素数1～5のアルコキシ基としては、たとえば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基およびブトキシ基などが挙げられる。これらの中でも、ポリオルガノシロキサン自体の製造の容易性の観点から、メトキシ基およびエトキシ基が好ましい。

[0121] さらに、上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^9 、 X^{10} および X^{12} を構成し得るエポキシ基を含有する炭素数4～12の基としては、たとえば、下記一般式(5)で表される基が挙げられる。



上記一般式(5)中、 Z^1 は、炭素数1～10のアルキレン基、またはアルキルアリーレン基であり、 Z^2 はメチレン基、硫黄原子、または酸素原子であり、 E はエポキシ基を有する炭素数2～10の炭化水素基である。

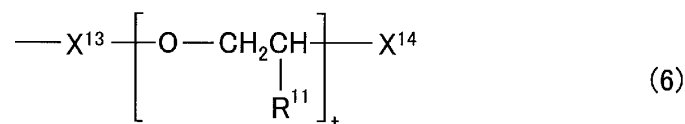
[0122] 上記一般式(5)で表される基としては、 Z^2 が酸素原子であるものが好ましく、 Z^2 が酸素原子であり、かつ、 E がグリシジル基であるものがより好ましく、 Z^1 が炭素数1～3のアルキレン基であり、 Z^2 が酸素原子であり、かつ、 E がグリシジル基であるものが特に好ましい。

[0123] また、上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^9 および X^{12} としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基、または、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。また、 X^{10} としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基が好ましい。さらに、 X^9 および X^{12} が炭素数1～6のアルキル基であり、 X^{10} がエポキシ基

を含有する炭素数4～12の基であることがより好ましい。

- [0124] また、上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^{11} 、すなわち2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基としては、下記一般式(6)で表される基が好ましい。

[化5]



上記一般式(6)中、 t は2～20の整数であり、 X^{13} は炭素数2～10のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、 R^{11} は水素原子またはメチル基であり、 X^{14} は炭素数1～10のアルコキシ基またはアリールオキシ基である。これらの中でも、 t が2～8の整数であり、 X^{13} が炭素数3のアルキレン基であり、 R^{11} が水素原子であり、かつ、 X^{14} がメトキシ基であるものが好ましい。

- [0125] 上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 m は1～200の整数、好ましくは20～150の整数、より好ましくは30～120の整数である。 m が1～200であると、上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサン自体の製造がより容易になると共に、その粘度が高くなりすぎず、取り扱いもより容易となる。

- [0126] また、上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 n は0～200の整数、好ましくは0～150の整数、より好ましくは0～120の整数である。 k は0～200の整数、好ましくは0～150の整数、より好ましくは0～130の整数である。 m 、 n および k の合計数は1以上であり、3～400であることが好ましく、20～300であることがより好ましく、30～250であることが特に好ましい。 m 、 n および k の合計数が1以上であると、上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンと活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖との反応が進行し易く、更に、 m 、 n および k の合計数が400以下であると、上記一般式(4)で表される

ポリオルガノシロキサン自体の製造が容易になると共に、その粘度が高くなりすぎず、取り扱いも容易となる。

[0127] 活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖と、ヘテロ原子含有化合物とを反応させる方法は、特に限定されないが、これらを、それぞれが溶解可能な溶媒中で、混合する方法などが挙げられる。この際に用いる溶媒としては、上記第1工程において用いることができる不活性溶媒として例示したものなどを用いることができる。また、この際においては、第3工程を経て得られた重合溶液に、ヘテロ原子含有化合物を添加する方法が簡便であり好ましい。また、この際においては、ヘテロ原子含有化合物は、不活性溶媒に溶解して重合系内に添加してもよい。反応温度は、特に限定されないが、通常0～120℃であり、反応時間も特に限定されないが、通常1分～1時間である。

[0128] 活性末端を有する共役ジエン系重合体鎖と、ヘテロ原子含有化合物とを反応させる際における、ヘテロ原子含有化合物の使用量は、重合に使用した重合開始剤の総量1モルに対して、好ましくは0.1～100モル、より好ましくは0.3～50モルである。ヘテロ原子含有化合物の使用量が上記範囲内にあると、省燃費性をより高めることができる。

[0129] <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組成物は、上述した本発明の共役ジエン系重合体と、充填剤とを含有してなる組成物である。

[0130] 本発明の共役ジエン系重合体組成物は、上述した本発明の共役ジエン系重合体以外のその他の重合体を含有してもよい。その他の重合体としては、たとえば、天然ゴム（エポキシ化天然ゴム（ENR）、水素化天然ゴム（HNR）、脱タンパク質天然ゴム（DPNR）、高純度天然ゴム（UPNR）、グラフト化天然ゴムなどの改質天然ゴムであってもよい。）、ポリイソプレンゴム、乳化重合スチレンーブタジエン共重合ゴム、溶液重合スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム（高シスーBR、低シスBRであってもよい。また、1，2ーポリブタジエン重合体からなる結晶繊維を含むポリブタジエンゴムであってもよい。）、スチレンーイソプレン共重合ゴム

、ブタジエンーイソプレン共重合ゴム、スチレンーイソプレンーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルースチレンーブタジエン共重合ゴム、ブチルゴム（IIR）、エチレンープロピレン共重合体、クロロプレンゴム、ニトリルクロロプレンゴム、およびニトリルイソプレンゴム、などのうち、上述した共役ジエン系ゴム以外のものをいう。これらのなかでも、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、および溶液重合スチレンーブタジエン共重合ゴムが好ましく。天然ゴムがより好ましい。これらの重合体は、それぞれ単独で、あるいは、天然ゴムとポリブタジエンゴム、天然ゴムとスチレンーブタジエン共重合ゴム等、2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0131] 本発明の共役ジエン系重合体組成物において、本発明の共役ジエン系重合体は、共役ジエン系重合体組成物中の重合体成分の10～100重量%を占めることが好ましく、50～100重量%を占めることが特に好ましい。このような割合で、本発明の共役ジエン系ゴムを重合体成分中に含めることにより、省燃費性に充分に優れたものとすることができる。

[0132] 充填剤としては、たとえば、シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、水酸化アルミニウム、アルミナ、クレー、および、マイカなどが挙げられる。これらのなかでも、省燃費性をより高めることができるという点より、カーボンブラックおよびシリカが好ましく、シリカがより好ましい。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0133] シリカとしては、たとえば、乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、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が挙げられる。これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが好ましい。また、カーボンブラック表面にシリカを担持させたカーボンーシリカデュアル・フェイズ・フィラーを用いてもよい。これらのシリカは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。用いるシリカの窒素吸着比表面積（ASTM D3037

