明　細　書

発明の名称 ：

変性共役ジエン系ゴム、その製造方法、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、その製造方法、及び、変性共役ジエン系ゴムを含むゴム組成物に関する。更に詳しくは、加工性、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（例えば、加硫ゴム）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、及び該共役ジオレフィン（共）重合体を含有するゴム組成物が提案されている（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、及び該変性ジエン系重合体ゴムを含有するゴム組成物が提案されている（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、及び該方法により得られた変性重合体を含むゴム組成物が提案されている（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、及び該共役ジエン系ゴムを用いたゴム組成物が提案されている。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と、特定の

ヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させて、次いで、反応生成物である変性共役ジエン系重合体と有機酸化合物及び有機酸誘導体からなる群より選ばれる１種以上を混合して、変性共役ジエン系ゴムを製造すれば、前記の目的を達成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］～［８］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、下記官能基（Ｉ）、（ＩＩ）の各々を分子中に１つ以上有するヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させて、官能基（ＩＩ）を有する変性共役ジエン系重合体を得る工程と、（ｂ）工程（ａ）で得られた変性共役ジエン系重合体と、有機酸化合物及び有機酸誘導体からなる群より選ばれる１種以上を混合して、変性共役ジエン系ゴムを得る工程と、を含む変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

官能基（Ｉ）；ヒドロカルビルオキシシリル基

官能基（ＩＩ）；１級アミノ基の２つの水素原子の両方が保護基によって置換されてなる窒素含有基

［２］　前記有機酸化合物及び有機酸誘導体が、カルボン酸、カルボン酸誘導体、有機（亜）リン酸、有機（亜）リン酸誘導体、有機スルホン酸、有機スルホン酸誘導体、有機スルフィン酸、有機スルフィン酸誘導体、有機チオ酸である前記［１］に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

［３］　（ｃ）工程（ｂ）で得られた変性共役ジエン系ゴムと水を接触させる工程、を含む前記［１］または［２］に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

［４］　前記変性共役ジエン系ゴムが、前記変性共役ジエン系重合体によって形成されたオニウム構造を有する、前記［１］～［３］のいずれかに記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

［５］　前記［１］～［４］のいずれか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。

［６］　前記［５］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。

［７］　前記［６］に記載のゴム組成物を架橋させてなる架橋ゴム。

［８］　前記［７］に記載の架橋ゴムを有するタイヤ。

発明の効果

［0006］　本発明の製造方法によれば、加工性、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、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。

前記変性共役ジエン系ゴムを用いて製造される架橋ゴムは、耐摩耗性、及び低ヒステリシス特性に優れることから、自動車タイヤ等の用途に用いることで、自動車等の低燃費性能を向上させることができる。

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、下記官能基（Ｉ）、（ＩＩ）の各々を分子中に１つ以上有するヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させて、官能基（ＩＩ）を有する変性共役ジエン系重合体を得る工程と、（ｂ）工程（ａ）で得られた変性共役ジエン系重合体と、有機酸化合物及び有機酸誘導体からなる群より選ばれる１種以上を混合して、変性共役ジエン系ゴムを得る工程と、を含む。

官能基（Ｉ）；ヒドロカルビルオキシシリル基

官能基（ＩＩ）；１級アミノ基の２つの水素原子の両方が保護基によって置換されてなる窒素含有基

［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、後述する官能基（Ｉ）、（ＩＩ）の各

々を分子中に１つ以上有するヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させて、官能基（ＩＩ）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系の重合開始剤（以下、「重合開始剤」ともいう。）によってアニオン重合させること以外に特に制限はない。例えば、重合法は、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、回分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原子は、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属であり、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウムであり、特に好ましくはリチウムである。これらのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属は、ヒドロカルビルオ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言う観点から、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又は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] 上記共役ジエン系化合物（以下、「共役ジエン系モノマー」ともいう。）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－クロロー１，３－ブタジエン等が好ましい。これら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。これらの化合物の中で、１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチルー１，３－ブタジエン等が特に好ましい。これらの共役ジエン系モノマーは、ヒドロカルビルオ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言う観点から、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] 上記芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン（例えば、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、ビニルキシレン（例えば、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－ｔ－ブチルー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、Ｎ，Ｎ－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－ｔ－ブチルスチレン、３－ｔ－ブチルスチレン、４－ｔ－ブチルスチレン、ビニルナフタレン、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が好ましい。これら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。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、ヒドロカルビルオ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言う観点から、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、好ましくは３～５５質量%であり、より好ましくは５～５０質量%である。

[0013] 上記アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属系の重合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る。中でも、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が好ましい。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が得られる。また、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が得られる。これらのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属系の重合開始剤は、ヒドロカルビルオ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言う観点から、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、ｉｓｏ－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－ブチルリチウムは入手が容易であり、重合開始能が高いと言う観点から好ましい。

[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。これらの中でも、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が高いという観点から、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い。中でも、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、及びリチウムピペリジドが特に好ましい。

[0016] これらのリチウムアミド化合物は、一般的に、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開始剤として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、共役ジエン系モノマー又は共役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] 前記炭化水素溶媒は、炭素数３～８のものが好ましい。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－ペンチン、２－ペンチン、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。

[0019] また、所望により用いられるランダマイザー（ビニル含量調整剤）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等を挙げることができる。これらのランダマイザーは、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短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等が挙げられる。

[0021] これらのカリウム化合物の添加量は、好ましくは、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モルの量である。該量が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短連鎖もしくは長連鎖付与）が現れないことがある。該量が、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、ヒドロカルビルオ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、好ましくは、－２０～１５０℃であり、より好ましくは０～１２０℃である。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る。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] この重合に関与する、重合開始剤、溶媒、モノマー等の全ての原材料は、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用いることが好ましい。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（Ｔｇ）は、好ましくは－９０℃～０℃である。該温度が－９０℃未満の重合体を得るのは困難である。また、該温度が０℃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] ヒドロカルビルオキシシラン化合物が有する官能基（Ｉ）のヒドロカルビルオキシシリル基は、分子中に１つ以上存在すればよい。また、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から、ヒドロカルビルオキシシリル基は２つ以上のヒドロカルビルオキシ基を有するものが好ましい。ヒドロカルビルオキシ基が２つ以上存在する場合、これらは互いに同一でも異なってもよい。

