

明 細 書

発明の名称：

変性共役ジエン系ゴムの製造方法、変性共役ジエン系ゴム、及びゴム組成物

技術分野

[0001] 本発明は、変性共役ジエン系ゴムの製造方法、変性共役ジエン系ゴム、及びゴム組成物に関する。更に詳しくは、引張強度、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性及び、低ヒステリシスロス特性に優れた架橋ゴムを製造することが可能な変性共役ジエン系ゴムの製造方法、このような製造方法によって得られた形状保持性に優れた変性共役ジエン系ゴム、該変性共役ジエン系ゴムを含むゴム組成物、及び、該ゴム組成物を架橋（例えば、加硫）させてなる架橋ゴム組成物（例えば、加硫ゴム組成物）に関する。

背景技術

[0002] 自動車タイヤ用ゴムとして、乳化重合法によって得られる共役ジエン系ゴム（例えば、スチレンーブタジエン共重合体）が知られている。近年、自動車の低燃費性能の向上が期待される中で、優れた低燃費性能を実現しうる種々の共役ジエン系ゴムが提案されている。

一例として、（１）共役ジオレフィンあるいは共役ジオレフィンと芳香族ビニル化合物の（共）重合ゴムであって、（２）（共）重合体鎖に結合した第１級アミノ基とアルコキシシリル基とを有し、かつ（３）（共）重合体鎖中に２官能性以上のモノマーが共重合されているか、および／または、２官能性以上のカップリング剤で（共）重合体鎖の少なくとも一部がカップリングされている、ことを特徴とする共役ジオレフィン（共）重合ゴムが提案されている（特許文献１）。

他の例として、アルカリ金属触媒の存在下、炭化水素溶媒中で、共役ジエンモノマー、又は、共役ジエンモノマーと芳香族ビニルモノマーとを重合させ、アルカリ金属末端を有する活性重合体を得る工程１と、該活性重合体と

、特定の式で表される化合物とを反応させて、変性重合体ゴムを得る工程2から得られる、変性ジエン系重合体ゴムが提案されている（特許文献2）。

また、シリカ及びカーボンブラックとの相互作用を高め、破壊特性、耐摩耗性、低発熱性を向上させることができる変性重合体を製造する方法として、有機金属の活性部位を分子中に有する重合体の該活性部位にヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させる第一次変性反応を行い、その後さらにヒドロカルビルオキシシリル基同士の縮合反応を経由して、ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させる第二次変性反応を行う方法が提案されている（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2004-18795号公報

特許文献2：特開2005-290355号公報

特許文献3：WO 03/048216 A1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 前述のとおり、自動車の優れた低燃費性能を実現しうる種々の共役ジエン系ゴムが提案されている。しかし、ガソリンの価格高騰等の経済事情、二酸化炭素の排出を初めとする環境事情下において、自動車のさらなる低燃費化が期待されている。そこで、本発明は、自動車タイヤ等の用途に用いることができ、自動車等の低燃費性能を高めることができる架橋ゴムの原料として用いうる変性共役ジエン系ゴムの製造方法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

[0005] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体に加えて、特定の2種のアルコキシシラン化合物を用いることによって、低ヒステリシスロス特性に優れるなどの物性が付与され、その結果、自動車タイヤ等に用

いた場合に優れた低燃費性能を与えることが可能な変性共役ジエン系コムを製造しうることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下の[1]～[10]を提供するものである。

[1] (a) 共役ジエン系化合物、又は共役ジエン系化合物と芳香族ビニル化合物を重合して得られるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体と、2つ以上のアルコキシ基を有するアルコキシシリル基及び脱保護可能な保護基により保護された基を有する第一のアルコキシシラン化合物を反応させて、アルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体を得る工程と、(b) 上記アルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体と、アルコキシシリル基を有する第二のアルコキシシラン化合物を反応させる工程と、を含む変性共役ジエン系コムの製造方法。

[2] 前記第一のアルコキシシラン化合物の脱保護可能な保護基により保護された基が、1級アミンの2つの水素原子が2つの保護基によって置換された基が、2級アミンの1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、1級ホスファインの2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基、1級ホスファインの1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、及び、2級ホスファインの1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、からなる群より選ばれる1種以上である前記[1]に記載の変性共役ジエン系コムの製造方法。

[3] 工程(b)が、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒の存在下で行われる前記[1]又は[2]に記載の変性共役ジエン系コムの製造方法。

[4] 前記縮合触媒が、周期律表の4族、12族、13族、14族及び15族に含まれる金属元素のうち少なくとも一つの金属元素を含有する金属化合物である前記[3]に記載の変性共役ジエン系コムの製造方法。

[5] 前記縮合触媒として、前記金属元素のアルコキシド、カルボン酸塩、又はアセチルアセトナート錯塩を用いる前記[4]に記載の変性共役ジエン

系ゴムの製造方法。

〔６〕（ｃ）工程（ｂ）で得られた混合物と水を接触させる工程、を含む前記〔１〕～〔５〕のいずれか一つに記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

〔７〕前記〔１〕～〔６〕のいずれか一つに記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法によって得られた変性共役ジエン系ゴム。

〔８〕前記〔７〕に記載の変性共役ジエン系ゴムと、シリカ及び／又はカーボンブラックと、架橋剤を含む、ゴム組成物。

〔９〕前記〔８〕に記載のゴム組成物を架橋させてなる架橋ゴム組成物。

〔１０〕前記〔９〕に記載の架橋ゴム組成物からなるタイヤ。

発明の効果

〔０００６〕 本発明の製造方法によれば、引張強度、耐摩耗性及びウェットスキッド抵抗性に優れた架橋ゴム組成物を製造することが可能な、形状保持性に優れた変性共役ジエン系ゴムを得ることができる。

該変性共役ジエン系ゴムを用いて製造される架橋ゴム組成物は、自動車タイヤ等の用途に用いることができ、自動車等の低燃費性能を高めることができる。

発明を実施するための形態

〔０００７〕 本発明の変性共役ジエン系ゴムの製造方法は、（ａ）共役ジエン系化合物、又は共役ジエン系化合物と芳香族ビニル化合物を重合して得られるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体と、２つ以上のアルコキシ基を有するアルコキシシリル基及び脱保護可能な保護基により保護された基を有する第一のアルコキシシラン化合物を反応させて、アルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体を得る工程と、（ｂ）上記アルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体と、アルコキシシリル基を有する第二のアルコキシシラン化合物を反応させる工程と、を含むものである。

〔０００８〕 〔１〕 変性共役ジエン系ゴムの製造方法：

[工程 (a)]

工程 (a) は、共役ジエン系化合物、又は共役ジエン系化合物と芳香族ビニル化合物を重合して得られるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体と、2つ以上のアルコキシ基を有するアルコキシシリル基及び脱保護可能な保護基により保護された基を有する第一のアルコキシシラン化合物を反応させて、前記アルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体を得る工程である。

アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体としては、共役ジエン系化合物を単独で重合、または、共役ジエン系化合物と芳香族ビニル化合物を共重合させてなるアニオン重合体を挙げることができる。

[0009] 共役ジエン系重合体の製造方法については、上記したようにアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属（以下、「開始剤」または「重合開始剤」ということがある。）によってアニオン重合させること以外については特に制限はない。例えば、重合法については、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれも用いることができるが、特に、溶液重合法を用いることが好ましい。また、重合形式は、バッチ式及び連続式のいずれであってもよい。また、共役ジエン系重合体の分子中に存在する活性部位の金属は、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属であり、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウムであることが好ましく、特にリチウム金属であることが好ましい。これらのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属は、第一のアルコキシシラン化合物と反応可能な金属活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることが可能であるという観点から、いずれも同様の作用を有するものであり、後述の実施例に記載されていないものであっても、本発明において使用することが可能である。

更には、官能基含有モノマーを混在させ、ポリマー中の官能基をアルカリ金属もしくはアルカリ土類系開始剤によって活性化することも有効である。例えば、イソブチレン単位、パラメチルスチレン単位及びパラハロゲン化メ

チルスチレン単位を含む共重合体の官能基部分をリチオ化して活性部位とすることも有効である。

[0010] 上記共役ジエン系モノマーとしては、例えば、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、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン等を好適に用いることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いてもよい。これらの化合物の中で、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン等を特に好適に用いることができる。これらの共役ジエン系モノマーは、第一のアルコキシシラン化合物と反応可能な金属活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることが可能であるという観点から、いずれも同様の作用を有するものであり、後述の実施例に記載されていないものであっても、本発明において使用することが可能である。

[0011] 芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、tert-ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、(4-ビニルベンジル)ジメチルアミノエチルエーテル、ジメチルアミノメチルスチレン、N, N-ジメチルアミノエチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-tert-ブチルスチレン、3-tert-ブチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ビニルトルエン、ビニルピリジン、ジフェニルエチレン、3級アミノ基含有ジフェニルエチレン等を好適に用いることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの化合物の中で、スチレンが特に好ましい。これらの芳香族ビニル化合物は、第一のアルコキシシラ

ン化合物と反応可能な金属活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることが可能であるという観点から、いずれも同様の作用を有するものであり、後述の実施例に記載されていないものであっても、本発明において使用することが可能である。

[0012] 更に、共役ジエン系モノマーと芳香族ビニル化合物とを用いて共重合を行う場合、それぞれ1，3-ブタジエンとスチレンとを使用することが好ましい。これらのモノマーは、入手が容易であるとともに、アニオン重合におけるリビング性が高いという点において優れている。また、溶液重合法を用いた場合には、溶媒中のモノマー濃度は、生産性と重合コントロールの容易性のバランスを維持する観点から、好ましくは5～50質量%、より好ましくは10～30質量%である。なお、共役ジエン系モノマーと芳香族ビニル化合物を用いて共重合を行う場合、仕込みモノマー混合物中の芳香族ビニル化合物の含量は、得られる架橋ゴム組成物の低ヒステリシスロス特性とウェットスキッド抵抗性のバランスを維持する観点から、3～55質量%であることが好ましく、5～50質量%であることが更に好ましい。

[0013] アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属系開始剤として用いられる化合物としては、アルキルリチウム、アルキレンジリチウム、リチウムアルキレンイミド、リチウムジアルキルアミド、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、リチウムナフタレン、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、*n*-ブチルマグネシウム、*n*-ヘキシルマグネシウム、エトキシカルシウム、ステアリン酸カルシウム、*t*-ブトキシストロンチウム、エトキシバリウム、イソプロポキシバリウム、エチルメルカプトバリウム、*t*-ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ステアリン酸バリウム、ケチルバリウム、ナトリウムビフェニル、カリウム-テトラヒドロフラン錯体、カリウムジエトキシエタン錯体、 α -メチルスチレンテトラマーのナトリウム塩等を挙げることができ、アルキルリチウム等の有機リチウム化合物、及びリチウムアルキレンイミド等のリチウムアミド化合物を好適例として挙げることができる。前者の有機リチウム化合物を用いる場合には、重

合開始末端に炭化水素基を有し、かつ他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系重合体を得られる。また、後者のリチウムアミド化合物を用いる場合には、重合開始末端に窒素含有基を有し、他方の末端が重合活性部位である共役ジエン系重合体を得られる。これらのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属系開始剤は、第一のアルコキシシラン化合物と反応可能な金属活性末端を有する共役ジエン系重合体を得ることが可能であるという観点から、いずれも同様の作用を有するものであり、後述の実施例に記載されていないものであっても、本発明において使用することが可能である。

