

明 細 書

発明の名称：安定化共役ジエン系重合体

技術分野

[0001] 本発明は、安定化共役ジエン系重合体に関する。

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に対して、低燃費特性に優れることが求められている。共役ジエン系重合体に、充填剤としてシリカを配合したゴム組成物を用いて得られるタイヤは、従来使用されているカーボンブラックを配合したゴム組成物を用いて得られるタイヤに比べて、低発熱性が向上しているため、より低燃費特性に優れるタイヤとすることができる。

[0003] このようなタイヤを与えるための共役ジエン系重合体に関し、特許文献1には、共役ジエン単量単位と、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量体単位とを含む重合体鎖の少なくとも一方の末端に、シロキサン化合物による変性構造を備える共役ジエン系ゴムが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2019/073829号

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ゴムは、低発熱性、ウェットグリップ性および操縦安定性に優れるゴム架橋物を与えることができ、しかも、加工性に優れたものであるが、保管時のムーニー粘度安定性には改善の余地があるものであった。

[0006] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、保管時のムーニー粘度安定性に優れた安定化共役ジエン系重合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、スズ原子および／またはケイ素原子を含む共役ジエン系重合体（A）に対して、特定の安定剤を組み合わせることで添加することにより、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、以下の安定化共役ジエン系重合体が提供される。

[1] スズ原子および／またはケイ素原子を含む共役ジエン系重合体と、2種以上のヒンダードフェノール系安定剤と、芳香族アミン系安定剤とを含む安定化共役ジエン系重合体。

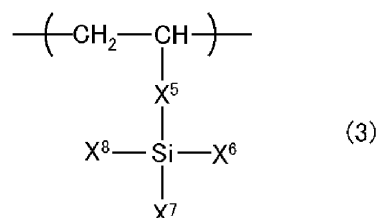
[2] 前記共役ジエン系重合体が、スズ原子を含む[1]に記載の安定化共役ジエン系重合体。

[3] 前記共役ジエン系重合体が、シリカに対して相互作用可能な官能基を含む[1]または[2]に記載の安定化共役ジエン系重合体。

[4] 前記共役ジエン系重合体が、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む[1]～[3]のいずれかに記載の安定化共役ジエン系重合体。

[5] 前記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が、下記一般式（3）で表される単位である[4]に記載の安定化共役ジエン系重合体。

[化1]



（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ドロカルビル基を表す。)

[6] 前記共役ジエン系重合体100重量部に対する、前記ヒンダードフェノール系安定剤の合計含有量が、0.01～2.00重量部である[1]～[5]のいずれかに記載の安定化共役ジエン系重合体。

[7] 前記共役ジエン系重合体100重量部に対する、前記芳香族アミン系安定剤の含有量が、0.01～2.00重量部である[1]～[6]のいずれかに記載の安定化共役ジエン系重合体。

[8] 前記ヒンダードフェノール系安定剤(B)として、硫黄原子を含むヒンダードフェノール系安定剤と、硫黄原子を含まないヒンダードフェノール系安定剤とを含む[1]～[7]のいずれかに記載の安定化共役ジエン系重合体。

[9] 前記ヒンダードフェノール系安定剤(B)として、セミヒンダードフェノール系安定剤と、両ヒンダードフェノール系安定剤とを含む[1]～[8]のいずれかに記載の安定化共役ジエン系重合体。

[10] 前記ヒンダードフェノール系安定剤(B)の含有量と、前記芳香族アミン系安定剤(C)の含有量の比率が、「ヒンダードフェノール系安定剤(B):芳香族アミン系安定剤(C)」で表される重量比率で、10:1～0.1:1である[1]～[9]のいずれかに記載の安定化共役ジエン系重合体。

[0009] また、本発明によれば、以下のゴム組成物、架橋性ゴム組成物、ゴム架橋物およびタイヤが提供される。

[11] [1]～[10]のいずれかに記載の安定化共役ジエン系重合体と、充填剤とを含有するゴム組成物。

[12] [11]に記載のゴム組成物と、架橋剤とを含有する架橋性ゴム組成物。

[13] [12]に記載の架橋性ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。

〔14〕 〔13〕に記載のゴム架橋物を含んでなるタイヤ。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、保管時のムーニー粘度安定性に優れる安定化共役ジエン系重合体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] <安定化共役ジエン系重合体>

本発明の安定化共役ジエン系重合体は、スズ原子および／またはケイ素原子を含む共役ジエン系重合体と、2種以上のヒンダードフェノール系安定剤と、芳香族アミン系安定剤とを含むことを特徴とするものである。

[0012] [共役ジエン系重合体 (A)]

本発明で用いる共役ジエン系重合体 (A) は、単量体単位として、少なくとも共役ジエン単量体単位を含み、かつ、重合体鎖中にスズ原子および／またはケイ素原子を含むものである。

[0013] 共役ジエン系重合体 (A) は、スズ原子またはケイ素原子の一方のみを含んでもよく、両方を含んでもよい。共役ジエン系重合体 (A) は、少なくともスズ原子を含むことが好ましく、スズ原子およびケイ素原子を含むことがより好ましい。

[0014] 共役ジエン系重合体 (A) に含まれるスズ原子および／またはケイ素原子は、たとえば、スズ原子含有カップリング剤および／またはケイ素原子含有カップリング剤由来のものであってよく、スズ原子含有単量体由来および／またはケイ素原子含有単量体由来のものであってよく、スズ原子含有変性剤および／またはケイ素原子含有変性剤（重合体鎖の末端を変性するための変性剤）由来のものであってよい。

[0015] 共役ジエン系重合体 (A) がスズ原子を含む場合、共役ジエン系重合体 (A) に含まれるスズ原子は、スズ原子含有カップリング剤由来のものであることが好ましい。すなわち、共役ジエン系重合体 (A) がスズ原子を含む場合、共役ジエン系重合体 (A) は、スズ原子含有カップリング剤の残基を含むことが好ましい。

- [0016] スズ原子含有カップリング剤としては、たとえば、後述する製造方法において例示するカップリング剤のうち、スズ原子を含むものが挙げられる。なかでも、スズ原子含有カップリング剤としては、四塩化スズが好ましい。
- [0017] また、共役ジエン系重合体（A）がケイ素原子を含む場合、共役ジエン系重合体（A）に含まれるケイ素原子は、ケイ素原子含有カップリング剤由来のものであるか、ケイ素原子含有単量体由来のものであるか、ケイ素原子含有変性剤由来のものであるか、これらの組み合わせであることが好ましい。すなわち、共役ジエン系重合体（A）がケイ素原子を含む場合、共役ジエン系重合体（A）は、ケイ素原子含有カップリング剤の残基を含むか、ケイ素原子含有単量体由来の単位を含むか、ケイ素原子含有変性剤由来の変性基を含むか、これらを組み合わせであることが好ましい。これらの中でも、共役ジエン系重合体（A）は、ケイ素原子含有単量体由来の単位およびケイ素原子含有変性剤由来の変性基の少なくとも一方を含むことがより好ましく、少なくともケイ素原子含有単量体由来の単位を含むことがさらに好ましく、ケイ素原子含有単量体由来の単位およびケイ素原子含有変性剤由来の変性基を含むことが特に好ましい。
- [0018] ケイ素原子含有カップリング剤としては、たとえば、後述する製造方法において例示されるカップリング剤のうち、ケイ素原子を含むものが挙げられる。なかでも、ケイ素原子含有カップリング剤としては、3官能以上のケイ素原子含有カップリング剤が好ましく、4官能以上のケイ素原子含有カップリング剤がより好ましい。
- [0019] ケイ素原子含有単量体としては、たとえば、後述する各種の単量体のうち、ケイ素原子を含むものが挙げられる。なかでも、ケイ素原子含有官能基を含有するビニル化合物が好ましく、一般式（1）で表される化合物がより好ましい。共役ジエン系重合体（A）がケイ素原子含有単量体の単位を含む場合、共役ジエン系重合体（A）中のケイ素原子含有単量体の単位の含有割合は、特に限定されないが、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。

