

明 細 書

発明の名称：

変性共役ジエン系重合体の製造方法、変性共役ジエン系重合体、変性共役ジエン系重合体組成物、ゴム組成物及びタイヤ

技術分野

[0001] 本発明は、変性共役ジエン系重合体の製造方法、変性共役ジエン系重合体、変性共役ジエン系重合体組成物、ゴム組成物、及びタイヤに関する。

背景技術

[0002] 近年、二酸化炭素排出量の抑制等、環境に対する配慮が社会的要請となっている。具体的には自動車に対する低燃費化への要求が高まってきている。このような現状から、自動車用タイヤ、特に地面と接するタイヤトレッドの材料として、転がり抵抗が小さい材料の開発が求められてきている。

一方、安全性の観点からは、ウェットスキッド抵抗に優れ、実用上十分な耐摩耗性、破壊特性を有する材料の開発が求められている。

[0003] 従来、タイヤトレッドの補強性充填剤としては、カーボンプラック、シリカ等が使用されている。

シリカを用いると、低ヒステリシスロス性及びウェットスキッド抵抗性の向上が図ることができるという利点を有している。しかし、カーボンプラックの表面が疎水性であるのに対し、シリカの表面は親水性であるため、共役ジエン系ゴムとの親和性が低く、カーボンプラックに比較して分散性が悪いという欠点を有していることから、分散性を改良させたり、シリカー共役ジエン系ゴム間の結合付与を行ったりするため、別途シランカップリング剤等を含有させる必要がある。

[0004] さらに、近年においては、ゴム状重合体の活性末端に、シリカとの親和性や反応性を有する官能基を導入することによって、ゴム状重合体中におけるシリカの分散性を改良し、さらには変性された重合末端部をシリカ粒子との結合で封じることによって、ヒステリシスロスを低減化する試みがなされて

いる。

[0005] 例えば、特許文献1には、グリシジルアミノ基を有する変性剤を重合体活性末端に反応させて得られる変性ジエン系ゴムが提案されている。

特許文献2～4には、アミノ基を含有するアルコキシシラン類を重合体活性末端に反応させて得られる変性ジエン系ゴム、及びこれらとシリカとの組成物についての提案がなされている。

特許文献5には、環式アザシラサイクル化合物を重合体活性末端と反応させて官能化した変性ジエン系ゴムが提案されている。

また、特許文献6には重合体活性末端と多官能性シラン化合物とをカップリング反応させて得られる変性ジエン系ゴムが提案されている。

[0006] 一方で、ゴム状重合体の重合開始末端に、カーボンブラックと親和性を有するアミノ基を導入することによって、運動性の高い重合開始末端をカーボンブラック上に捕捉し、ヒステリシスロスを低減化できることが知られている。

[0007] 更にこれら従来の技術を組み合わせて、ゴム状重合体の開始末端にカーボンブラックと親和性を有するアミノ基を導入し、終了末端にアミノ基を含有するアルコキシシラン類を導入することによって、ゴム状重合体の末端がシリカとカーボンブラックの両方に捕捉され、当該変性ゴム状重合体を用いて製造した変性ゴム状重合体組成物において、より一層のヒステリシスロスの低減化を図る技術が、特許文献7に報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第01／23467号パンフレット

特許文献2：特開2005－290355号公報

特許文献3：特開平11－189616号公報

特許文献4：特開2003－171418号公報

特許文献5：特表2008－527150号公報

特許文献6：国際公開第07／114203号パンフレット

特許文献7：特開2001-131230号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1～6に開示されている変性ジエン系ゴムは、シリカを配合した組成物においてヒステリシスロスの低減効果は見られるものの、未だ改良の余地があり、より一層の改良が求められている。

また、特許文献7の変性ジエン系ゴムは、両末端に官能基を導入したことにより、より一層のヒステリシスロスの低減効果が見られるものの、混練り中に変性ジエン系ゴムの分子鎖の末端の変性基とシリカ等の無機充填剤との反応が進行して粘度が上昇し、混練りが困難になったり、混練り後にシートに加工する際の肌荒れやシートの切れが生じやすくなったりするなど、加工性が悪化する傾向があるという問題を有している。

課題を解決するための手段

[0010] そこで本発明においては、上記従来技術の事情に鑑み、加硫物としたときに低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスに優れ、実用上十分な耐摩耗性や破壊強度を有し、かつ加工性にも優れている変性共役ジエン系重合体とその製造方法、及び変性共役ジエン系重合体組成物を提供することを目的とする。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[0011] 本発明者らは、前記従来技術の課題を解決するために鋭意研究検討した結果、特定の構造を有し、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する化合物及び有機リチウム化合物を含む重合開始剤を用い、共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを、重合又は共重合することで、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る重合工程と、前記共役ジエン系重合体の活性末端に、特定構造の化合物を反応させる変性工程と、を有する、変性共役ジエン系重合体の製造方法により、上記従来技術の課題を解決し得る変性共役ジエン系重合体及びその組成物が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は下記の通りである。

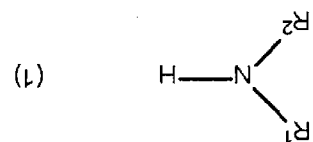
[0012] [1]

下記化学式 (1) 又は (2) で表される、分子内に少なくとも 1 つ窒素原子を有する化合物及び有機リチウム化合物を含む重合開始剤を用い、

共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合又は共重合することで、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る重合工程と、

前記共役ジエン系重合体の活性末端に、下記化学式 (6) で表される変性剤を反応させる変性工程と、
を、有する、変性共役ジエン系重合体の製造方法。

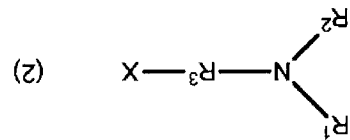
[0013] [化1]



[0014] 前記式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 3 ～ 14 のシクロアルキル基、及び炭素数 6 ～ 20 のアラルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

R^1 及び R^2 は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合は R^1 及び R^2 は、合計の炭素数が 5 ～ 12 の炭化水素基であって、不飽和結合を有していても、分岐構造を有していてもよい。

[0015] [化2]



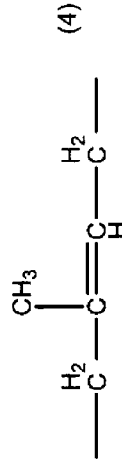
[0016] 前記式 (2) 中、 R^1 及び R^2 は前記式 (1) と同様であり、 R^3 は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は式 (3) ～ (5) のいずれかであり、前記 R^3 が炭素数 1 ～ 20 のアルキル基の場合は、 X は、 $\text{C}1$ 、 $\text{B}1$ 、 1 のいずれかであり、前記 R^3 が下記式 (3) ～ (5) のいずれかの場合は、 X は水素原子で

ある。

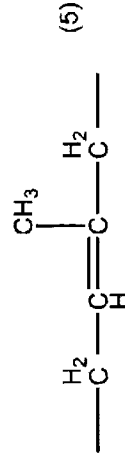
[0017] [化3]



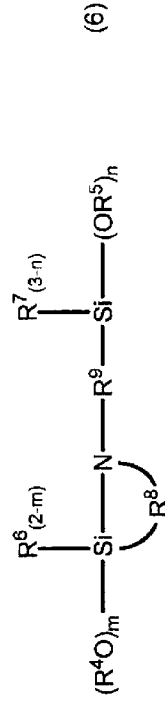
[0018] [化4]



[0019] [化5]



[0020] [化6]



[0021] 式(6)中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を表し、 R^8 は炭素数3～10のアルキレン基を表し、 R^9 は炭素数1～20のアルキレン基を表し、 m は1又は2の整数であり、 n は2又は3の整数である。

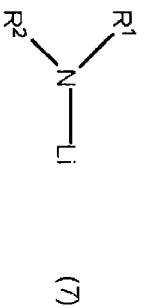
[0022] [2]

前記重合工程で用いられる重合開始剤が、

前記分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する化合物及び前記有機リチウム化合物を反応させることにより得られる、下記化学式(7)又は(8)で表される分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を含む、前記〔1〕に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[0023]

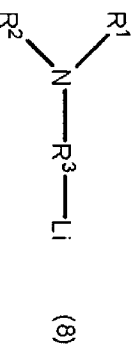
[化7]



[0024] 前記式(7)中、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアラルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

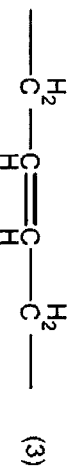
R^1 及び R^2 は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合は R^1 及び R^2 は、合計の炭素数が5～12の炭化水素基であって、不飽和結合を有していても、分岐構造を有していてもよい。

[0025] [化8]

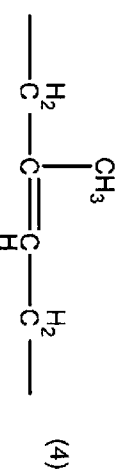


[0026] 前記式(8)中、 R^1 及び R^2 は前記式(7)と同様であり、 R^3 は炭素数1～20のアルキル基又は下記式(3)～(5)のいずれかで表される。

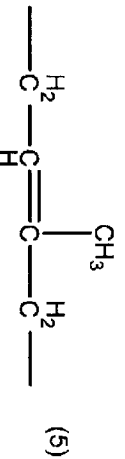
[0027] [化9]



[0028] [化10]



[0029] [化11]



[0030] [3]

前記重合工程が、

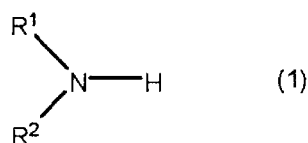
下記化学式（１）又は（２）で表される分子内に少なくとも１つ窒素原子を有する化合物と、

有機リチウム化合物と、

共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物と、を同時に添加し、重合又は共重合することで、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る工程を含む、

前記〔１〕又は〔２〕に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

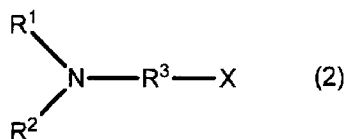
[0031] [化12]



[0032] 前記式（１）中、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数３～１４のシクロアルキル基、及び炭素数６～２０のアラルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

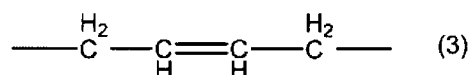
R^1 及び R^2 は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合は R^1 及び R^2 は、合計の炭素数が５～１２の炭化水素基であって、不飽和結合を有していても、分岐構造を有していてもよい。

[0033] [化13]

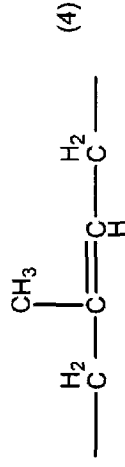


[0034] 前記式（２）中、 R^1 及び R^2 は前記式（１）と同じであり、 R^3 は炭素数１～２０のアルキレン基又は式（３）～（５）のいずれかであり、前記 R^3 が炭素数１～２０のアルキレン基の場合は、 X は、 Cl 、 Br 、 I のいずれかであり、前記 R^3 が下記式（３）～（５）のいずれかの場合は、 X は水素原子である。

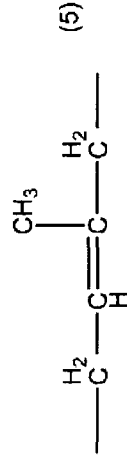
[0035] [化14]



[0036] [化15]



[0037] [化16]



[0038] [4]

前記式(6)において、mが2であり、nが3である、前記〔1〕乃至〔3〕のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

〔5〕

前記〔1〕乃至〔4〕のいずれかに記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法によって得られる、変性共役ジエン系重合体。

〔6〕

前記〔5〕に記載の変性共役ジエン系重合体を20質量部以上含有するゴム成分100質量部と、

シリカ系無機充填剤0.5～300質量部と、を、含む、変性共役ジエン系重合体組成物。

〔7〕

前記〔6〕に記載の変性共役ジエン系重合体組成物を架橋処理したゴム組成物。

〔8〕

前記〔7〕に記載のゴム組成物を含むタイヤ。

発明の効果

[0039] 本発明によれば、加硫物としたときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性のバランスに優れ、実用上十分な耐摩耗性や破壊強度を有し、かつ加工性にも優れている変性共役ジエン系重合体とその製造方法、及び変性共役ジエン系重合体組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0040] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0041] [変性共役ジエン系重合体の製造方法]

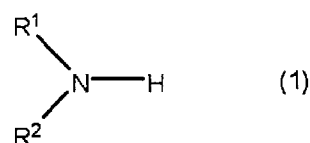
本実施形態の変性共役ジエン系重合体の製造方法は、

下記化学式（１）又は（２）で表される、分子内に少なくとも１つ窒素原子を有する化合物及び有機リチウム化合物を含む重合開始剤を用い、

共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合又は共重合することで、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る重合工程と、

前記共役ジエン系重合体の活性末端に、下記化学式（６）で表される変性剤を反応させる変性工程と、
を、有する。

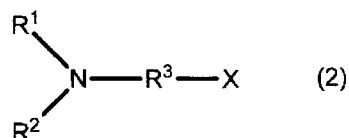
[0042] [化17]



[0043] 前記式（１）中、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数３～１４のシクロアルキル基、及び炭素数６～２０のアラルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

R^1 及び R^2 は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合は R^1 及び R^2 は、合計の炭素数が５～１２の炭化水素基であって、不飽和結合を有していても、分岐構造を有していてもよい。

[0044] [化18]

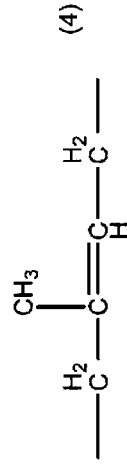


[0045] 前記式 (2) 中、 R^1 及び R^2 は前記式 (1) と同様であり、 R^3 は炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基又は式 (3) ～ (5) のいずれかであり、前記 R^3 が炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基の場合は、 X は、 Cl 、 Br 、 I のいずれかであり、前記 R^3 が下記式 (3) ～ (5) のいずれかの場合は、 X は水素原子である。

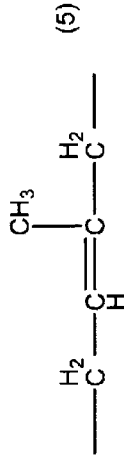
[0046] [化19]