[0014] 上記有機リチウム化合物としては、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を有するものが好ましく、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*i*s*o*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-オクチルリチウム、*n*-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、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、*t*-ブチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、1, 4-ジリチオブタン、1, 3, 5-トリリチオベンゼン、*n*-ブチルリチウムと 1, 3-ブタジエンおよびジビニルベンゼンの反応物、*n*-ブチルリチウムとポリアセチレン化合物の反応物、4-シクロペンチルリチウム、1, 2-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等を挙げることができる。これらの中で、*n*-ブチルリチウム及び *sec*-ブチルリチウムが好ましい。

[0015] 一方、リチウムアミド化合物としては、例えば、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、リチウムモルホリド、リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジブチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジヘプチ

ルアミド、リチウムジヘキシルアミド、リチウムジオクチルアミド、リチウムジ-2-エチルヘキシルアミド、リチウムジデシルアミド、リチウム-N-メチルピペラジド、リチウムエチルプロピルアミド、リチウムエチルブチルアミド、リチウムエチルベンジルアミド、リチウムメチルフェネチルアミド、3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-プロピルリチウム、3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-2-メチル-1-プロピルリチウム、3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-2,2-ジメチル-1-プロピルリチウム、4-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-ブチルリチウム、5-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-ペンチルリチウム、8-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-オクチルリチウム、3-(2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-プロピルリチウム、2-メチル-3-(2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-プロピルリチウム、2,2-ジメチル-3-(2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-プロピルリチウム、4-(2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-ブチルリチウム、6-(2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-ヘキシルリチウム、等を挙げることができる。これらの中で、カーボンブラックやシリカに対する相互作用効果及び重合開始能の点から、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミドなどの環状リチウムアミドが好ましく、特に、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジドが好適である。

[0016] これらのリチウムアミド化合物は、一般に、二級アミンとリチウム化合物とから予め調製したものを重合に使用することが多いが、重合系中(in situ)で調製することもできる。また、この重合開始剤の使用量は、好ましくはモノマー100gあたり、0.2~20ミリモルの範囲で選定され

る。

[0017] 前記リチウム化合物を重合開始剤として用い、アニオン重合によって共役ジエン系重合体を製造する際の具体的な方法としては、例えば、反応に不活性な有機溶剤、例えば脂肪族、脂環族もしくは芳香族炭化水素化合物等の炭化水素溶媒中において、ジエン系モノマー又はジエン系モノマーと芳香族ビニル化合物を、前記リチウム化合物を重合開始剤として、所望により用いられるランダマイザーの存在下に、アニオン重合させる方法を挙げることができる。このような方法によって、目的の共役ジエン系重合体を得ることができる。

[0018] 前記炭化水素溶媒としては、炭素数3～8のものが好ましく、例えば、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、プロペン、1-ブテン、イソブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘプタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、1-ペンテン、2-ペンテン、シクロヘキセン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0019] また、所望により用いられるランダマイザーとは、共役ジエン系重合体のミクロ構造の制御、例えばブタジエンスチレン共重合体におけるブタジエン部分のビニル結合（1，2結合）、イソプレン重合体におけるビニル結合（1，2結合及び3，4結合）の増加など、あるいは共役ジエン系重合体におけるモノマー単位の組成分布の制御、例えばブタジエンスチレン共重合体におけるブタジエン単位とスチレン単位とのランダム化などの作用を有する化合物のことである。このランダマイザーとしては、特に制限はなく、従来ランダマイザーとして一般に使用されている公知の化合物の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。具体的には、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2，2-ジ（テトラヒ

ドロフリル) プロパン、2-(2-エトキシエトキシ)-2-メチルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、1, 2-ジピペリジノエタン、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、トリメチルアミン、キヌクリジン、カリウム-*t*-アミラート、カリウム-*t*-ブチラート、トリフェニルホスフィン、テトラヒドロピラン、ジブチルエーテル、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エチルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジエチルアニリン、キノリンなどのエーテル類及び三級アミン類などを挙げることができる。これらのランダムマイザーは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0020] 上記した重合開始剤の反応性を向上させようとする場合、あるいは重合体中に導入される芳香族ビニル化合物をランダムに配列するか又は芳香族ビニル化合物の単連鎖もしくは長連鎖を付与しようとする場合に、重合開始剤とともにカリウム化合物を添加してもよい。重合開始剤とともに添加されるカリウム化合物としては、例えば、カリウムイソプロポキシド、カリウム-*t*-ブトキシド、カリウム-*t*-アミロキシド、カリウム-*n*-ヘプタオキシド、カリウムベンジルオキシド、カリウムフェノキシドに代表される、カリウムアルコキシドもしくはカリウムフェノキシド；イソバレリアン酸、カプリル酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノレイン酸、安息香酸、フタル酸、2-エチルヘキサン酸などのカリウム塩；ドデシルベンゼンスルホン酸、テトラデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、オクタデシルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸のカリウム塩；亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジラウリルなどの有機亜リン酸部分エステルのカリウム塩などが用いられる。

[0021] これらのカリウム化合物は、重合開始剤のアルカリ金属もしくはアルカリ

土類金属 1 グラム原子当量あたり、0.005～0.5モルの量で添加することが好ましい。0.005モル未満では、カリウム化合物の添加効果（重合開始剤の反応性向上、芳香族ビニル化合物のランダム化又は単連鎖もしくは長連鎖付与）が現れないことがあり、一方、0.5モルを超えると、重合活性が低下し、生産性を大幅に低下させることになるとともに、第一のアルコキシシラン化合物との変性反応における変性効率が低下することがある。

[0022] この重合反応における温度は、 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましい。重合反応は、発生圧力下で行うことができるが、通常はモノマーを実質的に液相に保つに十分な圧力で操作することが好ましい。すなわち、圧力は重合される個々の物質や、用いる重合媒体及び重合温度にもよるが、所望ならば発生圧力に比べてより高い圧力を用いることができ、このような圧力は重合反応に関して不活性なガスで反応器を加圧する等の適当な方法で得られる。

[0023] この重合においては、重合開始剤、溶媒、モノマーなどの、重合に関与する全ての原材料は、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物等の反応阻害物質を除去したものをを用いることが望ましい。なお、エラストマーとして重合体を得る場合は、得られる重合体又は共重合体の、示差熱分析法により求めたガラス転移温度（ T_g ）が $-90^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。ガラス転移温度が -90°C 未満の重合体を得るのは困難であり、また 0°C を超える場合には室温領域で粘度が高くなりすぎ、取り扱いが困難となる場合がある。

[0024] 第一のアルコキシシラン化合物におけるアルコキシシリル基としては、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体との反応性の観点、及び、後述する第二のアルコキシシラン化合物との反応の観点から、2つ以上のアルコキシ基を有するものが用いられる。アルコキシ基としては、炭素数1～20のアルキル基またはアリール基を有するアルコキシ基を好適に挙げることができる。アルコキシ基が2つ以上存在する場合は、互いに同一であっても異なってもよい。

第一のアルコキシシラン化合物における脱保護可能な保護基により保護された基とは、共役ジエン系重合体のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端から保護される基であり、例えば、１級アミンの２つの水素原子が２つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、２級アミンの１つの水素原子が１つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、チオール１つの水素原子が１つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基、１級ホスフィンの２つの水素原子が２つの保護基によって置換されてなるリン含有基、及び、２級ホスフィンの１つの水素原子が１つの保護基によって置換されてなるリン含有基等が挙げられる。この第一のアルコキシシラン化合物は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] 1級アミンの2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、または2級アミンの1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、例えば、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリエトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルトリメトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルトリエトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジメトキシシラン、N，N-ビス（トリメチルシリル）アミノエチルメチルジエトキシシラン、N，N-ビス（トリエチルシリル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N，N-ビス（トリエチルシリル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N，N-ビス（トリエチルシリル）アミノプロピルトリエトキシシラン、N，N-ビス（トリエチルシリル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N，N-ビス（トリエチルシリル）アミノエチルトリメトキシシラン、N，N-ビス（トリエチルシリル）アミノエチルトリエトキシシラン、N，N-ビス（トリエチルシリル）アミノエチルメチルジメトキシシラン、N，N-ビス

ス (トリエチルシリル) アミノエチルメチルジエトキシシラン、N, N' ,
 N' -トリス (トリメチルシリル) -N- (2-アミノエチル) -3-アミ
 ノプロピルトリエトキシシラン、N, N' , N' -トリス (トリメチルシリ
 ル) -N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルメチルジエトキシシ
 ラン、N, N' , N' -トリス (トリメチルシリル) -N- (2-アミノエ
 チル) -3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N' , N' -トリス
 (トリメチルシリル) -N- (2-アミノエチル) -3-アミノプロピルメ
 チルジメトキシシラン、1- (3-トリエトキシシリルプロピル) -2, 2
 , 5, 5-テトラメチル-1-アザ-2, 5-ジシラシクロペンタン、1-
 (3-トリメトキシシリルプロピル) -2, 2, 5, 5-テトラメチル-1
 -アザ-2, 5-ジシラシクロペンタン、1- (3-メチルジエトキシシリ
 ルプロピル) -2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-アザ-2, 5-ジシラ
 シクロペンタン、1- (3-メチルジメトキシシリルプロピル) -2, 2,
 5, 5-テトラメチル-1-アザ-2, 5-ジシラシクロペンタン、1-トリ
 メチルシリル-2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン
 、N- [3- (トリメトキシシリル) -プロピル] -N, N' -ジエチル-
 N' -トリメチルシリル-エタン-1, 2-ジアミン、N- [3- (トリエ
 トキシシリル) -プロピル] -N, N' -ジエチル-N' -トリメチルシリ
 ル-エタン-1, 2-ジアミン、N- [3- (メチルジメトキシシリル) -
 プロピル] -N, N' -ジエチル-N' -トリメチルシリル-エタン-1,
 2-ジアミン、N- [3- (メチルジメトキシシリル) -プロピル] -N,
 N' -ジエチル-N' -トリメチルシリル-p-フェニレンジアミン、N-
 [3- (トリエトキシシリル) -プロピル] -N, N' -ジエチル-N' -
 トリメチルシリル-p-フェニレンジアミン、3- [3- (トリメチルシリ
 ルエチルアミノ) -1-ピロリジニル] -プロピル-メチルジエトキシシ
 ラン、3- [3- (トリメチルシリルプロピルアミノ) -1-ピロリジニル]
 -プロピル-トリエトキシシラン、N- [3- (ジエトキシメチルシリル)
 -プロピル] -N-エチル-N' - (2-エトキシエチル) -N' -トリメ