- [0020] ケイ素原子含有変性剤としては、たとえば、後述するケイ素原子含有変性剤が挙げられる。なかでも、ケイ素原子含有変性剤としては、シロキサン化合物およびヒドロカルビルオキシシラン化合物が好ましい。
- [0021] 本発明で用いる共役ジエン系重合体（A）は、シリカに対して相互作用可能な官能基を含むことが好ましい。
- [0022] 共役ジエン系重合体（A）がシリカに対して相互作用可能な官能基を含む場合、当該官能基は、当該官能基を含む単量体由来のものであるか、当該官能基を含む変性剤由来のものであるか、これらの組み合わせであることが好ましい。すなわち、共役ジエン系重合体（A）がシリカに対して相互作用可能な官能基を含む場合、共役ジエン系重合体（A）は、当該官能基を含む単量体由来の単位を含むか、当該官能基を含む変性剤由来の変性基を含むか、これらを組み合わせであることが好ましい。これらの中でも、共役ジエン系重合体（A）は、シリカに対して相互作用可能な官能基を含む単量体由来の単位を含むことがより好ましい。シリカに対して相互作用可能な官能基、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については、後述する。
- [0023] 本発明で用いる共役ジエン系重合体（A）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。これらは、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。
- [0024] 共役ジエン系重合体（A）中における、共役ジエン単量体単位の含有割合は、特に限定されないが、30～100重量%であることが好ましく、35～95重量%であることがより好ましく、40～90重量%であることがさらに好ましい。共役ジエン単量体単位の含有割合を上記範囲内とすることに

より、安定化共役ジエン系重合体を、保管時のムーニー粘度安定性に一層優れたものとすることができる。

[0025] 共役ジエン系重合体（A）における、共役ジエン単量体単位中のビニル結合量は、好ましくは1～90モル%、より好ましくは10～80モル%、さらに好ましくは20～70モル%、さらにより好ましくは25～65モル%、特に好ましくは30～60モル%である。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、安定化共役ジエン系重合体を、保管時のムーニー粘度安定性に一層優れたものとすることができる。

[0026] また、本発明で用いる共役ジエン系重合体（A）は、共役ジエン単量体単位に加え、芳香族ビニル単量体単位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単量体としては、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。これらは、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。

[0027] 共役ジエン系重合体（A）中における、芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、特に限定されないが、0～70重量%であることが好ましく、5～65重量%であることがより好ましく、10～60重量%であることがさらに好ましい。芳香族ビニル単量体単位の含有割合を上記範囲内とすることにより、安定化共役ジエン系重合体を、保管時のムーニー粘度安定性に一層優れたものとすることができる。

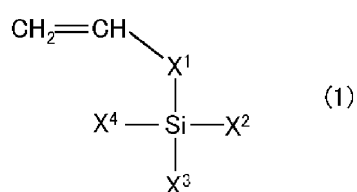
[0028] また、本発明で用いる共役ジエン系重合体（A）は、共役ジエン単量体単位、および必要に応じて含有される芳香族ビニル単量体単位に加え、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するビニル化合物の単位を含有してもよい。

[0029] 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、特に限定されないが、たとえば、国際公開第2019/073828号に記載の化合物を用いることができる。

[0030] 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、イオンー双極子相互作用、双極子ー双極子相互作用、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。

[0031] 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。

[0032] [化2]



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。

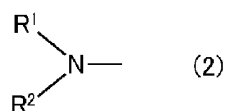
[0033] 上記一般式（1）中、 X^1 は、化学的な単結合またはヒドロカルビレン基であり、好ましくは、化学的な単結合である。ヒドロカルビレン基としては、アルキレン基、アルケンジイル基、アリーレン基、または、アリーレン基とアルキレン基とが結合した基などが挙げられる。アルキレン基としては、メ

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-1, 1-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。X¹がヒドロカルビレン基である場合には、X¹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。

[0034] 上記一般式(1)中、X²、X³およびX⁴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。X²、X³およびX⁴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、X²、X³およびX⁴のうち、2つが置換アミノ基であることがより好ましい。

[0035] X²、X³およびX⁴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3]



上記一般式(2)中、R¹およびR²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、R¹およびR²が互いに結合していない場合には、R¹およびR²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、R¹とR²とが互いに結合している場合には、R¹およびR²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。

[0036] R¹およびR²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、s e

c-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。R¹およびR²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。

[0037] R¹およびR²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。

[0038] R¹とR²とが互いに結合している場合において、R¹およびR²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、R¹およびR²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、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiEt}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基などが挙げられる。

- [0039] 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。
- [0040] 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。
- [0041] 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。
- [0042] 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。
- [0043] 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。

- [0044] 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。
- [0045] 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。
- [0046] 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。
- [0047] 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。 X^2 、 X^3 および X^4 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。
- [0048] 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-*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-*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、

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）ビニルシラン、（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。

[0049] 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、(ジー n-プロピルアミノ)ジエチル-4-ビニルフェニルシラン、(ジー n-プロピルアミノ)ジエチル-3-ビニルフェニルシラン、(ジー n-ブチルアミノ)ジエチル-4-ビニルフェニルシラン、(ジー 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。

[0050] 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(ジー n-プロピルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジー 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(ジー n-プロピルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(ジー 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。

[0051] 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－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－ n －プロピルアミノ）メチル－4－ビニルフェニルシラン、ビス（ジ－ n －プロピルアミノ）メチル－3－ビニルフェニルシラン、ビス（ジ－ n －ブチルアミノ）メチル－4－ビニルフェニルシラン、ビス（ジ－ n －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、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－ n －プロピルアミノ）エチル－4－ビニルフェニルシラン、ビス（ジ－ n －プロピルアミノ）エチル－3－ビニルフェニルシラン、ビス（ジ－ n －ブチルアミノ）エチル－4－ビニルフェニルシラン、ビス（ジ－ n －ブチルアミノ）エチル－3－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。

[0052] 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－ n －プロピルアミノ）ビニルシラン、トリス（ジ－ n －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。

[0053] 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)-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、トリス(ジ-n-プロピルアミノ)-4-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。

[0054] 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(t e r t-ペントキシ)フェニルビニルシラン、ジ(t e r t-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；t e r t-ブトキシジフェニルビニルシラン、t e r t-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；t e r t-ブトキシメチルフェニルビニルシラン、t e r t-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。

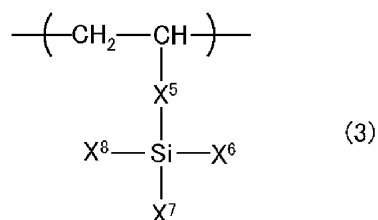
[0055] 上記一般式(1)で表される化合物のなかでも、 X^1 が化学的な単結合であるものが好ましく、 X^1 が化学的な単結合であり、かつ、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、2つが置換アミノ基である化合物がより好ましく、 X^1 が化学的な単結合であり、かつ、 X^2 、 X^3 および X^4 のうち、2つがジアルキルアミノ基である化合物が特に好ましい。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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、共役ジエン系重合体(A)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4]



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。

[0059] 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。

[0060] 共役ジエン系重合体(A)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。

[0061] また、共役ジエン系重合体(A)は、上記の単量体単位以外の、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、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α 、 β -不飽和ニトリル；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸または酸無水物；メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどの不飽和カルボン酸エステル；エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの鎖状オレフィン化合物；シクロペンテン、2-ノルボルネンなどの環状オレフィン化合物；1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデ

ン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン；などが挙げられる。これらは、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。

[0062] 共役ジエン系重合体（A）中における、その他の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10重量%以下であり、より好ましくは5重量%以下である。

[0063] 共役ジエン系重合体（A）が2種以上の単量体単位から構成されている場合における、各単量体単位の結合様式は、たとえば、ブロック状、テーパー状、ランダム状など種々の結合様式とすることができるが、ランダム状の結合様式であることが好ましい。ランダム状にすることにより、得られるゴム架橋物の低燃費特性を高めることができる。

[0064] 本発明で用いる共役ジエン系重合体（A）としては、重合体鎖の末端が変性剤によって変性されてなる変性基を含有するものが好ましい。

[0065] 変性基としては、シリカなどの充填剤に対する親和性を適切に高めることができ、得られるゴム架橋物の強度特性、耐摩耗特性および低燃費特性を高めることができるという観点より、シリカに対して相互作用可能な官能基を含有するものが好ましい。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る。

[0066] 変性基を形成するための変性剤としては、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を有するケイ素原子含有変性剤、および、窒素原子含有官能基を有する窒素原子含有変性剤が好ましく、ケイ素原子含有変性剤がより好ましい。ケイ素原子含有変性剤としては、たとえば、シロキサン化合物、ヒドロカルビルオキシシラン化合物などが挙げられる。

[0067] ヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、アミノ基を有するヒドロカル

ビルオキシシラン化合物がより好ましく、例えば、[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-(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-(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、{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