ー81に準じBET法で測定される)は、好ましくは $20 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $50 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $80 \sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$ である。また、シリカのpHは、 $5 \sim 10$ であることが好ましい。

[0134] シリカとしては、たとえば、様々な市販シリカが使用できる。たとえば、PPG Industries社製の「Hi-Sil 210」、「Hi-Sil 233」、「Hi-Sil 243LD」; Solvay社製の「Zeosil 1115MP」、「Zeosil 1165MP」、「Zeosil 165GR」; EVONIK社製の「ULTRASIL VN2」、「ULTRASIL VN3」; 東ソー・シリカ社製の「NIPSIL VN3」、「NIPSIL AQ」、「NIPSIL ER」、「NIPSIL RS-150」; などが挙げられる。

[0135] カーボンブラックとしては、たとえば、ファーンズブラック、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およびグラファイトが挙げられる。チャンネルブラックとしては、たとえば、EPC、MPC、およびCCが挙げられる。ファーンズカーボンブラックとしては、たとえば、SAF、ISAF、HAF、MAF、FEF、SRF、GPF、APF、FF、CF、SCFおよびECFが挙げられる。サーマルブラックとしては、たとえば、FTおよびMTが挙げられる。カーボンブラックは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0136] 本発明の共役ジエン系重合体組成物中における充填剤の配合量は、共役ジエン系重合体組成物中の重合体成分100重量部に対して、好ましくは10～250重量部であり、より好ましくは15～150重量部、さらに好ましくは20～130重量部である。シリカの配合量を上記範囲とすることにより、加工性を十分なものとしながら、省燃費性のさらなる向上が可能となる。

[0137] 本発明の共役ジエン系重合体組成物には、省燃費性をさらに改良するという観点より、さらにシランカップリング剤を配合してもよい。シランカップリング剤としては、特に限定されず、種々のシランカップリング剤を用いる

ことができるが、本発明においては、スルフィド系、メルカプト系、保護化メルカプト系（たとえば、カルボニルチオ基を持つもの）、チオシアネート系、ビニル系、アミノ系、メタクリレート系、グリシドキシ系、ニトロ系、エポキシ系またはクロロ系のシランカップリング剤を好適に用いることができる。シランカップリング剤の具体例としては、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）ジスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-〔エトキシビス（3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタコサン-1-イルオキシ）シリル〕-1-プロパンチオール、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-チオシアネートプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、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、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、 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、および3-クロロプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。また、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製のNXT-Z100、NXT-Z30、NXT-Z45、NXT-Z60、NXT-Z45、NXT、エボニック・デグッサ社製のSi69、Si75、VP Si363なども用いることができる。これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらの1種または2種以上を予めオリゴマー化させて、オリゴマー化させた状態にて用いてもよい。シランカップリング剤の配合量は、充填剤100重量部に対して、好ましくは0.1～30重量部、より好ましくは1～15重量部である。

- [0138] また、本発明の共役ジエン系重合体組成物は、架橋剤をさらに含有していることが好ましい。架橋剤としては、たとえば、硫黄、ハロゲン化硫黄などの含硫黄化合物、有機過酸化物、キノンジオキシム類、有機多価アミン化合物、メチロール基を有するアルキルフェノール樹脂などが挙げられる。これらの中でも、硫黄が好ましく使用される。架橋剤の配合量は、共役ジエン系重合体組成物中の重合体成分100重量部に対して、好ましくは0.1～15重量部、より好ましくは0.5～5重量部、特に好ましくは1～4重量部である。
- [0139] さらに、本発明の共役ジエン系重合体組成物には、上記成分以外に、常法に従って、架橋促進剤、架橋活性化剤、老化防止剤、活性剤、プロセス油、可塑剤、滑剤、粘着付与剤、などの配合剤をそれぞれ必要量配合できる。
- [0140] 架橋剤として、硫黄または含硫黄化合物を用いる場合には、架橋促進剤および架橋活性化剤を併用することが好ましい。架橋促進剤としては、たとえば、スルフェンアミド系架橋促進剤；グアニジン系架橋促進剤；チオウレア系架橋促進剤；チアゾール系架橋促進剤；チウラム系架橋促進剤；ジチオカルバミン酸系架橋促進剤；キサントゲン酸系架橋促進剤；などが挙げられる。これらのなかでも、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが好ましい。これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで用いられる。架橋促進剤の配合量は、共役ジエン系重合体組成物中の重合体成分100重量部に対して、好ましくは0.1～15重量部、より好ましくは0.5～5重量部、特に好ましくは1～4重量部である。
- [0141] 架橋活性化剤としては、たとえば、ステアリン酸などの高級脂肪酸；酸化亜鉛；などを挙げることができる。これらの架橋活性化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで用いられる。架橋活性化剤の配合量は、共役ジエン系重合体組成物中の重合体成分100重量部に対して、好ましくは0.05～20重量部、特に好ましくは0.5～15重量部である。
- [0142] 本発明の共役ジエン系重合体組成物を得るためには、常法に従って各成分を混練すればよく、たとえば、架橋剤や架橋促進剤などの熱に不安定な成分

を除く成分と共役ジエン系ゴムとを混練後、その混練物に架橋剤や架橋促進剤などの熱に不安定な成分を混合して目的の組成物を得ることができる。熱に不安定な成分を除く成分と共役ジエン系ゴムとの混練温度は、好ましくは80～200℃、より好ましくは120～180℃であり、その混練時間は、好ましくは30秒～30分である。また、その混練物と熱に不安定な成分との混合は、通常100℃以下、好ましくは80℃以下まで冷却した後に行われる。

[0143] <ゴム架橋物>

本発明のゴム架橋物は、上述した本発明の共役ジエン系重合体組成物を架橋してなるものである。

本発明のゴム架橋物は、本発明の共役ジエン系重合体組成物を用い、たとえば、所望の形状に対応した成形機、たとえば、押出機、射出成形機、圧縮機、ロールなどにより成形を行い、加熱することにより架橋反応を行い、ゴム架橋物として形状を固定化することにより製造することができる。この場合においては、予め成形した後に架橋しても、成形と同時に架橋を行ってもよい。成形温度は、通常、10～200℃、好ましくは25～120℃である。架橋温度は、通常、100～200℃、好ましくは130～190℃であり、架橋時間は、通常、1分～24時間、好ましくは2分～12時間、特に好ましくは3分～6時間である。

[0144] また、ゴム架橋物の形状、大きさなどによっては、表面が架橋していても内部まで十分に架橋していない場合があるので、さらに加熱して二次架橋を行ってもよい。