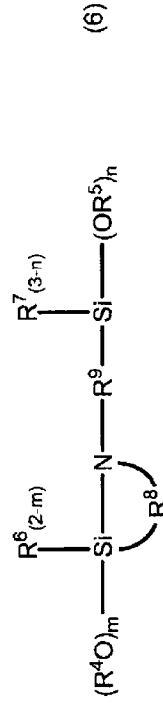
[0047] [化20]



[0048] [化21]



[0049] [化22]



[0050] 式 (6) 中、 $R^4 \sim R^7$ は、各々独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表し、 R^8 は炭素数 3 ～ 10 のアルキレン基を表し、 R^9 は炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基を表し、 m は 1 又は 2 の整数であり、 n は 2 又は 3 の整数である。

[0051] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体の製造方法で得られる変性共役ジエン系重合体を構成する共役ジエン系重合体は、単一の共役ジエン化合物の重合体又は異なる種類の共役ジエン化合物の重合体、すなわち共重合体又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物の共重合体である。

[0052] (重合工程)

重合工程においては、上記化学式 (1) 又は (2) で表される、分子内に少なくとも 1 つ窒素原子を有する化合物及び有機リチウム化合物を含む重合開始剤を用い、共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合又は共重合し、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る。

[0053] <重合開始剤>

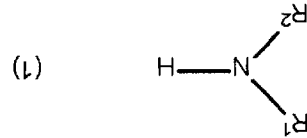
本実施形態では、分子内に少なくとも 1 つ窒素原子を有する化合物及び有機リチウム化合物を含む、所定の重合開始剤を用いる。

重合開始剤は、分子内に少なくとも 1 つ窒素原子を有する化合物と有機リチウム化合物とが反応することによって得られる、後述する式 (7) 又は (8) で表される、分子内に少なくとも 1 つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を含んでおり、窒素を有さない有機リチウム化合物を含んでいてもよい。当該式 (7) 又は (8) で表される、分子内に少なくとも 1 つ窒素原子を有する有機リチウム化合物は、予め所定の反応器で調製しておいてもよいし、後述する重合又は共重合を行うための反応器中に供給し、重合又は共重合と同時に、もしくははその前に、分子内に少なくとも 1 つ窒素原子を有する化合物と有機リチウムを反応させてもよい。

[0054] [分子内に少なくとも 1 つ窒素原子を有する化合物]

分子内に少なくとも 1 つ窒素原子を有する化合物としては、下記式 (1)、(2) で表される化合物を用いる。

[0055] [化23]



[0056] 前記式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 3 ～ 14 のシクロアルキル基、及び炭素数 6 ～ 20 のアラルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

[0057] R^1 及び R^2 基には、以下に限定されるものではないが、例えば、メチル、

エチル、プロピル、ブチル、オクチル、シクロプロピル、シクロヘキシル、3-フェニル-1-プロピル、イソブチル、デシル、ヘプチル、フェニル等の各基が含まれる。

前記式(1)で表される化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジプロピルアミン、ジヘプチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、ジデシルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、エチルベンジルアミン、メチルフェネチルアミン等が挙げられ、上記式(1)の条件を満たせば、これらの類似物を含む。

後述する変性共役ジエン系重合体組成物のヒステリシスロス低減や、後述する変性共役ジエン系重合体の不快臭の低減の観点から、ジブチルアミン、ジヘキシルアミンが好ましい。より好ましくはジブチルアミンである。

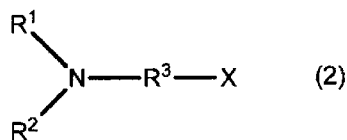
[0058] 前記式(1)中、 R^1 及び R^2 基は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合は、 R^1 と R^2 の合計で炭素数5~12の炭化水素基であって、不飽和結合を有していても、分岐構造を有していてもよい。

R^1 及び R^2 基が、結合している場合に、前記式(1)で表される化合物としては、例えば、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、アザシクロオクタン、1,3,3-トリメチル-6-アザビシクロ[3.2.1]オクタン、1,2,3,6-テトラヒドロピリジン等が挙げられ、これらに限定されるものではなく、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。

後述する変性共役ジエン系重合体組成物のヒステリシスロス低減や、後述する変性共役ジエン系重合体の不快臭の低減の観点から、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン、アザシクロオクタン、1,3,3-トリメチル-6-アザビシクロ[3.2.1]オクタンが好ましい。より好ましくはピペリジン、ヘキサメチレンイミンである。

[0059]

[化24]



[0060] 前記式(2)中、 R^1 及び R^2 の定義は、前記式(1)と同じであり、 R^3 が炭素数1～20のアルキレン基又は下記式(3)～(5)のいずれかであり、前記 R^3 が炭素数1～20のアルキレン基の場合は、XはCl、Br、Iのいずれかである。

[0061] カーボンブラック、シリカ等の無機充填剤との反応性及び相互作用性の観点から、 R^3 の炭素数は2～16が好ましく、より好ましくは3～10である。

この場合に前記式(2)で表される化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、3-クロロジメチルプロパン-1-アミン、3-クロロジエチルプロパン-1-アミン、3-クロロジブチルプロパン-1-アミン、3-クロロジプロピルプロパン-1-アミン、3-クロロジヘプチルプロパン-1-アミン、3-クロロジヘキシルプロパン-1-アミン、3-クロロプロピル-エチルヘキサン-1-アミン、3-クロロジデシルプロパン-1-アミン、3-クロロ-エチルプロパン-1-アミン、3-クロロ-エチルブタン-1-アミン、3-クロロ-エチルプロパン-1-アミン、ベンジル-3-クロロ-エチルプロパン-1-アミン、3-クロロ-エチルフェネチルプロパン-1-アミン、3-クロロ-メチルフェネチルプロパン-1-アミン、1-(3-クロロプロピル)ピペリジン、1-(3-クロロプロピル)ヘキサメチレンイミン、1-(3-クロロプロピル)アザシクロオクタン、6-(3-クロロプロピル)-1,3,3-トリメチル-6-アザビシクロ[3.2.1]オクタン、1-(3-クロロプロピル)-1,2,3,6-テトラヒドロピリジン、1-(3-ブロモプロピル)ヘキサメチレンイミン、1-(3-ヨードプロピル)ヘキサメチレンイミン、1-(3-クロロブチル)ヘキサメチレンイミン、1-(3-クロロペン

チル) ヘキサメチレンイミン、1-(3-クロロヘキシル) ヘキサメチレンイミン、1-(3-クロロデシル) ヘキサメチレンイミン等が挙げられ、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。

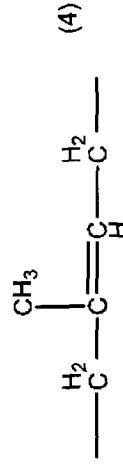
カーボンブラック、シリカ等の無機充填剤との反応性及び相互作用性の観点から、3-クロロ-2-ジブチルプロパン-1-アミン、1-(3-クロロプロピル) ヘキサメチレンイミンが好ましく、より好ましくは1-(3-クロロプロピル) ピペリジン、1-(3-クロロプロピル) ヘキサメチレンイミンである。

[0062] 前記式(2)中、R³が下記式(3)～(5)のいずれかの場合は、Xは水素原子である。

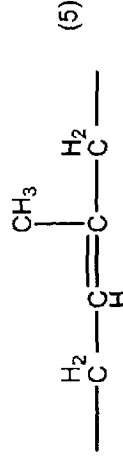
[0063] [化25]



[0064] [化26]



[0065] [化27]



[0066] この場合に前記式(2)で表される化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、N,N-ジメチル-2-ブチニル-1-アミン、N,N-ジエチル-2-ブチニル-1-アミン、N,N-ジブチル-2-ブチニル-1-アミン、N,N-ジプロピル-2-ブチニル-1-アミン、N,N-ジヘプチル-2-ブチニル-1-アミン、N,N-ジオクチル-2-ブチニル-1-アミン、N,N-ジデシル-2-ブチニル-1-アミン、N,N-エチルプロピル-2-ブテ

ニル-1-アミン、N, N-エチルブチル-2-ブテニル-1-アミン、N, N-エチルベンジル-2-ブテニル-1-アミン、N, N-メチルフェネチル-2-ブテニル-1-アミン、N, N-ジメチル-2-メチル-2-ブテニル-1-アミン、N, N-ジエチル-2-メチル-2-ブテニル-1-アミン、N, N-ジブチル-2-メチル-2-ブテニル-1-アミン、N, N-ジプロピル-2-メチル-2-ブテニル-1-アミン、(N, N-ジヘプチル-2-メチル-2-ブテニル-1-アミン、N, N-ジヘキシル-2-メチル-2-ブテニル-1-アミン、N, N-ジメチル-3-メチル-2-ブテニル-1-アミン、N, N-ジエチル-3-メチル-2-ブテニル-1-アミン、N, N-ジブチル-3-メチル-2-ブテニル-1-アミン、N, N-ジプロピル-3-メチル-2-ブテニル-1-アミン、N, N-ジヘプチル-3-メチル-2-ブテニル-1-アミン、N, N-ジヘキシル-3-メチル-2-ブテニル-1-アミン、1-(2-ブテニル)ピペリジン、1-(2-ブテニル)ヘキサメチレンイミン、1-(2-ブテニル)アザシクロオクタン、6-(2-ブテニル)1,3,3-トリメチル-6-アザビシクロ[3.2.1]オクタン、1-(2-ブテニル)-1,2,3,6-テトラヒドロピリジン、(2-メチル-2-ブテニル)ヘキサメチレンイミン、(3-メチル-2-ブテニル)ヘキサメチレンイミン等が挙げられ、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。

後述する変性共役ジエン系重合体組成物のヒステリシスロス低減の観点から、N, N-ジブチル-2-ブテニル-1-アミン、1-(2-ブテニル)ヘキサメチレンイミンが好ましく、より好ましくは1-(2-ブテニル)ピペリジン、1-(2-ブテニル)ヘキサメチレンイミンである。

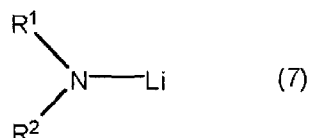
[0067] [有機リチウム化合物]

有機リチウム化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、n-プロピルリチウム、iso-プロピルリチウム等が挙げられる。

[0068] [分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物]

上述した分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する化合物及び前記有機リチウム化合物が反応することにより得られる、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物としては、アニオン重合可能なものであり、下記式(7)、(8)で表される化合物を用いることができる。

[0069] [化28]



[0070] 前記式(7)中、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアラルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

[0071] R^1 及び R^2 基には、以下に限定されるものではないが、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、シクロプロピル、シクロヘキシル、3-フェニルー1-プロピル、イソブチル、デシル、ヘプチル、フェニル等の各基が含まれる。

前記式(7)で表される化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジメチルアミノリチウム、ジエチルアミノリチウム、ジブチルアミノリチウム、ジプロピルアミノリチウム、ジヘプチルアミノリチウム、ジヘキシルアミノリチウム、ジオクチルアミノリチウム、ジ-2-エチルヘキシルアミノリチウム、ジデシルアミノリチウム、エチルプロピルアミノリチウム、エチルブチルアミノリチウム、エチルベンジルアミノリチウム、メチルフェネチルアミノリチウムが挙げられ、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。

溶媒への可溶性や、後述する変性共役ジエン系重合体組成物のヒステリシスロス低減の観点から、ジブチルアミノリチウム、ジヘキシルアミノリチウムが好ましい。より好ましくはジブチルアミンである。

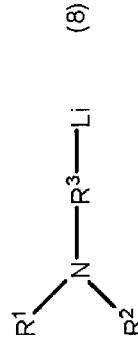
[0072] 前記式(7)中、 R^1 及び R^2 基は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合は、 R^1 と R^2 の合計で炭素数5～1

2の炭化水素基であって、不飽和結合を有していても、分岐構造を有していてもよい。

R¹及びR²基が結合している場合に、前記式(7)で表される化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ピペリジノリチウム、ヘキサメチレンイミノリチウム、リチウムアザシクロオクタン、リチウム-1,3,3-トリメチル-6-アザピシクロ[3.2.1]オクタン、1,2,3,6-テトラヒドロピリジノリチウム等が挙げられ、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。

重合開始剤の溶媒への可溶性や、後述する変性共役ジエン系重合体の不快臭の低減の観点から、ピペリジノリチウム、ヘキサメチレンイミノリチウム、リチウムアザシクロオクタン、リチウム-1,3,3-トリメチル-6-アザピシクロ[3.2.1]オクタンが好ましい。より好ましくはピペリジノリチウム、ヘキサメチレンイミノリチウムである。

[0073] [化29]



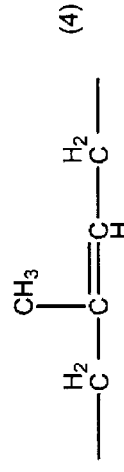
[0074] 前記式(8)中、R¹及びR²は、同一であっても異なってもよく、炭素数2～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアラルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

R³は炭素数1～20のアルキレン基、又は下記式(3)～(5)のいずれかで表される。

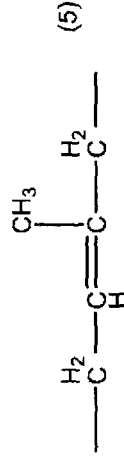
[0075] [化30]



[0076] [化31]



[0077] [化32]



[0078] R³が、炭素数1～20のアルキレン基の場合、カーボンブラック、シリカ等の無機充填剤との反応性及び相互作用性の観点から、R³の炭素数は2～16が好ましく、より好ましくは3～10である。

[0079] R³が、炭素数1～20のアルキレン基の場合、前記式(8)で表される化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、(3-(ジメチルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(ジエチルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(ジプロピルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(ジベンチルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(ジヘキシルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(ジオクチルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(ジデシルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(エチルヘキシルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(ジデシルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(エチルプロピルアミノ)-プロピル)リチウム、(3-(メチルフェネチルアミノ)-プロピル)リチウム、(4-(ジブチルアミノ)-ブチル)リチウム、(5-(ジブチルアミノ)-ペンチル)リチウム、(6-(ジブチルアミノ)-ヘキシル)リチウム、(10-(ジブチルアミノ)-デシル)リチウムが挙げられ、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。