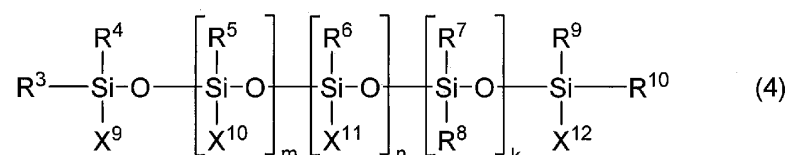
、 {3- [N, N-ビス (t-ブチルジメチルシリル) アミノ] プロピル} トリメトキシシラン、 {3- [N, N-ビス (t-ブチルジメチルシリル) アミノ] プロピル} トリエトキシシラン、 {3- [N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン、 {3- [N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノ] プロピル} メチルジエトキシシラン、 {3- [N, N-ビス (t-ブチルジメチルシリル) アミノ] プロピル} メチルジメトキシシラン、 {3- [N, N-ビス (t-ブチルジメチルシリル) アミノ] プロピル} メチルジエトキシシラン、 [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、 [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。

[0068] 窒素原子含有変性剤としては、たとえば、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジエチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノブチルアクリルアミド、ジエチルアミノブチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノブチルメタクリルアミド、ジエチルアミノブチルメタクリルアミドなどのN, N-ジ置換アミノアルキル (メタ) アクリルアミド類; [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などのアミノ基含有アルコキシシラン化合物；N-フェニル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドンなどのピロリドン系化合物；があげられる。

[0069] シロキサン化合物としては、シロキサン構造(—Si—O—)を主鎖構造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5]



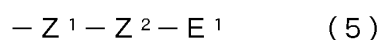
[0070] 上記一般式(4)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^{10}$ は、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数6～12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^9 および X^{12} は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～5のアルコキシ基、および、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基からなる群より選ばれるいずれかの基であり、これらは互いに同一であっても相違していてもよい。 X^{10} は、炭素数1～5のアルコキシ基、またはエポキシ基を含有する炭素数4～12の基であり、 X^{10} が複数あるときは、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0～200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。

[0071] 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 $\text{R}^3 \sim \text{R}^{10}$ 、 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。

[0072] 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。

[0073] 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^1 はエポキシ基を有する炭素数2～10の炭化水素基である。

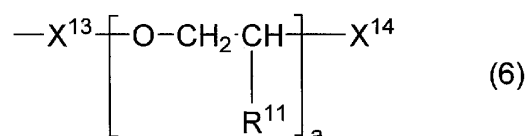
[0074] 上記一般式(5)で表される基としては、 Z^2 が酸素原子であるものが好ましく、 Z^2 が酸素原子であり、かつ、 E^1 がグリシジル基であるものがより好ましく、 Z^1 が炭素数1～3のアルキレン基であり、 Z^2 が酸素原子であり、かつ、 E^1 がグリシジル基であるものが特に好ましい。

[0075] 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。

[0076] 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^1

1、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6]



上記一般式(6)中、aは2～20の整数であり、X¹³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、R¹¹は水素原子またはメチル基であり、X¹⁴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、aが2～8の整数であり、X¹³が炭素数3のアルキレン基であり、R¹¹が水素原子であり、かつ、X¹⁴がメトキシ基であるものが好ましい。

[0077] 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0～200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200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。

[0078] 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、2～400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、共役ジエン系重合体(A)の製造工程において、上記一般式(4)で表されるポリオルガノシロキサンと、共役ジエン系重合体の活性末端との反応が進行し易く、さらに、m、nおよびkの合計数が400以下であると、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

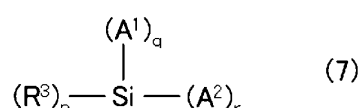
る。

[0079] 変性基を形成するための変性剤としては、窒素原子含有官能基を有する窒素原子含有変性剤を用いてもよく、たとえば、窒素原子を含有するヒドロカルビルオキシシラン化合物を用いてもよい。

[0080] 窒素原子を含有するヒドロカルビルオキシシラン化合物は、窒素原子を含有する基およびヒドロカルビルオキシ基を、それぞれ少なくとも1つ有するケイ素含有化合物であり、このような窒素原子を含有するヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、特に限定されないが、国際公開第2019/189204号に記載の化合物を用いることができる。

[0081] 窒素原子を含有するヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、たとえば、下記一般式(7)で表される化合物を好適に用いることができる。

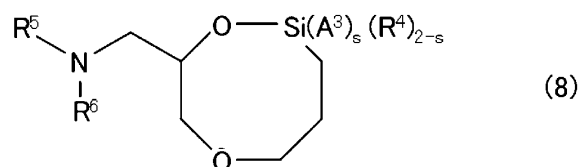
[化7]



[0082] 上記一般式(7)中、 R^3 は、ヒドロカルビル基であり、 A^1 は、ヒドロカルビルオキシ基であり、 A^2 は、窒素原子を含有する基であり、 p は0~2の整数、 q は1~3の整数、 r は1~3の整数、 $p+q+r=4$ である。なお、 A^2 で表される、窒素原子を含有する基としては、活性水素原子を有する1級アミノ基および／または活性水素原子を有する2級アミノ基を含有する基を有するものであってもよく、これら以外の窒素原子を含有する基であってもよい。

[0083] また、窒素原子を含有するヒドロカルビルオキシシラン化合物としては、下記一般式(8)で表される化合物も好適に用いることができる。

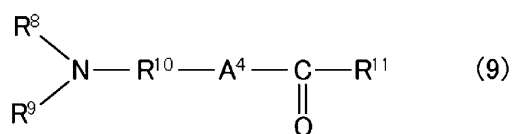
[化8]



[0084] 上記一般式(8)中、 A^3 はヒドロカルビルオキシ基であり、 R^4 は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 R^5 および R^6 は互いに結合して、これらが結合する窒素原子とともに環構造を形成していてもよく、該環構造を形成する場合には、これらが結合する窒素原子に加えて、これらが結合する窒素原子以外のヘテロ原子とともに環構造を形成していてもよい。 s は0～2の整数である。

[0085] また、窒素原子含有変性剤としては、窒素原子を含有するカルボニル基含有化合物を用いることも好ましい。窒素原子を含有するカルボニル基含有化合物は、窒素原子を含有する基およびカルボニル基を、それぞれ少なくとも1つ有する化合物であり、このような窒素原子を含有するカルボニル基含有化合物としては、特に限定されないが、下記一般式(9)で表される化合物を好適に用いることができる。

[化9]



[0086] 上記一般式(9)中、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基を表し、 R^{10} は、ヒドロカルビレン基を表し、 R^{11} は、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、または水素原子を表す。 A^4 は、化学的な単結合、酸素原子、または $-\text{NR}^{12}-$ (R^{12} は、ヒドロカルビル基または水素原子を表す。)を表す。 R^8 、 R^9 は、その一部が互いに結

合することで、窒素原子および／または酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基を構成するものであってもよい。また、 R^{11} は、その一部が、 R^8 または R^9 の一部と結合することで、窒素原子および／または酸素原子を有していてもよいヒドロカルビレン基を構成するものであってもよい。

[0087] R^8 、 R^9 、 R^{11} における置換基を有していてもよいヒドロカルビル基とは、ヒドロカルビル基また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、たとえば、ヒドロカルビルオキシ基で置換されたヒドロカルビル基、置換アミノ基で置換されたヒドロカルビル基などを挙げることができる。

[0088] ヒドロカルビル基としては、たとえば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基などを挙げることができる。アルキル基としては、炭素原子数1～12のアルキル基が好ましく、たとえば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*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、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基などを挙げることができる。アルケニル基としては、炭素原子数2～12のアルケニル基が好ましく、たとえば、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などを挙げることができる。アルキニル基としては、炭素原子数2～12のアルキニル基が好ましく、たとえば、エチニル基、2-プロピニル基などを挙げることができる。アリール基としては、炭素原子数6～12のアリール基が好ましく、たとえば、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ベンジル基、トリル基及びキシリル基などを挙げることができる。アラルキル基としては、炭素原子数7～13のアラルキル基が好ましく、たとえば、ベンジル基などを挙げることができる。

[0089] ヒドロカルビルオキシ基で置換されたヒドロカルビル基としては、たとえば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基などを挙げることができる。