好適なヒドロカルビルオキシシリル基としては、炭素数１～２０のアルキル基を有するアルコキシシリル基、炭素数１～２０のアリール基を有するアリールオキシシリル基、炭素数１～２０のアリル基を有するアリルオキシシリル基、または炭素数１～２０のアラルキル基を有するアラルキルオキシシリル基等を挙げることができる。

[0025] ヒドロカルビルオキシシラン化合物が有する官能基（ＩＩ）である１級アミノ基の２つの水素原子の両方が保護基によって置換されてなる窒素含有基

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と反応することを防ぐために、保護基によって置換された基であり、脱保護の後に有機酸化合物又は有機酸誘導体の作用によってオニウムになり得る基である。該オニウムになり得る基は分子中に一種以上あればよい。また、官能基（ＩＩ）が２つ以上存在する場合、これらの官能基は、互いに同一でも異なってもよい。

さらに、ヒドロカルビルオ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。

[0026] １級アミノ基の２つの水素原子の両方が保護基によって置換されてなる窒素含有基と、ヒドロカルビルオ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（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等を挙げることができる。

好ましい例としては、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等が挙げられる。

[0027] 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、ヒドロカルビルオ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ヒドロカルビルオキシシラン化合物の官能基（Ｉ）が反応して、官能基（ＩＩ）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、ヒドロカルビルオ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り、ゴム組成物とした際に補強剤

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、架橋ゴムとした際に優れた低ヒステリシスロス特性を与えると言う観点から、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。

[0028] このようなヒドロカルビルオ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（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。

[0029] この変性反応におけるヒドロカルビルオ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、より好ましくは、０．３モル当量以上である。該量が０．１モル当量以上であると、変性反応の進行が十分となり、補強剤の分散性が充分に改良される。また、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が優れる。

なお、変性剤であるヒドロカルビルオ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。中でも、一括して添加する方法が好ましい。また、ヒドロカルビルオキシシラン化合物は、本明細書中に例示した共役ジエン系モノマー、芳香族ビニル化合物、炭化水素溶媒、ランダマ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。該温度は、好ましくは０～１２０℃、より好ましくは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、上記数値範囲外の温度は好

ましくない。また、一次変性反応における反応時間は、好ましくは１分間～５時間、更に好ましくは２分間～１時間である。

[0030] 共役ジエン系重合体を製造する際には、ヒドロカルビルオ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、上記したヒドロカルビルオ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、ヒドロカルビルオ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。

[0031] 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イソチオ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。

[0032] （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（四塩化ケイ素）、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、モノブロモトリメトキシシラン、ジクロロジメトキシシラン、ジブロモジメトキシシラン、トリクロロメトキシシラン、トリブ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ことができる。

[0033] （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ことができる。

（ｆ）成分であるケトン化合物としては、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ことができる。

[0034] （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－ジフェニルメチルアミン、４，４’－ジグリシジル－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ー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ー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ーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３ーグリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３ー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。

[0035] （ｉ）成分であるリン酸エステル化合物としては、トリクロルフォスフィン、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ト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。

ヒドロカルビルオ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て用いることもできる。

[0036] 上記カップリング剤の使用量は、重合開始剤を構成する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。該量が１モルを超えると、ヒドロカルビルオ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。

[0037] ［工程（ｂ）］

本発明の製造方法はさらに、（ｂ）工程（ａ）で得られた変性共役ジエン系重合体と、有機酸化合物及び有機酸誘導体からなる群より選ばれる１種以上を混合して、変性共役ジエン系ゴムを得る工程を含む。

工程（ｂ）で用いられる有機酸化合物及び有機酸誘導体としては、カルボン酸、カルボン酸誘導体、有機（亜）リン酸、有機（亜）リン酸誘導体、有機スルホン酸、有機スルホン酸誘導体、有機スルフィン酸、有機スルフィン酸誘導体、有機チオ酸等が挙げられる。

これらは、一種を単独で使用することも、あるいは二種以上を組み合わせて用いることもできる。

なお、本明細書中、有機（亜）リン酸とは、有機リン酸又は有機亜リン酸を意味する。また、有機（亜）リン酸誘導体とは、有機リン酸誘導体又は有機亜リン酸誘導体を意味する。

[0038] カルボン酸としては、脂肪族カルボン酸、フェニル基含有カルボン酸、及び複素環含有カルボン酸等が挙げられる。

脂肪族カルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、２－メチル酪酸、オクチル酸、２－メチルペンタン酸、シクロヘキサンカルボン酸、イソノナン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ナフテン酸、モノクロロ酢酸、メトキシ酢酸、２－クロロプロピオン酸、３－クロロプロピオン酸、α－ブロモプロピオン酸、シアノ酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、ソルビン酸、グリオキシル酸、ピルビン酸、レブリン酸、チオグリコール酸、β－メルカプトプロピオン酸、２－ヒドロキシメチル酪酸、乳酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、グルコン酸、グリシン、２－アミノ－３－（カルボキシメ

チルチオ）－プロピオン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、メチルコハク酸、セバチン酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ジベンゾイル酒石酸、ダイマー酸、３，３’－ジチオジプロピオン酸、３，３’－チオジプロピオン酸、チオリンゴ酸、酒石酸、リンゴ酸、イミノジ酢酸、２－アミノアジピン酸、グルタミン酸、アスパラギン酸、シスチン等のジカルボン酸；クエン酸、１，２－シクロヘキサンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸等の３価以上のポリカルボン酸；イソロイシン、アラニン、β－アラニン、トレオニン、セリン、イソセリン等の脂肪族アミノ酸等を挙げることができる。

フェニル基含有カルボン酸としては、カルボキシル基が直接フェニル基に結合した芳香族カルボン酸や、カルボキシル基が炭素鎖を介してフェニル基に結合したカルボン酸等を挙げることができる。