カーボン、シリカ等の無機充填剤との反応性及び相互作用性の観点から、(3-(ジブチルアミノ)-プロピル)リチウムがより好ましい。

[0080] R³が、式(3)～(5)で表されるいずれかの場合、前記式(8)で表される化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、(4-(ジメチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジエチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジブチルアミノ)-2-ブテニル)リチ

ウム、(4-(ジプロピルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジヘプチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジヘキシルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジオクチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジー2-エチルヘキシルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジデシルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(エチルプロピルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(エチルブチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(エチルベンジルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(メチルフェネチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジメチルアミノ)-2-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジエチルアミノ)-2-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジブチルアミノ)-2-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジプロピルアミノ)-2-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジヘプチルアミノ)-2-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジヘキシルアミノ)-2-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジメチルアミノ)-3-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジエチルアミノ)-3-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジブチルアミノ)-3-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジプロピルアミノ)-3-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジヘプチルアミノ)-3-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジヘキシルアミノ)-3-メチル-2-ブテニル)リチウムが挙げられ、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。

重合開始剤としての反応性の観点から、4-(ジメチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジエチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ジブチルアミノ)-2-ブテニル)リチウムが好ましく、より好ましくは(4-(ジブチルアミノ)-2-ブテニル)リチウムである。

[0081] 前記式(8)において、 R^1 及び R^2 基は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合は R^1 と R^2 の合計で炭素数5~12の炭化水素基であって、不飽和結合を有していても、分岐構造を有していてもよい。

R¹及びR²基が結合している場合、式(8)で表される化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、(3-(ピペリジニル)プロピル)リチウム、(3-(ヘキサメチンレンイミニル)プロピル)リチウム、(3-(ヘプタメチレンイミニル)プロピル)リチウム、(3-(オクタメチレンイミニル)プロピル)リチウム、(3-(1,3,3-トリメチル-6-アザビシクロ[3.2.1]オクタニル)プロピル)リチウム、(3-(1,2,3,6-テトラヒドロピリジニル)プロピル)リチウム、(2-(ヘキサメチンレンイミニル)エチル)リチウム、(4-(ヘキサメチンレンイミニル)ブチル)リチウム、(5-(ヘキサメチンレンイミニル)ペンチル)リチウム、(6-(ヘキサメチンレンイミニル)ヘキシル)リチウム、(10-(ヘキサメチンレンイミニル)デシル)リチウム、(4-(ピペリジニル)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ヘキサメチンレンイミニル)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ヘプタメチレンイミニル)-2-ブテニル)リチウム、(4-(オクタメチレンイミニル)-2-ブテニル)リチウム、(4-(1,3,3-トリメチル-6-アザビシクロ[3.2.1]オクタニル)-2-ブテニル)リチウム、(4-(1,2,3,6-テトラヒドロピリジニル)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ヘキサメチンレンイミニル)-2-メチル-2-ブテニル)リチウム、(4-(ヘキサメチンレンイミニル)-3-メチル-2-ブテニル)リチウムが挙げられ、上記条件を満たせば、これらの類似物を含む。

[0082] カーボンプラック、シリカ等の無機充填剤との反応性及び相互作用性の観点から、(3-(ピペリジニル)プロピル)リチウム、(3-(ヘキサメチンレンイミニル)プロピル)リチウム、(3-(1,2,3,6-テトラヒドロピリジニル)プロピル)リチウム、(4-(ピペリジニル)-2-ブテニル)リチウム、(4-(ヘキサメチンレンイミニル)-2-ブテニル)リチウムが好ましく、(3-(ピペリジニル)プロピル)リチウム、(4-(ピペリジニル)-2-ブテニル)リチウム、(3-(ヘキサメチンレンイミニル)プロピル)リチウム、(4-(ヘキサメチンレンイミニル)-2-ブ

テニル) リチウムがより好ましい。

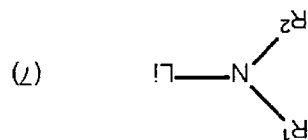
[0083] [分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物の調製方法

]

式(7)又は(8)で表される、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物は、上述した重合工程の前に予め調製しておいてもよく、調製方法は、従来公知の方法を適用できる。

[0084] 下記式(7)で表される、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物は、例えば、下記式(1)で表される化合物と有機リチウム化合物とを、炭化水素溶媒中で反応させることによって得られる。

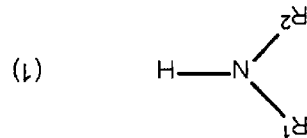
[0085] [化33]



[0086] 前記式(7)中、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のフルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

R^1 及び R^2 は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合は R^1 及び R^2 は、合計で炭素数5～12の炭化水素基であって、不飽和結合を有していても、分岐構造を有していてもよい。

[0087] [化34]



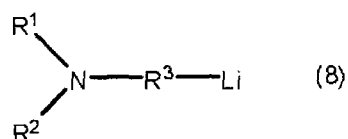
[0088] R^1 及び R^2 の定義は前記式(7)と同様である。

[0089] 前記炭化水素溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン等の適切な溶媒を選択すればよい。

反応温度は0～80℃が好ましく、生産性の観点から10～70℃が好ましい。

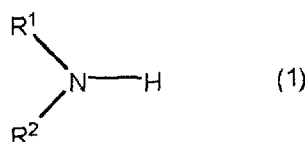
[0090] 下記式（８）で表される、分子内に少なくとも１つ窒素原子を有する有機リチウム化合物は、 R^3 が、炭素数１～２０のアルキレン基である場合、例えば下記式（１）で表されるアミンと有機リチウム化合物とを炭化水素溶媒中で反応させ、リチウムアミド化合物を調製し、これに下記式（９）で表されるジハロゲン化アルキルを反応させ、更に有機リチウム化合物を反応させることで得られる。

[0091] [化35]



[0092] 前記式（８）中、 R^1 及び R^2 の定義は、前記式（７）と同じであり、 R^3 が炭素数１～２０のアルキレン基の場合は、 X は Cl 、 Br 、 I のいずれかである。

[0093] [化36]



[0094] 前記式（１）中、 R^1 及び R^2 の定義は、前記式（７）と同じである。

[0095] [化37]



[0096] 前記式（９）中、 X^1 、 X^2 は、 I 、 Br 、 Cl のいずれかのハロゲン原子であり、互いに異なる。

X^1 、 X^2 が、互いに異なるハロゲン原子であることにより、反応性に差をもたせることができ、当該反応性の差を利用して、先ず反応性が高い方のハロゲンとリチウムアミド化合物とを反応させ、次に、残った方のハロゲンと有機リチウム化合物とを反応させることにより、前記式（８）のような化合物が得られる。

R^{3a} は、炭素数１～２０のアルキレン基であり、好ましくは炭素数２～１

6のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数3～10のアルキレン基である。

[0097] 前記式(9)で表される化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、1-ブロモ-3-クロロプロパン、1-ブロモ-4-クロロブタン、1-ブロモ-5-クロロペンタン、1-ブロモ-6-クロロヘキサン、1-ブロモ-10-クロロデカン、1-ブロモ-3-ヨードプロパン、1-ブロモ-4-ヨードブタン、1-ブロモ-5-ヨードペンタン、1-ブロモ-6-ヨードヘキサン、1-ブロモ-10-ヨードデカン、1-クロロ-3-ヨードプロパン、1-クロロ-4-ヨードブタン、1-クロロ-5-ヨードペンタン、1-クロロ-6-ヨードヘキサン、1-クロロ-10-ヨードデカンが挙げられる。

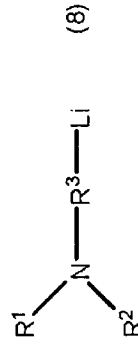
反応性や安全性の観点から、1-ブロモ-3-クロロプロパン、1-ブロモ-4-クロロブタン、1-ブロモ-5-クロロペンタン、1-ブロモ-6-クロロヘキサン、1-ブロモ-10-クロロデカンが好ましく、より好ましくは1-ブロモ-3-クロロプロパン、1-ブロモ-4-クロロブタン、1-ブロモ-6-クロロヘキサンである。

[0098] 前記式(1)、有機リチウム化合物、炭化水素溶媒を用いて、リチウムアミド化合物を調製する際の反応温度は0～80℃が好ましく、生産性の観点から10～70℃が好ましい。

リチウムアミド化合物に前記式(9)で表される化合物を反応させる際の反応温度は好ましくは-78～70℃であり、より好ましくは-50～50℃である。その後得られた化合物に有機リチウム化合物を反応させる際の反応温度は、好ましくは-78～70℃であり、より好ましくは-50～50℃である。

[0099] 下記式(8)で表される、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物は、 R^3 が、下記式(3)～(5)のいずれかで表される場合、当該式(8)の有機リチウム化合物は、以下の工程(I)～(IV)により合成することができる。

[0100] [化38]

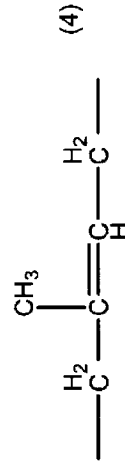


[0101] 前記式(8)中、 R^1 及び R^2 の定義は、前記式(7)と同様であり、 R^3 は下記式(3)～(5)のいずれかで表される。

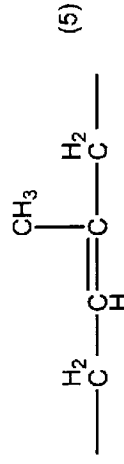
[0102] [化39]



[0103] [化40]



[0104] [化41]



[0105] (1) 上記式(1)で表される、分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する化合物と有機リチウム化合物とを炭化水素溶媒中で反応させリチウムアミド化合物を合成する。

(11) 炭化水素溶媒中、得られたリチウムアミド化合物とブタジエン、あるいはイソプレンを反応させる。

(111) アルコールを加えてリチウムを失活させ、得られた生成物を減圧蒸留する。

(11V) 蒸留して得られた生成物と有機リチウム化合物を炭化水素溶媒中で反応させる。

[0106] 前記式(1)で表される化合物、有機リチウム化合物、炭化水素溶媒を用いてリチウムアミド化合物を調製する工程(1)の反応温度は、 $0 \sim 80^\circ\text{C}$ が好ましく、生産性の観点から $10 \sim 70^\circ\text{C}$ が好ましい。

アルコールは、公知の材料を使用できるが、低分子量のものが好ましく、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール等が好ましく、より好ましくはエタノールである。

工程（I V）の反応温度は0～80℃が好ましく、より好ましくは10～70℃である。

- [0107] 前記式（7）又は（8）で表される分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物の調製の際には、系内に極性化合物を添加してもよい。これにより、前記分子内に少なくとも1つ窒素原子を有するリチウム化合物の生成の促進や炭化水素溶媒への可溶化効果が得られる。

極性化合物としては、3級モノアミン、3級ジアミン、鎖状又は環状エーテル等が挙げられる。

- [0108] 前記3級モノアミンとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、1，1-ジメトキシトリメチルアミン、1，1-ジエトキシトリメチルアミン、1，1-ジエトキシトリエチルアミン、N，N-ジメチルホルムアミドジイソプロピルアセタール、N，N-ジメチルホルムアミドジシクロヘキシルアセタール等の化合物が挙げられる。

- [0109] 前記3級ジアミンとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、N，N，N'，N'-テトラメチルジアミノメタン、N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルプロパレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルジアミノブタン、N，N，N'，N'-テトラメチルジアミノペンタン、N，N，N'，N'-テトラメチルヘキサレンジアミン、ジピペリジノペンタン、ジピペリジノエタン等の化合物が挙げられる。

- [0110] 前記鎖状エーテルとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレンジメチルエーテルが挙げられる。

[0111] 前記環状エーテルとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、テトラヒドロフラン、ビス（2-オキソラニル）エタン、2, 2-ビス（2-オキソラニル）プロパン、1, 1-ビス（2-オキソラニル）エタン、2, 2-ビス（2-オキソラニル）ブタン、2, 2-ビス（5-メチル-2-オキソラニル）プロパン、2, 2-ビス（3, 4, 5-トリメチル-2-オキソラニル）プロパン等の化合物が挙げられる。

[0112] 前記極性化合物の中でも、式（7）又は（8）の分子内に少なくとも1つ窒素原子を有するリチウム化合物の生成の促進や炭化水素への可溶化効果の観点から、3級モノアミンであるトリメチルアミン、トリエチルアミン、3級ジアミンであるN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、及び環状エーテルであるテトラヒドロフラン、2, 2-ビス（2-オキソラニル）プロパンが好ましい。

前記極性化合物は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0113] また、前記式（7）又は（8）で表される分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を調製する際に極性化合物を添加する場合は、調製するときに用いられる前記溶媒に対し30～50, 000 ppmの範囲内で添加することが好ましく、200～20, 000 ppmの範囲内で添加することがより好ましい。

反応促進や溶媒への可溶化の効果を十分に発現するためには30 ppm以上の添加が好ましく、後の重合工程でのミクロ構造調整の自由度を確保することや重合後の溶媒を回収し、精製する工程における重合溶媒との分離を考慮すると50, 000 ppm以下で添加することが好ましい。

[0114] <重合又は共重合>

変性前の共役ジエン系重合体は、上述した式（1）又は（2）で表される分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する化合物及び有機リチウム化合物を含む重合開始剤を用いて、共役ジエン化合物を重合し、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合することによって得られる。なお、上記