[0090] 置換アミノ基で置換されたヒドロカルビル基としては、たとえば、*N*，*N*

ー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、2-（N，N-ジエチルアミノ）エチル基、3-（N，N-ジメチルアミノ）プロピル基、3-（N，N-ジエチルアミノ）プロピル基などの（N，N-ジアルキルアミノ）アルキル基；4-（N，N-ジメチルアミノ）フェニル基、3-（N，N-ジメチルアミノ）フェニル基、4-（N，N-ジエチルアミノ）フェニル基、3-（N，N-ジエチルアミノ）フェニル基などの（N，N-ジアルキルアミノ）アリール基；4-（N，N-ジメチルアミノ）メチルフェニル基、4-〔2-（N，N-ジメチルアミノ）エチル〕フェニル基などの（N，N-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で置換されたアルキル基；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で置換されたアリール基；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で置換されたアルキルアリール基；を挙げることができる。

[0091] R^{10} としてのヒドロカルビレン基としては、たとえば、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-アルキレン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、プロピレン基、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、2，2，4-トリメチルヘキサン-1，6-ジイル基などを挙げることができる。アルケンジイル基としては、ペンタン-2-エン-1，5-ジイル基などを挙げることができる。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。アリーレン-アルキレン基としては、フェニレン-アルキレン基、ナフチレン-アルキレン基、ビフェニレン-アルキレン基などを挙げることができる。

[0092] 上記一般式(9)中、 A^4 は、化学的な単結合、酸素原子、または $-NR^{12}-$ (R^{12} は、ヒドロカルビル基または水素原子を表す。)であり、 A^4 は、酸素原子、または $-NR^{12}-$ (R^{12} は、炭素原子数1以上5以下のヒドロカルビル基または水素原子を表す。)で表される基であることが好ましく、酸素原子、または $-NH-$ で表される基であることがより好ましく、 $-NH-$ で表される基であることがさらに好ましい。

[0093] 上記一般式(9)で表される化合物としては、 A^4 が酸素原子である化合物として、たとえば、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)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；などを挙げることができる。

[0094] また、上記一般式(9)で表される化合物としては、 A^4 が $-NR^{12}-$ (R^{12} は、ヒドロカルビル基または水素原子を表す。)である化合物として、 $N-(2\text{-ジメチルアミノエチル})$ アクリルアミド、 $N-(2\text{-ジエチルアミノエチル})$ アクリルアミドなどの $N-(2\text{-ジヒドロカルビルアミノエチル})$ アクリルアミド； $N-(3\text{-ジメチルアミノプロピル})$ アクリルアミド、 $N-(3\text{-ジエチルアミノプロピル})$ アクリルアミドなどの $N-(3\text{-ジヒドロカルビルアミノプロピル})$ アクリルアミド； $N-(4\text{-ジメチルアミノブチル})$ アクリルアミド、 $N-(4\text{-ジエチルアミノブチル})$ アクリルアミドなどの $N-(4\text{-ジヒドロカルビルアミノブチル})$ アクリルアミド； $N-(2\text{-ジメチルアミノエチル})$ メタクリルアミド、 $N-(2\text{-ジエチルアミノエチル})$ メタクリルアミドなどの $N-(2\text{-ジヒドロカルビルアミノエチル})$ メタクリルアミド； $N-(3\text{-ジメチルアミノプロピル})$ メタクリルアミド、 $N-(3\text{-ジエチルアミノプロピル})$ 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;などを挙げることができるが、N-(3-ジヒドロカルビルアミノプロピル)アクリルアミドが好ましく、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミドがより好ましい。

[0095] 本発明で用いる共役ジエン系重合体(A)の重量平均分子量(M_w)は、特に限定されないが、ポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定される値で、好ましくは50,000~5,000,000、より好ましくは75,000~3,000,000、特に好ましくは100,000~1,000,000である。共役ジエン系重合体(A)の重量平均分子量(M_w)を上記範囲内とすることにより、安定化共役ジエン系重合体を、保管時のムーニー粘度安定性に一層優れたものとすることができる。

[0096] 本発明で用いる共役ジエン系重合体(A)の、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)で表わされる分子量分布は、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。共役ジエン系重合体(A)の分子量分布(M_w/M_n)を上記範囲内とすることにより、安定化共役ジエン系重合体を、保管時のムーニー粘度安定性に一層優れたものとすることができる。

[0097] 本発明で用いる共役ジエン系重合体(A)のムーニー粘度($ML\ 1+4$, 100℃)は、特に限定されないが、10~200であることが好ましく、15~150であることがより好ましく、20~100であることがさらに好ましく、25~80であることが特に好ましい。ムーニー粘度を上記範囲内とすることにより、安定化共役ジエン系重合体を、保管時のムーニー粘度安定性に一層優れたものとすることができる。ムーニー粘度($ML\ 1+4$, 100℃)は、JIS K6300に従い測定される。

[0098] 本発明で用いる共役ジエン系重合体(A)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 -100°C ～ 20°C 、より好ましくは -70°C ～ 10°C である。本発明で用いる共役ジエン系重合体（A）のガラス転移温度は、例えば共役ジエン系重合体（A）中の芳香族ビニル単量体単位含有量、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、適宜調整することができる。

[0099] [ヒンダードフェノール系安定剤（B）]

本発明で用いるヒンダードフェノール系安定剤（B）は、共役ジエン系重合体（A）に添加する安定剤である。

[0100] ヒンダードフェノール系安定剤（B）は、フェノール構造（すなわち、ベンゼン環と、ベンゼン環と結合したOH基を有する構造）を有し、かつ、当該フェノール構造を構成するOH基（フェノール性水酸基）の2位および6位の少なくとも一方にヒンダード基を有するフェノール系化合物からなる安定剤である。ヒンダード基としては、嵩高の基であればよく、特に限定されないが、炭素原子数4以上の置換基が挙げられる。ヒンダード基の具体例としては、*t*-ブチル基、*t*-ペンチル基、*t*-ヘキシル基等の3級アルキル基；*sec*-ブチル基、*sec*-ペンチル基等の2級アルキル基；*i*-ブチル基、*i*-ペンチル基等の分枝1級アルキル基；シクロヘキシル基、シクロペンチル基等のシクロアルキル基；オクチルチオ基、オクチルチオメチル基等の、全体として炭素原子数4以上となるようにアルキルチオ基が置換されたアルキル基等が挙げられる。

[0101] ヒンダードフェノール系安定剤（B）としては、硫黄原子を含むヒンダードフェノール系安定剤、および硫黄原子を含まないヒンダードフェノール系安定剤が挙げられる。ヒンダードフェノール系安定剤（B）としては、少なくとも、硫黄原子を含むヒンダードフェノール系安定剤を用いることが好ましい。

[0102] 硫黄原子を含むヒンダードフェノール系安定剤としては、例えば2，4-ビス〔（オクチルチオ）メチル〕-*o*-クレゾール、2，4-ビス〔（ドデシルチオ）メチル〕-*o*-クレゾール、4，4'-ブチリデンビス-（3-

メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオージエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などが挙げられる。なかでも、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾールが好ましい。これらは、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。

[0103] 硫黄原子を含まないヒンダードフェノール系安定剤としては、例えばポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)-アルファー[3-[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロピル]-オメガ-[3-[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロポキシ]、オクチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナメート、3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸C7~C9-分枝鎖状アルキルエステル、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸オクタデシルエステル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレートなどが挙げられる。これらの中でも、オクチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナメートが好ましい。これらは、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。

[0104] また、ヒンダードフェノール系安定剤(B)としては、両ヒンダードフェノール系安定剤、セミヒンダードフェノール系安定剤、レスヒンダードフェノール系安定剤などが挙げられる。ヒンダードフェノール系安定剤(B)と

しては、少なくとも、セミヒンダードフェノール系安定剤を用いることが好ましい。

[0105] ここで、両ヒンダードフェノール系安定剤は、フェノール構造を構成するOH基（フェノール性水酸基）の2位および6位（すなわち、2つのオルト位）の両方が、ヒンダード基であるフェノール系安定剤である。セミヒンダードフェノール系安定剤は、フェノール構造を構成するOH基（フェノール性水酸基）の2位および6位のいずれか一方がヒンダード基であり、他方が、メチル基などの炭素数3以下のアルキル基（好ましくは、メチル基）であるフェノール系安定剤である。レスヒンダードフェノール系安定剤は、フェノール構造を構成するOH基（フェノール性水酸基）の2位および6位のいずれか一方がヒンダード基であり、他方が、水素原子であるフェノール系安定剤である。