カルボキシル基が直接フェニル基に結合した芳香族カルボン酸の具体例としては、安息香酸、ｏ－トルイル酸、ｍ－トルイル酸、ｐ－トルイル酸、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸、ｏ－クロロ安息香酸、２，４－ジクロロ安息香酸、４－クロロ－３－ニトロ安息香酸、α－ナフトエ酸、ｏ－ベンゾイル安息香酸、β－オキシナフトエ酸、１，４－ジヒドロキシ－２－ナフトエ酸、１，４－ジヒドロキシ－２－ナフトエ酸、ｏ－ニトロ安息香酸、ｍ－ニトロ安息香酸、ｐ－ニトロ安息香酸、ｏ－ヒドロキシ安息香酸、ｍ－ヒドロキシ安息香酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、チオサリチル酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、４－ヒドロキシビフェニル－４’－カルボン酸、ｏ－アミノ安息香酸、ｍ－アミノ安息香酸、ｐ－アミノ安息香酸等の芳香族モノカルボン酸；イソフタル酸、テレフタル酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、５－ヒドロキシイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；トリメリット酸、トリメシン酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等の３価以上の芳香族ポリカルボン酸；チロシン、トリプトファン等の芳香族アミノ酸等が挙げられる。

カルボキシル基が炭素鎖を介してフェニル基に結合したカルボン酸の具体例としては、フェニル酢酸、ｐ－メトキシフェニル酢酸、２－クロロフェニル酢酸、４－クロロフェニル酢酸、フェノキシ酢酸、α－フェノキシプロピオン酸、ケイ皮酸、フェルラ酸、３－塩化マンデル酸、２－クロロ－マンデル酸、マンデル酸、ベンジル酸、ｐ－ヒドロキシフェニル酢酸、ｐ－ヒドロキシフェニル酢酸、ｐ－ヒドロキシフェニルプロピオン酸等を挙げることができる。

複素環含有カルボン酸の具体例としてはテトラヒドロ－５－オキソ－２－フランカルボン酸、３－カルバモイル－ピラジンカルボン酸、ピコリン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸、２－クロロニコチン酸、キナルジン酸、シトラジン酸、ピラジンモノカルボン酸、ケリダム酸等を挙げることができる。

[0039] カルボン酸誘導体としては、無水カルボン酸、カルボン酸ハロゲン化物、カルボン酸エステル等が挙げられる。

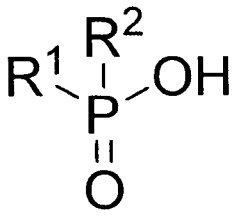
無水カルボン酸としては、無水イソ酪酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水酢酸、無水シトラコン酸、無水プロピオン酸、無水マレイン酸、無水酪酸、無水フタル酸等の上記カルボン酸の無水物が挙げられる。

[0040] カルボン酸ハロゲン化物としては、ハロゲン化アセチル、ハロゲン化プロピオニル、ハロゲン化ブチリル、ハロゲン化ベンゾイル、シクロヘキサンハライド等の上記カルボン酸のハロゲン化物が挙げられる。ここで、ハロゲン化とはフッ化、塩化、臭化またはヨウ化を意味し、ハライドとはフルオリド、クロリド、ブロミド、またはヨーダイドを意味する（以下、同じ）。

カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、安息香酸メチル等の上記カルボン酸のエステル体が挙げられる。

[0041] 有機（亜）リン酸としては、下記一般式（１）で表される化合物が挙げられる。

[化1]



（1）

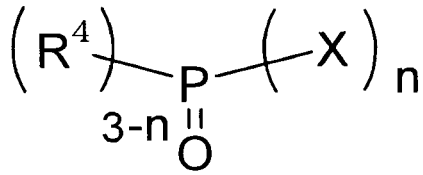
（上記一般式（１）中、Ｒ[1]は一価の炭素数１～３０の炭化水素基、または－ＯＲ[3]で表される基である。Ｒ[2]は水素原子、ヒドロキシ基、一価の炭素数１～３０の炭化水素基、または－ＯＲ[3]で表される基である。ここで、Ｒ[3]は一価の炭素数１～３０の炭化水素基である。）

具体的には、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ジメチルホスホン酸、ジエチルホスホン酸、ジフェニルホスホン酸、メチルフェニルホスホン酸、メチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸等の化合物が挙げられる。

[0042] 有機（亜）リン酸誘導体としては、有機（亜）リン酸ハロゲン化物、有機（亜）リン酸エステル等が挙げられる。

有機（亜）リン酸ハロゲン化物としては、下記一般式（２）で表される化合物が挙げられる。

[化2]



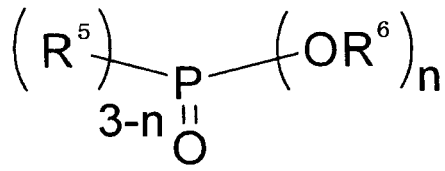
（2）

（上記一般式（２）中、Ｒ[4]は、一価の炭素数１～３０の炭化水素基、Ｘはハロゲン原子である。ｎは１～２の整数である。Ｒ[4]が複数ある場合にはお互いに同一であっても、異なっていてもよい。）

具体的には、ジメチルホスフィン酸ハライド、ジエチルホスフィン酸ハライド、ジフェニルホスフィン酸ハライド、エチルメチルホスフィン酸ハライド、メチルホスホン酸ジハライド、フェニルホスホン酸ジハライド等の有機（亜）リン酸のハロゲン化合物が挙げられる。

有機（亜）リン酸エステルとしては、下記一般式（３）で表される化合物が挙げられる。

[化3]



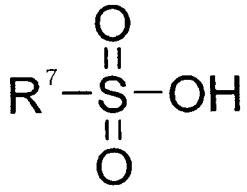
（３）

（上記一般式（３）中、Ｒ[5]は一価の炭素数１～３０の炭化水素基、Ｒ[6]は一価の炭素数１～３０の炭化水素基である。Ｒ[5]が複数ある場合には、お互いに同一であっても、異なっていてもよい。Ｒ[6]が複数ある場合には、お互いに同一であっても、異なっていてもよい。またＲ[5]とＲ[6]は同一であっても、異なっていてもよい。ｎは１～３の整数である。）

具体的には、ジメチルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸エチル、フェニルホスホン酸ジエチル、メチルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、リン酸トリメチル、リン酸トリフェニル、リン酸メチルジフェニル、リン酸エチルメチルフェニル等の有機（亜）リン酸のエステル体が挙げられる。

[0043] 有機スルホン酸としては、下記一般式（４）で表される化合物が挙げられる。

[化4]



（４）

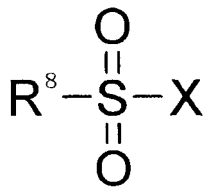
（上記一般式（４）中、Ｒ[7]は一価の炭素数１～３０の炭化水素基、またはヒドロキシ基である。また、Ｒ[7]の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。）