チルシリル-エタン-1, 2-ジアミン、N-[3-(トリプロポキシシリル)-プロピル]-N-プロピル-N'-(2-エトキシエチル)-N'-トリエチルシリル-p-フェニレンジアミン、N-[2-(ジエトキシメチルシリル)-1-メチルエチル]-N-エチル-N'-(2-ジエチルアミノ-エチル)-N'-トリエチルシリル-エタン-1, 2-ジアミン、N-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-N-エチル-N'-(2-ジエチルアミノ-エチル)-N'-トリエチルシリル-エタン-1, 2-ジアミン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ)プロピルトリエトキシシラン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ)プロピルトリブトキシシラン、3-(3-トリメチルシリル-1-イミダゾリジニル)プロピルエチルジエトキシシラン、3-(3-トリメチルシリル-1-イミダゾリジニル)プロピルトリエトキシシラン、3-(3-トリメチルシリル-1-ヘキサヒドロピリミジニル)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(3-トリメチルシリル-1-ヘキサヒドロピリミジニル)プロピルトリエトキシシラン、4-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジニル)ブチルトリエトキシシラン、3-ジ(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-ジ(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-ジ(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-ジ(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、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]トリメチルシリルアミン、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]トリメチルシリルアミン等を挙げることができる。

なお、好ましくは、N, N-ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン、1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-2,

2, 5, 5-テトラメチル-1-アザ-2, 5-ジシラシクロペンタン、N, N', N'-トリス(トリメチルシリル)-N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、1-トリメチルシリル-2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、N-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-N, N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-エタン-1, 2-ジアミン、N-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-N, N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-エタン-1, 2-ジアミン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ)プロピルトリエトキシシラン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]トリメチルシリルアミン、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]トリメチルシリルアミンである。

[0026] チオールのもつ1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリエトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトエチルトリメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトエチルトリエトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトエチルメチルジメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトエチルメチルジエトキシシラン等を挙げることができる。なお、好ましくは、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリメトキシシラン、S-トリメチルシリルメルカプトプロピルトリエトキシシランである。

[0027] 1級ホスフィンの2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、または2級ホスフィンの1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、P, P-ビス(トリメチルシリル)ホスフィノプロピルメチルジメトキシシラン、P, P-ビス(トリメチルシリル)ホスフィノプロピルトリメ

トキシシラン、P，P－ビス（トリメチルシリル）ホスフィノプロピルトリエトキシシラン、P，P－ビス（トリメチルシリル）ホスフィノプロピルメチルジエトキシシラン、P，P－ビス（トリメチルシリル）ホスフィノエチルトリメトキシシラン、P，P－ビス（トリメチルシリル）ホスフィノエチルトリエトキシシラン、P，P－ビス（トリメチルシリル）ホスフィノエチルメチルジメトキシシラン、P，P－ビス（トリメチルシリル）ホスフィノエチルメチルジエトキシシラン等を挙げることができる。なお、好ましくは、P，P－ビス（トリメチルシリル）ホスフィノプロピルトリメトキシシラン、P，P－ビス（トリメチルシリル）ホスフィノプロピルトリエトキシシランである。

[0028] アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体と、第一のアルコキシシラン化合物を反応させることによって、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端の部位と2つ以上存在するアルコキシ基の中の1つの部位が結合して、残余のアルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体を得ることができる。また、上記した第一のアルコキシシラン化合物は、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属からなる金属活性末端を有する共役ジエン系重合体と反応可能であると共に、ゴム組成物とした際にいずれも補強剤となるカーボンブラック及び／又はシリカと反応又は相互作用し、架橋ゴム組成物とした際に、優れた低ヒステリシスロス特性を与える。この観点から、上記した第一のアルコキシシラン化合物は、後述の実施例に記載されていないものであっても、本発明において使用することが可能である。

[0029] このような第一のアルコキシシラン化合物を、共役ジエン系重合体のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端に導入させる変性反応は、例えば、溶液反応（ここで用いる溶液は、重合時に使用した未反応モノマーを含んだ溶液でもよい。）で行うことができる。変性反応の形式については特に制限はなく、バッチ式反応器を用いて行ってもよく、多段連続式反応器やインラインミキサなどの装置を用いて連続式で行ってもよい。また、この変性

反応は、重合反応終了後、脱溶媒処理、水処理、熱処理、重合体単離に必要な諸操作などを行う前に実施することが好ましい。

[0030] この変性反応における第一のアルコキシシラン化合物の使用量は、アニオン重合により得られた共役ジエン系重合体の活性部位に対し、好ましくは0.1モル当量以上であり、より好ましくは0.3モル当量以上である。0.1モル当量未満では、変性反応の進行が十分でなく、補強剤の分散性が充分に改良されず、架橋ゴム組成物とした際に引張強度、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性、及び、低ヒステリシスロス特性に劣ることがある。

なお、変性剤である第一のアルコキシシラン化合物の添加方法は、特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、あるいは、連続的に添加する方法などが挙げられるが、一括して添加する方法が好ましい。また、第一のアルコキシシラン化合物は、前述の共役ジエン系モノマー、前述の芳香族ビニル化合物、前述の炭化水素溶媒、前述のランダムイザー等を溶媒とする溶液で添加しても良い。

変性反応の温度は、共役ジエン系重合体の重合温度をそのまま用いることができる。具体的には0～120℃が好ましい範囲として挙げられる。更に好ましくは、20～100℃である。温度が低くなると重合体の粘度が上昇する傾向があり、温度が高くなると重合活性末端が失活し易くなるので、上記数値範囲内の温度が好ましい。また、一次変性反応における反応時間は、好ましくは1分～5時間、更に好ましくは2分～1時間である。

[0031] 共役ジエン系重合体を製造する際には、第一のアルコキシシラン化合物と併用してカップリング剤を添加することも可能である。カップリング剤の具体例は、以下のとおりである。なお、このカップリング剤は、上記した第一のアルコキシシラン化合物によって共役ジエン系重合体を変性する段階で添加される。

すなわち、第一のアルコキシシラン化合物と併用して、重合活性末端に反応させるカップリング剤としては、(a) イソシアナート化合物及び／又はイソチオシアナート化合物、(b) アミド化合物及び／又はイミド化合物、

(c) ピリジル置換ケトン化合物及び／又はピリジル置換ビニル化合物、(d) ケイ素化合物、(e) エステル化合物、(f) ケトン化合物並びに(g) スズ化合物、(h) エポキシ化合物、(i) リン酸エステル化合物、(j) 酸無水物基含有化合物、(k) アリールビニル基含有化合物、並びに(l) ハロゲン化炭素基含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が挙げられる。

[0032] これらの化合物のうち、(a) 成分であるイソシアナート化合物又はチオイソシアナート化合物としては、2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ジフェニルエタンジイソシアネート、ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート(C-MDI)、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、1, 3, 5-ベンゼントリイソシアナート、フェニル-1, 4-ジイソチオシアナート等を好適例として挙げることができる。

(b) 成分であるアミド化合物又はイミド化合物としては、コハク酸アミド、フタル酸アミド、N, N, N', N'-テトラメチルフタル酸アミド、オキサミド、N, N, N', N'-テトラメチルオキサミド、アジピン酸ビスジメチルアミド、ポリメタクリル酸ジメチルアミドなどのアミド化合物、コハク酸イミド、N-メチルコハクイミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、フタルイミド、N-メチルフタルイミドなどのイミド化合物等を好適例として挙げることができる。

(c) 成分であるピリジル置換ケトン化合物又はピリジル置換ビニル化合物としては、ジベンゾイルピリジン、ジアセチルピリジン、ジビニルピリジン等を好適例として挙げることができる。

[0033] (d) 成分であるケイ素化合物としては、ジブチルジクロロケイ素、メチルトリクロロケイ素、メチルジクロロケイ素、テトラクロロケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、モノクロロトリメトキシシラン、モノプロモトリメトキシシラン、ジクロロジメトキシシラン、ジプロモジメトキシシラン、トリクロロメトキシシラン、トリプロモメトキシシラン、ヘキサクロロジシ

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、トリエトキシメチルシラン、トリフェノキシメチルシラン、トリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、3－アセチルプロポキシトリメトキシシラン、N－（1，3－ジメチルブチリデン）－3－（トリエトキシシリル）－1－プロパンアミン、N－（1，3－ジメチルブチリデン）－3－（トリブトキシシリル）－1－プロパンアミン、N－（1－メチルプロピリデン）－3－（トリエトキシシリル）－1－プロパンアミン、N－エチリデン－3－（トリエトキシシリル）－1－プロパンアミン、N－（3－トリエトキシシリルプロピル）－4，5－ジヒドロイミダゾール、3－クロロプロポキシトリメトキシシラン、4，5－エポキシヘプチルメチルジメトキシシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラサルファイド等を好適例として挙げる事ができる。

[0034] （e）成分であるエステル化合物としては、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、フタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジエチル、グルタル酸ジエチル、マレイン酸ジエチル等を好適例として挙げる事ができる。

（f）成分であるケトン化合物の具体例としては、N，N，N'，N'－テトラメチル－4，4'－ジアミノベンゾフェノン、N，N，N'，N'－テトラエチル（4，4'－ジアミノ）－ベンゾフェノン、N，N－ジメチル－1－アミノベンゾキノン、N，N，N'，N'－テトラメチル－1，3－ジアミノベンゾキノン、N，N－ジメチル－1－アミノアントラキノン、N，N，N'，N'－テトラメチル－1，4－ジアミノアントラキノン、4，4'－ジアセチルベンゾフェノン等を好適例として挙げる事ができる。

[0035] （g）成分であるスズ化合物としては、テトラクロロスズ、テトラブロム

スズ、トリクロロブチルスズ、トリクロロメチルスズ、トリクロロエチルスズ、トリクロロフェニルスズ、トリクロロオクチルスズ、ジブロムジメチルスズ、ジクロロジメチルスズ、ジクロロジブチルスズ、ジクロロジオクチルスズ、1, 2-ビス（トリクロロスタニル）エタン、1, 2-ビス（メチルジクロロスタニルエタン）、1, 4-ビス（トリクロロスタニル）ブタン、1, 4-ビス（メチルジクロロスタニル）ブタン、エチルスズトリステアレート、ブチルスズトリスオクタノエート、ブチルスズトリステアレート、ブチルスズトリスラウレート、ジブチルスズビスオクタノエート、ジブチルスズビスステアレート、ジブチルスズビスラウレート等を好適例として挙げることができる。

（h）成分であるエポキシ化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルなどの多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ジグリシジル化ビスフェノールAなどの2個以上のフェニル基を有する芳香族化合物のポリグリシジルエーテル、1, 4-ジグリシジルベンゼン、1, 3, 5-トリグリシジルベンゼン、ポリエポキシ化液状ポリブタジエンなどのポリエポキシ化合物、4, 4'-ジグリシジルージフェニルメチルアミン、4, 4'-ジグリシジルージベンジルメチルアミンなどのエポキシ基含有3級アミン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルー-p-フェニレンジアミン、ジグリシジルアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジルー1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジルアミノ化合物、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、エポキシ変性シリコーン、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油などのエポキシ基と他の官能基を有する化合物等を好適例として挙げることができる。

[0036] （i）成分であるリン酸エステル化合物としては、トリクロロフォスフィン、トリブロモフォスフィンなどのポリハロゲン化リン化合物など、さらに

、トリスノニルフェニルホスファイト、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイトなどの亜リン酸エステル化合物、トリメチルフォスフェイト、トリエチルフォスフェイ等を好適例として挙げることができる。

(j) 成分である酸無水物基含有化合物としては、無水ピロメリット酸、スチレンー無水マレイン酸共重合体等を好適例として挙げることができる。

(k) 成分であるアリールビニル基含有化合物としては、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルベンゼンオリゴマー等を好適例として挙げることができる。