重合開始剤には、窒素を有さない有機リチウム化合物を含んでいてもよい。

[0115] 重合工程においては、式（７）又は（８）で表される分子内に少なくとも１つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を、予め所定の反応器で調製しておき、共役ジエン化合物の重合、あるいは共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合を行う反応器に供給して重合反応を行ってもよいし、後述する重合又は共重合を行うための反応器中で式（７）又は（８）で表される分子内に少なくとも１つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を調製し、その後、この反応器に所定のモノマー類（共役ジエン化合物や芳香族ビニル化合物）を供給して重合又は共重合反応を行ってもよいし、後述する重合又は共重合を行うための反応器中で、重合開始剤の調製とモノマー類の重合又は共重合とを同時に行ってもよい。

[0116] 重合開始剤は、上述した式（７）又は（８）で表される分子内に少なくとも１つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を用いる場合には、１種のみならず２種以上の混合物でもよい。

また、共役ジエン系重合体の重合は、回分式、又は１個の反応器若しくは２個以上の連結された反応器での連続式等の重合様式により行ってもよい。

[0117] [共役ジエン系化合物]

共役ジエン化合物としては、重合可能な単量体であればよく、特に限定されず、例えば１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチルー１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、３－メチルー１，３－ペンタジエン、１，３－ヘプタジエン、１，３－ヘキサジエン等が挙げられる。

これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、１，３－ブタジエン、イソプレンが好ましい。これらは１種のみならず２種以上を併用してもよい。

[0118] 重合工程において用いる共役ジエン化合物中に、アレン類、アセチレン類等が不純物として含有されていると、後述する変性反応を阻害するおそれがある。そのため、これらの不純物の含有量濃度（質量）の合計は、２００ ppm以下であることが好ましく、１００ ppm以下であることがより好まし

く、50 ppm以下であることが更に好ましい。アレン類としては、例えばプロパジエン、1,2-ブタジエン等が挙げられる。アセチレン類としては、例えばエチルアセチレン、ビニルアセチレン等が挙げられる。

[0119] [芳香族ビニル化合物]

芳香族ビニル化合物としては、共役ジエン化合物と共重合可能な単量体であればよく、特に限定されず、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレン等が挙げられる。

これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、スチレンが好ましい。これらは1種のみならず2種以上を併用してもよい。

[0120] [多官能芳香族ビニル化合物]

変性前の共役ジエン系重合体の重合工程において、共役ジエン化合物、芳香族ビニル化合物と同時、もしくは重合途中に、多官能芳香族ビニル化合物を用いてもよい。これにより、分子鎖の分岐をコントロールし、コールドフローを防止することができる。

多官能芳香族ビニル化合物としては、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0121] [溶媒]

共役ジエン系重合体の重合反応は、溶媒中で行うことが好ましい。

溶媒としては、以下に限定されるものではないが、例えば、飽和炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素系溶媒が挙げられる。具体的には、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素及びそれらの混合物からなる炭化水素等が挙げられる。

[0122] [原材料中の不純物の処理]

上述した共役ジエン化合物、芳香族ビニル化合物、及び重合溶媒は、それぞれ単独で、あるいはこれらの混合液を、予め重合反応に供する前に、不純物であるアレン類やアセチレン類を、有機金属化合物を反応させ処理してお

くこともできる。これにより、前記不純物による重合の阻害が防止でき、重合体の活性末端量が高濃度となり、よりシャープな分子量分布を達成でき、さらには高い変性率が達成される傾向にあるため好ましい。

[0123] [極性化合物]

共役ジエン系重合体の重合反応においては、極性化合物を添加してもよい。

芳香族ビニル化合物を共役ジエン化合物とランダムに共重合させることができ、共役ジエン部のミクロ構造を制御するためのビニル化剤としても用いることができる。また、重合速度の改善等にも効果がある。

[0124] 極性化合物としては、特に限定されず、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジメトキシベンゼン、2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン等のエーテル類；テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジン等の第3級アミン化合物；カリウム-*t*-アミラート、カリウム-*t*-ブチラート、ナトリウム-*t*-ブチラート、ナトリウムアミラート等のアルカリ金属アルコキシド化合物；トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物等が挙げられる。

これらの極性化合物は、それぞれ単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0125] 極性化合物の使用量は、特に限定されず、目的等に応じて選択することができる。通常、重合開始剤1モルに対して0.01~100モルであることが好ましい。

このような極性化合物（ビニル化剤）は、重合体共役ジエン部分のミクロ構造の調節剤として、所望のビニル結合量に応じて、適量用いることができる。多くの極性化合物は、同時に共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合において有効なランダム化効果を有し、芳香族ビニル化合物の分布

の調整やスチレンブロック量の調整剤として用いることができる。共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とをランダム化する方法としては、例えば特開昭59-140211号公報に記載されているような、共重合の途中に1,3-ブタジエンの一部を断続的に添加する方法を用いてもよい。

[0126] [重合温度]

重合温度はリビングアニオン重合が進行する温度であれば、特に限定されないが、生産性の観点から、0℃以上であることが好ましく、重合終了後の活性末端に対する変性剤の反応量を十分に確保する観点から、120℃以下であることが好ましい。

[0127] <共役ジエン系重合体の重合形態>

本実施形態において、共役ジエン系重合体は、上述した式(7)又は(8)で表される分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を重合開始剤とし、アニオン重合反応により成長して得られることが好ましい。特に、共役ジエン系重合体は、リビングアニオン重合による成長反応によって得られる活性末端を有する重合体であることがより好ましい。これにより、高変性率の変性共役ジエン系重合体を得ることができる。

[0128] <水素添加>

上述した重合工程により得られる共役ジエン系重合体を、不活性溶剤中で更に水素化することによって、二重結合の全部又は一部を飽和炭化水素に変換することができる。その場合、耐熱性、耐候性が向上し、高温で加工する場合の製品の劣化を防止することができる。その結果、自動車用途等種々の用途で一層優れた性能を発揮する。

より具体的には、共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の水素化率(すなわち「水添率」)は、目的に応じて任意に選択でき、特に限定されない。

加硫ゴムとして用いる場合には、共役ジエン部の二重結合が部分的に残存していることが好ましい。かかる観点から、重合体中の共役ジエン部の水添率は3~70%であることが好ましく、5~65%であることがより好まし

く、10～60%であることがさらに好ましい。

[0129] なお、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体中の芳香族ビニル化合物に基づく芳香族二重結合の水添率については、特に限定されないが、50%以下であることが好ましく、30%以下であることがより好ましく、20%以下であることが更に好ましい。水素化率は、核磁気共鳴装置（NMR）により求めることができる。

[0130] 水素化の方法としては、特に限定されず、公知の方法が利用できる。

特に好適な水素化の方法としては、触媒の存在下、重合体溶液に気体状水素を吹き込む方法で水素化する方法が挙げられる。

触媒としては、貴金属を多孔質無機物質に担持させた触媒等の不均一系触媒；ニッケル、コバルト等の塩を可溶化し有機アルミニウム等と反応させた触媒、チタノセン等のメタロセンを用いた触媒等の均一系触媒等が挙げられる。これら中でも、特にマイルドな水素化条件を選択できる観点から、チタノセン触媒が好ましい。また、芳香族基の水素化は、貴金属の担持触媒を用いることによって行うことができる。

水素化触媒の具体例としては、（1）Ni, Pt, Pd, Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、（2）Ni, Co, Fe, Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩等の遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、（3）Ti, Ru, Rh, Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等が挙げられる。例えば水素化触媒として特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報、特開平8-109219号公報に記載された水素化触媒を使用することができる。好ましい水素化触媒としてはチタノセン化合物と還元性有機金属化合物との反応混合物が挙げられる。

[0131] <共役ジエン系重合体のミクロ構造、特性>

[結合共役ジエン量]

重合工程により得られる共役ジエン系重合体中の結合共役ジエン量は、特に限定されないが、50～100質量%であることが好ましく、60～80質量%であることがより好ましい。

[0132] [結合芳香族ビニル量]

また、重合工程により得られる共役ジエン系重合体中の結合芳香族ビニル量は、特に限定されないが、0～50質量%であることが好ましく、20～40質量%であることがより好ましい。

結合共役ジエン量及び結合芳香族ビニル量が上記範囲であると、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性のバランスが更に優れ、耐摩耗性や破壊強度も満足する加硫物を得ることができる。

ここで、結合芳香族ビニル量は、フェニル基の紫外吸光によって測定でき、ここから結合共役ジエン量も求めることができる。具体的には、後述する実施例に従った方法により測定することができる。

[0133] [ビニル結合量]

また、共役ジエン結合単位中のビニル結合量は、特に限定されないが、10～75モル%であることが好ましく、25～65モル%であることがより好ましい。

ビニル結合量が上記範囲であると、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性のバランスが更に優れ、耐摩耗性や破壊強度も満足する加硫物を得ることができる。

ここで、変性共役ジエン系重合体がブタジエンとスチレンの共重合体である場合には、ハンプトンの方法 (R. R. Hampton, *Analytical Chemistry*, 21, 923 (1949)) により、ブタジエン結合単位中のビニル結合量 (1, 2-結合量) を求めることができる。

[0134] [重合体構造]

共役ジエン系重合体は、ランダム共重合体であってもブロック共重合体であってもよい。ランダム共重合体としては、例えば、ブタジエン-イソプレレンランダム共重合体、ブタジエン-スチレンランダム共重合体、イソプレ

ンスチレンランダム共重合体、ブタジエン-イソプレンスチレンランダム共重合体等が挙げられる。

共重合体鎖中の各単量体の組成分布としては、特に限定されず、例えば統計的ランダムな組成に近い完全ランダム共重合体、組成がテーパー状に分布しているテーパー（勾配）ランダム共重合体等が挙げられる。共役ジエンの結合様式、すなわち 1, 4-結合や 1, 2-結合等の組成は、均一であってもよいし、分布があってもよい。

[0135] ブロック共重合体としては、例えばブロックが 2 個からなる 2 型ブロック共重合体、3 個からなる 3 型ブロック共重合体、4 個からなる 4 型ブロック共重合体等が挙げられる。例えばスチレン等の芳香族ビニル化合物からなるブロックを S で表し、ブタジエンやイソプレン等の共役ジエン化合物からなるブロック及び／又は芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との共重合体からなるブロックを B で表すと、S-B 2 型ブロック共重合体、S-B-S 3 型ブロック共重合体、S-B-S-B 4 型ブロック共重合体等で表される。

[0136] 上式において、各ブロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。例えば、ブロック B が芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との共重合体の場合、ブロック B 中の芳香族ビニル化合物は均一に分布していても、又はテーパー状に分布していてもよい。また、ブロック B に、芳香族ビニル化合物が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。さらには、ブロック B に、芳香族ビニル化合物含有量が異なるセグメントが複数個共存していてもよい。共重合体中にブロック S、ブロック B がそれぞれ複数存在する場合、それらの分子量や組成等の構造は、同一でもよいし、異なってもよい。

[0137] [共役ジエン系重合体のガラス転移温度]

ミクロ構造（上記変性共役ジエン系共重合体中の各結合量）が上記範囲にあり、さらに共重合体のガラス転移温度が -45°C ～ -15°C の範囲にあるときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスによ

り一層優れた加硫物を得ることができる。ガラス転移温度については、ISO 22768:2006に従い、所定の温度範囲で昇温しながらDSC曲線を記録し、DSC微分曲線のピークトップ (Inflection point) をガラス転移温度とする。

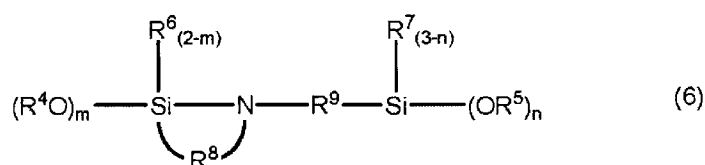
[0138] [共役ジエン系重合体の芳香族ビニルの連鎖]

本実施形態の共役ジエン系重合体が共役ジエンー芳香族ビニル共重合体である場合、芳香族ビニル単位が30以上連鎖しているブロックの数が少ないか又は無いものであることが好ましい。具体的には、共重合体がブタジエンスチレン共重合体の場合、Kolthoffの方法 (I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法) により重合体を分解し、メタノールに不溶なポリスチレン量を分析する公知の方法において、芳香族ビニル単位が30以上連鎖しているブロックが、重合体の総量に対して好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下である。

[0139] (変性工程)

変性工程においては、上述した重合工程により得られる共役ジエン系重合体の活性末端に、下記式(6)で表される化合物(変性剤)を反応させ、変性共役ジエン系重合体を得る。

[0140] [化42]



[0141] 前記式(6)中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基を表し、 R^8 は炭素数3~10のアルキレン基を表し、 R^9 は炭素数1~20のアルキレン基を表し、 m は1又は2の整数であり、 n は2又は3の整数である。

[0142] 前記式(6)で表される化合物(変性剤)においては、 m が2であり、 n が3であることが好ましい。これにより、変性剤の官能基とシリカ等の無機

充填剤との反応性が増加し、加硫物としたときの省燃費性能やウェットグリップ性能のバランスが向上し、また、加工性の向上も図ることができる。

[0143] 前記式(6)で表される変性剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジエトキシ-1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジメトキシ-1-(4-トリメトキシシリルブチル)-1-アザ-2-シラシクロヘキサン、2, 2-ジメトキシ-1-(5-トリメトキシシリルペンチル)-1-アザ-2-シラシクロヘプタン、2, 2-ジメトキシ-1-(3-ジメトキシメチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジエトキシ-1-(3-ジエトキシエチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-メトキシ, 2-メチル-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-エトキシ, 2-エチル-1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-メトキシ, 2-メチル-1-(3-ジメトキシメチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-エトキシ, 2-エチル-1-(3-ジエトキシエチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン等が挙げられる。

これらの中でも、変性剤の官能基とシリカ等の無機充填剤との反応性及び相互作用性の観点や、加工性の観点から、mが2、nが3であるものが好ましい。具体的には、2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジエトキシ-1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンが好ましい。

[0144] 上述した変性剤を、重合活性末端に反応させる際の、反応温度、反応時間等については、特に限定されないが、0~120℃で、30秒以上反応させることが好ましい。