具体的には、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸等が挙げられる。

[0044] 有機スルホン酸誘導体としては有機スルホン酸ハロゲン化物、有機スルホン酸エステル等が挙げられる。

有機スルホン酸ハロゲン化物としては、下記一般式（５）で表される化合物が挙げられる。

[化5]



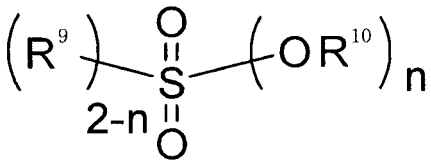
（５）

（上記一般式（５）中、Ｒ[8]は一価の炭素数１～３０の炭化水素基である。Ｘはハロゲン原子である。また、Ｒ[8]の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。）

具体的にはメタンスルホニルハライド、エタンスルホニルハライド、トリフルオロメタンスルホニルハライド、ｐ－トルエンスルホニルハライド等の上記有機スルホン酸のハロゲン化物が挙げられる。

有機スルホン酸エステルとしては、下記一般式（６）で表される化合物が挙げられる。

[化6]



（６）

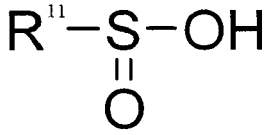
（上記一般式（６）中、Ｒ[9]は一価の炭素数１～３０の炭化水素基、Ｒ[10]は一価の炭素数１～３０の炭化水素基である。Ｒ[10]が複数ある場合には、お互いに同一であっても、異なっていてもよい。またＲ[9]とＲ[10]は同一であっても、異なっていてもよい。ｎは１または２の整数である。）

具体的には、メタンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ｐ－トルエンスルホン酸イソプロピル、スルホン酸ジメチル、スルホン酸メチル

フェニル、スルホン酸ジフェニル等が挙げられる。

[0045] 有機スルフィン酸としては、下記一般式（７）で表される化合物が挙げられる。

[化7]



（７）

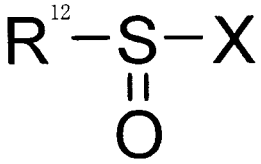
（上記一般式（７）中、Ｒ[11]は一価の炭素数１～３０の炭化水素基、又はヒドロキシ基である。また、Ｒ[11]の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。）

具体的には、メタンスルフィン酸、エタンスルフィン酸、ｐ－トルエンスルフィン酸、トリフルオロメタンスルフィン酸等のスルフィン酸化合物が挙げられる。

[0046] 有機スルフィン酸誘導体としては、有機スルフィン酸ハロゲン化物、有機スルフィン酸エステル等が挙げられる。

有機スルフィン酸ハロゲン化物としては、下記一般式（８）で表される化合物が挙げられる。

[化8]



（８）

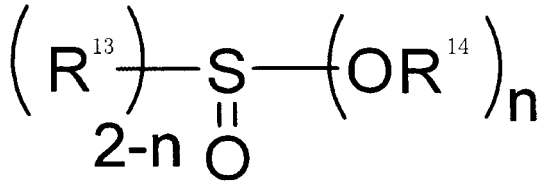
（上記一般式（８）中、Ｒ[12]は一価の炭素数１～３０の炭化水素基である。Ｘはハロゲン原子である。また、Ｒ[12]の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。）

具体的にはメタンスルフィン酸ハライド、エタンスルフィン酸ハライド、ｐ－トルエンスルフィン酸ハライド、トリフルオロメタンスルフィン酸ハライド等の上記有機スルフィン酸のハロゲン化物が挙げられる。

有機スルフィン酸エステルとしては、下記一般式（９）で表される化合物

が挙げられる。

[化9]



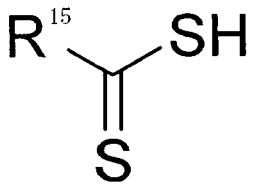
（９）

（上記一般式（９）中、Ｒ[13]は一価の炭素数１～３０の炭化水素基、Ｒ[14]は一価の炭素数１～３０の炭化水素基である。Ｒ[14]が複数ある場合には、お互いに同一であっても、異なっていてもよい。またＲ[13]とＲ[14]は同一であっても、異なっていてもよい。ｎは１または２の整数である。）

具体的には、ベンゼンスルフィン酸メチル、スルフィン酸ジフェニル、メタンスルフィン酸エチル等の上記スルフィン酸のエステル体が挙げられる。

[0047] 有機チオ酸としては、下記一般式（１０）で表される化合物が挙げられる。

[化10]



（１０）

（上記一般式（１０）中、Ｒ[15]は一価の炭素数１～３０の炭化水素基である。）

具体的には、ジチオ酢酸等が挙げられる。

これらの有機酸化合物又は有機酸誘導体は、官能基（ＩＩ）をオニウム化させることが可能であると言う観点から、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。

[0048] 工程（ａ）で得られた変性共役ジエン系重合体と有機酸化合物及び有機酸誘導体からなる群より選ばれる１種以上の混合は、例えば、溶液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。

有機酸化合物及び／又は有機酸誘導体の使用量は、反応系中にあるアルカリ成分に対し、好ましくは１．０モル当量以上、より好ましくは１．５モル当量以上である。１．０モル当量未満では、オニウム化が十分に進行せず、ゴムの形状保持性に劣ることがある。

有機酸化合物及び／又は有機酸誘導体の添加方法は、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。中でも、一括して添加する方法が好ましい。また、有機酸化合物及び／又は有機酸誘導体は、明細書中に例示した炭化水素溶媒、ランダマイザー等を溶媒とする溶液で添加しても良い。

[0049] 工程（ａ）で得られた変性共役ジエン系重合体と有機酸化合物及び有機酸誘導体からなる群より選ばれる１種以上を混合するときの温度は、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。該温度は、好ましくは０～１２０℃、より好ましくは２０～１００℃である。該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、前記の数値範囲外の温度は好ましくない。また、混合時間は、好ましくは１分間～５時間、より好ましくは２分間～１時間である。

なお、本発明の変性共役ジエン系ゴムの製造方法においては、有機酸化合物及び有機酸誘導体からなる群より選ばれる１種以上を加えた後、共役ジエン系重合体の製造における公知の脱溶媒（例えば、スチームストリッピング等）及び乾燥の操作により、変性共役ジエン系ゴムを回収することができる。