(l) 成分であるハロゲン化炭素基含有化合物としては、トリクロロプロパン、トリブロモプロパン、テトラクロロブタン等を好適例として挙げることができる。

第一のアルコキシシラン化合物と併用して、重合活性末端に反応させるこれらの化合物は、一種単独で使用することも、あるいは二種以上を組み合わせ用いることもできる。

[0037] 上記カップリング剤の使用量は、重合開始剤のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属 1 グラム原子当量あたり、カップリング剤中のカップリング可能な置換基の量として 1 モル以下、好ましくは、0.1～0.5 モルの量である。1 モルを超えると、第一のアルコキシシラン化合物の反応率が低下し、架橋ゴム組成物とした際に優れた低ヒステリシスロス特性等が得られないことがある。

[0038] [工程 (b)]

工程 (b) は、上記アルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体と、アルコキシシリル基を有する第二のアルコキシシラン化合物とを反応させる工程である。

第二のアルコキシシラン化合物としては、1 級アミノ基、2 級アミノ基、3 級アミノ基、イミノ基、ピリジル基、1 級ホスフィノ基、2 級ホスフィノ基、3 級ホスフィノ基、エポキシ基、イソシアネート基、チオエポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキセタン基またはチオール基等と、ア

ルコキシシリル基とを有する化合物、エタノールアミン、ベンゾイミダゾール、メラミンまたはアミジン構造等と、アルコキシシリル基とを有する化合物が挙げられる。

第二のアルコキシシラン化合物におけるアルコキシシリル基の数は、1つ以上であり、反応の効率性の観点から、好ましくは2つまたは3つ、より好ましくは3つである。

この第二のアルコキシシラン化合物は、一種を単独で用いてよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0039] 1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、イミノ基、ピリジル基、1級ホスフィノ基、2級ホスフィノ基、3級ホスフィノ基、エポキシ基、イソシアネート基、チオエポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキセタン基またはチオール基と、アルコキシシリル基とを有する化合物としては、前記工程(a)で例示された第一のアルコキシシラン化合物に加え、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトメチルトリメトキシシラン、3-メルカプトメチルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、3-(N-メチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(N-メチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-[2-(トリメトキシシリル)-エチル]-N, N', N'-トリメチルエタン-1, 2-ジアミン、N-[2-(ジメトキシメチルシリル)-エチル]-N-エチル-N', N'-ジメチルエタン-1, 2-ジアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-N, N', N'-トリメチルプロパン-1, 3-ジアミン、N-[3-(ジメトキシメチルシリル)-プロピル]-N-エチル-N', N'-ジメチルプロパン-1, 3-ジアミン、N-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-N, N', N'-トリエチル-2-

メチルプロパン-1, 3-ジアミン、N-[3-(ジメトキシメチルシリル)-プロピル]-2, N, N', N'-テトラメチルプロパン-1, 3-ジアミン、N-(2-ジメチルアミノエチル)-N'-[2-(トリメトキシシリル)-エチル]-N, N'-ジメチルエタン-1, 2-ジアミン、N-[2-(ジエトキシプロピルシリル)-エチル]-N'-[3-エトキシプロピル]-N, N'-ジメチルエタン-1, 2-ジアミン、N-[2-(トリメトキシシリル)-エチル]-N'-メトキシメチル-N, N'-ジメチルエタン-1, 2-ジアミン、N-[2-(トリメトキシシリル)-エチル]-N, N'-ジメチル-N'-[2-トリメチルシリルエチル]-エタン-1, 2-ジアミン、N-[2-(トリエトキシシリル)-エチル]-N, N'-ジエチル-N'-[2-ジブチルメトキシシリルエチル]-エタン-1, 2-ジアミン、1-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-4-メチルピペラジン、1-[3-(ジエトキシエチルシリル)-プロピル]-4-メチルピペラジン、1-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-3-メチルイミダゾリジン、1-[3-(ジエトキシエチルシリル)-プロピル]-3-エチルイミダゾリジン、1-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-3-メチルヘキサヒドロピリミジン、1-[3-(ジメトキシメチルシリル)-プロピル]-3-メチルヘキサヒドロピリミジン、3-[3-(トリブトキシシリル)-プロピル]-1-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロピリミジン、3-[3-(ジメトキシメチルシリル)-プロピル]-1-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロピリミジン、1-(2-エトキシエチル)-3-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-イミダゾリジン、2-(トリメトキシシリル)-1, 3-ジメチルイミダゾリジン、2-(ジエトキシエチルシリル)-1, 3-ジエチルイミダゾリジン、2-(トリエトキシシリル)-1, 4-ジエチルピペラジン、2-(ジメトキシメチルシリル)-1, 4-ジメチルピペラジン、5-(トリエトキシシリル)-1, 3-ジプロピルヘキサヒドロピリミジン、5-(ジエトキシエチルシリル)-1, 3-ジエチルヘキサヒドロピリミジン、2-[3-(2

ージメチルアミノエチル)ー2ー(エチルジメトキシシリル)ーイミダゾリジンー1ーイル]ーエチルージメチルアミン、5ー(トリメトキシシリル)ー1,3ービスー(2ーメトキシエチル)ーヘキサヒドロピリミジン、5ー(エチルジメトキシシラニル)ー1,3ービスートリメチルシラニルヘキサヒドロピリミジン、2ー(3ージエトキシエチルシリループロピル)ー1,3ージエチルイミダゾリジン、2ー(3ートリエトキシシリループロピル)ー1,4ージエチルピペラジン、2ー(3ージメトキシメチルシリループロピル)ー1,4ージメチルピペラジン、5ー(3ートリエトキシシリループロピル)ー1,3ージプロピルヘキサヒドロピリミジン、5ー(3ージエトキシエチルシリループロピル)ー1,3ージエチルヘキサヒドロピリミジン、2ー[3ー(2ージメチルアミノエチル)ー2ー(3ーエチルジメトキシシリループロピル)ーイミダゾリジンー1ーイル]ーエチルージメチルアミン、5ー(3ートリメトキシシリループロピル)ー1,3ービスー(2ーメトキシエチル)ーヘキサヒドロピリミジン、5ー(3ーエチルジメトキシシリループロピル)ー1,3ービスー(2ートリメチルシリルエチル)ーヘキサヒドロピリミジン、3ージメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3ージエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3ージメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3ージエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3ーエチルメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3ーエチルメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3ージメチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、3ージエチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、3ージメチルアミノプロピルエチルジメトキシシラン、3ージエチルアミノプロピルエチルジメトキシシラン、3ー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ー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ージメチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、3ージエチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、3ージメチルアミノプロピルエチルジエトキシシラン、3ージエチルアミノプロピルエチルジエトキシシラン、3ー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ーエチルメチルア

ミノプロピルエチルジエトキシシラン、3-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-モルホリノプロピルトリメトキシシラン、3-モルホリノプロピルトリエトキシシラン、3-モルホリノプロピルメチルジメトキシシラン、3-モルホリノプロピルエチルジメトキシシラン、3-モルホリノプロピルメチルジエトキシシラン、3-モルホリノプロピルエチルジエトキシシラン、3-ピペリジノプロピルトリメトキシシラン、3-ピペリジノプロピルトリエトキシシラン、3-ピペリジノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ピペリジノプロピルエチルジメトキシシラン、3-ピペリジノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1, 3-メチルエチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N, N-ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(シクロヘキシリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン及びこれらのトリエトキシシリル化合物に対応するトリメトキシシリル化合物、メチルジエトキシシリル化合物、エチルジメトキシシリル化合物、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4, 5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4, 5-ジヒドロイミダゾール、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4, 5-イミダゾール、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4, 5-イミダ

ゾール、3-ヘキサメチレンイミノプロピルトリメトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルトリエトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルエチルジメトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-ヘキサメチレンイミノプロピルエチルジエトキシシラン、特開2006-249069号公報に例示されているメルカプトシラン化合物、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、エポキシ変性シリコン、2-(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、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、等を挙げることができる。

[0040] このような第二のアルコキシシラン化合物とアルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体の混合は、例えば、溶液の形態で行うことができる。混合の形式については特に制限はなく、バッチ式混合器を用いて行ってもよく、多段連続式混合器やインラインミキサなどの装置を用いて連続式で行ってもよい。また、混合後に水を接触させる工程を加えてもよい。なお、この混合による反応は、重合反応終了後、脱溶媒処理、水処理、熱処理、重合体単離に必要な諸操作などを行う前に実施することが好ましい。

[0041] この混合における第二のアルコキシシラン化合物の使用量は、アニオン重合により得られた共役ジエン系重合体の活性部位に対し、0.2モル当量以上であることが好ましく、更に好ましくは、0.3モル当量以上である。0.2モル当量未満では、オニウム化に伴う第二のアルコキシシラン化合物の取込が十分でなく、補強剤の分散性が十分に改良されず、架橋ゴム組成物とした際に引張強度、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性及び低ヒステリシスロス特性に劣ることがある。また、第二のアルコキシシラン化合物は、第一のアルコキシシラン化合物と兼用することもできる。この場合、アニオン重

合により得られた共役ジエン系重合体の活性部位に対し、1. 2モル当量以上の第一のアルコキシシラン化合物を用いればよい。

なお、変性剤である第二のアルコキシシラン化合物の添加方法は、特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、あるいは、連続的に添加する方法などが挙げられるが、一括して添加する方法が好ましい。また、第二のアルコキシシラン化合物は、前述の炭化水素溶媒、前述のラングマイザー等を溶媒とする溶液で添加しても良い。また、第二のアルコキシシラン化合物は、第一のアルコキシシラン化合物と同時に添加しても、第一のアルコキシシラン化合物の反応後に添加してもよい。

[0042] 第二のアルコキシシラン化合物とアルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体を反応させるときの温度は、共役ジエン系重合体の重合温度をそのまま用いることができる。具体的には0～120℃が好ましい範囲として挙げられる。更に好ましくは、20～100℃である。温度が低くなると重合体の粘度が上昇する傾向があり、温度が高くなると重合活性末端が変質し易くなるので、前記数値範囲内の温度が好ましい。また、混合時間は、好ましくは1分～5時間、更に好ましくは2分～1時間である。

[0043] さらに、工程（b）は、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒（以下、単に「縮合触媒」ということがある）の存在下で行うこともできる。

アルコキシシリル基を有する第二のアルコキシシラン化合物と縮合触媒の混合の方法としては、以下の3つの実施形態のいずれかを採用することができる。いずれの実施形態であっても、変性共役ジエン系ゴムを得ることができる。

[第一の実施形態]

（b-1）アルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体と、アルコキシシリル基を有する第二のアルコキシシラン化合物を混合する工程と、

（b-2）前記工程（b-1）で得られた混合物と、縮合触媒を混合する工程と、を含むもの

[第二の実施形態]

(b-3) アルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体と、縮合触媒を混合する工程と、(b-4) 前記工程(b-3)で得られた混合物と、アルコキシシリル基を有する第二のアルコキシシラン化合物を混合する工程と、を含むもの

[第三の実施形態]

(b-5) アルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体と、アルコキシシリル基を有する第二のアルコキシシラン化合物と、縮合触媒を、同時に混合する工程、からなるもの

[0044] 金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒としては、周期律表の4族、12族、13族、14族及び15族に含まれる金属元素のうち少なくとも一つの金属元素を含有する金属化合物を用いることが好ましい。具体的な金属元素としては、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ビスマス、スズ等を好適例として挙げることができる。