[0145] 上述した変性剤は、上記式(6)で表される化合物中のシリル基に結合し

たアルコキシ基の合計モル数が、上述した重合開始剤を構成するリチウムのモル数の0.6～3倍となる範囲であることが好ましく、0.8～2.5倍となる範囲であることがより好ましく、0.8～2倍となる範囲であることが更に好ましい。

変性共役ジエン系重合体において十分な変性率を得る観点から0.6倍以上とすることが好ましく、加工性改良のために重合体末端同士をカップリングさせ分岐状重合体成分を得ることが好ましいことに加え、変性剤コストの観点から3倍以下とすることが好ましい。

[0146] 本実施形態の変性共役ジエン系重合体の製造方法においては、上述した変性工程を行った後、変性共役ジエン系重合体の溶液中に、必要に応じて、失活剤、中和剤等を添加してもよい。

失活剤としては、特に限定されず、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール等が挙げられる。

中和剤としては、特に限定されず、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、パーサチック酸等のカルボン酸；無機酸の水溶液、炭酸ガス等が挙げられる。

[0147] (脱溶媒工程)

本実施形態の変性共役ジエン系重合体を、重合体溶液から取得する方法としては、公知の方法を用いることができる。

例えば、スチームストリッピング等で溶媒を分離した後、変性共役ジエン系重合体を濾別し、さらにそれを脱水及び乾燥して変性共役ジエン系重合体を取得する方法、フラッシングタンクで濃縮し、さらにベント押し出し機等で脱揮する方法、ドラムドライヤー等で直接脱揮する方法等が挙げられる。

[0148] [変性共役ジエン系重合体]

(構造)

上述した変性工程では、重合工程により得られた共役ジエン系重合体の活性末端と、上記式(6)で表される変性剤とが反応することによって、変性共役ジエン系重合体を得られればよく、その作用については以下のように

推測される。

例えば、変性剤として、2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン等の環状構造を有するアザシラン化合物を用いた場合、共役ジエン系重合体の活性末端が、変性剤のアルコキシシリル基又はSi-N結合部分と反応することで、共役ジエン系重合体末端とSiとの結合が形成される(下記式(10)参照)。

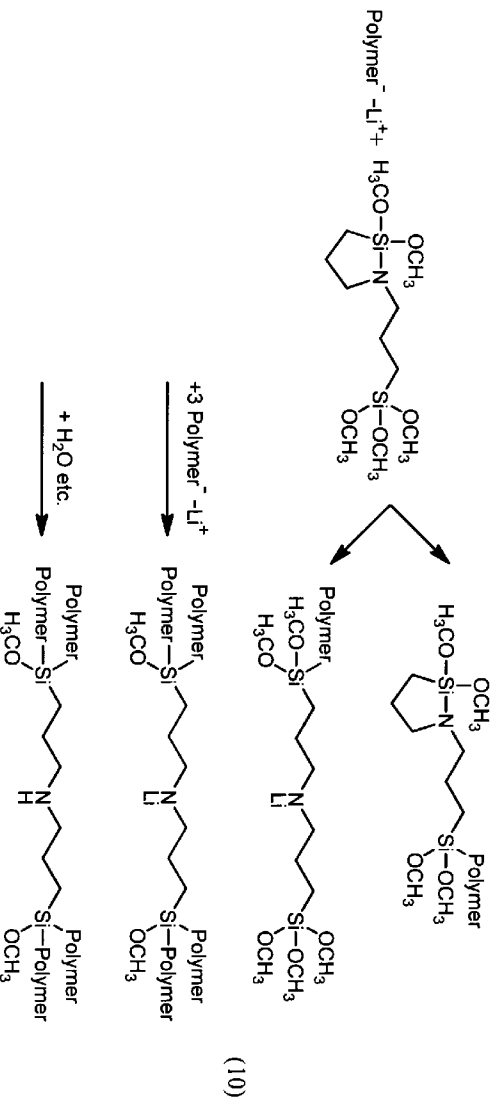
例えば、変性剤1モルに対して4モルの共役ジエン系重合体活性末端が反応する場合、下記式(10)で示されるような4個の分子鎖がカップリングした形態の変性共役ジエン系重合体が得られる。

さらにアルコールや水等との反応により、第2級アミノ基が形成される。

かかる第2級アミノ基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用いることで、加硫物としたときの低ヒスロス性とウェットスキッド抵抗性のバランス性に優れ、かつ実用上十分な耐摩耗性や破壊強度を付与できるとともに、かつ優れた加工性も発現させることができるものと考えられる。

なお、本実施形態の作用は、上述した例に限定されない。

[0149] [化43]



[0150] 上述した変性工程において得られる変性共役ジエン系重合体が、開始末端

に窒素原子含有官能基を有しているとき、当該変性共役ジエン系重合体を用

いることにより、加硫物としたときに、省燃費性能とウェットスキッド抵抗性のバランスに優れ、かつ耐摩耗性、加工性に優れる。

また、上述した変性工程において得られる変性共役ジエン系重合体が、1個の第2級アミノ基及び少なくとも1個のアルコキシシリル基を有しているとき、当該変性共役ジエン系重合体を用いることにより、加硫物としたときの低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性のバランス性に優れ、かつ実用上十分な耐摩耗性や破壊強度を付与できるとともに、かつ優れた加工性も発現させることができる。

さらに、上述した変性工程において得られる変性共役ジエン系重合体が、1～6分岐の構造を有しているとき、当該変性共役ジエン系重合体及び当該重合体組成物は加工性が優れ、かかる観点から、1～4分岐の構造を有していることがより好ましい。

[0151] <官能基成分を有する重合体の量（変性率）>

変性工程においては、加硫物としたときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性のバランスに優れ、実用上十分な耐摩耗性や破壊強度を有するものにする観点から、官能基成分を有する重合体（少なくとも片方の末端を変性した重合体）の割合（変性率）は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、さらにより好ましくは95質量%含有する重合体となるように、変性共役ジエン系重合体を製造することが好ましい。

本実施形態の変性共役ジエン系重合体の製造方法により得られる変性共役ジエン系重合体における変性率とは、シリカ粒子充填カラムを用いたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定のカラムへの吸着量によって求められる、すなわち官能基成分を有する重合体の割合のことである。変性率を測定するタイミングは、変性工程後に活性末端を失活させた後である。

官能基成分を有する重合体の定量方法としては、官能基含有の変性成分と非変性成分を分離できるクロマトグラフィーによって測定する方法が適用できる。このクロマトグラフィーを用いた方法としては、官能基成分を吸着す

るシリカ等の極性物質を充填剤としたGPCカラムを使用し、非吸着成分の内部標準を比較に用いて定量する方法が挙げられる。

[0152] <変性共役ジエン系重合体の分子量>

本実施形態の変性共役ジエン系重合体の分子量は、（重量平均分子量：ポリスチレン換算）は、加工性や後述する変性共役ジエン系重合体組成物の引張特性等の性能の観点から、3万から200万が好ましい。より好ましくは5万～150万である。

また分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は、加工性や後述する変性共役ジエン系重合体組成物のヒステリシロス低減の観点から、1.0～3.0が好ましく、より好ましくは1.1～2.0である。

重量平均分子量は、例えば、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラム3本を連結して用いたGPCを使用してクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンを使用した検量線により分子量を計算して求めることができる。

具体的には、溶離液にテトラヒドロフラン（THF）を使用し、カラムとして、ガードカラム：東ソー TSK guard column HHR-H、カラム：東ソー TSK gel G6000HHR、TSK gel G5000HHR、TSK gel G4000HHRを使用し、オーブン温度40℃、THF流量1.0mL／分の条件で東ソー製 HLC8020（検出器：RI）を用いて測定を行うことができる。

試料は20mLのTHFに対して分子量分布の狭い重合体（1以上1.8未満）の場合には10mgを、広い重合体（1.8以上）の場合には20mgを溶解し、20μL注入して測定するのが好適である。

[0153] （添加物）

<ゴム用安定剤>

また、本実施形態の変性共役ジエン系重合体は、重合後のゲル生成を防止する観点や、加工時の安定性を向上させる観点から、ゴム用安定剤を添加することが好ましい。

ゴム用安定剤は、特に限定されず、公知のものをを用いることができるが、

例えば、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン (BHT)、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチルフェノール) プロピネート、2-メチル-4, 6-ビス [(オクチルチオ) メチル] フェノール等の酸化防止剤が好ましい。

[0154] <伸展油>

また、本実施形態の変性共役ジエン系重合体の加工性を更に改善するために、必要に応じて伸展油を変性共役ジエン系共重合体に添加することができる。

伸展油を変性共役ジエン系重合体に添加する方法としては、特に限定されないが、伸展油を重合体溶液に加え、混合して、油展共重合体溶液としたものを脱溶媒する方法が好ましい。

伸展油としては、以下に限定されるものではないが、例えば、アロマ油、ナフテン油、パラフィン油等が挙げられる。これらの中でも、環境安全上の観点や、オイルブリード防止及びウェットグリップ特性の観点から、IP346法による多環芳香族 (PCA) 成分が3質量%以下であるアロマ代替油が好ましい。

アロマ代替油としては、Kautschuk Gummi Kunststoffe 52 (12) 799 (1999) に示されるTDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts)、MES (Mild Extraction Solvate) 等の他、RAE (Residual Aromatic Extracts) 等が挙げられる。

伸展油の添加量は、特に限定されないが、通常は、変性共役ジエン系重合体100質量部に対し、10~60質量部であり、20~37.5質量部が好ましい。

[0155] [変性共役ジエン系重合体組成物]

本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物は、上述した本実施形態の変性共役ジエン系重合体20質量部以上含有するゴム成分100質量部と、シ

リカ系無機充填剤 0.5 ～ 300 質量部とを含有する。

[0156] (ゴム成分)

前記ゴム成分としては、本実施形態の変性共役ジエン系重合体以外のゴム状重合体を、本実施形態の変性共役ジエン系重合体と組み合わせて使用できる。

本実施形態の変性共役ジエン系重合体以外のゴム状重合体としては、特に限定されず、例えば、共役ジエン系重合体又はその水素添加物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合体又はその水素添加物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合体又はその水素添加物、非ジエン系重合体、天然ゴム等が挙げられる。

具体的には、ブタジエンゴム又はその水素添加物、イソプレンゴム又はその水素添加物、スチレンーブタジエンゴム又はその水素添加物、スチレンーブタジエンブロック共重合体又はその水素添加物、スチレンーイソプレンブロック共重合体又はその水素添加物等のスチレン系エラストマー、アクリロニトリルーブタジエンゴム又はその水素添加物等が挙げられる。

また、非ジエン系重合体としては、エチレンープロピレンゴム、エチレンープロピレンージエンゴム、エチレンーブテンージエンゴム、エチレンーブテンゴム、エチレンーヘキセンゴム、エチレンーオクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 α 、 β -不飽和ニトリルーアクリル酸エステルー共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム等が挙げられる。

上述した各種ゴム状重合体は、水酸基やアミノ基等の極性を有する官能基を付与した変性ゴムであってもよい。またその重量平均分子量は、性能と加工特性のバランスの観点から、2,000～2,000,000であることが好ましく、5,000～1,500,000であることがより好ましい。また、低分子量のいわゆる液状ゴムを用いることもできる。これらのゴム状重合体は、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0157] 前記ゴム成分中に、本実施形態の変性共役ジエン系重合体と、上述したゴム状重合体と、を含む場合、これらの配合比率（質量比）は、変性共役ジエン系重合体／ゴム状重合体として、20／80～100／0が好ましく、30／70～90／10がより好ましく、50／50～80／20が更に好ましい。変性共役ジエン系重合体／ゴム状重合体の配合比率が上記範囲であると、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性のバランスが更に優れ、耐摩耗性や破壊強度もより一層満足する加硫物を得ることができる。

[0158] （シリカ系無機充填剤）

本実施形態の変性共役ジエン系重合体に、シリカ系無機充填剤を分散させることで、加硫物としたときに、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスに優れ、かつ実用上十分な耐摩耗性や破壊強度を有し、優れた加工性を付与できる。

[0159] シリカ系無機充填剤としては、特に限定されず、公知のものをを用いることができるが、 SiO_2 又は Si_3Al を構成単位として含む固体粒子が好ましく、 SiO_2 又は Si_3Al を構成単位の主成分とする固体粒子がより好ましい。

ここで、主成分とは、シリカ系無機充填剤中に50質量％以上、好ましくは70質量％以上、より好ましくは80質量％以上含有される成分をいう。

[0160] シリカ系無機充填剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、シリカ、クレイ、タルク、マイカ、珪藻土、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、ガラス繊維等の無機繊維状物質等が挙げられる。

また、表面を疎水化したシリカ系無機充填剤や、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤との混合物も用いることができる。

これらの中でも、強度や耐摩耗性等の観点から、シリカ及びガラス繊維が好ましく、シリカがより好ましい。

シリカとしては、乾式シリカ、湿式シリカ、合成ケイ酸塩シリカ等が挙げられる。これらの中でも、破壊特性の改良効果及びウェットスキッド抵抗性のバランスに優れる観点から、湿式シリカが好ましく、変性共役ジエン系重合体組成物において、実用上良好な耐摩耗性や破壊特性を得る観点から、シ

リカ系無機充填剤のBET吸着法で求められる窒素吸着比表面積は、 $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $170 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

また必要に応じて、比較的比表面積が小さい（例えば比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の）シリカ系無機充填剤と、比較的比表面積の大きい（例えば $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の）シリカ系無機充填剤と、を組み合わせ用いることができる。これにより、良好な耐摩耗性や破壊特性と低ヒステリシスロス性を高度にバランスさせることができる。

[0161] 上記のように、変性共役ジエン系重合体組成物におけるシリカ系無機充填剤の含有量は、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分 100 質量部に対し、 $0.5 \sim 300$ 質量部とし、 $5 \sim 200$ 質量部が好ましく、 $20 \sim 100$ 質量部がより好ましい。