[0050] さらに、前記ヒドロカルビルオキシシラン化合物が２つ以上のヒドロカルビルオキシシリル基を有する場合、フィラーとの反応性を向上させる目的で、工程（ｂ）において、

前工程で得られた変性共役ジエン系重合体と、ヒドロカルビルオキシシラン化合物を縮合させるための金属元素を含有する触媒（以下、単に「縮合触媒

」ということがある）を混合することもできる。

前記縮合触媒としては、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が好ましい。前記金属元素としては、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ビスマス、スズ等が好ましい。

[0051] また、前記縮合触媒としては、上記した金属元素のヒドロカルビルオキシド、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。

縮合触媒は、変性共役ジエン系重合体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のヒドロカルビルオキシ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。

[0052] 上記縮合触媒の例として、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。

[0053] 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。

[0054] 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－オクチルスズビス（ｎ－オクタノエート）、ジ－ｎ－オクチルスズビス（２－エチルヘキサノエート）、ジ－ｎ－オクチルスズジラウレート、ジ－ｎ－オクチルスズマレート、ジ－ｎ－オクチルスズビス（ベンジルマレート）、ジ－ｎ－オクチルスズビス（２－エチルヘキシルマレート）などを挙げることができる。

[0055] これらの縮合触媒の中でも、テトラキス（２－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－エチルヘキサノエート）ビスマス、テトラｎ－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、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（オレエート）ジルコニウムオキサイド、トリｉ－プロポキシアルミニウム、トリｓｅｃ－ブトキシアルミニウム、トリス（２－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－エチルヘキサノエート）スズ、ジ－ｎ－オクチルスズビス（２－エチルヘキシルマレート）が好ましい。

[0056] この混合におけるヒドロカルビルオキシシラン化合物を縮合させるための金属元素を含有する触媒の使用量は、反応系内に存在するヒドロカルビルオキシシリル基に対し、好ましくは０．１～１０モル当量、より好ましくは、０．２～５モル当量である。該量が０．１モル当量未満では、縮合反応の進行が十分でない場合がある。一方、該量が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。中でも、一括して添加する方法が好ましい。また、縮合触媒は、明細書中に例示した炭化水素溶媒、ランダマイザー等を溶媒とする溶液で添加しても良い。

[0057] 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、好ましくは０～１２０℃、より好ましくは２０～１００℃である。該温度が低くなると重合体の粘度が上昇する傾向があり、該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。

[0058] また、混合時間は、好ましくは１分間～５時間、更に好ましくは２分間～１時間である。混合時間が１分間未満では、混合が完結しない場合がある。一方、混合時間が５時間を超えると混合が飽和するため、混合時間が無駄となる。

[0059] ［工程（ｃ）］

また、本発明の製造方法は、（ｃ）工程（ｂ）で得られた変性共役ジエン系ゴムと水を接触させる工程をさらに含むことができる。有機酸化合物又は有機酸誘導体と水を接触させることで、変性共役ジエン系ゴムに含まれる変

性共役ジエン系重合体がオニウム構造を形成し、オニウム構造を有する変性共役ジエン系ゴムを得ることができる。

有機酸化合物又は有機酸誘導体と水を接触させ、オニウム構造を形成させる方法としては、特に制限はなく、例えば、（ｉ）工程（ｂ）の後に重合体溶液中に水を直接添加して混合する方法、（ｉｉ）工程（ｂ）の後に、アルコール等の水及び有機溶剤の両方に溶解可能な有機溶剤に水を溶解させてなるものを重合体溶液中に添加して混合する方法、（ｉｉｉ）工程（ｂ）の後のスチームストリッピングの工程で脱溶媒と同時に、重合体溶液及び／又は重合体と、水を混合する方法、が好ましい。中でも、（ｉｉｉ）工程（ｂ）の後のスチームストリッピングの工程で脱溶媒と同時に、重合体溶液及び／又は重合体と、水を混合する方法が、効率的なオニウム構造形成の観点から特に好ましい。

[0060] また、反応時の温度は、好ましくは３０～１５０℃、より好ましくは８０～１２０℃である。

この工程で使用される変性共役ジエン系ゴムは、変性共役ジエン系ゴムを調製する際に得られた重合体溶液を、脱溶媒しないまま、重合体溶液の状態で用いてもよいし、上記重合体溶液を、スチームストリッピング等により脱溶媒を行い、更に乾燥して得られた変性共役ジエン系ゴムを、シクロヘキサン等の溶媒に再度溶解させて用いてもよい。

[0061] ［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（ＭＬ１＋４，１００℃）は、好ましくは３０～１５０、より好ましくは４０～１２０である。該ムーニー粘度が３０未満であると、形状安定性が低下する傾向にある。一方、該ムーニー粘度が１５０を超えると、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、または、ＩＰ３４６の方法によるＰＣＡ３質量％以下のアロマ代替油が好ましい。伸展油の使用量は任意であるが、通常は、変性共役ジエン系ゴム１００質量部に対し、１０～５０質量部である。伸展油を使用する場合、一般的には２０～３７．５質量部の配合量で用いられることが多い。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 Ａｒｏｍａｔｉ Ｅｘｔｒａｃｔ）油、ＭＥＳ（Ｍｉｌｄ Ｅｘｔｒａｃｔ Ｓｏｌｖａｔｅ）油、ＲＡＥ（Ｒｅｓｉｄｕａｌ Ａｒｏｍａｔｉｃ Ｅｘｔｒａｃｔ）油などが好適に使用できる。

[0062] ［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。

［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、好ましくは２０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上、特に好ましくは４０質量％以上である。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。

[0063] また、本発明のゴム組成物を構成する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、合成イソプレンゴム、ブタジエンゴム、変性ブタジエンゴム、スチレン－ブタジエンゴム、変性スチレン－ブタジエンゴム、エチレン－α－オレフィン共

重合ゴム、エチレンーαー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、クロロプレンゴム、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る。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。

[0064] ［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－ＬＳ、ＩＩＳＡＦ－ＨＳ、ＨＡＦ－ＨＳ、ＨＡＦ－ＬＳに代表されるファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイト、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（ＩＡ）が６０ｍｇ／ｇ以上であり、かつジブチルフタレート吸油量（ＤＢＰ）が８０ｍｌ／１００ｇ以上のカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックを用いることにより、架橋ゴム組成物のグリップ性能、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、ＩＳＡＦ、ＳＡＦが特に好ましい。カーボンブラックは、一種を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。