[0045] また、この金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒としては、上記した金属元素のアルコキシド、カルボン酸塩、又はアセチルアセトナート錯塩であることが好ましい。

この場合、縮合触媒は、変性共役ジエン系重合体と第二のアルコキシシラン化合物の縮合を促進すると共に、縮合触媒自体も変性共役ジエン系重合体、および第二のアルコキシシラン化合物のアルコキシシリル残基と反応することで、フィラーとの反応性をさらに高めることができる。

[0046] 具体的には、上記縮合触媒として、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトラ*n*-プロポキシチタニウム、テトラ*i*-プロポキシチタニウム、テトラ*n*-ブトキシチタニウム、テトラ*n*-ブトキシチタニウムオリゴマー、テトラ*sec*-ブトキシチタニウム、テトラ*tert*-ブトキシチタニウム、テトラ(2-エチルヘキシルオキシ)チタニウム、ビス(オクタンジオレート)ビス(2-エチルヘキシルオキシ)チタニウム、テトラ(オクタンジオレート)チタニウム、チタニウムラクテート、チタニウ

ムジプロポキシビス（トリエタノールアミネート）、チタニウムジブトキシビス（トリエタノールアミネート）、チタニウムトリブトキシステアレート、チタニウムトリプロポキシステアレート、チタニウムトリプロポキシアセチルアセトネート、チタニウムジプロポキシビス（アセチルアセトネート）、チタニウムトリプロポキシエチルアセトアセテート、チタニウムプロポキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、チタニウムトリブトキシアセチルアセトネート、チタニウムジブトキシビス（アセチルアセトネート）、チタニウムトリブトキシエチルアセトアセテート、チタニウムブトキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、チタニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、チタニウムジアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）を挙げることができる。

また、ビス（2-エチルヘキサノエート）チタニウムオキサイド、ビス（ラウレート）チタニウムオキサイド、ビス（ナフテート）チタニウムオキサイド、ビス（ステアレート）チタニウムオキサイド、ビス（オレエート）チタニウムオキサイド、ビス（リノレート）チタニウムオキサイド、テトラキス（2-エチルヘキサノエート）チタニウム、テトラキス（ラウレート）チタニウム、テトラキス（ナフテート）チタニウム、テトラキス（ステアレート）チタニウム、テトラキス（オレエート）チタニウム、テトラキス（リノレート）チタニウム、トリス（2-エチルヘキサノエート）ビスマス、トリス（ラウレート）ビスマス、トリス（ナフテート）ビスマス、トリス（ステアレート）ビスマス、トリス（オレエート）ビスマス、トリス（リノレート）ビスマスを挙げることができる。

[0047] また、テトラエトキシジルコニウム、テトラn-プロポキシジルコニウム、テトラi-プロポキシジルコニウム、テトラn-ブトキシジルコニウム、テトラsec-ブトキシジルコニウム、テトラtert-ブトキシジルコニウム、テトラ（2-エチルヘキシル）ジルコニウム、ジルコニウムトリブトキシステアレート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムトリブト

キシエチルアセトアセテート、ジルコニウムブトキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムジアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、ビス（2-エチルヘキサノエート）ジルコニウムオキサイド、ビス（ラウレート）ジルコニウムオキサイド、ビス（ナフテート）ジルコニウムオキサイド、ビス（ステアレート）ジルコニウムオキサイド、ビス（オレエート）ジルコニウムオキサイド、ビス（リノレート）ジルコニウムオキサイド、テトラキス（2-エチルヘキサノエート）ジルコニウム、テトラキス（ラウレート）ジルコニウム、テトラキス（ナフテート）ジルコニウム、テトラキス（ステアレート）ジルコニウム、テトラキス（オレエート）ジルコニウム、テトラキス（リノレート）ジルコニウムを挙げることができる。

[0048] 更にトリエトキシアルミニウム、トリ*n*-プロポキシアルミニウム、トリ*i*-プロポキシアルミニウム、トリ*n*-ブトキシアルミニウム、トリ*sec*-ブトキシアルミニウム、トリ*tert*-ブトキシアルミニウム、トリ（2-エチルヘキシル）アルミニウム、アルミニウムジブトキシステアレート、アルミニウムジブトキシアセチルアセトネート、アルミニウムブトキシビス（アセチルアセトネート）、アルミニウムジブトキシエチルアセトアセテート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、トリス（2-エチルヘキサノエート）アルミニウム、トリス（ラウレート）アルミニウム、トリス（ナフテート）アルミニウム、トリス（ステアレート）アルミニウム、トリス（オレエート）アルミニウム、トリス（リノレート）アルミニウム、ビス（*n*-オクタノエート）スズ、ビス（2-エチルヘキサノエート）スズ、ジラウレートスズ、ジナフトエネートスズ、ジステアレートスズ、ジオレエートスズ、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズビス（*n*-オクタノエート）、ジブチルスズビス（2-エチルヘキサノエート）、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレート、ジブチルスズビス（ベンジルマレート）、ジブチルスズビス（2-エチルヘキシルマレート）、ジ-*n*-オクチルスズジアセテート、ジ-*n*

ーオクチルスズビス（*n*ーオクタノエート）、ジ－*n*ーオクチルスズビス（2ーエチルヘキサノエート）、ジ－*n*ーオクチルスズジラウレート、ジ－*n*ーオクチルスズマレート、ジ－*n*ーオクチルスズビス（ベンジルマレート）、ジ－*n*ーオクチルスズビス（2ーエチルヘキシルマレート）などを挙げることができる。

[0049] これらの縮合触媒の中では、テトラキス（2ーエチルヘキシルオキシ）チタン、テトラ（オクタンジオレート）チタニウム、トリス（2ーエチルヘキサノエート）ビスマス、テトラ*n*ープロポキシジルコニウム、テトラ*n*ーブトキシジルコニウム、ビス（2ーエチルヘキサノエート）ジルコニウムオキサイド、ビス（オレエート）ジルコニウムオキサイド、トリ*i*ープロポキシアルミニウム、トリ*sec*ーブトキシアルミニウム、トリス（2ーエチルヘキサノエート）アルミニウム、トリス（ステアレート）アルミニウム、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、ビス（2ーエチルヘキサノエート）スズ、ジ－*n*ーオクチルスズビス（2ーエチルヘキシルマレート）を好適例として挙げることができる。

[0050] この混合における金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒の使用量は、反応系内に存在するアルコキシシリル基に対し、0.1～10モル当量であることが好ましく、更に好ましくは、0.2～5モル当量である。0.1モル当量未満では、縮合反応の進行が十分でなく、一方、10モル当量を超えて使用しても、反応する縮合触媒の効果は飽和しており、経済上好ましくない。

なお、変性剤である縮合触媒の添加方法は、特に制限されず、一括して添加する方法、分割して添加する方法、あるいは、連続的に添加する方法などが挙げられるが、一括して添加する方法が好ましい。また、縮合触媒は、明細書の前述の炭化水素溶媒、前述のランダムイザー、等を溶媒とする溶液で添加しても良い。

[0051] 縮合触媒と他の成分（例えば、工程（a）で得られた変性共役ジエン系重

合体)を混合するときの温度は、0～120℃であることが好ましく、20～100℃であることが更に好ましい。温度が低くなると重合体の粘度が上昇する傾向があり、温度が高くなると重合活性末端が変質し易くなるので、前記の数値範囲内の温度が好ましい。

[0052] また、混合時間は、好ましくは1分～5時間、更に好ましくは2分～1時間である。1分未満では、混合が完結せず、一方、5時間を超えても混合が飽和しているため好ましくない。

[0053] [2] 変性共役ジエン系ゴム：

本発明の変性共役ジエン系ゴムは、これまでに説明した本発明の変性共役ジエン系ゴムの製造方法によって得られた変性共役ジエン系ゴムである。このような変性共役ジエン系ゴムは、ムーニー粘度が高く、形状安定性に優れ、加工性が良好なものである。本発明の変性共役ジエン系ゴムのムーニー粘度(ML 1+4, 100℃)は、30～150であることが好ましく、40～120であることが更に好ましい。ムーニー粘度(ML 1+4, 100℃)が30未満であると、形状安定性が低下する傾向にある。一方、ムーニー粘度(ML 1+4, 100℃)が150を超えるものであると、作業性が悪くなり、配合剤とともに混練りすることが困難になることがある。なお、ムーニー粘度が高過ぎる場合は、通常、伸展油で油展して、この範囲内とする。伸展油としては、アロマ油、ナフテン油、パラフィン油、さらに、IP 346の方法によるPCA 3質量%以下のアロマ代替油が好ましく用いられる。伸展油の使用量は任意であるが、通常は、重合体100質量部に対し、10～50質量部である。一般的には20～37.5質量部用いられる。また、オイルの製造工程による分類においては、T-DAE(Treated Distillate Aromatic Extract)油、T-RAE(Treated Residual Aromatic Extract)油、MES(Mild Extract Solvate)油、RAE(Residual Aromatic Extract)油などが好適に使用できる。

[0054] [3] ゴム組成物：

本発明のゴム組成物は、ゴム成分として前述の変性共役ジエン系ゴムを含むものである。以下、その詳細について説明する。

[3-1] ゴム成分：

本発明のゴム組成物中のゴム成分は、前述の変性共役ジエン系ゴムを含むものである。ゴム成分中の変性共役ジエン系ゴムの含有割合は、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることが更に好ましく、40質量%以上であることが特に好ましい。該含有割合を20質量%以上とすれば、架橋ゴム組成物の引張強さ、引張伸び等の機械的特性、耐亀裂成長性、及び耐摩耗性をより良好なものとすることができる。

[0055] また、変性共役ジエン系ゴムには、一種類の変性共役ジエン系ゴムが含有されていても、二種類以上の変性共役ジエン系ゴムが含有されていてもよい。また、変性共役ジエン系ゴム以外にも、他のゴム成分が含有されていてもよい。他のゴム成分としては、天然ゴム、合成イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、エチレンー α -オレフィン共重合ゴム、エチレンー α -オレフィンージエン共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、クロロプレングム、ハロゲン化ブチルゴム、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体ゴム、ランダムスチレンーブタジエンーイソプレン共重合ゴム、スチレンー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ブタジエン共重合ゴム、及び、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体、並びにこれらの混合物等を挙げることができ、タイヤ用ゴム組成物として使用可能な他の公知のゴム成分が含有されていても、低ヒステリシスロス特性に優れた架橋ゴムを製造することが可能である。

[0056] [3-2] その他の成分（カーボンブラック、シリカ）：

本発明のゴム組成物は、カーボンブラック及び／又はシリカを更に含有するものであることが好ましい。カーボンブラックの具体例としては、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、ISAF-HS、ISAF