[0106] 本発明の安定化共役ジエン系重合体は、ヒンダードフェノール系安定剤（B）を2種以上含む。本発明の一実施態様において、安定化共役ジエン系重合体は、好ましくは、ヒンダードフェノール系安定剤（B）として、硫黄原子を含むヒンダードフェノール系安定剤を1種以上と、硫黄原子を含まないヒンダードフェノール系安定剤を1種以上含む。また、本発明の一実施態様において、安定化共役ジエン系重合体は、好ましくは、ヒンダードフェノール系安定剤（B）として、1種以上のセミヒンダードフェノール系安定剤と、1種以上の両ヒンダードフェノール系安定剤を含む。

[0107] 2種以上のヒンダードフェノール系安定剤（B）の合計含有量は、特に限定されないが、共役ジエン系重合体（A）100重量部に対して、好ましくは0.01～2.00重量部であり、より好ましくは0.10～1.00重量部であり、さらに好ましくは0.20～0.80重量部である。

[0108] 安定化共役ジエン系重合体が、硫黄原子を含むヒンダードフェノール系安定剤を含む場合、硫黄原子を含むヒンダードフェノール系安定剤の含有量は、共役ジエン系重合体（A）100重量部に対して、好ましくは0.01～1.00重量部であり、より好ましくは0.05～0.50重量部、さらに

好ましくは0.10～0.30重量部である。

[0109] 安定化共役ジエン系重合体が、硫黄原子を含まないヒンダードフェノール系安定剤を含む場合、硫黄原子を含まないヒンダードフェノール系安定剤の含有量は、共役ジエン系重合体（A）100重量部に対して、好ましくは0.01～1.00重量部であり、より好ましくは0.10～0.80重量部、さらに好ましくは0.20～0.60重量部である。

[0110] 安定化共役ジエン系重合体が、硫黄原子を含むヒンダードフェノール系安定剤および硫黄原子を含まないヒンダードフェノール系安定剤を含む場合、これらの含有量の比率は、「硫黄原子を含むヒンダードフェノール系安定剤：硫黄原子を含まないヒンダードフェノール系安定剤」で表される重量比率で、好ましくは1：10～1：0.1であり、より好ましくは1：5～1：0.5、さらに好ましくは1：3～1：1である。

[0111] 安定化共役ジエン系重合体が、セミヒンダードフェノール系安定剤を含む場合、セミヒンダードフェノール系安定剤の含有量は、共役ジエン系重合体（A）100重量部に対して、好ましくは0.01～1.00重量部であり、より好ましくは0.05～0.50重量部、さらに好ましくは0.10～0.30重量部である。

[0112] 安定化共役ジエン系重合体が、両ヒンダードフェノール系安定剤を含む場合、両ヒンダードフェノール系安定剤の含有量は、共役ジエン系重合体（A）100重量部に対して、好ましくは0.01～1.00重量部であり、より好ましくは0.10～0.80重量部、さらに好ましくは0.20～0.60重量部である。

[0113] 安定化共役ジエン系重合体が、セミヒンダードフェノール系安定剤および両ヒンダードフェノール系安定剤を含む場合、これらの含有量の比率は、「セミヒンダードフェノール系安定剤：両ヒンダードフェノール系安定剤」で表される重量比率で、好ましくは1：10～1：0.1であり、より好ましくは1：5～1：0.5、さらに好ましくは1：3～1：1である。

[0114] [芳香族アミン系安定剤（C）]

本発明で用いる芳香族アミン系安定剤（C）は、共役ジエン系重合体（A）に添加する安定剤である。

- [0115] 芳香族アミン系安定剤（C）としては、具体的には、N，N'－ジ－sec－ブチル－1，4－フェニレンジアミン、N－フェニルベンゼンアミンと2，4，4－トリメチルペンテンとの反応生成物、ビス（4－オクチルフェニル）アミン、4，4'－ビス（ α ， α －ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、N，N'－ジ－2－ナフチル－p－フェニレンジアミン、N，N'－ジフェニル－p－フェニレンジアミン、N－フェニル－N'－イソプロピル－p－フェニレンジアミン、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、N－フェニル－N'－（3－メタクリロイルオキシ－2－ヒドロキシプロピル）－p－フェニレンジアミン、N，N'－ビス（メチル－フェニル）－1，4－ベンゼンジアミンから1種以上を選択することが好ましい。より好ましい芳香族アミン系安定剤（C）は、N－フェニルベンゼンアミンと2，4，4－トリメチルペンテンとの反応生成物である。
- [0116] 本発明で用いる芳香族アミン系安定剤（C）の含有量は、特に限定されないが、共役ジエン系重合体（A）100重量部に対して、好ましくは0.01～2.00重量部であり、より好ましくは0.10～1.00重量部であり、さらに好ましくは0.12～0.50重量部である。
- [0117] 安定化共役ジエン系重合体中における、2種以上のヒンダードフェノール系安定剤（B）と芳香族アミン系安定剤（C）の含有量の合計は、特に限定されないが、共役ジエン系重合体（A）100重量部に対して、好ましくは0.10～2.00重量部であり、より好ましくは0.20～1.20重量部である。
- [0118] 安定化共役ジエン系重合体中における、ヒンダードフェノール系安定剤（B）の含有量と、芳香族アミン系安定剤（C）の含有量の比率は、「ヒンダードフェノール系安定剤（B）：芳香族アミン系安定剤（C）」で表される重量比率で、好ましくは10：1～0.1：1であり、より好ましくは6：

1～1：1、さらに好ましくは4：1～2：1である。

[0119] <安定化共役ジエン系重合体の製造方法>

本発明の安定化共役ジエン系重合体は、共役ジエン系重合体（A）にヒンダードフェノール系安定剤（B）および芳香族アミン系安定剤（C）を添加することにより製造することができる。

[0120] 本発明の安定化共役ジエン系重合体は、好適には、溶液重合法により、共役ジエン系重合体（A）の溶液を調製し、該溶液とヒンダードフェノール系安定剤（B）と、芳香族アミン系安定剤（C）とを混合した後、得られた混合溶液から揮発成分を除去することにより、製造することができる。

[0121] 本発明で用いる共役ジエン系重合体（A）は、たとえば、不活性溶媒中で、重合開始剤を用いて、少なくとも共役ジエン化合物を含む単量体混合物を重合することにより得ることができる。共役ジエン系重合体（A）は、溶液重合法により重合されることが好ましい。

[0122] 単量体混合物に含まれる共役ジエン化合物としては、前述した、共役ジエン系重合体（A）を構成するために用いる共役ジエン化合物として例示したものと同一ものが挙げられる。さらに、単量体混合物は、必要に応じて、上述した芳香族ビニル単量体、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、その他の単量体を含んでもよい。

[0123] 重合に用いられる不活性溶媒としては、溶液重合において通常使用されるものであり、重合反応を阻害しないものであれば特に限定されない。不活性溶媒の具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブテン等の鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；等が挙げられる。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、単量体濃度が、たとえば、1～50重量%であり、好ましくは10～40重量%となる量である。

[0124] また、重合に用いる重合開始剤としては、共役ジエン系化合物を含む単量

体混合物を重合させ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、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物などが挙げられ、具体的には、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウムなどの有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン、1,3,5-トリス（リチオメチル）ベンゼンなどの有機多価リチウム化合物；ナトリウムナフタレンなどの有機ナトリウム化合物；カリウムナフタレンなどの有機カリウム化合物；などが挙げられる。また、有機アルカリ土類金属化合物としては、例えば、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジ-*n*-ヘキシルマグネシウム、ジエトキシカルシウム、ジステアリン酸カルシウム、ジ-*t*-ブトキシストロンチウム、ジエトキシバリウム、ジイソプロポキシバリウム、ジエチルメルカプトバリウム、ジ-*t*-ブトキシバリウム、ジフェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ジステアリン酸バリウム、ジケチルバリウムなどが挙げられる。ランタン系列金属化合物を主触媒とする重合開始剤としては、たとえば、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウムなどのランタン系列金属と、カルボン酸、およびリン含有有機酸などからなるランタン系列金属の塩を主触媒とし、これと、アルキルアルミニウム化合物、有機アルミニウムハイドライド化合物、有機アルミニウムハライド化合物などの助触媒とからなる重合開始剤などが挙げられる。これらの重合開始剤の中でも、有機モノリチウム化合物、および有機多価リチウム化合物が好ましく用いられ、有機モノリチウム化合物がより好ましく用いられ、*n*-ブチルリチウムが特に好ましく用いられる。なお、有機アルカリ金属化合物は、予め、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、およ