[0065] シリカの例としては、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とができる。これらのうち、湿式シリカが耐破壊特性の改良効果、ウェットグリップ性、及び低ヒステリシスロス特性の両立効果が最も顕著であることから好ましい。また、高分散型（Ｈｉｇｈ　Ｄｉｓｐｅｒｓｉｂｌｅ　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、一種を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。

[0066] 本発明のゴム組成物中のカーボンブラック及び／又はシリカの量は、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、好ましくは２０～１３０質量部であり、より好ましくは補強性とそれによる諸物性の改良効果の観点から、２５～１１０質量部である。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ーシリカ デュアル・フェイズ・フィラー（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。カーボンーシリカ デュアル・フェイズ・フィラーとは、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。カーボンーシリカ 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。

[0067] 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、シランカップリッ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ートリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（３ートリエトキシシリルプロピル）トリスルフィド、ビス（３ートリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（２ートリエトキシシリルエチル）テトラスルフィド、ビス（３ートリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（２ートリメトキシシリルエチル）テトラスルフィド、３ーメルカプトプロピルトリメトキシシラン、３ーメルカプトプロピルトリエトキシシラン、２ー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－オクタノイル－１－プロピルー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等を挙げることができる。市販品としては、例えば、モメンティブ　パーフォーマンス　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「ＶＰＳｉ３６３」、ｇｅｌｅｓｔ社製の商品名「１１－ＭＥＲＣＡＰＴＯＵＮＤＥＣＹＬＴＲＩＭＥＴＨＯＸＹＳＩＬＡＮＥ」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ましい。なお、これらのシランカップリング剤は、一種を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。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、好ましくは１～２０質量部、より好ましくは３～１５質量部である。該量が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、該量が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。

[0068] 本発明のゴム組成物の各種配合剤は、特に限定されない。例えば、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ができる。相溶化剤の好ましい例としては、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、エチレンイミン、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ー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ー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、シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコーンオイル、高級アルコキシ変性シリコーンオイル、高級脂肪酸含有シリコー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。

[0069] 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、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。

[0070] 架橋剤としては、硫黄、有機酸化物架橋剤、キノイド架橋剤、及び樹脂架橋剤等が挙げられる。より具体的には、加硫剤（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。架橋剤の使用量は、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは０．１～５質量部、より好ましくは０．５～３質量部である。

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、ゴム成分１００質量部に対して、通常、０．５～５質量部である。

加硫促進剤の例としては、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－ｔ－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、ゴム成分１００質量部に対して、通常、０．１～５質量部であり、好ましくは０．４～４質量部である。

[0071] 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（ゴム組成物の架橋物）は、例えば、タイヤ（例えば、タイヤのトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、及びビード部等の部分）、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。本発明の架橋ゴムは、特に、タイヤトレッド用ゴムとして好適に使用される。

[0072] 本発明において、変性前の共役ジエン系重合体、変性共役ジエン系ゴム、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、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コールドフロー値（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（ＭＬ１＋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。

実施例

[0073] 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。

［スチレン単位量（％）］：５００ＭＨｚの^{1}Ｈ－ＮＭＲによって求めた。

［ビニル含量（％）］：５００ＭＨｚの^{1}Ｈ－ＮＭＲによって求めた。

［変性前の重合平均分子量］：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「ＧＭＨＨＸＬ」（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；１．０ｍｌ／分

サンプル濃度；１０ｍｇ／２０ｍｌ

［ムーニー粘度（ＭＬ１＋４，１００℃）］：ＪＩＳ　Ｋ６３００－１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（ｍｇ／分）］：共重合体を温度５０℃に保持し、圧力２４．１ｋＰａの条件で、６．３５ｍｍ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。

［経時安定性（△ＭＬ１＋４，１００℃）］：共重合体を温度８５℃、湿度９０％の状態で２日間保持し、その後ムーニー粘度（ＭＬ１＋４，１００℃）をＪＩＳ　Ｋ６３００－１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、製造直後のムーニー粘度（ＭＬ１＋４，１００℃）との差から求めた。数値の差異が大きいほど、ゴムの保存安定性が悪く、取扱いが困難となる。

［0074］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２５００ｇ、テトラヒドロフラン２５ｇ、スチレン１００ｇ、１，３－ブタジエン３９０ｇ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３３５ｍｇ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。重合転化率が９９％に達した時点（重合開始から２６分経過後）で、１，３－ブタジエン１０ｇを２分間かけて追加し、更に、３分間重合させた後、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１５４０ｍｇを加えて１５分間反応を行って、共役ジエン系重合体を含む重合体溶液を得た。

なお、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が、共役ジエン系重合体と結合しているかについての確認は、ポリマー溶液中の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の残量をガスクロマトグラフィーによって測定して逆算することによって行った。

得られた共役ジエン系重合体を含む重合体溶液に、有機酸化合物としてマレイン酸５７０ｍｇを添加し、更に、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾールを添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、１１０℃に調温された熱ロールで乾燥することにより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２〔変性共役ジエン系ゴムＢ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２５００ｇ、テトラヒドロフラン２５ｇ、スチレン１００ｇ、１，３－ブタジエン３９０ｇ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３３５ｍｇ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。重合転化率が９９％に達した時点（重合開始から２６分経過後）で、１，３－ブタジエン１０ｇを２分間かけて追加し、更に、３分間重合させた後、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１５４０ｍｇを加えて１５分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾールを添加して共役ジエン系重合体を含む重合溶液を得た。

得られた共役ジエン系重合体を含む重合溶液を１０リットルのポリビンに

移した後、有機酸化合物としてマレイン酸５７０ｍｇを添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、１１０℃に調温された熱ロールで乾燥することにより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３〔変性共役ジエン系ゴムＣ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２５００ｇ、テトラヒドロフラン２５ｇ、スチレン１００ｇ、１，３－ブタジエン３９０ｇ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３３５ｍｇ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。重合転化率が９９％に達した時点（重合開始から２６分経過後）で、１，３－ブタジエン１０ｇを２分間かけて追加し、更に、３分間重合させた後、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１５４０ｍｇを加えて１５分間反応を行った。反応後の重合体溶液に、２，６－ジーｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾールを添加し、次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、１１０℃に調温された熱ロールで乾燥することにより共役ジエン系重合体を得た。