[0145] 加熱方法としては、プレス加熱、スチーム加熱、オーブン加熱、熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる一般的な方法を適宜選択すればよい。

[0146] このようにして得られる本発明のゴム架橋物は、上述した本発明の共役ジエン系重合体を用いて得られるものであるため、省燃費性に優れるものである。そのため、本発明のゴム架橋物は、その優れた省燃費性を活かし、たとえば、タイヤにおいて、キャップトレッド、ベーストレッド、カーカス、サ

イドウォール、ビード部などのタイヤ各部位の材料；ホース、ベルト、マット、防振ゴム、その他の各種工業用品の材料；樹脂の耐衝撃性改良剤；樹脂フィルム緩衝剤；靴底；ゴム靴；ゴルフボール；玩具；などの各種用途に用いることができる。とりわけ、本発明のゴム架橋物は、省燃費性に優れることから、タイヤの材料に好適である。

実施例

[0147] 以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。なお、以下において、「部」は、特に断りのない限り重量基準である。また、試験および評価は下記に従った。

[0148] <1. ムーニー粘度 (ML₁₊₄)>

JIS K6300 (1994) に従って、100℃にて共役ジエン系重合体のムーニー粘度を測定した。

[0149] <2. スチレン単位の含有量およびビニル結合量>

JIS K6239 (2007) に従って、¹H-NMR法から共役ジエン系重合体のスチレン単位の含有量 (重量%)、および、共役ジエン単位のビニル結合量 (モル%) を求めた。

[0150] <3. 重量平均分子量 (M_w)>

下記の条件 (1) ~ (8) にて、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) 法により、共役ジエン系重合体の全体の重量平均分子量 (M_w) を測定した。

(GPC装置およびソフトウェア)

(i) 送液ポンプ: LC-20AD (島津製作所社製)

(ii) デガッサー: DGU-20A3 (島津製作所社製)

(iii) オートサンプラー: SIL-20A HT (島津製作所社製)

(iv) カラムオープン: CTO-20A (島津製作所社製)

(v) 示差屈折率検出器 (RID): RID-10A (島津製作所社製)

(vi) システムコントローラー: CBM-20A (島津製作所社製)

(vii) 測定・解析ソフト: LC solution ver. 1.24

S P 1

(viii) 測定条件

GPCカラム：Plus Poreシリーズ Poly Pore 7.5 mm
I.D. × 300 mm (アジレント・テクノロジーズ社製) 2本

移動相：テトラヒドロフラン (関東化学社製、特級、安定剤不含) 3 L に対して 2- (エチルアミノ) エタノール (富士フイルムワコーケミカル社製、特級) 25 mg を加えた

流速：1 mL / 分

カラムオープン温度：35 °C

検出：示差屈折率検出器 (RID)

RIDセル温度：35 °C

試料溶液注入量：100 μL

GPCカラム校正用標準物質：PSt Quick Kit-H (東ソー社製)

(ix) 試料溶液調製条件

溶媒：テトラヒドロフラン (関東化学社製、特級、安定剤不含)

試料溶液濃度：0.5 mg / mL

溶解用自動振とう器：DF-8020 (東ソー社製)

溶解条件：10 mg の試料と 20 mL の溶媒をスクリーブバイアルに入れて密栓し、DF-8020 で 60 往復 / 分の攪拌速度で室温で 120 分間攪拌。ろ過用フィルターを取り付けたシリンジによってろ過を行った。

ろ過用フィルター：マイレクス-LG、孔径 0.2 μm、親水性、PTFE、フィルター径 25 mm (メルク社製)

[0151] < 4. 低分子量体 P_{LOW}、中分子量体 P_{MID}、高分子量体 P_{HIGH} の分子量 >

上記「3. 重量平均分子量 (M_w)」により得られた共役ジエン系重合体の GPCチャートに基づき、上記した方法にしたがって、低分子量体 P_{LOW} の分子量 M_{p LOW}、中分子量体 P_{MID} の分子量 M_{p MID}、および、高分子量体 P_{HIGH} の分子量 M_{p HIGH} を求めた。

なお、合成例 1～5 で得られた共役ジエン系重合体、および実施例 4～6 において用いた混合により得られた共役ジエン系重合体は、いずれも、三峰性の分布を有するものであった（すなわち、図 4（A）、図 4（B）に示すような GPC チャートであった）ため、各ピークのピクトップとなる分子量を、低分子量側から、それぞれ、低分子量体 P_{LOW} の分子量 M_{p_LOW} 、中分子量体 P_{MID} の分子量 M_{p_MID} 、および、高分子量体 P_{HIGH} の分子量 M_{p_HIGH} とした。

[0152] < 5. 低分子量体 P_{LOW} 、中分子量体 P_{MID} 、高分子量体 P_{HIGH} の含有割合 >

上記「3. 重量平均分子量（ M_w ）」により得られた共役ジエン系重合体の GPC チャートに基づき、上記した方法にしたがって、低分子量体 P_{LOW} の含有割合、中分子量体 P_{MID} の含有割合、および、高分子量体 P_{HIGH} の含有割合を求めた。

なお、合成例 1～5 で得られた共役ジエン系重合体、および実施例 4～6 において用いた混合により得られた共役ジエン系重合体は、いずれも、三峰性の分布を有するものであった（すなわち、図 4（A）、図 4（B）に示すような GPC チャートであった）。そのため、低分子量体 P_{LOW} の含有割合は、 $M_{p_1\%_LOW}$ から、図 4（B）に示す $M_{p_谷_1}$ までの間の面積に基づいて算出し、中分子量体 P_{MID} の含有割合は、図 4（B）に示す $M_{p_谷_1}$ から、 $M_{p_谷_2}$ の間の面積に基づいて算出し、高分子量体 P_{HIGH} の含有割合は、図 4（B）に示す $M_{p_谷_2}$ から、 $M_{p_1\%_HIGH}$ の間の面積に基づいて算出した。

[0153] < 6. 中分子量体 P_{MID} 、高分子量体 P_{HIGH} の収縮因子 >

共役ジエン系重合体を、溶媒としてテトラヒドロフランに、 $20\text{ mg} / 10\text{ ml}$ の濃度にて溶解し、粘度検出器および光散乱検出器および RI 検出器を備えた GPC 装置（3D-GPC）（Malvern 社製、商品名：「OMNISEC」）を使用して、測定を行った。光散乱検出器（LS）、粘度検出器（VISC）の較正および検出器間の遅れ容量の補正には、Malv