シリカ系無機充填剤の含有量は、無機充填剤の添加効果が発現する観点から、 0.5 質量部以上とし、一方、無機充填剤を十分に分散させ、組成物の加工性や機械強度を実用的に十分なものとする観点から、 300 質量部以下とする。

[0162] (カーボンブラック)

本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物には、カーボンブラックを含有させてもよい。

カーボンブラックとしては、特に限定されず、例えば、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカーボンブラックが使用できる。これらの中でも、窒素吸着比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、ジブチルフタレート(DBP)吸油量が $80 \text{ mL}/100 \text{ g}$ のカーボンブラックが好ましい。

[0163] カーボンブラックの含有量は、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分 100 質量部に対し、 $0.5 \sim 100$ 含有量が好ましく、 $3 \sim 100$ 質量部がより好ましく、 $5 \sim 50$ 質量部がさらに好ましい。カーボンブラックの配合量は、ドライグリップ性能や導電性等のタイヤ等の用途に求められる性能を発現する観点から、 0.5 質量部以上とすることが好ましく、

分散性の観点から100質量部以下とすることが好ましい。

[0164] (金属酸化物・金属水酸化物)

本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物には、上述したシリカ系無機充填剤やカーボンブラック以外に、金属酸化物や金属水酸化物を含有させてもよい。

金属酸化物とは、化学式 M_xO_y (M は金属原子を表し、 x 及び y は各々1～6の整数を表す。)を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいい、特に限定されるものではないが、例えば、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等を用いることができる。また金属酸化物と金属酸化物以外の無機充填剤の混合物も用いることができる。

金属水酸化物としては、特に限定されるものではないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム等が挙げられる。

[0165] (シランカップリング剤)

本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物には、シランカップリング剤を含有させてもよい。

シランカップリング剤は、ゴム成分とシリカ系無機充填剤との相互作用を緊密にする機能を有しており、ゴム成分及びシリカ系無機充填剤のそれぞれに対する親和性又は結合性の基を有しており、一般的には、硫黄結合部分とアルコキシシリル基、シラノール基部分を一分子中に有する化合物が用いられる。具体的には、ビスー〔3ー(トリエトキシシリル)ープロピル〕ーテトラスルフィド、ビスー〔3ー(トリエトキシシリル)ープロピル〕ージスルフィド、ビスー〔2ー(トリエトキシシリル)ーエチル〕ーテトラスルフィド等が挙げられる。

[0166] シランカップリング剤の含有量は、上述したシリカ系無機充填剤100質量部に対して、0.1～30質量部が好ましく、0.5～20質量部がより好ましく、1～15質量部が更に好ましい。シランカップリング剤の配合量が上記範囲であると、シランカップリング剤による上記添加効果を一層顕著なものにできる。

[0167] (ゴム用軟化剤)

本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物には、加工性の改良を図るために、ゴム用軟化剤を含有させてもよい。

ゴム用軟化剤としては、鉱物油、又は液状若しくは低分子量の合成軟化剤が好適である。

鉱物油系ゴム用軟化剤は、ゴムの軟化、増容、加工性の向上を図るために使用されているプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれるオイルを含み、これらのうち、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30~45%のものがナフテン系、芳香族炭素数が30%を超えるものがアロマ系と呼ばれている。

本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物に用いられるゴム用軟化剤としては、環境安全上の観点や、オイルブリード防止、及びウェットグリップ特性の観点から、IP346法による多環芳香族(PCA)成分が3質量%以下であるアロマ代替油が好ましい。

[0168] ゴム用軟化剤の含有量は、変性共役ジエン系重合体を含有するゴム成分100質量部に対して、0~100質量部が好ましく、10~90質量部がより好ましく、30~90質量部がさらに好ましい。ゴム用軟化剤の含有量がゴム成分100質量部に対して100質量部を超えると、ブリードアウトを生じやすく、組成物表面にベタツキを生ずるおそれがある。

[0169] (その他の添加剤)

本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物には、本実施形態の目的を損なわない範囲内で、上述した以外のその他の軟化剤や充填剤、さらに、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、滑剤等の各種添加剤を用いてもよい。その他の軟化剤としては、公知の軟化剤を用いることができる。

その他の充填剤としては、具体的には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム等が挙げられる。

上記の耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、着色剤、潤滑剤としては、それぞれ公知の材料を用いることができる。

[0170] (変性共役ジエン系重合体組成物の製造方法)

本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物の製造方法については、特に限定されるものではない。例えば、上述したゴム成分と、シリカ系無機充填材、その他必要に応じて上述した各種材料を、例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練する方法、各成分を溶解混合後、溶剤を加熱除去する方法等が挙げられる。

これらのうち、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機による溶融混練法が生産性、良混練性の観点から好ましい。

また、変性共役ジエン系重合体と各種材料とを一度に混練する方法、複数の回数に分けて混合する方法のいずれも適用可能である。

[0171] (加硫剤)

本実施形態の変性共役ジエン系重合体組成物は、加硫物として好適に用いられる。

加硫物は、変性共役ジエン系重合体を、シリカ系無機充填剤や、必要に応じてカーボンブラック等の無機充填剤、変性共役ジエン系重合体以外のゴム状重合体、シランカップリング剤、ゴム用軟化剤、加硫剤、加硫促進剤・助剤等と混合し、加熱して加硫することにより得ることができる。

加硫剤としては、例えば、有機過酸化物及びアゾ化合物等のラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物が使用できる。硫黄化合物には、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物等が含まれる。

加硫剤の含有量は、通常は、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を含むゴム成分100質量部に対して0.01～20質量部であり、0.1～15質量部が好ましい。加硫方法としては、従来公知の方法を適用でき、加硫温度は、通常120～200℃、であり、好ましくは140～180℃である。

。

加硫促進剤としては、従来公知の材料を用いることができ、例えば、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒドーアミン系、アルデヒドーアンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系等の加硫促進剤が挙げられる。

加硫促進剤の含有量は、通常、本実施形態の変性共役ジエン系重合体を含有するゴム成分100質量部に対して0.01～20質量部であり、0.1～15質量部が好ましい。

また、加硫助剤としては、亜鉛華、ステアリン酸等を使用できる。

[0172] 〔変性共役ジエン系重合体組成物を架橋処理したゴム組成物〕

上述した変性共役ジエン系重合体組成物は、加硫剤、各種配合剤等を加えて架橋し、ゴム組成物として所望のゴム製品の製造に用いることができる。

[0173] 〔タイヤ等〕

上述した変性共役ジエン系重合体組成物を架橋処理したゴム組成物は、タイヤ、防振ゴム、各種工業用品に用いることができる。

実施例

[0174] 以下の実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。なお、試料の分析は下記に示す方法により行った。

[0175] (1) 結合スチレン量

後述する実施例及び比較例で得られた変性共役ジエン系重合体の試料100mgをクロロホルムで100mLにメスアップし、溶解して測定サンプルとした。

島津製作所製：UV-2450を用い、スチレンのフェニル基によるUV254nmの吸収により結合スチレン量（質量%）を測定した。

[0176] (2) ブタジエン部分のマイクロ構造（1，2-ビニル結合量）

後述する実施例及び比較例で得られた変性共役ジエン系重合体の試料50mgを10mLの二硫化炭素に溶解して測定サンプルとした。

溶液セルを用いて、測定装置として、日本分光（株）製：FT-IR 2300を用い、赤外線スペクトルを $600\sim1000\text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定して、所定の波数における吸光度によりハンプトンの方法の計算式に従いブタジエン部分のミクロ構造（1,2-ビニル結合量（mol%））を求めた。

[0177] （３）変性共役ジエン系重合体のムーニー粘度

後述する実施例及び比較例で得られた変性共役ジエン系重合体のムーニー粘度を下記のようにして測定した。

ムーニー粘度計（上島製作所社製、「VR1132」）を用い、JISK 6300（ISO 289-1）に準拠し、ムーニー粘度を測定した。測定温度は 100°C とした。まず、試料を1分間予熱した後、2 rpmでローターを回転させ、4分後のトルクを測定してムーニー粘度（ ML_{1+4} ）とした。

[0178] （４）変性率

後述する実施例及び比較例で得られた変性共役ジエン系重合体の変性率を、シリカ系ゲルを充填剤としたGPCカラムに変性した成分が吸着する特性を応用することにより測定した。

ここで変性率とは、少なくとも片方の末端が変性された重合体の割合である。

後述する実施例及び比較例で得られた変性共役ジエン系重合体の試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液を、ポリスチレン系ゲルカラムで測定したクロマトグラムと、シリカ系カラムで測定したクロマトグラムとの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定し、変性率を求めた。

[0179] ・試料調製：

試料10mg及び標準ポリスチレン5mgを20mLのテトラヒドロフラン（THF）に溶解させた。

[0180] ・ポリスチレン系カラムGPC測定条件：

THFを溶離液として用い、試料200 μL を装置に注入して測定した。カラムは、ガードカラム：東ソー TSK guard column HHR-H、カラム：東ソー TSK gel G6000HHR、TSK gel

G5000HHR、TSK gel G4000HHRを使用した。カラムオートゾーン温度40℃、THF流量1.0 mL/分の条件で、東ソー製 HLC 8020のRI検出器を用いて測定しクロマトグラムを得た。

[0181] ・シリカ系カラムGPC測定条件：

THFを溶離液として用い、試料200 μLを装置に注入して測定した。カラムは、デュボン社製：Zorbaxを使用した。カラムオートゾーン温度40℃、THF流量0.5 mL/分の条件で、東ソー製 HLC 8020のRI検出器を用いて測定しクロマトグラムを得た。

[0182] ・変性率の計算方法：

ポリスチレン系カラムを用いたクロマトグラムのピーク面積の全体を100として、試料のピーク面積をP1、標準ポリスチレンのピーク面積をP2、シリカ系カラムを用いたクロマトグラムのピーク面積の全体を100として、試料の面積をP3、標準ポリスチレンのピーク面積をP4として、下記式より変性率(%)を求めた。

$$\text{変性率}(\%) = [1 - (P2 \times P3) / (P1 \times P4)] \times 100$$

(なお、 $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$)

[0183] [実施例1]

内容積10Lで、攪拌機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1,3-ブタジエン762g、スチレン268g、シクロヘキサシラン4710g、極性物質として2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパン1.3gを反応器へ入れ、反応器内温を42℃に保持した。

重合開始剤として、ジチルアミン(13.0 mmol)とn-ブチリチウム(13.0 mmol)を、予めトリエフロラン(26.0 mmol)のシクロヘキサシラン溶液を反応器に供給した。

重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は80℃に達した。

反応温度のピーク到達2分後、反応器に2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シクロペンタンを3, 25 mmol添加し、5分間変性反応を実施した。

[0184] この重合体溶液に、酸化防止剤(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン; BHT) 2.1 gを添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、変性共役ジエン系重合体(試料A)を得た。

[0185] 試料Aを分析した結果、結合スチレン量は26質量%、結合ブタジエン量は74質量%であった。100°Cでのムーニー粘度は58であった。赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分のミクロ構造のビニル結合量(1, 2-結合量)は55mol%であった。また、変性率は98%であった。試料Aの分析結果を表1に示した。

[0186] [実施例2]

内容積10Lで、攪拌機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1, 3-ブタジエン762 g、スチレン268 g、シクロヘキサジエン4710 g、極性物質として2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン1.45 gを反応器へ入れ、反応器内温を42°Cに保持した。

重合開始剤として、ヘキサメチレンジミン(13.0 mmol)とn-ブチルリチウム(13.0 mmol)をあらかじめ反応させた、ヘキサメチレンジミンノリチウム13.0 mmolのシクロヘキサジエン溶液を反応器に供給した。

重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は78°Cに達した。反応温度のピーク到達2分後、反応器に2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シクロペンタンを3, 25 mmol添加し、5分間変性反応を実施した。

[0187] この重合体溶液に、酸化防止剤（2，6-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン；BHT）2.1 gを添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、変性共役ジエン系重合体（試料B）を得た。

[0188] 試料Bを分析した結果、結合スチレン量は26質量%、結合ブタジエン量は74質量%であった。100℃でのムーニー粘度は57であった。赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分のミクロ構造のビニル結合量（1，2-結合量）は56 mol %であった。また、変性率は99%であった。試料Bの分析結果を表1に示した。

[0189] [実施例3]

ジブチルアミン（13.3 mmol）とテトラヒドロフラン（26.6 mmol）とヘキサンの混合物中に、室温で*n*-ブチルリチウム（13.3 mmol）を加え、ジブチルアミノリチウムを調製した。このリチウムアミドのヘキサン溶液を-25℃まで冷却し、1-クロロ-3-ブロモプロパン（13.3 mmol）を加えた。攪拌しながら1時間かけて0℃まで昇温し、再び-25℃まで冷却した後、*t*-ブチルリチウム（26.6 mmol）のペンタン溶液を加え、（3-（ジブチルアミノ）-プロピル）リチウムの混合物を得た。そのまま攪拌して室温にし、一晩攪拌した。

この混合物を用いて、変性共役ジエン系重合体（試料C）の重合を行った。

[0190] 内容積10 Lで、攪拌機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1，3-ブタジエン762 g、スチレン268 g、シクロヘキサン4710 g、極性物質として2，2-ビス（2-オキソラニル）プロパン1.30 gを反応器へ入れ、反応器内温を42℃に保持した。

重合開始剤として（3-（ジブチルアミノ）-プロピル）リチウム13.3 mmolのヘキサン溶液を反応器に供給した。重合反応開始後、重合によ

る発熱で反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は83℃に達した。反応温度のピーク到達2分後、反応器に2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン(3, 33mmol添加し、5分間変性反応を実施した。

[0191] この重合体溶液に、酸化防止剤(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン; BHT) 2.1gを添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、変性共役ジエン系重合体(試料C)を得た。

[0192] 試料Cを分析した結果、結合スチレン量は26質量%、結合ブタジエン量は74質量%であった。100℃でのムーニー粘度は62であった。赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分のミクロ構造のビニル結合量(1, 2-結合量)は55mol%であった。また、変性率は9%であった。試料Cの分析結果を表1に示した。

[0193] [実施例4]