ーLS、11SAF-HS、HAF-HS、HAF-LSに代表されるフ
 ーネスゴム、アセチレンゴム、サートルゴム、チヤンネルゴ
 ム、グラファイト、さらに、グラファイト繊維、フラーレン等を挙げるこ
 とができる。また、ヨウ素吸着量(1A)が60mg/g以上であり、ジ
 ンタルプレート吸油量(DBP)が80ml/100g以上のカーボンゴ
 ムが好ましい。カーボンゴムの用いることにより、架橋ゴム組成物の
 グリッド性能、及び耐破壊特性の改良効果は大きくなる。なお、耐摩耗性に
 優れるHAF、1SAF、SAFが特に好ましい。カーボンゴムの単
 独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0057] シリカの具体例としては、湿式シリカ(含水ケイ酸)、乾式シリカ(無水
 ケイ酸)、コロイダルシリカ、沈降シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アル
 ミニウム等を挙げる。これらのうち、耐破壊特性の改良効果、
 ウェットグリッド性能、及び低転がり抵抗性の両立効果が最も顕著である湿式
 シリカが好ましい。また、高分散型(High Dispersion
 Type)のシリカを使用することも、ゴムへの分散性を良好にし、物性、
 加工性の面で好ましい。シリカは、単独で又は二種以上を組み合わせて用い
 ることができる。

[0058] 本発明のゴム組成物は、ゴム成分(変性共役ジエン系ゴム及び他のゴム成
 分の合計)100質量部に対して、カーボンブラック及び/又はシリカを2
 0~130質量部含有するものであることが好ましく、補強性とそれによる
 諸物性の改良効果の観点から、25~110質量部含有するものであること
 が更に好ましい。なお、カーボンブラック及び/又はシリカの含有割合が少
 ないと、耐破壊特性等の向上効果が不十分となる傾向にあり、カーボンブ
 ラック及び/又はシリカの含有割合が多いと、ゴム組成物の加工性が低下する
 傾向にあるため、該含有割合は前記数値範囲内であることが好ましい。また
 、本発明のゴム組成物中にカーボンシリカ、デュアル・フェイズ・シリカ
 (Dual Phase filler)を配合することにより、カーボ
 ンブラックとシリカを併用したときと同様な優れた利点を得ることができる

。カーボン・シリカ デュアル・フェイズ・フィラーは、カーボンブラックの表面にシリカを化学結合させた、いわゆるシリカ・コーティング・カーボンブラックであり、キャボット社から商品名CRX2000、CRX2002、CRX2006として販売されている。カーボン・シリカ デュアル・フェイズ・フィラーの配合量は、ゴム成分の合計100質量部に対して、好ましくは1～100質量部、より好ましくは5～95質量部である。

[0059] 本発明のゴム組成物に、補強剤としてシリカを含有させる場合、補強効果を更に向上させるために、シランカップリング剤を配合することが好ましい。このシランカップリング剤としては、例えば、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（2-トリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス（3-ジエトキシメチルシリルプロピル）テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル-N，N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、ジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、ビニルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン

、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-オクタチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、 γ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィド、特開2006-249069号公報に例示されているメルカプトシラン化合物、市販では、例えば、モメンティブ パフォーマンス マテリアルズ社製の商品名「NXT シラン」、「NXT-Low-V シラン」、「NXT Ultra Low-V シラン」、デグザ社製の商品名「VP Si363」、11-MERCAPTOUNDECYLTRIMETHOXYSIANE (gelest社製)などを挙げることができる。これらのうち、補強性の改善効果等の点から、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド、3-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、特開2006-249069号公報に例示されているメルカプトシラン化合物が好適である。なお、これらのシランカップリング剤は、単独で又は二種以上組み合わせて用いることができる。シランカップリング剤の配合量は、シランカップリング剤の種類等により異なるが、シリカ100質量部に対して、1~20質量部とすることが好ましく、3~15質量部とすることが更に好ましい。1質量部未満であると、カップリング剤としての効果が十分に発揮され難くなる傾向にある。一方、20質量部を超えると、ゴム成分がゲル化し易くなる傾向にある。

[0060] 本発明のゴム組成物の各種配合剤は、特に限定されないが、混練り時の加工性改良、あるいはウェットスキッド抵抗性、低ヒステリシスロス特性、耐摩耗性のバランスをさらに向上させる目的で、相溶化剤を混練り時に添加することもできる。好ましい相溶化剤としては、エポキシ基含有化合物、カルボン酸化合物、カルボン酸エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、アルデヒド化合物、水酸基含有化合物およびアミノ基含有化合物から選択される有機化合物、及び、アルコキシシラン化合物、シロキサン化合物およびアミノシラン化合物から選択されるシリコーン化合物が挙げられる。

相溶化剤としての有機化合物の例として、エポキシ基含有化合物、カルボン酸化合物、カルボン酸エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、アルデヒド化合物、アミノ基含有化合物、水酸基含有化合物などが挙げられる。

これら各種の有機化合物の例としては、下記の化合物が挙げられる。

エポキシ基含有化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、酸化プロピレン、ネオペンチルグリコールシグリシジルエーテル、エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸エステルなどが挙げられる。

カルボン酸化合物としては、アジピン酸、オクチル酸、メタクリル酸などが挙げられる。

カルボン酸エステル化合物としては、アクリル酸エステル、アクリル酸ジエチレン、メタクリル酸エチル、オルト酢酸エステル、アセト酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、ジメチルカーボネート、p-ヒドロキシフェニル酢酸、ポリエステル系可塑剤、ステアリン酸系可塑剤などが挙げられる。

ケトン化合物としては、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトンなどが挙げられる。

エーテル化合物としては、イソプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどが挙げられる。

アルデヒド化合物としては、ウンデシレンアルデヒド、デシルアルデヒド、バニリン、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド、クミンアルデヒドなどが挙げられる。

アミノ基含有化合物としては、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン、イソプロパノールアミン、N-エチルエチレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、アミノフェノール、アニリン、3-イソプロポキシアニリン、フェニレンジア

ミン、アミノピリジン、N-メチルジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、塩酸エチルアミン、塩酸-n-ブチルアミンなどが挙げられる。

水酸基含有化合物としては、イソプロピルアルコール、ブタノール、オクタノール、オクタンジオール、エチレングリコール、メチルシクロヘキサノール、2-メルカプトエタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1-オクタデカノール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、トリエチレングリコールなどが挙げられる。

なかでも、エポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、水酸基含有化合物が好ましい。

相溶化剤としてのシリコン化合物の例として、アルコキシシラン化合物、シロキサン化合物、アミノシラン化合物などが挙げられる。

これら各種のシリコン化合物の例としては、下記の化合物が挙げられる。

アルコキシシラン化合物としては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどが挙げられる。

シロキサン化合物としては、ジメチルシロキサンオリゴマー、シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコンオイル、高級アルコキシ変性シリコンオイル、高級脂肪酸含有シリコンオイルなどが挙げられる。

アミノシラン化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、ノナメチルトリシラザン、アニリトリメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジエチルアミノ）ジメチルシラン、トリエチルアミノシランなど

が挙げられる。

なかでも、シラザン化合物、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシランが好ましい。

[0061] 本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲内で、所望により、ゴム工業界で通常用いられている各種の薬品や添加剤等を配合することができる。本発明のゴム組成物に配合可能な各種薬品や添加剤等としては、例えば、架橋剤（例えば、加硫剤）、加硫助剤、加工助剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸等を挙げることができる。

[0062] 加硫剤としては、硫黄、ハロゲン化硫黄、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が、通常、硫黄が使用される。加硫剤の使用量は、変性共役ジエン系ゴム（原料ゴム；ゴム成分）100質量部に対して、0.1～5質量部であることが好ましく、0.5～3質量部であることが更に好ましい。

加硫助剤及び加工助剤としては、一般的にステアリン酸が用いられる。加硫助剤及び加工助剤の使用量は、変性共役ジエン系ゴム100質量部に対して、通常、0.5～5質量部である。

加硫促進剤は、特に限定されないが、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、チオウレア系、チアゾール系、ジチオカルバミン酸系、キサントゲン酸系の化合物が挙げられ、好ましくは2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジサルファイド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N, N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジンなどを挙げることができる。加硫促進剤の使用量は、変性共役ジエン系ゴム100質

量部に対して、通常、0.1～5質量部であり、0.4～4質量部であることが好ましい。

[0063] 本発明のゴム組成物は、ロールをはじめとする開放式混練機、バンバリーミキサーをはじめとする密閉式混練機等の混練機を使用し、混練することによって製造することができる。また、成形加工後に架橋（加硫）することによって、各種ゴム製品に適用可能である。本発明の架橋ゴム組成物（架橋後のゴム組成物）は、例えば、タイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部等のタイヤ用途；防振ゴム、防舷材、ベルト、ホース、その他の工業品等の用途に好適である。本発明の架橋ゴム組成物は、特に、タイヤトレッド用ゴムとして好適に使用される。

[0064] 本発明において、変性共役ジエン系重合体（工程（a）で得られるもの）、変性共役ジエン系ゴム（工程（b）で得られるもの）、ゴム組成物、架橋ゴム組成物の各々の物性等は、以下のとおりである。

変性前の共役ジエン系重合体の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、変性共役ジエン系ゴムの形状安定性とゴム組成物を製造する際の作業性のバランスを維持する観点から、好ましくは1～150万、より好ましくは5万～100万、特に好ましくは10万～80万である。

変性共役ジエン系ゴムのガラス転移温度は、得られる架橋ゴム組成物の低ヒステリシスロス特性とウエットスキッド抵抗性のバランスを維持する観点から、好ましくは0℃以下、より好ましくは－5℃以下、特に好ましくは－10℃以下である。

変性共役ジエン系ゴムのムーニー粘度（ML1+4，100℃）は、変性共役ジエン系ゴムの形状安定性とゴム組成物を製造する際の作業性のバランスを維持する観点から、好ましくは30～150、より好ましくは40～120である。

変性共役ジエン系ゴムのロールフロー値（mg/分）は、変性共役ジエン系ゴムの形状安定性の観点から、好ましくは1.5以下、より好ましくは

1. 0以下、特に好ましくは0.5以下である。

ゴム組成物のムーニー粘度（ML 1 + 4, 100℃）は、タイヤを作成する際の作業性の観点から、好ましくは20～150、より好ましくは30～130、特に好ましくは40～110である。

架橋ゴム組成物の引張強度（JIS K 6301、300%モジュラス）の指数は、好ましくは101以上、より好ましくは103以上である。

架橋ゴム組成物の0℃でのtan δ の指数は、好ましくは115以上、より好ましくは120以上である。

架橋ゴム組成物の70℃でのtan δ の指数は、好ましくは110以上、より好ましくは120以上である。

架橋ゴム組成物の耐摩耗性の指数（JIS K 6264、荷重10N、25℃）は、好ましくは102以上、より好ましくは105以上、特に好ましくは107以上である。

実施例

[0065] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、各種物性値の測定方法を以下に示す。

〔結合スチレン含量（%）〕：500MHzの¹H-NMRによって求めた。

〔ビニル含量（%）〕：500MHzの¹H-NMRによって求めた。

〔ガラス転移温度（℃）〕：ASTM D3418に準拠して測定した。

〔変性前の重量平均分子量〕：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（HLC-8120GPC（商品名（東ソー社製）））を使用して得られたGPC曲線の最大ピークの頂点に相当する保持時間から、ポリスチレン換算で求めた。

（GPCの条件）

カラム；商品名「GMHXL」（東ソー社製）2本

カラム温度；40℃

移動相；テトラヒドロフラン

流速；1.0 ml / 分

サンプル濃度；10 mg / 20 ml

[ムーニー粘度 (ML 1 + 4, 100℃)] : JIS K6300に準拠し、Lローターを使用して、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃の条件で求めた。