びヘプタメチレンイミンなどの2級アミン化合物と反応させて、有機アルカリ金属アミド化合物として使用してもよい。有機アルカリ金属アミド化合物を重合開始剤として用いることにより、得られるゴム架橋物を、より低燃費特性および耐摩耗特性に優れたものとすることができる。これらの重合開始剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0125] 重合開始剤の使用量は、目的とする共役ジエン系重合体（A）の分子量分布曲線に応じて決定すればよいが、単量体1000g当り、通常1～50ミリモル、好ましくは1.5～20ミリモル、より好ましくは2～15ミリモルの範囲である。

[0126] 重合開始剤を用いて重合を開始した後に、さらに重合開始剤を重合系に添加し、重合を継続するという重合開始剤の追添加操作を行ってもよい。重合開始剤の追添加操作を行うタイミングや、重合開始剤の追添加操作を行う回数は、特に限定されず、目的とする共役ジエン系重合体（A）の分子量分布曲線に応じて決定すればよいが、追添加操作を行うタイミングは、重合転化率が10～90%に達した段階とすることが好ましく、重合転化率が30～70%に達した段階とすることがより好ましい。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は、加工性に優れるという観点から、追添加操作完了後に共重合させるのが好ましい。追添加操作1回あたりの重合開始剤の使用量は、特に限定されず、目的とする共役ジエン系重合体（A）の分子量分布曲線に応じて決定すればよいが、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1～99モル、より好ましくは1.2～20モルである。

[0127] 重合温度は、通常-80～+150℃、好ましくは0～100℃、より好ましくは30～90℃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。

[0128] また、共役ジエン化合物を含む単量体混合物を重合するにあたり、得られ

る共役ジエン系重合体（A）における共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量を調節するために、不活性有機溶媒に極性化合物を添加することが好ましい。極性化合物としては、たとえば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミンなどの第三級アミン；アルカリ金属アルコキシド；ホスフィン化合物；などが挙げられる。これらのなかでも、エーテル化合物、および第三級アミンが好ましく、テトラメチルエチレンジアミン、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がさらに好ましい。これらの極性化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。極性化合物の使用量は、目的とするビニル結合含有量に応じて決定すればよく、重合開始剤1モルに対して、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。

[0129] 本発明で用いる共役ジエン系重合体（A）は、不活性溶媒中で、イソプレンを含む単量体（a1）を重合開始剤により重合し、活性末端を有する重合体ブロック（A1）を形成させる工程と、前記活性末端を有する重合体ブロック（A1）と1,3-ブタジエンを含む単量体（a2）とを混合して重合反応を継続させ、イソプレン単量体単位を含む重合体ブロック（A1）と1,3-ブタジエン単量体単位を含む重合体ブロック（A2）とを一続きにして形成させる工程と、を備える製造方法によって得てもよい。このような製造方法としては、たとえば、国際公開第2019/073828号に記載の製造方法を採用することができる。

[0130] このような製造方法を採用することにより、共役ジエン系重合体（A）を、イソプレン単量体単位を含む重合体ブロック（A1）と、1,3-ブタジエン単量体単位を含む重合体ブロック（A2）とが一続きにして形成されたものを含むものとすることができる。

[0131] 重合体ブロック（A1）を形成するための単量体（a1）としては、イソ

プレンを含有するものであればよく、目的とする重合体ブロック（A 1）の単量体組成に応じた単量体を用いればよい。

[0132] 重合体ブロック（A 1）は、イソプレン単量体単位を含有するものであればよく、特に限定されず、イソプレン単量体単位のみからなるものであってよいし、あるいは、イソプレン単量体単位と、イソプレン単量体単位以外の単量体単位とからなるものであってもよい。この場合における、イソプレン単量体単位以外の単量体単位としては、芳香族ビニル単量体単位が好適に挙げられ、重合体ブロック（A 1）は、イソプレン単量体単位に加えて、芳香族ビニル単量体単位をも含有するものであることが好ましい。

[0133] 重合体ブロック（A 2）は、1，3－ブタジエン単量体単位を含有するものであればよく、特に限定されず、1，3－ブタジエン単量体単位のみからなるものであってよいし、あるいは、1，3－ブタジエン単量体単位と、1，3－ブタジエン単量体単位以外の単量体単位とからなるものであってもよい。この場合における、1，3－ブタジエン単量体単位以外の単量体単位としては、芳香族ビニル単量体単位が好適に挙げられ、重合体ブロック（A 2）は、1，3－ブタジエン単量体単位に加えて、芳香族ビニル単量体単位をも含有するものであることが好ましい。

[0134] また、重合体ブロック（A 1）および重合体ブロック（A 2）の少なくとも一方に、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含有させることが好ましく、少なくとも重合体ブロック（A 2）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含有させることがより好ましい。

[0135] 重合体ブロック（A 2）は、上述した活性末端を有する重合体ブロック（A 1）と、1，3－ブタジエンを含む単量体（a 2）と、を混合して重合反応を継続させることにより、重合体ブロック（A 1）と一続きに形成される。形成された重合体ブロック（A 2）は、活性末端を有するものとなる。一方、重合体ブロック（A 1）からは、活性末端が消失する。

[0136] 活性末端を有する重合体鎖における重合体ブロック（A 1）と重合体プロ

ック（A2）との重量比（重合体ブロック（A1）、重合体ブロック（A2）が複数存在する場合は、それぞれの合計重量を基準とした重量比）は、（重合体ブロック（A1）の重量）／（重合体ブロック（A2）の重量）で、0.001～0.2であることが好ましく、0.005～0.1であることがより好ましく、0.01～0.05であることが特に好ましい。

[0137] 以上のようにして、不活性溶媒中に、共役ジエン系重合体鎖を得ることができる。また、このようにして得られる共役ジエン系重合体鎖は、通常、活性末端を有するものとなる。

[0138] 活性末端を含む共役ジエン系重合体鎖について、カップリング剤と反応させることにより、カップリング重合体鎖を形成させることが好ましい。カップリング剤としては、特に限定されないが、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、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。カップリング剤としては、目的とする共役ジエン系重合体（A）の分子量分布曲線に応じて選択すればよいが、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く、四塩化スズを用いることが殊更好ましい。

[0139] カップリング剤を用いる場合には、上記の重合方法により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ことが好ましい。この場合における、カップリング剤の使用量としては、特に限定されず、目的とする共役ジエン系重合体（A）の分子量分布曲線に応じて選択すればよいが、重合開始時に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、好ましくは 0.01～0.4 モル、より好ましくは 0.02～0.3 モルである。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一方で、カップリング反応しなかった重合体鎖は活性末端を維持したままとなる。

[0140] 重合により得られた共役ジエン系重合体鎖に含まれる活性末端、または、カップリング反応後の共役ジエン系重合体鎖に含まれ得る活性末端に対し、変性剤を反応させることにより、共役ジエン系重合体（A）を、変性基を有する共役ジエン系重合体とすることが好ましい。変性剤としては、本発明で用いる共役ジエン系重合体（A）が含有し得る変性基を形成するための変性剤として上述したものをを用いることができる。

[0141] 共役ジエン系重合体鎖の活性末端に対し、上記した変性剤を反応させる際における、変性剤の使用量は、特に限定されないが、活性末端を有する重合体鎖の活性末端 1 モルに対する変性剤の量（重合開始剤として、有機アルカリ金属化合物を使用した場合には、有機アルカリ金属化合物中の金属原子 1 モルに対する変性剤の量）として、0.01～10.0 モルであることが好ましく、0.02～5.0 モルであることがより好ましく、0.05～2.0 モルであることが特に好ましい。なお、変性剤としては、上述したものをを用いることができるが、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組合わせて用いてもよい。

[0142] また、共役ジエン系重合体鎖の活性末端に対し、変性剤を反応させる方法としては、特に限定されないが、活性末端を有する重合体鎖と、変性剤とを、これらを溶解可能な溶媒中で、混合する方法などが挙げられる。この際に用いる溶媒としては、上述した重合に用いる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、上記にて得られた活性末端を有する重合体鎖を、その重合に用いた重合溶液のままの状態とし、ここに変性剤を添加する方法が簡便であり好ましい。なお、この際において、変性剤は、上述した重合に用いる不活性溶媒に溶解して重合系内に添加してもよく、その溶液濃度は、1～50重量%の範囲とすることが好ましい。反応温度は、特に限定されないが、通常、0～120℃であり、反応時間は、特に限定されないが、通常、1分～1時間である。