ヘキサメチレンジミン(13, 2mmol)とテトラヒドロフラン(264mmol)とヘキサンの混合物中に、室温でn-ブチルリチウム(132mmol)を加え、ヘキサメチレンジミノリチウムを調製した。このリチウムブミドのヘキサノ溶液を-25℃まで冷却し、1-クロロ-3-プロモプロパン(13, 2mmol)を加えた。攪拌しながら1時間かけて0℃まで昇温し、再び-25℃まで冷却した後、tert-ブチルリチウム(26, 4mmol)のペンタン溶液を加え、(3-(ヘキサメチレンジニル)プロピル)リチウムの混合物を得た。そのまま攪拌して室温にし、一晚攪拌した。

この混合物を用いて、変性共役ジエン系重合体(試料D)の重合を行った。

[0194] 内容積10Lで、攪拌機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1, 3-ブタジ

エン 762 g、スチレン 268 g、シクロヘキサン 4710 g、極性物質として 2, 2-ビス (2-オキソラニル) プロパン 1.30 g を反応器へ入れ、反応器内温を 42℃ に保持した。重合開始剤として (3- (ヘキサメチレンイミニル) プロピル) リチウム 13.2 mmol のヘキサン溶液を反応器に供給した。重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は 84℃ に達した。反応温度のピーク到達 2 分後、反応器に 2, 2-ジメトキシ-1- (3-トリメトキシシリルプロピル) -1-アザ-2-シラシクロペンタンを 3.30 mmol 添加し、5 分間変性反応を実施した。

[0195] この重合体溶液に、酸化防止剤 (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン; BHT) 2.1 g を添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、変性共役ジエン系重合体 (試料 D) を得た。

[0196] 試料 D を分析した結果、結合スチレン量は 26 質量%、結合ブタジエン量は 74 質量% であった。100℃ でのムーニー粘度は 59 であった。赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分のミクロ構造のビニル結合量 (1, 2-結合量) は 55 mol% であった。また、変性率は 99% であった。試料 D の分析結果を表 1 に示した。

[0197] [実施例 5]

ジブチルアミン (0.5 mol) とシクロヘキサンと n-ブチルリチウム (0.25 mol) から成る混合物を密封容器内で 4 時間、室温で攪拌した。次に、この混合物に 1, 3-ブタジエン (0.34 mol) を加え、50℃ で一晩攪拌した。このボトルの内容物を 10 mL のエタノールで処理した後、蒸留を行うことによってその濃縮を行った。133 Pa で真空蒸留を行った時の最後の 2 つの溜分、すなわち 125~145℃ および 135~155℃ の成分を集めた。

[0198] 上記溜分 2.45 g と n-ブチルリチウム (13.4 mol) をテトラヒ

ドロフラン（26.8 mol）の存在下でシクロヘキサン中で一晩撹拌することで反応させ、（4-（ジブチルアミノ）-2-ブテニル）リチウムを得た。

[0199] 内容積10Lで、撹拌機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1,3-ブタジエン762g、スチレン268g、シクロヘキサン4710g、極性物質として2,2-ビス（2-オキソラニル）プロパン1.30gを反応器へ入れ、反応器内温を42℃に保持した。

重合開始剤として（4-（ジブチルアミノ）-2-ブテニル）リチウム13.4mmolのシクロヘキサン溶液を反応器に供給した。重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は84℃に達した。反応温度のピーク到達2分後、反応器に2,2-ジメトキシ-1-（3-トリメトキシシリルプロピル）-1-アザ-2-シラシクロペンタンを3.35mmol添加し、5分間変性反応を実施した。

[0200] この重合体溶液に、酸化防止剤（2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン；BHT）2.1gを添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、変性共役ジエン系重合体（試料E）を得た。

[0201] 試料Eを分析した結果、結合スチレン量は26質量%、結合ブタジエン量は74質量%であった。100℃でのムーニー粘度は63であった。赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分のミクロ構造のビニル結合量（1,2-結合量）は55%であった。また、変性率は98%であった。試料Eの分析結果を表1に示した。

[0202] [実施例6]

ヘキサメチレンイミン（0.5mol）とシクロヘキサンとn-ブチルリチウム（0.25mol）から成る混合物を密封容器内で4時間、室温で撹拌した。次に、この混合物に1,3-ブタジエン（0.34mol）を加え、50℃で一晩撹拌した。このボトルの内容物を10mLのエタノールで処

理した後、蒸留を行うことによってその濃縮を行った。133Paで真空蒸留を行った時の最後の2つの留分、すなわち110～130℃及び120～140℃の成分を集めた。

[0203] 上記留分2.02gとn-ブチルリチウム(13.3moli)をテトラヒドロフラン(26.6moli)の存在下でシクロヘキサノ中で一晚攪拌することとで反応させ、(4-(ヘキサメチルシロイミド)ニル)-2-ブチニル)リチウムを得た。

[0204] 内容積10Lで、攪拌機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオータムを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1,3-ブタジエン762g、スチレン268g、シクロヘキサノ4710g、極性物質として2,2-ビス(2-オキソラニル)プロパン1.30gを反応器へ入れ、反応器内温を42℃に保持した。

重合開始剤として(4-(ヘキサメチルシロイミド)ニル)-2-ブチニル)リチウム13.3moliのシクロヘキサノ溶液を反応器に供給した。重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は85℃に達した。反応温度のピーク到達2分後、反応器に2,2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンを3.33moli添加し、5分間変性反応を実施した。

[0205] この重合体溶液に、酸化防止剤(2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン;BHT)2.1gを添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、変性共役ジエン系重合体(試料F)を得た。

[0206] 試料Fを分析した結果、結合スチレン量は26質量%、結合ブタジエン量は74質量%であった。100℃でのムーニー粘度は61であった。赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分のミクロ構造のビニル結合量(1,2-結合量)は55%であった。また、変性率は99%であった。試料Fの分析結果を表1に示した。

[0207] [実施例 7]

内容積 10 L で、攪拌機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1, 3-ブタジエン 762 g、スチレン 268 g、シクロヘキサン 4710 g、極性物質として 2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン 1.30 g を反応器へ入れ、反応器内温を 42℃ に保持した。

重合開始剤として、ピペリジン(13.0 mmol)と n-ブチルリチウム(13.0 mmol)をテトラヒドロフラン(26.0 mmol)の存在下であらかじめ反応させた、ピペリジノリチウム 13.0 mmol のシクロヘキサン溶液を反応器に供給した。

重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は 79℃ に達した。反応温度のピーク到達 2 分後、反応器に 2, 2-ジメトキシー-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンを 3.25 mmol 添加し、5 分間変性反応を実施した。

[0208] この重合体溶液に、酸化防止剤(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン; BHT) 2.1 g を添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、変性共役ジエン系重合体(試料 G)を得た。

[0209] 試料 G を分析した結果、結合スチレン量は 26 質量%、結合ブタジエン量は 74 質量%であった。100℃でのムーニー粘度は 62 であった。赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分のミクロ構造のビニル結合量(1, 2-結合量)は 56%であった。また、変性率は 98%であった。試料 G の分析結果を表 1 に示した。

[0210] [実施例 8]

内容積 10 L で、攪拌機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1, 3-ブタジエン 762 g、スチレン 268 g、シクロヘキサン 4710 g、極性物質と

して2, 2-ピス(2-オキソラニル)プロパン1, 30gを反応器へ入れ、反応器内温を42℃に保持した。

重合開始剤として、1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジン(13.0mmol)と、n-ブチルリチウム(13.0mmol)をテトラヒドロフラン(26.0mmol)の存在下であらかじめ反応させた、1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジンリチウム13.0mmolのシクロヘキサノール溶液を反応器に供給した。

重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は79℃に達した。反応温度のピーク到達2分後、反応器に2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-プロパン-2-シクロペンタンを3.25mmol添加し、5分間変性反応を実施した。

[0211] この重合体溶液に、酸化防止剤(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン; BHT) 2.1gを添加した後、スチームストリップングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、変性共役ジエン系重合体(試料H)を得た。

[0212] 試料Hを分析した結果、結合スチレン量は26質量%、結合ジエン量は74質量%であった。100℃でのムーニー粘度は60であった。赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたジエン部分のミクロ構造のビニル結合量(1, 2-結合量)は55%であった。また、変性率は9%であった。試料Hの分析結果を表1に示した。

[0213] [実施例9]
2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-プロパン-2-シクロペンタンを2-メトキシ-2-メチル-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-プロパン-2-シクロペンタンに変え、添加量を変えた以外は実施例2と同様にして、試料Iを作成した。

試料Iを分析した結果、結合スチレン量は26質量%、結合ジエン量は74質量%であった。100℃でのムーニー粘度は57であった。赤外分

光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分のミクロ構造のビニル結合量（1，2-結合量）は5.6%であった。また、変性率は9%であった。試料1の分析結果を表1に示した。

[0214] [実施例10]

内容積10Lで、攪拌機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオー Tuckerを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1，3-ブタジエン76.2g、スチレン26.8g、シクロヘキサシ471.0g、ヘキサメチレンジイミン（HMI、13.0mmol）、極性物質として2，2-ビス（2-オキソラニル）プロパン1.45gを反応器へ入れ、反応器内温を42℃に保持した。

重合開始剤として、n-ブチルリチウム（13.0mmol）を前記反応器に供給した。

前記n-ブチルリチウムは、前記ヘキサメチレンジイミンと反応し、反応器中でヘキサメチレンジイミノリチウムが生成した。

重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は80℃に達した。反応温度のピーク到達2分後、反応器に2，2-ジメトキシ-1-（3-トリメトキシシリルプロピル）-1-プロパン-2-シロキシロペンタンを3.25mmol添加し、5分間変性反応を実施した。

[0215] この重合体溶液に、酸化防止剤（2，6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン；BHT）2.1gを添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、変性共役ジエン系重合体（試料J）を得た。

[0216] 試料Jを分析した結果、結合スチレン量は2.7質量%、結合ブタジエン量は7.3質量%であった。100℃でのムーニー粘度は5.8であった。赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分のミクロ構造のビニル結合量（1，2-結合量）は5.5%であった。また、変性率は9.7%であった。試料Jの分析結果を表1に示した。

[0217] [比較例 1 ～ 5]

2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンを表 1 に示した変性剤とし、重合開始剤の添加量、極性化合物の添加量、反応温度、変性剤の添加量を表 1 のようにした以外は実施例 2 と同様にして、試料 K ～ O を製造した。

実施例 2 と同様に試料の分析を行い、試料 K ～ O の分析結果を表 1 に示した。

[0218] [比較例 6]

内容積 10 L で、攪拌機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1, 3-ブタジエン 762 g、スチレン 268 g、シクロヘキサン 4710 g、極性物質として 2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン 1.44 g を反応器へ入れ、反応器内温を 42℃ に保持した。

重合開始剤として n-ブチルリチウム (13.0 mmol) を反応器に供給した。重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は 80℃ に達した。

反応温度のピーク到達 2 分後、反応器に 2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンを 3.25 mmol 添加し、5 分間変性反応を実施した。

[0219] この重合体溶液に、酸化防止剤 (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン; BHT) 2.1 g を添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、変性共役ジエン系重合体 (試料 P) を得た。

[0220] 試料 P を分析した結果、結合スチレン量は 26 質量%、結合ブタジエン量は 74 質量%であった。100℃でのムーニー粘度は 61 であった。赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分のミクロ構造のビニル結合量 (1, 2-結合量) は 55% であった。また、変性率は 90% であった。試料 P の分析結果を表 1 に示した。

[0221] [比較例 7]

内容積 10 L で、攪拌機及びジャケットを具備する温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、予め不純物を除去した、1, 3-ブタジエン 762 g、スチレン 268 g、シクロヘキサン 4710 g、極性物質として 2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン 1.30 g を反応器へ入れ、反応器内温を 42℃ に保持した。

重合開始剤として、ピロリジン(13.2 mmol)と、*n*-ブチルリチウム(13.2 mmol)をテトラヒドロフラン(26.4 mmol)の存在下であらかじめ反応させた、ピロリジノリチウム 13.2 mmol のシクロヘキサン溶液を反応器に供給した。

重合反応開始後、重合による発熱で反応器内の温度は上昇を始め、最終的な反応器内の温度は 75℃ に達した。反応温度のピーク到達 2 分後、反応器に 2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタンを 3.30 mmol 添加し、5 分間変性反応を実施した。

[0222] この重合体溶液に、酸化防止剤(2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン; BHT) 2.1 g を添加した後、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、乾燥機により乾燥処理を施し、変性共役ジエン系重合体(試料 Q)を得た。

[0223] 試料 Q 分析した結果、結合スチレン量は 26 質量%、結合ブタジエン量は 74 質量%であった。100℃でのムーニー粘度は 61 であった。赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分のミクロ構造のビニル結合量(1, 2-結合量)は 55%であった。また、変性率は 95%であった。試料 Q の分析結果を表 1 に示した。

[0224]

[表1]

試料No.	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		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6		比較例8	比較例9
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q																	
重合条件	ブタジエン	g	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762		
	スチレン	g	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268		
	シクロヘキサン	g	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710		
	アミン	アミン種		-	-	-	-	-	-	-	HMI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		添加量		mmol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		リチウム当量比			-	-	-	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	重合開始温度			°C	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	
	重合ピーク温度			°C	80	78	83	84	84	84	85	79	78	78	79	80	80	80	81	80	82	81	80	81	80	82	81	80	80	80	80	80	75	
	重合開始剤*1	重合開始剤種			DBA-Li	HMI-Li	DBA-Pr-Li	HMI-Pr-Li	DBA-Bt-Li	HMI-Bt-Li	THP-Li	HMI-Li	NBL	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	NBL	Pr-Li	
		添加量		mmol	13.0	13.0	13.3	13.2	13.4	13.3	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.1	13.2	13.1	13.2	13.1	13.1	13.2	13.0	13.0	13.0	13.0	13.2	
極性化合物*2	添加量		g	1.30	1.45	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.44	1.44	1.3	1.3		
変性剤*3	変性剤種		AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-2	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1		
	添加量	mmol	3.25	3.25	3.33	3.30	3.30	3.35	3.33	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	4.33	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.28	3.30	3.28	3.28	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30		
ムーニー粘度(100°C)			58	57	62	59	63	61	60	57	58	61	60	58	63	60	61	60	58	63	60	61	60	58	63	60	61	61	61	61	61	61		
結合スチレン量	質量%		26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	27	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26		
ビニル結合量(1,2-結合量)	mol%		55	56	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	56	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55		
変性率	%		98	99	99	99	99	98	99	99	99	98	99	99	99	99	99	99	97	-	-	-	-	-	95	93	90	90	90	90	90	95		