[コールドフロー値] : 共重合体 (ゴム) を温度50℃に保持し、圧力24.1 kPaの条件で、6.35 mmのオリフィスから押し出した。押し出された時点から10分後 (押し出し速度が一定になった後) に、90分間、共重合体の30分毎の押し出し量 (mg) を測定し、その平均値をコールドフロー値 (mg / 分) とした。数値が大きいほど、ゴムの形状安定性が悪く、取扱いが困難となる。

[0066] 実施例1 [変性共役ジエン系ゴムAの合成、およびその評価]

窒素置換された内容積5リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン2,750 g、テトラヒドロフラン50.0 g、スチレン125 g、1,3-ブタジエン365 gを仕込んだ。反応器内容物の温度を10℃に調整した後、n-ブチルリチウム (5.80 mmol) を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は85℃に達した。

[0067] 重合転化率が99%に達した時点で、ブタジエン10 gを追加し、さらに5分間重合させた後、変性前分子量測定用に10 gのポリマー溶液をサンプリングし、N,N-ビス (トリエチルシリル) アミノプロピルトリメトキシシラン (4.96 mmol) を含むシクロヘキサン溶液を加えて15分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (4.96 mmol) を含むシクロヘキサン溶液を加えて5分間混合後、更にビス (2-エチルヘキサノエート) スズ (4.96 mmol) を含むシクロヘキサン溶液を加えて5分間混合を行った。次に、得られたポリマー溶液に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール2.0 gを添加した。次

いで、水酸化ナトリウムで $pH = 11$ に調整した熱水を用いてスチームストリップングを行うことにより脱溶媒を行い、 $110^{\circ}C$ に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、変性共役ジエン系ゴム A を得た。

変性共役ジエン系ゴム A の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム A の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム A を用いて、表 3 及び表 4 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

[0068] 実施例 2 [変性共役ジエン系ゴム B の合成、およびその評価]

実施例 1 で、N, N-ビス (トリエチルシリル) アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに N, N-ビス (トリエチルシリル) アミノプロピルメチルジメトキシシランを用いた以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム B を得た。

変性共役ジエン系ゴム B の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム B の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム B を用いて、表 3 及び表 4 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

[0069] 実施例 3 [変性共役ジエン系ゴム C の合成、およびその評価]

実施例 1 で、N, N-ビス (トリエチルシリル) アミノプロピルトリメトキシシランの代わりに 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を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム C を得た。

変性共役ジエン系ゴム C の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム C の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム C を用いて、表 3 及び表 4 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

[0070] 実施例 4 [変性共役ジエン系ゴム D の合成、およびその評価]

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2,750 g、テトラヒドロフラン 10.3 g、スチレン 50 g、1,3

ーブタジエン440gを仕込んだ。反応器内容物の温度を10℃に調整した後、*n*-ブチルリチウム(5.80mmol)を含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は90℃に達した。

[0071] 重合転化率が99%に達した時点で、ブタジエン10gを追加し、さらに5分間重合させた後、変性前分子量測定用に10gのポリマー溶液をサンプリングし、1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-2,2,5,5-テトラメチル-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンタン(4.96mmol)を含むシクロヘキサン溶液を加えて15分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(4.96mmol)を含むシクロヘキサン溶液を加えて5分間混合後、更にテトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン(4.96mmol)を含むシクロヘキサン溶液を加えて5分間混合を行った。次に、得られたポリマー溶液に2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール2.0gを添加した。次いで、水酸化ナトリウムでpH=10に調整した熱水を用いてスチームストリッピングを行うことにより脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、変性共役ジエン系ゴムDを得た。

変性共役ジエン系ゴムDの重合処方を表1に、得られた変性共役ジエン系ゴムDの性質を表2に示す。また、変性共役ジエン系ゴムDを用いて、表3及び表4に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表4に示す。

[0072] 実施例5〔変性共役ジエン系ゴムEの合成、およびその評価〕

実施例1で、N,N-ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシランの代わりにN-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-N,N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-エタン-1,2-ジアミンを用い、かつ、ビス(2-エチルヘキサノエート)スズの代わりにジルコニウムテトラキス(アセチルアセトネート)を用いた以外は実施例1と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴムEを得た。

変性共役ジエン系ゴムEの重合処方を表1に、得られた変性共役ジエン系ゴムEの性質を表2に示す。また、変性共役ジエン系ゴムEを用いて、表3及び表4に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表4に示す。

[0073] 実施例6〔変性共役ジエン系ゴムFの合成、およびその評価〕

実施例5で、 $N-[3-(\text{トリメトキシシリル})-\text{プロピル}]-N'$ 、 N' －ジエチル－ N' －トリメチルシリル－エタン－1, 2－ジアミンの代わりに3－(4－トリメチルシリル－1－ピペラジノ)プロピルトリエトキシシランを用いた以外は実施例5と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴムFを得た。

変性共役ジエン系ゴムFの重合処方表1に、得られた変性共役ジエン系ゴムFの性質を表2に示す。また、変性共役ジエン系ゴムFを用いて、表3及び表4に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表4に示す。

[0074] 実施例7〔変性共役ジエン系ゴムGの合成、およびその評価〕

実施例1で、 N 、 N －ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシランの代わりにS－トリメチルシリルメルカプトプロピルトリエトキシシランを用いた以外は実施例1と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴムGを得た。

変性共役ジエン系ゴムGの重合処方表1に、得られた変性共役ジエン系ゴムGの性質を表2に示す。また、変性共役ジエン系ゴムGを用いて、表3及び表4に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表4に示す。

[0075] 実施例8〔変性共役ジエン系ゴムHの合成、およびその評価〕

実施例1で、3－アミノプロピルトリエトキシシランの代わりにメルカプトプロピルトリエトキシシランを用いた以外は実施例1と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴムHを得た。

変性共役ジエン系ゴムHの重合処方表1に、得られた変性共役ジエン系

ゴムHの性質を表2に示す。また、変性共役ジエン系ゴムHを用いて、表3及び表4に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表4に示す。

[0076] 実施例9〔変性共役ジエン系ゴムIの合成、およびその評価〕

実施例1で、テトラヒドロフラン50.0gの代わりに2,2-ジ(テトラヒドロフリル)プロパン3.25mmolを用い、かつ、3-アミノプロピルトリエトキシシランの代わりにN-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランを用いた以外は実施例1と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴムIを得た。

変性共役ジエン系ゴムIの重合処方を表1に、得られた変性共役ジエン系ゴムIの性質を表2に示す。また、変性共役ジエン系ゴムIを用いて、表3及び表4に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表4に示す。

[0077] 実施例10〔変性共役ジエン系ゴムJの合成、およびその評価〕

実施例1で、テトラヒドロフラン50.0gの代わりに2,2-ジ(テトラヒドロフリル)プロパン3.25mmolを用い、かつ、3-アミノプロピルトリエトキシシランの添加量を4.96mmolから9.92mmolに変更した以外は実施例1と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴムJを得た。

変性共役ジエン系ゴムJの重合処方を表1に、得られた変性共役ジエン系ゴムJの性質を表2に示す。また、変性共役ジエン系ゴムJを用いて、表3及び表4に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表4に示す。

[0078] 実施例11〔変性共役ジエン系ゴムKの合成、およびその評価〕

窒素置換された内容積5リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン2,750g、テトラヒドロフラン100.0g、スチレン180g、1,3-ブタジエン310gを仕込んだ。反応器内容物の温度を20℃に調整した後、n-ブチルリチウム(4.60mmol)を含むシクロヘキサン溶液

を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は85℃に達した。

[0079] 重合転化率が99%に達した時点で、ブタジエン10gを追加し、さらに5分間重合させた後、変性前分子量測定用に10gのポリマー溶液をサンプリングし、N,N-ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン(3.93mmol)を含むシクロヘキサン溶液を加えて15分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(3.93mmol)を含むシクロヘキサン溶液を加えて5分間混合後、更にジルコニウムテトラキス(アセチルアセトネート)(4.96mmol)を含むシクロヘキサン溶液を加えて5分間混合を行った。次に、得られたポリマー溶液に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール2.0gを添加した後、ナフテン系オイル(三共油化工業社製、商品名;SNH46)187.5gを加えて5分間混合を行った。次いで、水酸化ナトリウムでpH=9に調整した熱水を用いてスチームストリッピングを行うことにより脱溶媒を行い、110℃に調温された熱ロールによりゴムを乾燥し、変性共役ジエン系ゴムKを得た。

変性共役ジエン系ゴムKの重合処方を表1に、得られた変性共役ジエン系ゴムKの性質を表2に示す。また、変性共役ジエン系ゴムKを用いて、表3及び表4に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表4に示す。

[0080] 実施例12〔変性共役ジエン系ゴムLの合成、およびその評価〕

実施例4で、最初に1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-2,2,5,5-テトラメチル-1-アザ-2,5-ジシラシクロペントンを、次にテトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタンを、最後に3-アミノプロピルトリエトキシシランを、添加した以外は実施例4と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴムLを得た。

変性共役ジエン系ゴムLの重合処方を表1に、得られた変性共役ジエン系ゴムLの性質を表2に示す。また、変性共役ジエン系ゴムLを用いて、表3

及び表 4 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

[0081] 実施例 13 [変性共役ジエン系ゴム M の合成、およびその評価]

実施例 4 で、最初に 1- (3-トリエトキシシリルプロピル)-2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-アザ-2, 5-ジシラシクロペンタンを、次にテトラキス (2-エチルヘキシルオキシ) チタンと 3-アミノプロピルトリエトキシシランを同時に添加した以外は実施例 4 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム M を得た。

変性共役ジエン系ゴム M の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム M の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム M を用いて、表 3 及び表 4 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

[0082] 比較例 1 [変性共役ジエン系ゴム N の合成、およびその評価]

実施例 1 で、N, N-ビス (トリエチルシリル) アミノプロピルトリメトキシシランを添加しない以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム N を得た。

変性共役ジエン系ゴム N の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム N の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム N を用いて、表 3 及び表 4 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

[0083] 比較例 2 [変性共役ジエン系ゴム O の合成、およびその評価]

実施例 1 で、3-アミノプロピルトリエトキシシランを添加しない以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム O を得た。

変性共役ジエン系ゴム O の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム O の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム O を用いて、表 3 及び表 4 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

[0084] 比較例 3 [変性共役ジエン系ゴム P の合成、およびその評価]

実施例 11 で、3-アミノプロピルトリエトキシシランを添加しない以外は実施例 11 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム P を得た。

変性共役ジエン系ゴム P の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム P の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム P を用いて、表 3 及び表 4 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

[0085] 比較例 4 [変性共役ジエン系ゴム Q の合成、およびその評価]

実施例 1 で、N, N-ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルトリメトキシシランの代わりにテトラエトキシシランを用いた以外は実施例 1 と同様の方法で、変性共役ジエン系ゴム Q を得た。

変性共役ジエン系ゴム Q の重合処方を表 1 に、得られた変性共役ジエン系ゴム Q の性質を表 2 に示す。また、変性共役ジエン系ゴム Q を用いて、表 3 及び表 4 に示す配合処方により調製したゴム組成物を加硫して、物性評価を行った。その結果を表 4 に示す。

[0086] [ゴム組成物の混練り方法、及び特性評価]