Malvern社のポリスチレン標準物質であるPolystyrene TDS-PS-N（重量平均分子量 M_w 104,349、多分散度1.04）を1mg/mlの溶液濃度で用いた。サンプルのテトラヒドロフラン中での屈折率増分（ dn/dc ）は、0.152ml/gとした。ポリスチレン標準物質の dn/dc は0.185ml/gとした。各検出器のデータから絶対分子量および固有粘度（ $[\eta]$ ；単位はdl/g）を求めるにあたっては、Malvern社のデータ処理ソフトOmniSEC（version 4.7）を利用し、文献「Size Exclusion Chromatography, Springer（1999）」を参考にして計算を行った。なお、屈折率増分とは、濃度変化に対する屈折率の変化率である。そして、上記測定により得られた固有粘度 $[\eta]$ と、計算により得られた直鎖ポリマーの固有粘度 $[\eta]_0$ とから、光散乱検出器（LS）を用いて測定した中分子量体 P_{MID} の分子量 M_{p_MID} 、および、高分子量体 P_{HIGH} の分子量 M_{p_HIGH} における、収縮因子 $g' = [\eta] / [\eta]_0$ を計算することで、中分子量体 P_{MID} の収縮因子 g' および高分子量体 P_{HIGH} の収縮因子 g' を算出した。ここで、直鎖ポリマーの固有粘度 $[\eta]_0$ は、下記の式から算出して用いた。

$$[\eta]_0 = 10^{-3.883} \times M^{0.771} \quad (\text{dl/g})$$

ここで、 M は絶対分子量である。

<測定条件>

測定装置：Malvern社製 OMNISEC

検出器：光散乱検出器、RI検出器、UV検出器、粘度検出器

GPCカラム：東ソー社製 TSKgel G4000HXL、TSKgel G5000HXL、TSKgel G6000HXL

試料溶液濃度：20mg/10ml

溶媒：テトラヒドロフラン（関東化学社製、特級、安定剤不含）

注入量：100μl

測定温度：40℃

溶解条件：室温で2時間攪拌

移動相：0.3 vol%の2-エチルアミノエタノールを含有するテトラヒドロフラン（関東化学社製、特級、安定剤不含）

移動相流速：1 ml/分

[0154] <7. 中分子量体P_{MID}、高分子量体P_{HIGH}のシリカに対する吸着率>

上記、「3. 重量平均分子量（Mw）」により得られた共役ジエン系重合体のGPCチャートに基づき、上記した方法に従って、中分子量体P_{MID}を示す分子量範囲、高分子量体P_{HIGH}を示す分子量範囲を測定した。中分子量体P_{MID}、高分子量体P_{HIGH}のシリカに対する吸着率は、下記条件にて測定したスチレン系カラムを用いたGPC測定の結果と、シリカ系カラムを用いたGPC測定の結果とを用いて、算出した。スチレン系カラムを用いたGPC測定の条件は、下記の通りとした。

（GPC装置およびソフトウェア）

(i) 送液ポンプ：LC-20AD（島津製作所社製）

(ii) デガッサー：DGU-20A3（島津製作所社製）

(iii) オートサンプラー：SIL-20A HT（島津製作所社製）

(iv) カラムオープン：CTO-20A（島津製作所社製）

(v) 示差屈折率検出器（RID）：RID-10A（島津製作所社製）

(vi) システムコントローラー：CBM-20A（島津製作所社製）

(vii) 測定・解析ソフト：LC solution ver. 1.24
SP1

(viii) 測定条件

GPCカラム：Plus Poreシリーズ Poly Pore 7.5 mm
I.D.×300 mm（アジレント・テクノロジーズ社製） 2本

移動相：テトラヒドロフラン（関東化学社製、特級、安定剤不含）3 Lに対して2-（エチルアミノ）エタノール（富士フイルムワコーケミカル社製、特級）25 mgを加えた

流速：1 mL/分

カラムオープン温度：35℃

検出：示差屈折率検出器（R I D）

R I Dセル温度：35℃

試料溶液注入量：100μL

G P Cカラム校正用標準物質：P S t Q u i c k K i t - H（東ソー社製）

（ix）試料溶液調製条件

溶媒：テトラヒドロフラン（関東化学社製、特級、安定剤不含）20mLに
対して、内部標準として分子量5000の標準ポリスチレンA5000（東
ソー社製）を5mg加えた。

試料溶液濃度：0.5mg/mL

溶解用自動振とう器：D F - 8 0 2 0（東ソー社製）

溶解条件：10mgの試料と20mLの溶媒をスクリーバイアルに入れて
密栓し、D F - 8 0 2 0で60往復／分の攪拌速度で室温で120分間攪拌
。ろ過用フィルターを取り付けたシリンジによってろ過を行った。

ろ過用フィルター：マイレクス-L G、孔径0.2μm、親水性、P T F E
、フィルター径25mm（メルク社製）

シリカ系カラムを用いたG P C測定の場合は、下記の通りとした。

（G P C装置およびソフトウェア）

（i）送液ポンプ：L C - 2 0 A D（島津製作所社製）

（ii）デガッサー：D G U - 2 0 A 3（島津製作所社製）

（iii）オートサンプラー：S I L - 2 0 A H T（島津製作所社製）

（iv）カラムオーブン：C T O - 2 0 A（島津製作所社製）

（v）示差屈折率検出器（R I D）：R I D - 1 0 A（島津製作所社製）

（vi）システムコントローラー：C B M - 2 0 A（島津製作所社製）

（vii）測定・解析ソフト：L C s o l u t i o n v e r . 1 . 2 4
S P 1

（viii）測定条件

G P Cカラム：Z o r b a x P S M 1 0 0 0 - S（6.2×250mm、
アジレント・テクノロジーズ社製）1本、Z o r b a x P S M - 3 0 0（

6. 2×250 mm、アジレント・テクノロジーズ社製) 1本、Zorba
x PSM60-S (6. 2×250 mm、アジレント・テクノロジーズ社
製) 1本

移動相: テトラヒドロフラン (関東化学社製、特級、安定剤不含)

流速: 0. 7 mL/分

カラムオーブン温度: 35℃

検出: 示差屈折率検出器 (RID)

RIDセル温度: 35℃

試料溶液注入量: 100 μL

GPCカラム校正用標準物質: PSt Quick Kit-H (東ソー社製)

(ix) 試料溶液調製条件

溶媒: テトラヒドロフラン (関東化学社製、特級、安定剤不含) 20 mLに
対して、内部標準として分子量5000の標準ポリスチレンA5000 (東
ソー社製) を5 mg加えた。