重合条件

分析値

[0225] 表1中、(重合開始剤 * 1)、(極性化合物 * 2)、(変性剤 * 3)について、以下に記載する。

(重合開始剤 * 1)

DBA-Li : ジブチルアミノリチウム

HMI-Li : ヘキサメチレンイミノリチウム

DBA-Pr-Li : (3-(ジブチルアミノ)プロピル)リチウム

HMI-Pr-Li : (3-(ヘキサメチレンイミニル)プロピル)リチウム

DBA-Bt-Li : (4-(ジブチルアミノ)-2-ブテニル)リチウム

HMI-Bt-Li : (4-(ヘキサメチレンイミニル)-2-ブテニル)リチウム

Pp-Li : ピペリジノリチウム

THP-Li : 1, 2, 3, 6-テトラヒドロピペリジノリチウム

NBL : ノルマルブチルリチウム

HMI : ヘキサメチレンイミン

Pr-Li : ピロリジノリチウム

(極性化合物 * 2)

2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン

(変性剤 * 3)

AS-1 : 2, 2-ジメトキシー-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン

AS-2 : 2-メトキシ, 2-メチル-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン

HCDS : ヘキサクロロジシラン

BTESE : 1, 2-ビス(3-トリエトキシシリル)エタン

BTESO : 1, 2-ビス(3-トリエトキシシリル)オクタン

BTMSA : ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)-N-メチルアミン

DMAPTES : 3-(ジメチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン

[0226] [実施例 11~20]、[比較例 8~14]

表 1 に示す試料（試料 A ～ Q ）を原料ゴムとして、以下に示す配合に従い、それぞれの原料ゴムを含有する変性共役ジエン系重合体組成物を得た。

[0227] 変性共役ジエン系重合体（試料 A ～ Q ）： 100.0 質量部

シリカ（エボニック デグサ社製、U l t r a s i l 7000GR）： 75.0 質量部

カーボンブラック（東海カーボン社製、シーストKH（N339））： 5.0 質量部

シランカップリング剤（エボニック デグサ社製、S i 75）： 6.0 質量部

S-R A E オイル（ジャパンエナジー社製、J O M O プロセスNC140）： 30.0 質量部

ワックス（大内新興化学社製、サンノックN）： 1.5 質量部

亜鉛華： 2.5 質量部

ステアリン酸： 2.0 質量部

老化防止剤（N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン）： 2.0 質量部

硫黄： 1.8 質量部

加硫促進剤（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフィンアミド）： 1.7 質量部

加硫促進剤（ジフェニルグアニジン）： 2.0 質量部

合計： 229.5 質量部

上記した材料を下記の方法により混練して変性共役ジエン系重合体組成物を得た。

[0228] 温度制御装置を具備する密閉混練機（内容量 0.3 L）を使用し、第一段の混練として、充填率 65%、ローター回転数 50/57 rpm の条件で、

原料ゴム（試料A～Q）、充填剤（シリカ、カーボンブラック）、有機シランカップリング剤、プロセスオイル、亜鉛華、ステアリン酸を混練した。このとき、密閉混合機の温度を制御し、排出温度（配合物）は155～160℃で変性共役ジエン系重合体組成物を得た。

[0229] 次に、第二段の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、老化防止剤を加え、シリカの分散を向上させるため再度混練した。この場合も、混合機の温度制御により排出温度（配合物）を155～160℃に調整した。冷却後、第三段の混練として、70℃に設定したオープンロールにて、硫黄、加硫促進剤を加えて混練した。その後、成型し、160℃で20分間、加硫プレスにて加硫した。

加硫後、変性共役ジエン系重合体組成物の物性を測定した。物性測定結果を表2及び表3に示した。

[0230] 前記のように加硫を行った後の、加硫物である変性共役ジエン系重合体組成物の物性は、下記の方法により測定した。

（1）組成物ムーニー粘度

ムーニー粘度計を使用し、JIS K6300-1に準じて、130℃、1分間の予熱を行った後に、ローターを毎分2回転で4分間回転させた後の粘度を測定し、比較例12の結果を100として指数化した。値が小さいほど加工性に優れることを示す。

[0231] （2）300%モジュラス、伸び

JIS K6251の引張試験法に準じて測定し、比較例12の結果を100として指数化した。

[0232] （3）粘弾性パラメータ

レオメトリックス・サイエンティフィック社製の粘弾性試験機（ARES）を使用し、ねじりモードで粘弾性パラメータを測定した。

各々の測定値は比較例12を100として指数化した。

0℃において周波数10Hz、ひずみ1%で測定した $\tan \delta$ をウェットスキッド性能の指標とした。

値が大きいほどウェットスキッド性能が良好であることを示す。

また、50℃において周波数10Hz、ひずみ3%で測定した $\tan \delta$ を省燃費特性の指標とした。値が小さいほど省燃費性能が良好であることを示す。

[0233] (4) 耐摩耗性

アクロン摩耗試験機（安田精機製作所製）を使用し、JIS K6264-2に準じて、荷重44.1N、1000回転の摩耗量を測定し、比較例12を100として指数化した。指数が大きいほど耐摩耗性が優れることを示す。

[0234]

[表2]

変性共役ジエン系重合体		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
加硫物性	組成物ムーニー粘度	91	88	93	91	90	92	89	83	84	85
	300%モジュラス	100	100	105	107	100	101	102	100	101	99
	伸び	97	98	100	102	99	101	102	100	101	99
	耐摩耗性	101	100	102	103	100	104	99	101	100	102
	0°C tan δ (歪み1%)	105	107	105	106	105	107	104	104	105	104
	50°C tan δ (歪み3%)	85	79	78	75	81	79	79	80	83	85

[0235] [表3]

	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
	K	L	M	N	O	P	Q
変性共役ジエン系重合体							
組成物ムーニー粘度	90	93	98	95	100	80	91
加硫物 300%モジュラス	106	102	103	90	100	90	100
伸び	105	102	103	100	100	89	101
物 耐摩耗性	98	96	101	102	100	67	99
物 0℃ tan δ (歪み1%)	99	100	98	102	100	106	99
物 50℃ tan δ (歪み3%)	134	121	119	95	100	105	95

[0236] 表2、3に示す通り、実施例11～20の変性共役ジエン系重合体組成物は、比較例7～12の組成物と比較して、50℃のtan δが低くてヒステリシスロスが少なく、タイヤの低転がり抵抗が実現されているとともに、0℃のtan δも高くウェットスキッド抵抗性に優れていることが確認された。

更に実用上十分な加工性（配合物ムーニー粘度）、耐摩耗性、300%モ

ジュラス、伸びを有していることが確認された。

[0237] 本出願は、2011年9月8日に日本国特許庁へ出願された、特願2011-195867に基づくものであり、その内容は、ここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0238] 本発明の変性共役ジエン系重合体の製造方法は、タイヤ用ゴム、防振ゴム、履物用等に好適なゴム組成物を構成するゴム状重合体の製造技術として、産業上の利用可能性がある。

請求の範囲

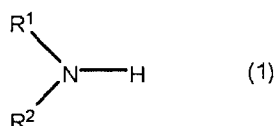
[請求項1] 下記化学式（１）又は（２）で表される、分子内に少なくとも１つ窒素原子を有する化合物及び有機リチウム化合物を含む重合開始剤を用い、

共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを重合又は共重合することで、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る重合工程と、

前記共役ジエン系重合体の活性末端に、下記化学式（６）で表される変性剤を反応させる変性工程と、

を、有する、変性共役ジエン系重合体の製造方法。

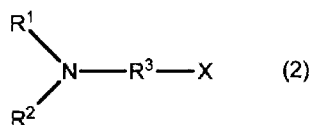
[化1]



（前記式（１）中、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数３～１４のシクロアルキル基、及び炭素数６～２０のアラルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

R^1 及び R^2 は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合は R^1 及び R^2 は、合計の炭素数が５～１２の炭化水素基であって、不飽和結合を有していても、分岐構造を有していてもよい。）

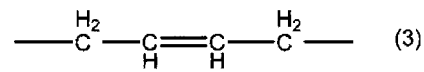
[化2]



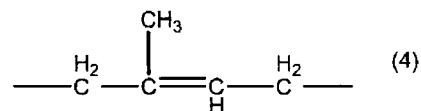
（前記式（２）中、 R^1 及び R^2 は前記式（１）と同様であり、 R^3 は炭素数１～２０のアルキレン基又は式（３）～（５）のいずれかであり、前記 R^3 が炭素数１～２０のアルキレン基の場合は、 X は、 $\text{C}1$

、Br、Iのいずれかであり、前記R³が下記式(3)～(5)のいずれかの場合は、Xは水素原子である。)

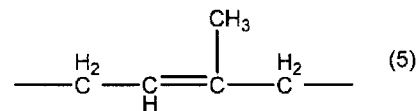
[化3]



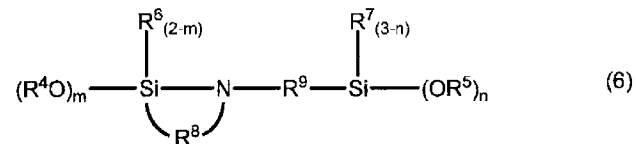
[化4]



[化5]



[化6]



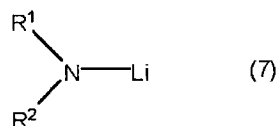
(式(6)中、R⁴～R⁷は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を表し、R⁸は炭素数3～10のアルキレン基を表し、R⁹は炭素数1～20のアルキレン基を表し、mは1又は2の整数であり、nは2又は3の整数である。)

[請求項2]

前記重合工程で用いられる重合開始剤が、

前記分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する化合物及び前記有機リチウム化合物を反応させることにより得られる、下記化学式(7)又は(8)で表される分子内に少なくとも1つ窒素原子を有する有機リチウム化合物を含む、請求項1に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

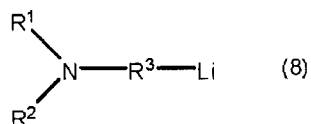
[化7]



(前記式(7)中、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～14のシクロアルキル基、及び炭素数6～20のアラルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

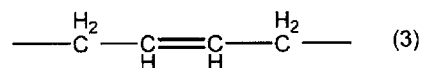
R^1 及び R^2 は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合は R^1 及び R^2 は、合計の炭素数が5～12の炭化水素基であって、不飽和結合を有していても、分岐構造を有していてもよい。)

[化8]

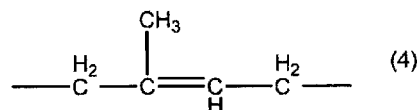


(前記式(8)中、 R^1 及び R^2 は前記式(7)と同様であり、 R^3 は炭素数1～20のアルキレン基又は下記式(3)～(5)のいずれかで表される。)

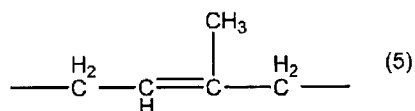
[化9]



[化10]



[化11]



[請求項3]

前記重合工程が、

下記化学式（１）又は（２）で表される分子内に少なくとも１つ窒素原子を有する化合物と、

有機リチウム化合物と、

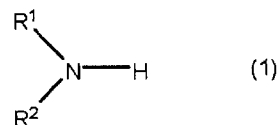
共役ジエン化合物、又は共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物と

、

を同時に添加し、重合又は共重合することで、活性末端を有する共役ジエン系重合体を得る工程を含む、

請求項１又は２に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

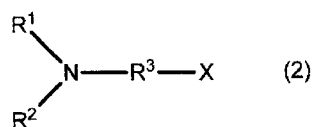
[化12]



（前記式（１）中、 R^1 及び R^2 は、同一であっても異なってもよく、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数３～１４のシクロアルキル基、及び炭素数６～２０のアラルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

R^1 及び R^2 は、結合して隣接した窒素原子とともに環状構造を形成していてもよく、その場合は R^1 及び R^2 は、合計の炭素数が５～１２の炭化水素基であって、不飽和結合を有していても、分岐構造を有していてもよい。）

[化13]



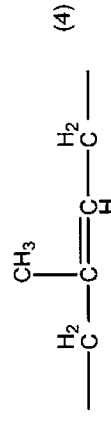
（前記式（２）中、 R^1 及び R^2 は前記式（１）と同じであり、 R^3 は炭素数１～２０のアルキレン基又は式（３）～（５）のいずれかであり、前記 R^3 が炭素数１～２０のアルキレン基の場合は、 X は、 C I 、 B r 、 I のいずれかであり、前記 R^3 が下記式（３）～（５）のい

いずれかの場合は、Xは水素原子である。）

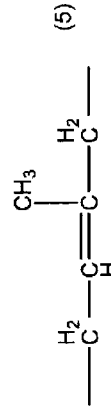
[化14]



[化15]



[化16]



[請求項4]

前記式（6）において、mが2であり、nが3である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

[請求項5]

請求項1乃至4のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法によって得られる、変性共役ジエン系重合体。

[請求項6]

請求項5に記載の変性共役ジエン系重合体を20質量部以上含有するゴム成分100質量部と、

シリカ系無機充填剤0.5～300質量部と、を、含む、変性共役ジエン系重合体組成物。

[請求項7]

請求項6に記載の変性共役ジエン系重合体組成物を架橋処理したゴム組成物。

[請求項8]

請求項7に記載のゴム組成物を含むタイヤ。