温度制御装置を付属したプラストミル(内容量 250cc)を使用し、一段目の混練として、充填率 72%、回転数 60rpm の条件で、各実施例及び比較例によって得られた変性共役ジエン系ゴムを、表 3 及び表 4 に示す配合処方に従って、伸展油、カーボンブラック、シリカ、シランカップリング剤、ステアリン酸、老化防止剤、亜鉛華と共に混練した。次いで、二段目の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、該配合物を、表 3、4 に示す配合処方に従って、硫黄、加硫促進剤と共に混練した。これを成型し、160℃で所定時間、加硫プレスにて加硫し、タイヤ性能を表すものとして以下の特性を評価した。

[0087] (i) ムーニー粘度：加硫前のゴム組成物を測定用試料とし、JIS K 6300 に準拠し、L ローターを使用して、予熱 1 分、ローター作動時間 4 分、温度 100℃の条件で測定した。

(ii) 引張強度：JIS K 6301 に従って 300%モジュラスを測定し

た。指数で表示し、数値が大きいほど、引張強度が大きく、良好である。

(i i i) 0°C $\tan \delta$: 加硫ゴムを測定用試料とし、動的スペクトロメーター (米国レオメトリックス社製) を使用し、引張動歪 0.14% 、角速度 100 ラジアン毎秒、 0°C の条件で測定した。指数で表示し、数値が大きいほど、ウェットスキッド抵抗が大きく、ウェットスキッド抵抗性が良好である。

[0088] (i v) 70°C $\tan \delta$: 加硫ゴムを測定用試料とし、動的スペクトロメーター (米国レオメトリックス社製) を使用し、引張動歪 0.7% 、角速度 100 ラジアン毎秒、 70°C の条件で測定した。指数で表示し、数値が大きいほど、ヒステリシスロスが小さく、低ヒステリシスロス特性が良好である。

(v) 耐摩耗性 : 加硫ゴムを測定用試料とし、D I N 摩耗試験機 (東洋精機社製) を使用し、J I S K 6264 に準拠し、荷重 10N で 25°C にて測定した。指数で表示し、数値が大きいほど耐摩耗性が良好である。

[0089]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
変性共役ジエン系ゴムの種類	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
重合処方																	
溶媒																	
: ジクロヘキサン	(g)	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750
: ビニル含有調整剤	(g)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	3.25	-	100.0	10.3	10.3	50.0	50.0	100.0	50.0
: テトラヒドロフラン	(mmol)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
: 2,2-ジ(テトラヒドロリブチル)プロパン																	
重合モナー																	
: スチレン	(g)	125	125	125	50	125	125	125	125	125	180	50	50	125	125	180	125
: ブタジエン	(g)	365	365	365	440	365	365	365	365	365	310	440	440	365	365	310	365
: 追加ブタジエン	(g)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
重合開始剤																	
: n-ブチリチウム	(mmol)	5.80	5.80	5.80	5.80	5.80	5.80	5.80	5.80	5.80	4.60	5.80	5.80	5.80	4.60	4.60	5.80
第一のアルコキシチン化合物																	
: N-Si-1	(mmol)	4.96	-	-	-	-	-	4.96	4.96	4.96	3.93	-	-	-	4.96	3.93	-
: N-Si-2	(mmol)	-	4.96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
: N-Si-3	(mmol)	-	-	4.96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
: N-Si-4	(mmol)	-	-	-	4.96	-	-	-	-	-	-	4.96	4.96	-	-	-	-
: N-Si-5	(mmol)	-	-	-	-	4.96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
: N-Si-6	(mmol)	-	-	-	-	-	4.96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
: S-Si-1	(mmol)	-	-	-	-	-	4.96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
: Si-1	(mmol)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.96
第二のアルコキシチン化合物																	
: N-1	(mmol)	4.96	4.96	4.96	4.96	4.96	4.96	-	-	9.92	3.93	4.96	4.96	4.96	-	-	4.96
: N-2	(mmol)	-	-	-	-	-	-	-	4.96	-	-	-	-	-	-	-	-
: S-1	(mmol)	-	-	-	-	-	-	4.96	-	-	-	-	-	-	-	-	-
縮合触媒																	
: Sn-1	(mmol)	4.96	4.96	4.96	-	-	4.96	4.96	4.96	4.96	-	-	-	4.96	4.96	-	4.96
: Zr-1	(mmol)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
: Ti-1	(mmol)	-	-	-	4.96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
伸展油																	
: Oil	(g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	187.5	-	-	-	-	187.5	-

*1: NN-ビス(トリエチルシリル)アミプロピルエチキシル
 *2: NN-ビス(トリエチルシリル)アミプロピルメチルエチキシル
 *3: NN-ビス(トリメチルシリル)アミプロピルメチルエチキシル
 *4: 1-(3-トリメチルシリルプロピル)-2,2,5,5-テトラメチル-1-アザ-2,5-ジペンジレンジクロペンタン
 *5: N-(3-トリメチルシリルプロピル)-N'-N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-エタン-1,2-ジアミン
 *6: 3-(4-トリメチルシリル-1-ペンタジノ)プロピルメチルエチキシル
 *7: S-トリメチルシリルメチルプロピルエチキシル
 *8: テトラエチキシル
 *9: 3-アミプロピルエチキシル
 *10: N-2-(アミプロピル)-3-アミプロピルメチルメチルエチキシル
 *11: メルカプトプロピルメチルエチキシル
 *12: ビス(2-エチルヘキサノール)スズ
 *13: シルエウムテトラキス(アセチルアセトネート)
 *14: テトラキス(2-エチルヘキサノール)チタン
 *15: ナフテン系オイル (PCA3%未満)

[0090]

[表2]

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	実施 例6	実施 例7	実施 例8	実施 例9	実施 例10	実施 例11	実施 例12	実施 例13	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4
変性共役ジエン系ゴムの種類	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
[変性共役ジエンゴムの特性]																	
結合スチレン含量 (質量%)	25	25	25	10	25	25	25	25	25	25	36	10	10	25	25	36	25
ビニル含量 (%)	55	56	54	40	55	56	55	55	54	56	63	41	41	56	54	62	54
ガラス転移温度 (°C)	-30	-30	-31	-61	-30	-31	-30	-31	-31	-30	-13	-61	-61	-31	-30	-14	-31
変性前の重量平均分子量(万)	19	20	20	20	19	19	19	20	19	19	28	19	20	19	20	28	19
ムーニー粘度 (ML1+4,100°C)	56	43	53	54	58	52	53	68	61	64	58	53	56	10	51	49	74
コールドフロー値 (mg/分)	0.3	0.5	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	≥10	0.3	0.5	0.1

[0091] [表3]

配合処方(phr)	I	II
変性共役ジエン系ゴム	100	137.5
伸展油 *1)	37.5	0
カーボンブラック *2)	5.6	5.6
シリカ *3)	80	80
シランカップリング剤 *4)	5.6	5.6
ステアリン酸	2.0	2.0
老化防止剤 *5)	1.0	1.0
酸化亜鉛	3.0	3.0
加硫促進剤CZ *6)	1.8	1.8
加硫促進剤D *7)	1.5	1.5
イオウ	1.5	1.5

*1) 三共油化工業社製 SNH46

*2) 三菱化学社製 ダイヤブラックN339

*3) 東ソー・シリカ社製 ニブシルAQ

*4) エボニック社製 Si69

*5) 大内新興化学工業社製 ノクラック810NA

*6) 大内新興化学工業社製 ノクセラーCZ

*7) 大内新興化学工業社製 ノクセラーD

[0092]

[表4]

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	実施 例6	実施 例7	実施 例8	実施 例9	実施 例10	実施 例11	実施 例12	実施 例13	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4
変性共役ジエン系ゴムの種類	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
[架橋ゴム組成物の物性]																	
配合処方	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	II	I	I	I	I	II	I
Δ -二-粘度 (ML1+4,100°C)	74	78	72	68	69	71	73	82	73	77	110	73	70	54	62	99	72
引張強度 (指数)	102	104	105	102	104	105	103	108	104	102	109	102	103	100	104	107	105
0°C tan δ (指数)	125	124	123	115	115	118	121	125	128	127	131	115	115	100	112	122	108
70°C tan δ (指数)	124	122	124	132	114	119	115	121	127	125	110	134	131	100	114	104	108
耐摩耗性 (指数)	106	107	105	111	102	106	105	107	103	104	107	111	113	100	105	106	103

[0093] 表4から明らかなように、本発明の変性共役ジエン系ゴムを使用した本発明の架橋ゴム組成物は、引張強度や耐摩耗性を損なうことなく、ウェットスキッド抵抗性と低ヒステリシスロス特性のバランスが著しく改良されていることが分かる。

比較例1～3の変性共役ジエン系ゴムN～Pの物性評価結果から、本発明の工程(a)～(b)の全てがウェットスキッド抵抗性と低ヒステリシスロス特性のバランス改良に重要であることが確認できる。

比較例4の変性共役ジエン系ゴムQの物性評価結果から、工程(a)において、オニウムになり得る基を有するアルコキシシラン化合物を用いて、共役ジエン系重合体を変性させることが、ウェットスキッド抵抗性及び低ヒステリシスロス特性の向上に重要であることが、確認できる。

請求の範囲

- [請求項1] (a) 共役ジエン系化合物、又は共役ジエン系化合物と芳香族ビニル化合物を重合して得られるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属活性末端を有する共役ジエン系重合体と、2つ以上のアルコキシ基を有するアルコキシシリル基及び脱保護可能な保護基により保護された基を有する第一のアルコキシシラン化合物とを反応させて、アルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体を得る工程と、
- (b) 上記アルコキシシリル基を有する変性共役ジエン系重合体と、アルコキシシリル基を有する第二のアルコキシシラン化合物を反応させる工程と、
- を含む変性共役ジエン系ゴムの製造方法。
- [請求項2] 前記第一のアルコキシシラン化合物の脱保護可能な保護基により保護された基が、1級アミンの2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、2級アミンの1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる窒素含有基、チオール1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなる硫黄含有基、1級ホスフィンの2つの水素原子が2つの保護基によって置換されてなるリン含有基、及び、2級ホスフィンの1つの水素原子が1つの保護基によって置換されてなるリン含有基、からなる群より選ばれる1種以上である請求項1に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。
- [請求項3] 工程(b)が、金属元素を含むアルコキシシラン化合物の縮合触媒の存在下で行われる請求項1又は2に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。
- [請求項4] 前記縮合触媒が、周期律表の4族、12族、13族、14族及び15族に含まれる金属元素のうち少なくとも一つの金属元素を含有する金属化合物である請求項3に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。
- [請求項5] 前記縮合触媒として、前記金属元素のアルコキシド、カルボン酸塩

、又はアセチルアセトナート錯塩を用いる請求項4に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

[請求項6] (c) 工程 (b) で得られた混合物と水を接触させる工程、を含む請求項1～5のいずれか1項に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法によって得られた変性共役ジエン系ゴム。

[請求項8] 請求項7に記載の変性共役ジエン系ゴムと、シリカ及び／又はカーボンプラックと、架橋剤を含む、ゴム組成物。

[請求項9] 請求項8に記載のゴム組成物を架橋させてなる架橋ゴム組成物。

[請求項10] 請求項9に記載の架橋ゴム組成物からなるタイヤ。