得られた共役ジエン系重合体を、シクロヘキサン３０００ｇに溶解させ、有機酸化合物としてマレイン酸５７０ｍｇを添加した。次いで、再度、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、１１０℃に調温された熱ロールで乾燥することにより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４〔変性共役ジエン系ゴムＤの合成、およびその評価〕

有機酸化合物としてマレイン酸１１４０ｍｇを添加したこと以外は、実施例１と同様の方法により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５〔変性共役ジエン系ゴムＥの合成、およびその評価〕

有機酸誘導体としてマレイン酸ジクロライド７６０ｍｇを添加したこと以外は、実施例１と同様の方法により変性共役ジエン系ゴムＥを得た。得られた変性共役ジエン系重合体Ｅの各種物性値等を表に示す。

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。

[0079] 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〕

有機酸誘導体としてマレイン酸ジメチル７１０ｍｇを添加したこと以外は、実施例１と同様の方法により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の重合処方を表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７〔変性共役ジエン系ゴムＧの合成、およびその評価〕

有機酸誘導体として無水マレイン酸４９０ｍｇを添加したこと以外は、実施例１と同様の方法により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の重合処方を表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８〔変性共役ジエン系ゴムＨの合成、およびその評価〕

有機酸化合物としてｐ－トルエンスルホン酸１７００ｍｇを添加したこと以外は、実施例１と同様の方法により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の重合処方を表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] 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〕

有機酸誘導体としてｐ－トルエンスルホン酸塩化物１８８０ｍｇを添加したこと以外は、実施例１と同様の方法により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] 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〕

有機酸化合物としてｐ－トルエンスルフィン酸１５４０ｍｇを添加したこと以外は、実施例１と同様の方法により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] 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〕

有機酸化合物としてフェニルホスホン酸７８０ｍｇを添加したこと以外は、実施例１と同様の方法により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

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] 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〕

有機酸誘導体としてフェニルホスホン酸ジエチル１０６０ｍｇを添加したこと以外は、実施例１と同様の方法により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] 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〕

有機酸化合物としてフェニルホスフィン酸１４００ｍｇを添加したこと以外は、実施例１と同様の方法により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。

[0087] 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〕

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２５００ｇ、テトラヒドロフラン２５ｇ、スチレン１００ｇ、１，３－ブタジエン３９０ｇ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３３５ｍｇ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。重合転化率が９９％に達した時点（重合開始から２６分経過後）で、１，３－ブタジエン１０ｇを２分間かけて追加し、更に、３分間重合させた後、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１５４０ｍｇを加えて１５分間反応を行って、共役ジエン系重合体を含む重合体溶液を得た。

得られた共役ジエン系重合体を含む重合体溶液に、無機酸として四塩化ケイ素４２０ｍｇを添加し、更に、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレ

ゾールを添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、１１０℃に調温された熱ロールで乾燥することにより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。

[0088] 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〕

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２５００ｇ、テトラヒドロフラン２５ｇ、スチレン１００ｇ、１，３－ブタジエン３９０ｇ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３３５ｍｇ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。重合転化率が９９％に達した時点（重合開始から２６分経過後）で、１，３－ブタジエン１０ｇを２分間かけて追加し、更に、３分間重合させた後、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１６６０ｍｇを加えて１５分間反応を行って、共役ジエン系重合体を含む重合体溶液を得た。

得られた共役ジエン系重合体を含む重合体溶液に、有機酸化合物としてマレイン酸８５０ｍｇを添加し、更に、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾールを添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、１１０℃に調温された熱ロールで乾燥することにより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。

[0089] 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〕

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２５００ｇ、テトラヒドロフラン２５ｇ、スチレン１００ｇ、１，３－ブタジエン３９０ｇ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３３５ｍｇ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。重合転化率が９９％に達した時点（重合開始から２６分経過後）で、１，３－ブタジエン１０ｇを２分間かけて追加し、更に、３分間重合させた後、３－（４－メチル－１－ピペラジノ）プロピルトリエトキシシラン１４００ｍｇを加えて１５分間反応を行って、共役ジエン系重合体を含む重合体溶液を得た。

得られた共役ジエン系重合体を含む重合体溶液に、有機酸化合物としてマレイン酸８５０ｍｇを添加し、更に、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾールを添加した。次いで、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、１１０℃に調温された熱ロールで乾燥することにより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。

[0090] （評価方法）

［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に示す配合処方に従って、ポリブタジエンゴム、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、酸化亜鉛を混練した。ついで、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、表３に示す配合処方に従って硫黄、加硫促進剤を混練した。これを成型し、１６０℃で所定時間、加硫プレスにて加硫し、以下のタイヤ性能を表す特性評価を実施した。

（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　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℃の条件で測定した。

（ｉｉ）引張強度：ＪＩＳＫ６３０１に従って３００％モジュラスを測定した。比較例１を１００とした指数で表示し、数値が大きいほど、引張強度が大きく、良好である。

（ｉｉｉ）加工性：一段目の混練後、６インチロールを温度５０℃、回転比２０ｒｐｍ／２０ｒｐｍ、厚み２ｍｍ、に設定し、３回ロール通しした後のコンパウンドシートを目視で判断し、以下のように点数付けを行った。

点数３；コンパウンドシートの表面肌に凹凸が無く、エッジもシャープである。

点数２；１と３の中間

点数１；コンパウンドシートの表面肌に凹凸が有り、エッジもギザギザである。

（ｉｖ）０℃ｔａｎδ：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℃の条件で測定した。比較例１を１００とした指数で表示し、数値が大きいほどウェットスキッド抵抗性が大きく良好である。

（ｖ）７０℃ｔａｎδ：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℃の条件で測定した。比較例１を１００とした指数で表示し、数値が大きいほど低ヒステリシスロス特性が小さく良好である。

（ｖｉ）耐摩耗性：加硫ゴムを測定用試料とし、ＤＩＮ摩耗試験機（東洋精機社製）を使用し、ＪＩＳ　Ｋ　６２６４に準拠し、荷重１０Ｎで２５℃にて測定した。比較例１を１００とした指数で表示し、数値が大きいほど耐摩耗性が良好である。