- [0143] 活性末端を有する重合体鎖を含有する溶液に、変性剤を添加する時期は特に限定されないが、重合反応が完結しておらず、活性末端を有する重合体鎖を含有する溶液が単量体をも含有している状態、より具体的には、活性末端を有する重合体鎖を含有する溶液が、100ppm以上、より好ましくは300～50,000ppmの単量体を含有している状態で、この溶液に変性剤を添加することが望ましい。変性剤の添加をこのように行なうことにより、活性末端を有する重合体鎖と重合系中に含まれる不純物等との副反応を抑制して、反応を良好に制御することが可能となる。
- [0144] 重合により得られた共役ジエン系重合体鎖の活性末端、または、必要に応じてカップリング剤や変性剤と反応させた後に残存し得る活性末端に対して、メ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を添加して、未反応の活性末端を失活させることが好ましい。
- [0145] そして、以上の方法により得られる共役ジエン系重合体（A）の溶液と、ヒンダードフェノール系安定剤（B）と、芳香族アミン系安定剤（C）とを混合した後、得られた混合溶液から揮発成分を除去することにより、本発明の共役ジエン系重合体を製造することができる。
- [0146] 混合溶液から揮発成分を除去する方法としては、たとえば、スチームストリッピング、あるいは混合液を減圧下で加熱する手法などが挙げられる。
- [0147] 所望により、単量体組成、分子構造、分子量分布曲線等が異なる、2以上の共役ジエン系重合体を混合して、本発明で用いる共役ジエン系重合体（A）を得てもよい。2種以上の共役ジエン系重合体を混合する際には、2以上

の共役ジエン系重合体を、重合体溶液の状態でもよく、固体の状態でも混合してもよいが、2種以上の共役ジエン系重合体を溶液の状態でも混合することが好ましい。すなわち、混合に供する2以上の共役ジエン系重合体の溶液をそれぞれ準備し、準備した各溶液を混合することがより好ましい。

[0148] <ゴム組成物>

本発明のゴム組成物は、上述した本発明の安定化共役ジエン系重合体と、充填剤とを含有する。

[0149] 本発明のゴム組成物は、共役ジエン系重合体（A）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。）、ポリイソブレンゴム、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。）、スチレンーイソブレン共重合ゴム、ブタジエンーイソブレン共重合ゴム、スチレンーイソブ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ブレンゴム、などのうち、上述した共役ジエン系重合体（A）以外のものをいう。これらのなかでも、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、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、ポリブタジエン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て用いることができる。

[0150] 本発明のゴム組成物において、本発明の安定化共役ジエン系重合体中の共役ジエン系重合体（A）は、ゴム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。

[0151] 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、得られるゴム架橋物の低温特性および耐ブルーム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る用いることができる。たとえば、カーボンブラックおよびシリカを併用することができる。

[0152] 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-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る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 D3037-81に準じBET法で測定される）は、好ましくは20～400m²/g、より好ましくは50～220m²/g、特に好ましくは80～170m²/gである。また、シリカのpHは、5～10であることが好ましい。

[0153] 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」、「ULTRASIL 7000GR」、「ULTRASIL 9100GR」；東ソー・シリカ社製の「NIPSIL VN3」、「NIPSIL AQ」、「NIPSIL ER」、「NIPS

「IL RS-150」；などが挙げられる。

- [0154] カーボンブラックとしては、たとえば、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。ファーネス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る用いることができる。
- [0155] 本発明のゴム組成物中における充填剤の配合量は、ゴム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。
- [0156] 本発明のゴム組成物には、得られるゴム架橋物の特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NEXT-Z100、NEXT-Z30、NEXT-Z45、NEXT-Z60、NEXT、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。

[0157] さらに、本発明のゴム組成物には、上記成分以外に、常法に従って、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。

[0158] 本発明のゴム組成物を得るためには、常法に従って、本発明の安定化共役ジエン系重合体と、充填剤と、必要に応じて用いられるその他の成分とを混練すればよい。混練温度は、好ましくは80~200℃、より好ましくは120~180℃であり、混練時間は、好ましくは30秒~30分である。

[0159] <架橋性ゴム組成物>

本発明の架橋性ゴム組成物は、上述した本発明のゴム組成物と、架橋剤とを含有する。

[0160] 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、ゴム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 ～ 1.5 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。

[0161] さらに、本発明の架橋性ゴム組成物には、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。

[0162] 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、架橋性ゴム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 ～ 1.5 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。

[0163] 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、架橋性ゴム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 ～ 2.0 重量部、特に好ましくは 0.5 ～ 1.5 重量部である。

[0164] 本発明の架橋性ゴム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安定化共役ジエン系重合体と充填剤とを混練後、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安定化共役ジエン系重合体と充填剤との混練温度は、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。

[0165] <ゴム架橋物>

本発明のゴム架橋物は、上述した本発明の架橋性ゴム組成物を架橋してなるものである。

[0166] 本発明のゴム架橋物は、本発明の架橋性ゴム組成物を用い、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。

[0167] 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。

[0168] 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。

[0169] このようにして得られる本発明のゴム架橋物は、低発熱性、ウェットグリップ性および操縦安定性に優れるものである。そのため、本発明のゴム架橋物は、その優れた特性を活かし、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、低発熱性、ウェットグリップ性および操縦安定性に優れることから、タイヤの材料に好適である。

実施例

[0170] 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。

[0171] [共役ジエン系重合体の芳香族ビニル単量体単位含有量、ビニル結合含有量]

共役ジエン系重合体の芳香族ビニル単量体単位含有量、およびビニル結合含有量は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

[0172] [安定化共役ジエン系重合体のムーニー粘度 (ML 1 + 4, 100℃)]

安定化共役ジエン系重合体について、JIS K 6300-1:2013に従い、以下の条件で、ムーニー粘度 (ML 1 + 4) 測定した。

- ・試験温度：100℃または125℃
- ・ロータの種類：L形
- ・使用試験機：島津製作所社製、島津ムーニービスコメーターSMV-300J

[0173] [安定化共役ジエン系重合体のムーニー粘度安定性 (1)]

容量60ccのラボプラストミル中で安定化共役ジエン系重合体100重量部を150℃にて3分間予熱したのち、100rpmにて70秒間素練りした。ラボプラストミルから排出後、温度23℃、湿度50%の雰囲気中で20日間保管し、保管後のムーニー粘度 (ML 1 + 4, 100℃) を測定した。そして、保管前のムーニー粘度 (ML 1 + 4, 100℃) から、保管後のムーニー粘度 (ML 1 + 4, 100℃) を差し引くことで、保管によるムーニー粘度 (ML 1 + 4, 100℃) の変化量を求めた。求めた変化量を、安定化共役ジエン系重合体のムーニー粘度安定性 (1) の試験結果として、表1に示す。なお、上記の変化量が0に近いほど、安定化共役ジエン系重合体が、長期保管時のムーニー粘度安定性に優れると判断できる。

[0174] [安定化共役ジエン系重合体のムーニー粘度安定性 (2)]

安定化共役ジエン系重合体を50℃の恒温槽で14日間保管し、保管後の

ムーニー粘度 (ML 1 + 4、100℃) を測定した。そして、保管前のムーニー粘度 (ML 1 + 4、100℃) から、保管後のムーニー粘度 (ML 1 + 4、100℃) を差し引くことで、保管によるムーニー粘度 (ML 1 + 4、100℃) の変化量を求めた。求めた変化量を、安定化共役ジエン系重合体のムーニー粘度安定性 (2) の試験結果として、表 1 に示す。なお、上記の変化量が 0 に近いほど、安定化共役ジエン系重合体が、長期保管時のムーニー粘度安定性に優れると判断できる。

[0175] [熱安定性評価]

容量 60 cc のラボプラストミル中で、安定化共役ジエン系重合体 40 g を 150℃ にて 3 分間予熱したのち、100 rpm で素練りした。素練り中のトルク値を確認した。素練り開始 30 分間のうちに、トルク値が一度低下を始めてからさらにトルク値が 2 ポイント以上上昇した場合「B」、トルク値が一度低下を始めてからのさらなるトルク値の上昇が 2 ポイント未満の場合「A」と評価した。評価が「A」であると、安定化共役ジエン系重合体が、熱安定性に優れると判断できる。

[0176] (重合例 1 [共役ジエン系重合体 A 1 の重合溶液 a 1])