試料溶液濃度: 0. 5 mg/mL

溶解用自動振とう器: DF-8020 (東ソー社製)

溶解条件: 10 mgの試料と20 mLの溶媒をスクリーバイアルに入れて
密栓し、DF-8020で60往復/分の攪拌速度で室温で120分間攪拌
。ろ過用フィルターを取り付けたシリンジによってろ過を行った。

ろ過用フィルター: マイレクス-LG、孔径0. 2 μm、親水性、PTFE
、フィルター径25 mm (メルク社製)

[0155] そして、得られた測定結果より、下記式(2)により、中分子量体P_{MID}
のシリカに対する吸着率を、下記式(3)により、高分子量体P_{HIGH}のシリ
カに対する吸着率をそれぞれ求めた。

[0156] 中分子量体P_{MID}のシリカに対する吸着率(%) = {1 - (b₁ × c₁) /
(a₁ × d₁)} × 100 (2)

a₁: スチレン系カラムを用いたGPC測定による中分子量体P_{MID}の面積
(%)

b_1 : スチレン系カラムを用いた内部標準ポリスチレンの面積 (%)

c_1 : シリカ系カラムを用いたGPC測定による中分子量体 P_{MID} の面積 (%)

d_1 : シリカ系カラムを用いた内部標準ポリスチレンの面積 (%)

[0157] 高分子量体 P_{HIGH} のシリカに対する吸着率 (%) = $\{ 1 - (b_2 \times c_2) / (a_2 \times d_2) \} \times 100$ (3)

a_2 : スチレン系カラムを用いたGPC測定による高分子量体 P_{HIGH} の面積 (%)

b_2 : スチレン系カラムを用いた内部標準ポリスチレンの面積 (%)

c_2 : シリカ系カラムを用いたGPC測定による高分子量体 P_{HIGH} の面積 (%)

d_2 : シリカ系カラムを用いた内部標準ポリスチレンの面積 (%)

[0158] なお、合成例1～5で得られた共役ジエン系重合体、および実施例4～6において用いた混合により得られた共役ジエン系重合体は、いずれも、三峰性の分布を有するものであった（すなわち、図4（A）、図4（B）に示すようなGPCチャートであった）ため、図4（B）に示す $Mp_{谷_1}$ から、 $Mp_{谷_2}$ の間の面積を、中分子量体 P_{MID} の面積とし、図4（B）に示す $Mp_{谷_2}$ から、 $Mp_{1\%}$ の間の面積を高分子量体 P_{HIGH} の面積とした。

[0159] < 8. コンパウンドムーニー粘度 (ML_{1+4}) >

JIS K6300 (1994) に従って、100℃にて共役ジエン系重合体組成物のムーニー粘度（コンパウンドムーニー粘度）を測定した。

[0160] < 9. 省燃費性能 >

ゴム架橋物シートから、幅1mmまたは2mm、長さ40mmの短冊状に試験片を打ち抜き、試験に供した。粘弾性測定装置（上島製作所社製）によって、周波数10Hz、初期伸張10%および歪振幅0.25%の条件で、温度30℃における試験片の損失正接 ($\tan \delta$ (30℃)) を測定した。

[0161] [合成例1]

内容積30Lの攪拌装置付きのステンレス製重合反応器を、洗浄および乾

燥し、重合反応器の内部の雰囲気乾燥窒素に置換した。次いで、工業用ヘキサン（住友化学社製、商品名：ヘキサン（一般品）、密度 0.68 g/mL ） 12.24 kg 、シクロヘキサン 3.51 kg 、1,3-ブタジエン 608 g 、スチレン 743 g 、テトラヒドロフラン 9.12 mL 、エチレングリコールジエチルエーテル 0.75 mL 、およびエチレングリコールジブチルエーテル 2.24 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（ $n\text{-BuLi}$ ）のヘキサン溶液を重合反応器内に投入した後、 $n\text{-BuLi}$ を 12.17 mmol 含有する n -ヘキサン溶液を重合反応器内に投入し、重合反応を開始した。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、重合開始20分後から、1,3-ブタジエンおよびスチレンを重合反応器内に連続的に供給した。

[0162] 重合反応を80分行った後、四塩化けい素（ SiCl_4 ）を 1.17 mmol 含有する n -ヘキサン溶液を重合反応器内に投入して重合反応を10分行った。次に、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン 5.76 mmol および $n\text{-BuLi}$ 2.52 mmol 含有する n -ヘキサン溶液を重合反応器内に投入して、重合反応を160分行った。なお、総計4時間40分の重合の間、1,3-ブタジエンを200分、スチレンを115分かけて重合反応器内に連続的に供給し、合計で1,3-ブタジエンの供給量は 1039 g 、スチレンの供給量は 310 g であった。

[0163] 重合反応器内の温度を 65°C に保ちながら、重合反応器内の重合溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、変性剤である[3-（ジエチルアミノ）プロピル]トリメトキシシラン 15.01 mmol を重合溶液に添加し、15分間攪拌した。次に、 $n\text{-BuLi}$ を 30.00 mmol 含有する n -ヘキサン溶液を重合溶液に添加し、15分間攪拌した。次いで、メタノールを 2.8 mL 含有するヘキサン溶液 20 mL を重合反応器内に投入し、重合溶液を5分間攪拌した。

- [0164] 重合反応器内の攪拌物を抜き出し、攪拌物の一部を、常温24時間で乾燥し、揮発分の大部分を蒸発させ、さらに、55℃で12時間減圧乾燥することで、測定用の重合体サンプルを得て、ビニル結合量、スチレン単位の含有量、分子量（重量平均分子量（Mw）、ならびに、低分子量体P_{LOW}、中分子量体P_{MID}、および高分子量体P_{HIGH}の分子量）、中分子量体P_{MID}および高分子量体P_{HIGH}の収縮因子、ならびに、中分子量体P_{MID}および高分子量体P_{HIGH}のシリカに対する吸着率を測定した。結果を表1に示す。
- [0165] 重合反応器内の攪拌物を抜き出し、攪拌物に4,6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾール（BASF社製、商品名：イルガノックス1520L、BASF社製）10.8g、および伸展油（ジャパンエナジー社製、商品名：JOMOプロセスNC-140）675gを加え、混合物を得た。そして、得られた混合物中の揮発分の大部分を常温、24時間で蒸発させ、さらに、55℃で12時間減圧乾燥することで、共役ジエン系重合体（A1）を得た。
- [0166] [合成例2]
- 内容積30Lの攪拌装置付きのステンレス製重合反応器を、洗浄および乾燥し、重合反応器の内部の雰囲気乾燥窒素に置換した。次いで、工業用ヘキサン（住友化学社製、商品名：ヘキサン（一般品）、密度0.68g/mL）12.24kg、シクロヘキサン3.51kg、1,3-ブタジエン608g、スチレン743g、テトラヒドロフラン9.12mL、エチレングリコールジエチルエーテル0.75mL、およびエチレングリコールジブチルエーテル2.24mL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（n-BuLi）のヘキサン溶液を重合反応器内に投入した後、n-BuLiを10.27mmol含有するn-ヘキサン溶液を重合反応器内に投入し、重合反応を開始した。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、重合開始20分後から、1,3-ブタジエンおよびスチレンを重合反応器