［0091］　表２から明らかなように、無機酸を用いた比較例１の変性共役ジエン系ゴ

ムＮは経時安定性が極めて悪く、ゴムの保存安定性に問題があることが確認できる。

また、表２、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組成物は、引張強度や耐摩耗性を損なうことなく、加工性と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。

[0092]

[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
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
重合処方																	
溶媒																	
：シクロヘキサン	(g)	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500
ランダマイザー																	
：テトラヒドロフラン	(g)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
重合モノマー																	
：スチレン	(g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
：1，3－ブタジエン	(g)	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390	390
：追添ブタジエン	(g)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
重合開始剤																	
：n-ブチルリチウム	(mg)	335	335	335	335	335	335	335	335	335	335	335	335	335	335	335	335
ヒドロカルビルオキシシリル化合物																	
：N-Si-1	*1 (mg)	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	1540	-	-
：N-Si-2	*2 (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1660	-
：N-Si-3	*3 (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1400
有機酸化合物および有機酸誘導体																	
：C-OH-1	*4 (mg)	570	570	570	1140	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	850	850
：C-Cl-1	*5 (mg)	-	-	-	-	760	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
：C-O-C-1	*6 (mg)	-	-	-	-	-	710	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
：C-O-O-C-1	*7 (mg)	-	-	-	-	-	-	490	-	-	-	-	-	-	-	-	-
：S-OH-1	*8 (mg)	-	-	-	-	-	-	-	1700	-	-	-	-	-	-	-	-
：S-Cl-1	*9 (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-	1880	-	-	-	-	-	-	-
：S-OH-2	*10 (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1540	-	-	-	-	-	-
：P-OH-1	*11 (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	780	-	-	-	-	-
：P-O-C-1	*12 (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1060	-	-	-	-
：P-OH-2	*13 (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1400	-	-	-
：Si-Cl-1	*14 (mg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	420	-	-

*1 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
*2 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 3-(4-メチル-1-ピペラジノ)プロピルトリエトキシシラン
*4 マレイン酸
*5 マレイン酸ジクロライド
*6 マレイン酸ジメチル
*7 無水マレイン酸
*8 p-トルエンスルホン酸
*9 p-トルエンスルホン酸塩化物
*10 p-トルエンスルフィン酸
*11 フェニルホスホン酸
*12 フェニルホスホン酸ジエチル
*13 フェニルホスフィン酸
*14 四塩化ケイ素

[0093]

[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
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
スチレン単位量 (%)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ビニル含量 (%)	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
変性前の重量平均分子量 (万)	21	20	20	20	19	20	20	20	19	20	20	20	20	20	20	19
ムーニー粘度 (ML1+4, 100℃)	67	64	64	69	65	62	63	68	64	64	65	63	63	65	55	50
コールドフロー値 (mg/分)	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.7
経時安定性 (⊿ML1+4, 100℃)	1	1	1	2	2	1	1	2	2	2	1	2	2	10	3	5

[0094]

[表3]

配合処方		質量部
変性共役ジエン系ゴム		７０
ポリブタジエンゴム	*1	３０
伸展油	*2	３７．５
シリカ	*3	７０
カーボンブラック	*4	５．６
シランカップリング剤	*5	５．６
ステアリン酸		２
老化防止剤	*6	１
酸化亜鉛		３
加硫促進剤Ｄ	*7	１．５
加硫促進剤ＣＺ	*8	１．８
硫黄		１．５

*1：ＪＳＲ社製 ＢＲ０１
*2：ジャパンエナジー社製 ＪＯＭＯプロセスＮＣ－１４０
*3：ローディア社製 ＺＥＯＳＩＬ １１６５ＭＰ
*4：三菱化学社製 ダイアブラックＮ３３９
*5：エボニック社製 Ｓｉ７５
*6：精工化学社製 オゾノン６Ｃ
*7：大内新興化学工業社製 ノクセラーＤ
*8：大内新興化学工業社製 ノクセラーＣＺ

[0095]

[表4]

ゴム組成物の特性	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
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	P	N	O
ムーニー粘度 (ML1+4, 100℃)	58	56	57	57	60	57	57	61	61	63	63	64	65	76	68	65
加工性 (点数)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	2	1	3	3
引張強度 (指数)	103	102	102	102	104	102	102	103	102	104	102	102	102	100	100	98
0℃ tan δ (指数)	116	114	115	119	121	115	114	114	113	115	116	111	112	100	105	103
70℃ tan δ (指数)	108	107	108	107	105	104	104	105	104	106	105	105	105	100	102	101
耐摩耗性 (指数)	103	104	103	102	106	102	102	102	102	103	102	104	103	100	101	100

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、下記官能基（Ｉ）、（ＩＩ）の各々を分子中に１つ以上有するヒドロカルビルオキシシラン化合物を反応させて、官能基（ＩＩ）を有する変性共役ジエン系重合体を得る工程と、（ｂ）工程（ａ）で得られた変性共役ジエン系重合体と、有機酸化合物及び有機酸誘導体からなる群より選ばれる１種以上を混合して、変性共役ジエン系ゴムを得る工程と、を含む変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

官能基（Ｉ）；ヒドロカルビルオキシシリル基

官能基（ＩＩ）；１級アミノ基の２つの水素原子の両方が保護基によって置換されてなる窒素含有基

[請求項2] 前記有機酸化合物及び有機酸誘導体が、カルボン酸、カルボン酸誘導体、有機（亜）リン酸、有機（亜）リン酸誘導体、有機スルホン酸、有機スルホン酸誘導体、有機スルフィン酸、有機スルフィン酸誘導体、有機チオ酸である請求項１に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

[請求項3] （ｃ）工程（ｂ）で得られた変性共役ジエン系ゴムと水を接触させる工程、

を含む請求項１または２に記載の変性共役ジエン系ゴムの製造方法。

[請求項4] 前記変性共役ジエン系ゴムが、前記変性共役ジエン系重合体によって形成されたオニウム構造を有する、請求項１～３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5] 請求項１～４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6] 請求項５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。

［請求項7］ 請求項６に記載のゴム組成物を架橋させてなる架橋ゴム。

［請求項8］ 請求項７に記載の架橋ゴムを有するタイヤ。