内容積 20 L の攪拌装置付きステンレス製重合反応器の中を、乾燥窒素で置換した。次に、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) 10.2 kg、1,3-ブタジエン 712 g、スチレン 388 g、テトラヒドロフラン 99 mmol、エチレングリコールジエチルエーテル 24.15 mmol を上記重合反応器内に投入した。次に、系内に含まれる重合を阻害する不純物の中和に必要な量の *n*-ブチルリチウム (*n*-BuLi) を含有する *n*-ヘキサン溶液を重合反応器内に添加し、さらに、*n*-ブチルリチウム (*n*-BuLi) 16.06 mmol を含有する *n*-ヘキサン溶液を重合反応器内に投入し、攪拌速度 160 rpm、重合反応器内温度 31℃ の条件で混合液を攪拌した。重合開始直後から、上記混合液に、1,3-ブタジエン 764 g、およびスチレン 168 g を 90 分かけて連続的に供給し、重合を開始してから 15 分後にビス (ジエチルア

ミノ) メチルビニルシラン 9.20 mmol を供給し、混合液の攪拌を行った。重合を開始してから 90 分経過後、上記混合液に、1,3-ブタジエン 168 g を 20 分かけて連続的に供給しながら混合液の攪拌を行い、さらに 10 分攪拌を行うことで重合溶液を得た。次に、得られた重合溶液に、四塩化スズ 1.24 mmol を添加して 15 分間攪拌した後、N-(3-ジメチルアミノプロピル) アクリルアミド 11.1 mmol を添加し、10 分間反応させた。その後、重合停止剤として、使用した n-ブチルリチウムの 2 倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系重合体 A1 を含む重合溶液 a1 を得た。

[0177] 得られた重合溶液 a1 を 10 g 採取し、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。得られた共役ジエン系重合体 A1 について、上記の方法に従い測定したところ、スチレン単位含有量は 25.9 重量%、ブタジエン単位中のビニル結合含有量は 59.2 モル%であった。

[0178] 下記実施例および比較例では、下記の安定剤 B1、B2 および C1 を用いた。

安定剤 B1 : 2,4-ビス [(オクチルチオ) メチル] -o-クレゾール

安定剤 B2 : オクチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナメート

安定剤 C1 : N-フェニルベンゼンアミンと 2,4,4-トリメチルペンテンとの反応生成物

[0179] (実施例 1 [安定化共役ジエン系重合体 P1])

重合例 1 で得られた、共役ジエン系重合体 A1 を 100 重量部含む重合溶液 a1 に対して、安定剤 B1 を 0.15 重量部、安定剤 B2 を 0.30 重量部、安定剤 C1 を 0.15 重量部それぞれ添加して攪拌し、次いで、得られた重合溶液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、安定化共役ジエン系重合体 P1 を得た。得られた安定化共役ジエン系重合体 P1 について、熱安定性、ムーニー粘度安定性 (1) およびムーニー粘度安定性 (2) を測定した。結果を表 1 に示す

。

[0180] なお、得られた安定化共役ジエン系重合体 P 1 を用いて、国際公開第 2 0 1 9 / 0 7 3 8 2 9 号の実施例 1 と同様にゴム架橋物を得て、国際公開第 2 0 1 9 / 0 7 3 8 2 9 号の実施例 1 と同様に評価を行ったところ、得られたゴム架橋物は、低発熱性、ウェットグリップ性および操縦安定性に優れるものであった。

[0181] (比較例 1 [安定化共役ジエン系重合体 P 2])

重合例 1 で得られた、共役ジエン系重合体 A 1 を 1 0 0 重量部含む重合溶液 a 1 に対して、安定剤 B 1 を 0. 6 0 重量部添加して攪拌した以外は、実施例 1 と同様にして安定化共役ジエン系重合体 P 2 を得た。得られた安定化共役ジエン系重合体 P 2 について、熱安定性、ムーニー粘度安定性 (1) およびムーニー粘度安定性 (2) を測定した。結果を表 1 に示す。

[0182] (比較例 2 [安定化共役ジエン系重合体 P 3])

重合例 1 で得られた、共役ジエン系重合体 A 1 を 1 0 0 重量部含む重合溶液 a 1 に対して、安定剤 B 1 を 0. 2 0 重量部、安定剤 B 2 を 0. 4 0 重量部添加して攪拌した以外は、実施例 1 と同様にして安定化共役ジエン系重合体 P 3 を得た。得られた安定化共役ジエン系重合体 P 3 について、熱安定性、ムーニー粘度安定性 (1) およびムーニー粘度安定性 (2) を測定した。結果を表 1 に示す。

[0183] (比較例 3 [安定化共役ジエン系重合体 P 4])

重合例 1 で得られた、共役ジエン系重合体 A 1 を 1 0 0 重量部含む重合溶液 a 1 に対して、安定剤 B 1 を 0. 3 0 重量部、安定剤 C 1 を 0. 3 0 重量部添加して攪拌した以外は、実施例 1 と同様にして安定化共役ジエン系重合体 P 4 を得た。得られた安定化共役ジエン系重合体 P 4 について、熱安定性、ムーニー粘度安定性 (1) およびムーニー粘度安定性 (2) を測定した。結果を表 1 に示す。

[0184]

[表1]

表 1

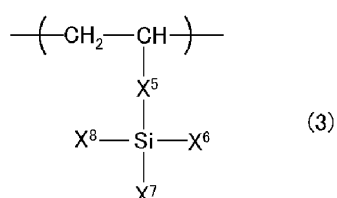
	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
共役ジエン系重合体A1（重量部）	100	100	100	100
安定剤B1（重量部）	0.15	0.60	0.20	0.30
安定剤B2（重量部）	0.30		0.40	
安定剤C1（重量部）	0.15			0.30
ムーニー粘度安定性(1)	1.3	-4.7	1.1	-3.1
ムーニー粘度安定性(2)	2.5	5.6	5.3	2.5
熱安定性	A	A	A	A

[0185] 表 1 に示すように、スズ原子および／またはケイ素原子を含む共役ジエン系重合体（A）に対して、2 種以上のヒンダードフェノール系安定剤（B）および芳香族アミン系安定剤（C）を添加してなる安定化共役ジエン系重合体は、保管時のムーニー粘度安定性に優れるものであった（実施例 1）。

請求の範囲

- [請求項1] スズ原子および／またはケイ素原子を含む共役ジエン系重合体と、2種以上のヒンダードフェノール系安定剤と、芳香族アミン系安定剤とを含む安定化共役ジエン系重合体。
- [請求項2] 前記共役ジエン系重合体が、スズ原子を含む請求項1に記載の安定化共役ジエン系重合体。
- [請求項3] 前記共役ジエン系重合体が、シリカに対して相互作用可能な官能基を含む請求項1または2に記載の安定化共役ジエン系重合体。
- [請求項4] 前記共役ジエン系重合体が、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む請求項1～3のいずれかに記載の安定化共役ジエン系重合体。
- [請求項5] 前記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が、下記一般式(3)で表される単位である請求項4に記載の安定化共役ジエン系重合体。

[化10]



(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。)

- [請求項6] 前記共役ジエン系重合体100重量部に対する、前記ヒンダードフェノール系安定剤の合計含有量が、0.01～2.00重量部である請求項1～5のいずれかに記載の安定化共役ジエン系重合体。
- [請求項7] 前記共役ジエン系重合体100重量部に対する、前記芳香族アミン

系安定剤の含有量が、0.01～2.00重量部である請求項1～6のいずれかに記載の安定化共役ジエン系重合体。

[請求項8] 前記ヒンダードフェノール系安定剤（B）として、硫黄原子を含むヒンダードフェノール系安定剤と、硫黄原子を含まないヒンダードフェノール系安定剤とを含む請求項1～7のいずれかに記載の安定化共役ジエン系重合体。

[請求項9] 前記ヒンダードフェノール系安定剤（B）として、セミヒンダードフェノール系安定剤と、両ヒンダードフェノール系安定剤とを含む請求項1～8のいずれかに記載の安定化共役ジエン系重合体。

[請求項10] 前記ヒンダードフェノール系安定剤（B）の含有量と、前記芳香族アミン系安定剤（C）の含有量の比率が、「ヒンダードフェノール系安定剤（B）：芳香族アミン系安定剤（C）」で表される重量比率で、10：1～0.1：1である請求項1～9のいずれかに記載の安定化共役ジエン系重合体。

[請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の安定化共役ジエン系重合体と、充填剤とを含有するゴム組成物。

[請求項12] 請求項11に記載のゴム組成物と、架橋剤とを含有する架橋性ゴム組成物。

[請求項13] 請求項12に記載の架橋性ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。

[請求項14] 請求項13に記載のゴム架橋物を含んでなるタイヤ。