内に連続的に供給した。

- [0167] 重合反応を80分行った後、1, 6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサンを0.65mmol含有するn-ヘキサン溶液を重合反応器内に投入して重合反応を10分行った。次に、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン5.76mmolおよびn-BuLi 5.77mmol含有するn-ヘキサン溶液を重合反応器内に投入して、重合反応を160分行った。なお、総計4時間40分の重合の間、1, 3-ブタジエンを200分、スチレンを115分かけて重合反応器内に連続的に供給し、合計で1, 3-ブタジエンの供給量は1039g、スチレンの供給量は310gであった。
- [0168] 重合反応器内の温度を65℃に保ちながら、重合反応器内の重合溶液を130rpmの撹拌速度で撹拌し、変性剤である[3-(ジエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン18.21mmolを重合溶液に添加し、15分間撹拌した。次に、n-BuLiを36.40mmol含有するn-ヘキサン溶液を重合溶液に添加し、15分間撹拌した。次いで、メタノールを3.2mL含有するヘキサン溶液20mLを重合反応器内に投入し、重合溶液を5分間撹拌した。
- [0169] 重合反応器内の撹拌物を抜き出し、撹拌物の一部を、常温24時間で乾燥し、揮発分の大部分を蒸発させ、さらに、55℃で12時間減圧乾燥することで、測定用の重合体サンプルを得て、合成例1と同様の測定を行った。結果を表1に示す。
- [0170] 重合反応器内の撹拌物を抜き出し、撹拌物に4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール(BASF社製、商品名: イルガノックス1520L、BASF社製)10.8g、および伸展油(ジャパンエナジー社製、商品名: JOMOプロセスNC-140)675gを加え、混合物を得た。そして、得られた混合物中の揮発分の大部分を常温、24時間で蒸発させ、さらに、55℃で12時間減圧乾燥することで、共役ジエン系重合体(A2)を得た。
- [0171] [合成例3]

内容積20Lの攪拌装置付きのステンレス製重合反応器を、洗浄および乾燥し、重合反応器の内部の雰囲気乾燥窒素に置換した。次いで、工業用ヘキサン（住友化学社製、商品名：ヘキサン（一般品）、密度0.68g/ml）8.16kg、シクロヘキサン2.34kg、1,3-ブタジエン405g、スチレン495g、テトラヒドロフラン6.08mL、エチレングリコールジエチルエーテル0.50mL、およびエチレングリコールジブチルエーテル1.50mL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（n-BuLi）のヘキサン溶液を重合反応器内に投入した後、n-BuLiを6.86mmol含有するn-ヘキサン溶液を重合反応器内に投入し、重合反応を開始した。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、重合開始20分後から、1,3-ブタジエンおよびスチレンを重合反応器内に連続的に供給した。

[0172] 重合反応を80分行った後、1,6-ビス（トリクロロシリル）ヘキサンを0.43mmol含有するn-ヘキサン溶液を重合反応器内に投入して重合反応を10分行った。次に、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン3.84mmolおよびn-BuLi3.84mmol含有するn-ヘキサン溶液を重合反応器内に投入して、重合反応を160分行った。なお、総計4時間50分の重合の間、1,3-ブタジエンを200分、スチレンを115分かけて重合反応器内に連続的に供給し、合計で1,3-ブタジエンの供給量は693g、スチレンの供給量は207gであった。

[0173] 重合反応器内の温度を65℃に保ちながら、重合反応器内の重合溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、2-ブタノール3.24mmolを重合溶液に添加し、15分間攪拌した。次に、変性剤である[3-（ジエチルアミノ）プロピル]トリメトキシシラン7.29mmolを重合溶液に添加し、15分間攪拌した後、n-BuLiを14.6mmol含有するn-ヘキサン溶液を重合溶液に添加し、15分間攪拌した。次いで、メタノールを1.

6 mL 含有するヘキサン溶液 20 mL を重合反応器内に投入し、重合溶液を 5 分間攪拌した。

[0174] 重合反応器内の攪拌物を抜き出し、攪拌物の一部を、常温 24 時間で乾燥し、揮発分の大部分を蒸発させ、さらに、55℃で12時間減圧乾燥することで、測定用の重合体サンプルを得て、合成例 1 と同様の測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0175] 重合反応器内の攪拌物を抜き出し、攪拌物に 4, 6-ビス(オクチルチオメチル)- α -クレゾール(BASF社製、商品名: イルガノックス 1520 L、BASF社製) 7.2 g、および伸展油(ジャパンエナジー社製、商品名: JOMO プロセス NC-140) 450 g を加え、混合物を得た。そして、得られた混合物中の揮発分の大部分を常温、24 時間で蒸発させ、さらに、55℃で12時間減圧乾燥することで、共役ジエン系重合体(A3)を得た。

[0176] [合成例 4]

内容積 20 L の攪拌装置付きのステンレス製重合反応器を、洗浄および乾燥し、重合反応器の内部の雰囲気乾燥窒素に置換した。次いで、工業用ヘキサン(住友化学社製、商品名: ヘキサン(一般品)、密度 0.68 g/mL) 8.16 kg、シクロヘキサン 2.34 kg、1, 3-ブタジエン 405 g、スチレン 495 g、テトラヒドロフラン 6.08 mL、エチレングリコールジエチルエーテル 0.50 mL、およびエチレングリコールジブチルエーテル 1.50 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(*n*-BuLi)のヘキサン溶液を重合反応器内に投入した後、*n*-BuLi を 1.25 mmol 含有する *n*-ヘキサン溶液を重合反応器内に投入し、重合反応を開始した。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、重合開始 20 分後から、1, 3-ブタジエンおよびスチレンを重合反応器内に連続的に供給した。

- [0177] 重合反応を40分行った後、 $n\text{-BuLi}$ 3.75 mmol 含有する n -ヘキサン溶液を重合反応器内に投入して重合反応を35分行った。次に、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン 3.84 mmol を重合反応器内に投入して、重合反応を35分行った後、 $n\text{-BuLi}$ 5.00 mmol 含有する n -ヘキサン溶液を重合反応器内に投入して、重合反応を140分行った。なお、総計4時間40分の重合の間、1,3-ブタジエンを200分、スチレンを115分かけて重合反応器内に連続的に供給し、合計で1,3-ブタジエンの供給量は693 g、スチレンの供給量は207 gであった。
- [0178] 重合反応器内の温度を65℃に保ちながら、重合反応器内の重合溶液を130 rpmの撹拌速度で撹拌し、変性剤である[3-（ジエチルアミノ）プロピル]トリメトキシシラン 15.0 mmol を重合溶液に添加し、15分間撹拌した。次に、 $n\text{-BuLi}$ を26.25 mmol 含有する n -ヘキサン溶液を重合溶液に添加し、15分間撹拌した。次いで、メタノールを2.23 mL 含有するヘキサン溶液 20 mL を重合反応器内に投入し、重合溶液を5分間撹拌した。
- [0179] 重合反応器内の撹拌物を抜き出し、撹拌物の一部を、常温24時間で乾燥し、揮発分の大部分を蒸発させ、さらに、55℃で12時間減圧乾燥することで、測定用の重合体サンプルを得て、合成例1と同様の測定を行った。結果を表1に示す。
- [0180] 重合反応器内の撹拌物を抜き出し、撹拌物に4,6-ビス（オクチルチオメチル）- α -クレゾール（BASF社製、商品名：イルガノックス1520 L、BASF社製）7.2 g、および伸展油（ジャパンエナジー社製、商品名：JOMOプロセスNC-140）450 gを加え、混合物を得た。そして、得られた混合物中の揮発分の大部分を常温、24時間で蒸発させ、さらに、55℃で12時間減圧乾燥することで、共役ジエン系重合体（B1）を得た。
- [0181] [合成例5]
- 内容積20 Lの撹拌装置付きのステンレス製重合反応器を、洗浄および乾

燥し、重合反応器の内部の雰囲気乾燥窒素に置換した。次いで、工業用ヘキサン（住友化学社製、商品名：ヘキサン（一般品）、密度 0.68 g/mL ） 8.16 kg 、シクロヘキサン 2.34 kg 、1, 3-ブタジエン 405 g 、スチレン 495 g 、テトラヒドロフラン 6.08 mL 、エチレングリコールジエチルエーテル 0.50 mL 、およびエチレングリコールジブチルエーテル 1.50 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（ $n\text{-BuLi}$ ）のヘキサン溶液を重合反応器内に投入した後、 $n\text{-BuLi}$ を 1.25 mmol 含有する n -ヘキサン溶液を重合反応器内に投入し、重合反応を開始した。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、重合開始20分後から、1, 3-ブタジエンおよびスチレンを重合反応器内に連続的に供給した。

[0182] 重合反応を40分行った後、 $n\text{-BuLi}$ を 3.75 mmol 含有する n -ヘキサン溶液を重合反応器内に投入して重合反応を35分行った。次に、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン 3.84 mmol を重合反応器内に投入して、重合反応を35分行った後、 $n\text{-BuLi}$ 5.00 mmol 含有する n -ヘキサン溶液を重合反応器内に投入して、重合反応を140分行った。なお、総計4時間40分の重合の間、1, 3-ブタジエンを200分、スチレンを115分かけて重合反応器内に連続的に供給し、合計で1, 3-ブタジエンの供給量は 693 g 、スチレンの供給量は 207 g であった。

[0183] 重合反応器内の温度を 65°C に保ちながら、重合反応器内の重合溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、変性剤である[3-（ジエチルアミノ）プロピル]トリメトキシシラン 20.0 mmol を重合溶液に添加し、15分間攪拌した。次に、 $n\text{-BuLi}$ を 26.25 mmol 含有する n -ヘキサン溶液を重合溶液に添加し、15分間攪拌した。次いで、メタノールを 2.77 mL 含有するヘキサン溶液 20 mL を重合反応器内に投入し、重合溶液

を5分間撹拌した。

[0184] 重合反応器内の撹拌物を抜き出し、撹拌物の一部を、常温24時間で乾燥し、揮発分の大部分を蒸発させ、さらに、55℃で12時間減圧乾燥することで、測定用の重合体サンプルを得て、合成例1と同様の測定を行った。結果を表1に示す。

[0185] 重合反応器内の撹拌物を抜き出し、同重量となるように2分割した。片方の撹拌物に4, 6-ビス(オクチルチオメチル)- α -クレゾール(BASF社製、商品名: イルガノックス1520L、BASF社製) 3.6g、および伸展油(ジャパンエナジー社製、商品名: JOMOプロセスNC-140) 225gを加え、混合物を得た。そして、得られた混合物中の揮発分の大部分を常温、24時間で蒸発させ、さらに、55℃で12時間減圧乾燥することで、共役ジエン系重合体(B2)を得た。

[0186] [合成例6]

上記合成例5において2分割した残りの該撹拌物に「イルガノックス1520L(Irganox 1520L: 4, 6-ビス(オクチルチオメチル)- α -クレゾール、BASF社製)」3.6g、「スミライザーGM(アクリル酸2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル、住友化学社製)」1.8g、「スミライザーTP-D(ビス[3-(ドデシルチオ)プロピオン酸]2, 2-ビス[[3-(ドデシルチオ)-1-オキソプロピルオキシ]メチル]-1, 3-プロパンジイル、住友化学社製)」0.9g及び伸展油(ジャパンエナジー社製、商品名: JOMOプロセスNC-140) 225gを加え、混合物を得た。該混合物中の揮発分の大部分を常温、24時間で蒸発させ、更に55℃で12時間減圧乾燥し、共役ジエン系重合体(B3)を得た。

[0187] 表1に、合成例1～6において得られた共役ジエン系重合体の特性等を示す。

[0188]

[表1]

表 1

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6
重合体の種類	(A1)	(A2)	(A3)	(B1)	(B2)	(B3)
スチレン単位の含有量(重量%)	39	39	39	39	39	39
ビニル結合量(mol%)	38	37	38	38	37	37
ムーニー粘度(ML ₁₊₄)	45	38	35	48	51	51
重量平均分子量M _w ($\times 10^4$)	48.2	48.9	47.3	39	55.6	55.6
分子量の分布の形態	三峰性	三峰性	三峰性	三峰性	三峰性	三峰性
高分子量体P _{HIGH} の分子量M _{P,HIGH} ($\times 10^4$)	76.1	120.4	107.2	75.8	100.7	100.7
高分子量体P _{HIGH} の含有割合(重量%)	40	28	23	35	49	49
中分子量体P _{MID} の分子量M _{P,MID} ($\times 10^4$)	38.8	42.9	36.9	34.4	34.2	34.2
中分子量体P _{MID} の含有割合(重量%)	50	56	62	53	39	39
低分子量体P _{LOW} の分子量M _{P,LOW} ($\times 10^4$)	14.5	12.5	10.6	7.2	15.2	15.2
低分子量体P _{LOW} の含有割合(重量%)	10	16	15	12	12	12
高分子量体P _{HIGH} の収縮因子	0.73	0.47	0.44	0.83	0.93	0.93
中分子量体P _{MID} の収縮因子	0.91	0.86	0.86	0.87	0.87	0.87
高分子量体P _{HIGH} のシリカに対する吸着率(%)	40.0	20.4	11.4	80.0	90.9	90.9
中分子量体P _{MID} のシリカに対する吸着率(%)	78.7	73.2	46.5	71.2	87.0	87.0

[0189] <共役ジエン系重合体組成物の調製およびゴム架橋物シートの作製>

表2に示す配合割合(重量部)で、硫黄および加硫促進剤以外の材料を、ラボプラストミルにて150℃で5分間混練りし、実施例1～6、比較例1～3に係る共役ジエン系重合体組成物を調製した。そして、得られた共役ジエン系重合体組成物を用いて、上記した方法にしたがって、コンパウンドムーニー粘度を測定した。結果を表2に示す。なお、実施例4～6については、2種の共役ジエン系重合体を混合するものであるが、2種の共役ジエン系重合体の混合物を別途調製し、上記した方法にしたがって、中分子量体P_{MID}および高分子量体P_{HIGH}の収縮因子、ならびに、中分子量体P_{MID}および高分子量体P_{HIGH}のシリカに対する吸着率を測定した。

次に、得られた共役ジエン系重合体組成物に、硫黄および加硫促進剤を添加し、6インチロールを用いて50℃でシートに成形し、該シートを160℃で35～40分加熱して架橋させることで、実施例1～6、比較例1～3

に係るゴム架橋物シートを作製した。結果を表2に示す。

[0190] [表2]

表 2

	分子量の分布の形態 高分子量体 P_{high} の収縮因子 中分子量体 P_{mid} の収縮因子 高分子量体 P_{high} のシリカに対する吸着率(%) 中分子量体 P_{mid} のシリカに対する吸着率(%)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
		三峰性	三峰性	三峰性	三峰性	三峰性	三峰性	三峰性	三峰性	三峰性
共役ジエン系重合体の物性	共役ジエン系重合体(A1)	125	-	-	-	-	-	-	-	-
	共役ジエン系重合体(A2)	-	125	-	-	75	25	-	-	-
	共役ジエン系重合体(A3)	-	-	125	100	-	100	-	-	-
	共役ジエン系重合体(B1)	-	-	-	-	-	-	125	-	-
	共役ジエン系重合体(B2)	-	-	-	25	50	-	-	125	-
	共役ジエン系重合体(B3)	-	-	-	-	-	-	-	-	125
	シリカ	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	オイル	10	10	10	10	10	10	10	10	10
配合(部)	シランカップリング剤	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
	カーボン	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ワックス	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	加工助剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤(1)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤(2)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
評価	コンパウンドムーニー粘度(A)(ML_{1+4})	51	49	42	44	51	45	55	57	59
	省燃費性能(B)	0.174	0.172	0.188	0.184	0.177	0.182	0.180	0.172	0.167
	(A) × (B)	8.874	8.428	7.896	8.096	9.027	8.190	9.900	9.804	9.853
	(A) × (B) (指数)	112	117	125	122	110	121	100	101	100

[0191] なお、表2に示す各材料は、以下のとおりである。

- ・シリカ：EVONIK社製、商品名「Ultrasil VN3-GR」
- ・オイル：JXTGエネルギー社製、商品名「JOMOプロセスNC-140」
- ・シランカップリング剤：ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド（デグッサ社製、商品名「Si69」）
- ・カーボンブラック：キャボットジャパン社製、商品名「N339」
- ・酸化亜鉛：正同化学工業社製、商品名「酸化亜鉛2種」
- ・老化防止剤：6PPD、N-フェニル-N'-（1，3-ジメチルブチル）-p-フェニレンジアミン（大内新興化学工業社製、商品名「ノクラック6C」）
- ・ステアリン酸：日油社製の商品名「ビーズステアリン酸つばき」
- ・ワックス：大内新興化学工業社製、商品名「サンノックN」
- ・加工助剤：ストラクトール社製、商品名「ストラクトールEF44」
- ・加硫促進剤（1）：大内新興化学工業社製、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミドの商品名「ノクセラーCZ-G」
- ・加硫促進剤（2）：ジフェニルグアニジン（大内新興化学工業社製、商品名「ノクセラーD」）
- ・硫黄：鶴見化学社製、商品名「硫黄325メッシュ」

[0192] 表2に、各実施例、比較例のコンパウンドムーニー粘度（A）、および省燃費性能（B）の結果を示す。コンパウンドムーニー粘度（A）の値は小さいほど加工性に優れる。省燃費性能（B）の値は小さいほど省燃費に優れる。

[0193] そして、表2に示すように、高分子量体 P_{HIGH} の収縮因子が0.4～0.8であり、高分子量体 P_{HIGH} のシリカに対する吸着率が75%以下であり、中分子量体 P_{MID} のシリカに対する吸着率が40～100%である共役ジエン系重合体は、充填剤としてのシリカ等を配合し、共役ジエン系重合体組成物とした際における、コンパウンドムーニー粘度（A）と、ゴム架橋物とした際の省燃費性能（B）とを乗じることにより得られる値（（A）×（B）

）が低く、加工性および省燃費性にバランスよく優れるものであった（実施例 1 ～ 6）。

一方、高分子量体 P_{HIGH} の収縮因子が 0.8 超であり、高分子量体 P_{HIGH} のシリカに対する吸着率が 75 % 超である共役ジエン系重合体は、コンパウンドムーニー粘度（A）と、省燃費性能（B）とを乗じることにより得られる値（（A）×（B））が高く、加工性および省燃費性に劣るものであった（比較例 1 ～ 3）。

なお、表 2 に、コンパウンドムーニー粘度（A）と、省燃費性能（B）とを乗じることにより得られる値（（A）×（B））を、比較例 1 の結果を 100 とした指数（大きいほど、良好となる指数）にて、示した。